



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ANÁLISIS DE LA GEOMETRÍA MOLECULAR DE HIDRUROS TRIATÓMICOS
BASADO EN LA METODOLOGÍA DE ÁTOMOS CUÁNTICOS
INTERACTUANTES

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. VICTOR ALEXANDER ARISTIZABAL FERREIRA

Dr. TOMÁS ROCHA RINZA
INSTITUTO DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., DICIEMBRE DE 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Este trabajo se llevó a cabo en el departamento de Fisicoquímica, Instituto de Química, UNAM, bajo la dirección del Dr. Tomás Rocha Rinza.

Los resultados de este trabajo se presentaron en la XVI Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica que se realizó en el mes de noviembre del 2017 en La Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, bajo la modalidad de cartel.

Agradecimientos

Agradezco a:

- Dios, porque es a quien confío mi vida y todos mis logros son gracias a él.
- Mi novia, Jessica Aguirre Londoño, por su apoyo, compañía y todo el amor que me ha brindado en el tiempo que hemos compartido juntos, además por ser mi editora, enfermera y mucho más en el tiempo que duraron mis estudios de Maestría.
- La Universidad Nacional Autónoma de México y al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la UNAM, por darme la oportunidad de cursar mis estudios de Maestría.
- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por la beca otorgada, número 738983, sin la cual no habría sido posible realizar los estudios de posgrado a nivel de Maestría en esta Universidad.
- Mi tutor Dr. Tomás Rocha Rinza, por haberme aceptado en su grupo de trabajo, por todo su apoyo cuando más lo necesité y por su supervisión en el desarrollo del presente trabajo.
- La Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación de la UNAM, DGTIC, por proporcionar recursos de supercómputo, los cuales permitieron realizar una gran parte de los cálculos químico-cuánticos que aquí se describen.
- Los miembros del jurado para mi examen de grado, por el tiempo dedicado en la revisión de mi informe y también por las sugerencias y comentarios realizados.
- Mis padres, Victor R. Aristizabal y Esperanza Ferreira, porque a ellos les debo mi estancia en este mundo.
- Mis hermanos, Jhon A. Aristizabal, Wilson Aristizabal y Pilar Aristizabal, por ser parte de mi familia que es uno de los motores de mi vida.
- Mis compañeros y amigos, Alberto Fernandez, Wilmer Vallejo, Víctor Trejos, Arturo Sauza, Fernando Holguin, Edwardo Romero, José M. Guevara, quienes hicieron contribuciones muy importantes en mi aprendizaje académico, además de su valiosa amistad.

- Finalmente, quiero agradecer a todas aquellas personas con las que compartí esta etapa tan importante en mi vida, como amigos y compañeros.

Resumen

Este trabajo considera la geometría que adoptan, ya sea lineal o angular, los sistemas tipo AH_2 donde A es un metal alcalinotérreo o un calcógeno (BeH_2 , MgH_2 , CaH_2 , H_2O y H_2S) bajo la perspectiva de la topología química cuántica. Para ello, se obtuvieron curvas de energía potencial de estos sistemas en función del ángulo de enlace de 90° a 180° , bajo el nivel de teoría M06-2X/cc-pVTZ. Cada uno de los puntos de la curva de energía potencial se analizó con la partición de la energía electrónica de acuerdo con el método de átomos cuánticos interactuantes (IQA, por sus siglas en inglés) en términos intra e interatómicos, así como clásicos y de intercambio-correlación. Lo anterior se realizó para evaluar qué componentes de la energía electrónica son afectados de manera más importante con el cambio de geometría, encontrando que el balance entre el componente iónico y el covalente es el factor determinante de la geometría que adopta el sistema. Los resultados de IQA fueron complementados con el cálculo de cargas atómicas e índices de deslocalización de acuerdo con la teoría cuántica de átomos en moléculas. De esta forma, se pudo obtener una perspectiva diferente a la tradicional para entender la geometría de las moléculas estudiadas con base en observables mecánico-cuánticos.

Índice

1. Introducción	7
2. Marco teórico	8
2.1. Teoría del funcional de la densidad	8
2.1.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn	9
2.1.2. Funcionales de la densidad del grupo de Minnesota	12
2.2. Teoría cuántica de átomos en moléculas	12
2.2.1. Propiedades de enlace dentro de la teoría QTAIM	15
2.3. Átomos cuánticos interactuantes	18
3. Metodología	20
4. Resultados y discusión	20
5. Conclusiones	28
Bibliografía	29

1. Introducción

La geometría de las moléculas se define como la posición tridimensional relativa de sus átomos. Esta geometría afecta propiedades físicas y químicas como, por ejemplo, puntos de fusión y de ebullición, la densidad y la reactividad. Si se reduce el estudio a moléculas triatómicas naturalmente surge la pregunta ¿por qué algunas moléculas triatómicas son lineales y otras angulares? La longitud y el ángulo de enlace se pueden medir experimentalmente utilizando técnicas como la difracción de rayos X. Por ejemplo, se conoce que la molécula del agua presenta una distancia O–H de 0.9584 Å y un ángulo H–O–H de 104.45°^[1]. Pero esto no responde la interrogante acerca de las razones que determinan la geometría de moléculas triatómicas y la Química no se conforma con conocer la forma de las moléculas, sino busca la interpretación, el origen y en la medida de lo posible, la predicción de las mismas.

Se han desarrollado modelos para explicar y predecir la estructura molecular, entre los que se encuentran los modelos de hibridación y el de repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia^[2]. Aunque estos modelos pueden proporcionar una explicación de la geometría observada, no se tiene en cuenta el origen físico de estas diferencias en la estructura molecular. En este trabajo, se estudian las razones que determinan la geometría de los hidruros triatómicos BeH₂, MgH₂, CaH₂, H₂O y H₂S en términos de Topología Químico Cuántica. El objetivo principal de este trabajo es examinar tales geometrías considerando observables mecánico-cuánticos como una explicación alternativa a aquellas que consideran orbitales moleculares, los cuales no son invariantes ante transformaciones unitarias. Algunas de las preguntas que podemos hacernos en este contexto son:

- ¿qué sucede con las interacciones intra e interatómicas cuando cambia la geometría molecular?
- ¿por qué unas moléculas adoptan una configuración lineal y otras angular en términos de estas interacciones?
- ¿por qué en el caso de moléculas que son angulares y pertenecientes al mismo grupo, sus ángulos son distintos como es el caso de H₂O y H₂S, las cuales tienen propiedades muy distintas?

Para dar respuesta a estas preguntas, se estudiaron los sistemas mediante la aplicación del enfoque de IQA, el cual es una partición de la energía electrónica construida con base en la

matriz reducida de primer orden, $\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1)$ y la densidad de pares $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ^[3,4]. El uso de IQA permite interpretar los cambios en las interacciones intra e interatómicas que experimenta una molécula cuando se aleja de su geometría de equilibrio.

Para realizar los cálculos IQA considerados en este trabajo, se hizo uso de la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) en los cálculos de estructura electrónica. Además, se utilizó la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM, por sus iniciales en inglés)^[5] que es un método de análisis de funciones de onda que caracteriza el enlace químico de un sistema basándose en la topología de la densidad de carga electrónica. Más específicamente, tal caracterización se llevó a cabo con base en el cálculo de cargas atómicas y de índices de deslocalización entre pares de átomos.

2. Marco teórico

2.1. Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad aplicada a sistemas electrónicos, es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. La DFT apareció en 1964 cuando P. Hohenberg y W. Kohn publicaron los dos teoremas fundamentales de esta teoría^[6], la cual considera la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ como su variable fundamental.

La densidad electrónica, para estados estacionarios y para una configuración nuclear dada, se define como la integral múltiple sobre todas las coordenadas de espín y todas las variables espaciales, excepto una, de la función de onda de un sistema electrónico:

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int ds_1 \dots \int ds_N \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2, \quad (2.1)$$

donde \mathbf{x}_i representa de manera conjunta a las coordenadas espaciales \mathbf{r}_i y de espín s_i del i -ésimo electrón del sistema.

2.1.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn

Los operadores de energía cinética (\hat{T}), de potencial externo (\hat{V}_{ext}) y potencial de repulsión electrostático interelectrónico (\hat{V}_{ee}) forman el Hamiltoniano electrónico \hat{H} de un sistema con M núcleos y N electrones,

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2}_{\hat{T}} - \underbrace{\sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_A|}}_{\hat{V}_{\text{ext}}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\hat{V}_{\text{ee}}}. \quad (2.2)$$

El primer teorema de Hohenberg y Kohn establece que la densidad electrónica del estado basal determina (hasta una constante aditiva) el potencial externo \hat{V}_{ext} . Como la densidad electrónica también fija el número de electrones del sistema, entonces también determina \hat{H} así como sus funciones y valores propios, los cuales equivalen a los valores permitidos de energía que puede adoptar el sistema. Lo anterior implica que la energía del estado basal E_0 junto con sus componentes de energía cinética, repulsión electrón-electrón y atracción núcleo-electrón deben ser funcionales de la densidad electrónica,

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{\text{ee}}[\rho_0] + E_{\text{ne}}[\rho_0], \quad (2.3)$$

donde $T[\rho_0]$ es el funcional de energía cinética, $E_{\text{ee}}[\rho_0]$ es el funcional de repulsión electrostática interelectrónica y $E_{\text{ne}}[\rho_0]$ es el funcional de la energía de atracción núcleo-electrón.

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn establece que para cualquier densidad de prueba $\tilde{\rho}_0$, la energía obtenida por el funcional $E_0[\tilde{\rho}_0]$ es una cota superior de la energía del estado basal E_0 . Esta última se obtiene si y solo si el funcional E_0 actúa sobre la densidad exacta del estado basal. Este teorema también se conoce como teorema variacional de Hohenberg y Kohn, y se puede expresar de la siguiente manera,

$$E_0 \leq T[\tilde{\rho}] + E_{\text{ee}}[\tilde{\rho}] + E_{\text{ext}}[\tilde{\rho}]. \quad (2.4)$$

Ahora se define el funcional de Hohenberg y Kohn, $F_{\text{HK}}[\rho]$ como,

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho], \quad (2.5)$$

donde el funcional $V_{\text{ee}}[\rho]$ se puede expresar como,

$$V_{\text{ee}}[\rho] = J[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho], \quad (2.6)$$

en el que $J[\rho]$ es el funcional Coulombico de la repulsión electrónica y $E_{XC}[\rho]$ es la contribución no clásica de la interacción interelectrónica que contiene todos los efectos de la corrección de la autointeracción, del intercambio y correlación de Coulomb. Nótese que el funcional de Hohenberg y Kohn no depende del potencial externo, se trata por tanto de un funcional universal aunque su forma es desconocida.

Sustituyendo la definición dada en la ecuación (2.10) en la expresión (2.4) se obtiene,

$$E_{\text{ext}} = F_{\text{HK}}[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho]. \quad (2.7)$$

La ecuación (2.7) permite obtener las propiedades electrónicas del sistema de un modo tan riguroso como el dado por la función de onda. Para poder aplicar este formalismo a la realización de cálculos prácticos, Kohn y Sham^[7] formularon un procedimiento en el que plantean el cálculo de la energía cinética bajo la suposición de un sistema ficticio en el que los electrones no interaccionan. En este sistema el funcional de la energía cinética aproximada es,

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle, \quad (2.8)$$

donde φ_i son espín orbitales (llamados también orbitales de Kohn-Sham) que satisfacen,

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_{\omega} |\varphi_i(\mathbf{r}, \omega)|^2. \quad (2.9)$$

En la ecuación (2.9), ρ_0 es la densidad electrónica del estado basal del sistema de interés. Debido a que T_s no proporciona la energía cinética exacta del sistema, Kohn y Sham establecieron la siguiente separación del funcional $F_{\text{HK}}[\rho]$,

$$F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.10)$$

donde E_{XC} es la energía de intercambio y correlación, que se puede expresar como,

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \equiv (T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})]) + (V_{\text{ee}}[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})]). \quad (2.11)$$

Este funcional agrupa todas las interacciones interelectrónicas no clásicas (intercambio y correlación), la corrección por autointeracción en $J[\rho(\mathbf{r})]$, así como la diferencia entre la energía cinética exacta y la dada por el sistema no interactuante.

Finalmente, si se aplica el teorema variacional de Hohenberg y Kohn a los orbitales de

Kohn-Sham φ_i , se obtiene un conjunto de ecuaciones denominadas ecuaciones de Kohn-Sham,

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \underbrace{\int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_A|}}_{v_{KS}} + \mu_{XC}(\mathbf{r}_1) \right\} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (2.12)$$

donde v_{KS} es el potencial de Kohn-Sham, M es el número de núcleos de la molécula y μ_{XC} corresponde al potencial de intercambio y correlación, dado por la expresión,

$$\mu_{XC}[\rho] \equiv \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.13)$$

El conjunto de ecuaciones (2.12) se resuelven mediante un proceso iterativo similar al descrito para el método Hartree-Fock; esto se realiza mediante distintas aproximaciones del potencial μ_{XC} , ya que se desconoce su forma exacta.

La aproximación de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés), fue una de las primeras alternativas para calcular la energía de intercambio y correlación, E_{XC} . No obstante, esta aproximación solamente es aplicable para una distribución uniforme de la densidad electrónica, lo cual no ocurre en átomos o en moléculas. Para solucionar este problema, se toman en cuenta los cambios de la densidad electrónica a través de su gradiente, utilizando una expansión de Taylor. En la literatura este enfoque se conoce como la aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés). Hay varios tipos de funcionales de intercambio basados en GGA, como el funcional de Becke, **B**, que utiliza un parámetro empírico que se ha optimizado mediante energías de intercambio conocidas.^[8] Otro ejemplo es el funcional de correlación de Lee Yang Parr (LYP) que también se basa en GGA.^[9]

Más recientemente, se han desarrollado funcionales que contemplan la segunda derivada de la densidad, dando origen a los funcionales meta-GGA los cuales implican el cálculo del laplaciano de la densidad, que es muy dispendioso. Un enfoque diferente considera la dependencia del funcional de intercambio y correlación de la energía cinética. Algunos funcionales de intercambio y correlación tienen en cuenta ambas vertientes, pero una gran mayoría de los funcionales desarrollados ignoran el laplaciano de la densidad en su funcionamiento, con el fin de evitar ser computacionalmente costosos en comparación con la aproximación GGA.

2.1.2. Funcionales de la densidad del grupo de Minnesota

La serie M06 son funcionales desarrollados por Truhlar y Zhao^[10] orientados al estudio de la termodinámica, cinética química, interacciones no covalentes, estados excitados, y metales de transición. Dicha serie está constituida por cuatro funcionales: M06, M06-2x, M06-HF y M06-L, los cuales dependen de la densidad de energía cinética (*vide infra*). Los tres primeros se clasifican como funcionales híbridos meta-GGA y M06-L pertenece a la familia de los funcionales puros. Los funcionales híbridos de la serie M06 fueron diseñados mediante la optimización de una serie de parámetros empíricos, así como la inclusión del intercambio proveniente del método Hartree-Fock (HF). Los funcionales M06 y M06-2x dependen de tres variables, la densidad de espín (ρ_σ), el gradiente reducido de densidad de espín (χ_σ), y la densidad de energía cinética de espín (τ_σ), que se definen como,

$$\chi_\sigma = \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{\frac{4}{3}}}, \quad \tau_\sigma = \frac{1}{2} \sum_i^{oc} |\nabla\phi_{i\sigma}|^2, \quad \text{con } \sigma = \alpha, \beta, \quad (2.14)$$

donde $\phi_{i\sigma}$ es el i -ésimo orbital de Kohn-Sham ocupado multiplicado por la función de espín σ . Estos funcionales incluyen términos basados en el funcional VSXC^[10] e incorporan el intercambio exacto de Hartree-Fock en distintas proporciones mediante el parámetro X ,

$$E_{xc} = \frac{X}{100} E_X^{\text{HF}} + \left(1 - \frac{X}{100}\right) E_X^{\text{DFT}} + E_C^{\text{DFT}}. \quad (2.15)$$

Para la serie M06, los porcentajes de intercambio provenientes del método de Hartree-Fock indicados por el parámetro X son 0, 27, 54 y 100 para los funcionales M06-L, M06, M06-2x y M06-HF, respectivamente^[10]. El funcional M06-2x ha mejorado el rendimiento para la termoquímica del grupo principal, las barreras energéticas y las interacciones no covalentes en comparación con M06-L, M06-HF y M06.^[10]

2.2. Teoría cuántica de átomos en moléculas

La teoría cuántica de átomos en moléculas desarrollada por Bader y colaboradores^[5], es una generalización de la mecánica cuántica a sistemas abiertos en términos de la topología de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. La QTAIM describe cuantitativamente diversos conceptos químicos, tales como enlace químico, estructura molecular, deslocalización electrónica y pares electrónicos, entre otros.^[5]

La topología de la densidad electrónica es determinada por las fuerzas atractivas de los núcleos atómicos sobre los electrones. Tales fuerzas le confieren a este campo escalar su principal característica topológica: máximos locales en las posiciones nucleares^[11], las cuales son además puntos críticos. Un punto crítico de un campo escalar f , se define como aquel donde el gradiente de f es igual al vector cero ($\nabla f = \mathbf{0}$). Si la función f es la densidad electrónica, que depende de tres variables espaciales, el vector gradiente de la densidad, $\nabla\rho(\mathbf{r})$, se define como,

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial\rho}{\partial x}\mathbf{i} + \frac{\partial\rho}{\partial y}\mathbf{j} + \frac{\partial\rho}{\partial z}\mathbf{k}. \quad (2.16)$$

El vector $\nabla\rho(\mathbf{r})$ es siempre perpendicular a una isosuperficie de densidad y apunta en la dirección en la que la densidad crece más rápidamente. Para clasificar topológicamente los puntos críticos, se calcula la matriz de segundas derivadas de la densidad electrónica, denominada como matriz Hessiana evaluada en el punto \mathbf{r}_c ,

$$\mathbf{H}_\rho = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{pmatrix}_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_c} \quad (2.17)$$

La matriz Hessiana de la ecuación (2.17) puede ser diagonalizada porque es simétrica y real. La diagonalización de \mathbf{H}_ρ es equivalente a una rotación del sistema de coordenadas $(x, y, z) \rightarrow (x', y', z')$ superponiendo las nuevas coordenadas x', y', z' con los ejes principales de curvatura. La rotación del sistema de coordenadas es lograda a través de una transformación unitaria, $\mathbf{r}' = \mathbf{r}\mathbf{U}$, donde \mathbf{U} es una matriz unitaria construida a partir de los vectores propios de la matriz Hessiana, $(\nabla^2\rho)\nu_i = \lambda_i\nu_i$, con $i = 1, 2, 3$. Una propiedad importante de toda matriz Hessiana es que su traza es invariante con respecto a cualquier rotación del sistema de coordenadas. La traza de la matriz Hessiana de $\rho(\mathbf{r})$ es conocida como el Laplaciano de la densidad electrónica $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$,

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z^2}. \quad (2.18)$$

Los puntos críticos son clasificados de acuerdo a su rango (ω) y firma (σ) y se simbolizan como (ω, σ) . El rango es el número de curvaturas distintas de cero de ρ en el punto crítico. Un punto crítico de la densidad con $\omega < 3$ es inestable y desaparecerá o dará lugar a dos puntos críticos bajo pequeñas perturbaciones de la densidad causada por movimientos nucleares infinitesimales. Por esta razón, los puntos críticos con rango menores a tres, generalmente no se encuentran

en distribuciones de carga de equilibrio y casi siempre se tienen puntos críticos con $\omega = 3$. La firma es la suma algebraica de los signos de las curvaturas, es decir, cada una de las tres curvaturas contribuye en ± 1 dependiendo si es una curva positiva o negativa. Existen cuatro tipos de puntos críticos estables que tienen tres valores propios distintos de cero, los cuales se indican en la Tabla 2.1.

Tipo de punto crítico (CP)	Abreviatura	λ_1	λ_2	λ_3	(ω, σ)
Nuclear	NCP	-	-	-	(3, -3)
De enlace	BCP	-	-	+	(3, -1)
De anillo	RCP	-	+	+	(3, +1)
De jaula	CCP	+	+	+	(3, +3)

Tabla 2.1: Puntos críticos no degenerados de la densidad electrónica. Los valores propios de la matriz Hessiana se designan con la letra λ tal que $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$.^[11]

El nombre de cada punto crítico hace referencia al elemento de estructura molecular con el cual se encuentra relacionado. Un punto crítico (3, -3) es un máximo en todas las direcciones y al coincidir habitualmente con la posición de un núcleo se denomina punto crítico nuclear (NCP, por sus siglas en inglés). Un punto crítico (3, -1) es un máximo en dos direcciones y un mínimo en la dirección restante. Este punto crítico aparece en un punto intermedio entre dos átomos enlazados y es denominado como punto crítico de enlace (BCP, por sus iniciales en inglés). Un punto crítico de anillo (RCP, por sus siglas en inglés) es un máximo en una dirección y un mínimo en dos direcciones (razón por la cual se denota como (3,+1)) y aparece en moléculas que contienen estructuras cíclicas (por ejemplo el benceno o estructuras en las que un enlace de hidrógeno hace parte del ciclo). Por último, un punto crítico de jaula (CCP, por sus iniciales en inglés) es un mínimo local de la densidad electrónica y se observa en estructuras tridimensionales cerradas como el tetraedrano C_4H_4 o la estructura del hielo. En la Figura 2.1 se exhibe un mapa de relieve y otro de contornos de $\rho(\mathbf{r})$ del dímero del ácido fórmico, donde se presentan las distintas clases de puntos críticos no degenerados de la densidad electrónica.

El número y el tipo de puntos críticos que pueden coexistir en una molécula o cristal siguen

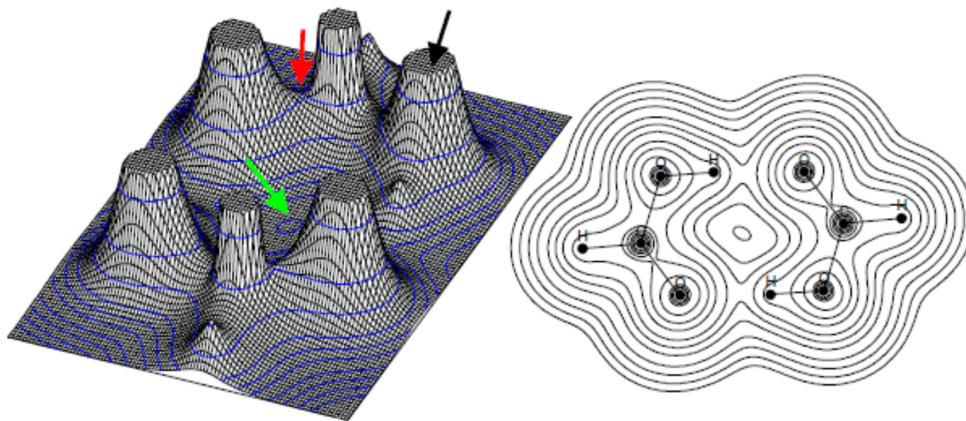


Figura 2.1: Mapas de relieve y de contorno de la densidad electrónica del dímero del ácido fórmico. Las flechas negra, roja y verde señalan puntos críticos nucleares (3,-3), de enlace (3,-1) y de anillo (3,+1), respectivamente. La figura fue tomada de la referencia [12].

una estricta relación topológica, conocida como la regla de Pointcaré-Hopf,^[11] que establece,

$$n_{\text{NCP}} - n_{\text{BCP}} + n_{\text{RCP}} - n_{\text{CCP}} = \begin{cases} 1 & \text{(Moléculas o cúmulos moleculares finitos)} \\ 0 & \text{(Cristales infinitos)} \end{cases} \quad (2.19)$$

donde n_X representa el número de puntos críticos de $\rho(\mathbf{r})$ del tipo X. La violación de la ecuación (2.19) implica un conjunto de características inconsistentes, es decir, que se han omitido uno o más puntos críticos y que es necesaria una búsqueda adicional de los puntos críticos faltantes.

2.2.1. Propiedades de enlace dentro de la teoría QTAIM

La superficie que limita un átomo en una molécula es aquella en que el flujo del campo de vector de gradiente de la densidad electrónica es cero. La presencia de una superficie interatómica de flujo cero entre dos átomos enlazados en una molécula, siempre va acompañada de otra característica topológica clave. Existe, en el espacio real, una única línea de densidad localmente máxima, denominada “camino de enlace”, que une sus núcleos. La ruta de enlace es un indicador universal de enlaces químicos de todo tipo; interacciones débiles, fuertes, de capa cerrada y de capa abierta.

El punto en el camino de enlace con el valor más bajo de la densidad electrónica (mínimo a lo largo del camino) es el punto crítico de enlace y es en ese punto donde el camino de enlace intercepta la superficie de flujo cero que separa los dos átomos enlazados. Las interacciones

de enlace químico se caracterizan y clasifican de acuerdo con las propiedades de la densidad electrónica y de la energía en el BCP, conocidas colectivamente como *propiedades de enlace*. Algunas de estas propiedades son:

Densidad electrónica en el BCP (ρ_b), refleja la fuerza de un enlace químico, su orden de enlace. ρ_b es mayor a 0,2 *ua* en un enlace covalente y menor a 0,1 *ua* en una interacción de capa cerrada (por ejemplo enlace iónico, de van der Waals, hidrógeno, etc.).

Laplaciano de la densidad electrónica en el BCP ($\nabla^2 \rho_b$), es la suma de las tres curvaturas en el punto crítico (los tres valores propios de la matriz Hessiana), ecuación (2.18). Las curvaturas negativas miden el grado en que la densidad se concentra a lo largo del camino de enlace y la curvatura positiva mide el grado en que se agota en la región de la superficie interatómica y se concentra en las cuencas atómicas individuales. En enlaces covalentes $\nabla^2 \rho_b < 0$. Por el contrario, en las uniones de capa cerrada, por ejemplo, en las interacciones iónicas, de enlace de hidrógeno o van der Waals, la interacción se caracteriza por un agotamiento de la densidad en la región de contacto de los dos átomos y $\nabla^2 \rho_b > 0$. En las interacciones fuertemente polares, hay una acumulación significativa de densidad de electrones entre los núcleos, como en todas las interacciones compartidas, pero el laplaciano en este tipo de unión puede ser de cualquier signo.

Elipticidad de enlace (ε), mide el grado en que la densidad se acumula de forma preferencial en un plano dado, que contiene la ruta de enlace. Si $\lambda_1 = \lambda_2$, entonces $\varepsilon = 0$ y el enlace es cilíndricamente simétrico. Por lo tanto ε es una medida del carácter π del enlace hasta el límite del doble enlace para el cual la elipticidad alcanza un máximo. Al pasar de un enlace doble a uno triple, la tendencia se invierte y la elipticidad disminuye al aumentar el orden de enlace, porque en el límite de un orden de enlace igual a tres el enlace recupera su simetría cilíndrica.

Radio de enlace de un átomo (r_b), es la distancia de un BCP del núcleo A que determina el radio unido del átomo A relativo a la interacción definida por el BCP. Si la ruta de enlace es coincidente con el eje internuclear, luego la suma de los dos radios de enlace asociados, denominados longitud de camino de enlace, es igual a la longitud de enlace. Sin embargo, si la ruta de enlace es curva o está químicamente forzada, la longitud del camino de enlace excederá la longitud del enlace. Se encuentran ejemplos de este último comportamiento para las interacciones ligadas a hidrógeno y para la unión dentro de moléculas cíclicas.

Deslocalización electrónica entre las cuencas ($\delta(A, B)$), es la magnitud de intercambio

entre los electrones de la cuenca del átomo A con los que se encuentran en la cuenca del átomo B y para sistemas de capa cerrada se define como,

$$\delta(A, B) = 2|F^\alpha(A, B)| + 2|F^\beta(A, B)|, \quad (2.20)$$

donde $F^\sigma(A, B)$ está dada por:

$$\begin{aligned} F^\sigma(A, B) &= - \sum_i \sum_j \int_A d\mathbf{r}_1 \int_B d\mathbf{r}_2 \{ \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_i(\mathbf{r}_2) \} \\ &= - \sum_i \sum_j S_{ij}(A) S_{ji}(B), \end{aligned} \quad (2.21)$$

con $S_{ij}(\Omega) = S_{ji}(\Omega)$ como la integral de traslape de los orbitales espaciales $\phi_i(\mathbf{r})$ y $\phi_j(\mathbf{r})$ sobre la región Ω y σ indica la coordenada de espín α o β .

Si la integral doble en la ecuación (2.21) se realiza en una sola cuenca atómica, por ejemplo el átomo A, esto daría la correlación total de Fermi para los electrones en la región A,

$$F^\sigma(A, A) = \int_A d\mathbf{r}_1 \int_A d\mathbf{r}_2 \rho^\sigma(\mathbf{r}_1) h^\sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (2.22)$$

donde $h^\sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es el agujero de Coulomb para electrones con coordenadas de espín σ . El valor límite de $F^\sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es $-N^\sigma(A)$, es decir, el número de electrones σ en el átomo A. Así, el índice de localización, $\lambda(A, A)$, está definido como,

$$\lambda(A, A) = |F^\alpha(A, A)| + |F^\beta(A, A)|. \quad (2.23)$$

El límite de localización total, si bien se encuentra bastante cerca de su límite ($\geq 95\%$) en sistemas iónicos, por lo general ocurre que $|F^\sigma(A, A)| < N^\sigma(A)$ en sistemas covalentes, lo que indica que los electrones en la región A se intercambian con frecuencia en regiones fuera de los límites de A, es decir, están deslocalizados.

Puesto que la correlación de Fermi cuenta todos los electrones del sistema, la suma de los índices de localización y la mitad de todos los índices de deslocalización equivale a N , el número total de electrones en la molécula. Esto, a su vez, proporciona una medida de cómo estos electrones se localizan dentro de las cuencas atómicas individuales y se deslocalizan entre ellos, lo que en efecto da como resultado la contabilidad de los electrones en la molécula,

$$N = \sum_A \lambda(A) + \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} \delta(A, B). \quad (2.24)$$

La medida en que la suma de los índices de localización y deslocalización, ecuación (2.24), proporciona la población total de electrones en el sistema, es un indicador global de la calidad

de las integraciones atómicas. Es importante notar que se puede calcular un índice de deslocalización entre cualquier par de átomos, ya sea que estén unidos por una trayectoria de enlace o no. El índice de deslocalización $\delta(A, B)$ es una medida del orden del enlace covalente que existe entre dos átomos^[5].

2.3. Átomos cuánticos interactuantes

El método de análisis de función de onda de átomos cuánticos interactuantes^[13,14] se basa en la topología químico cuántica^[15] y consiste en una división de la energía electrónica en la aproximación de Born-Oppenheimer. La partición IQA ha sido aplicada con éxito a una variedad de sistemas y procesos en Química^[16-19] ofreciendo una alternativa para la interpretación de fenómenos químicos. El método de IQA se basa en la matriz reducida de primer orden $\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1)$ y en la densidad de pares $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, de acuerdo con la siguiente expresión,

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + \int_{\mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1 \hat{h}(\mathbf{r}_1) \rho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} \\ &= V_{nn} + \langle \hat{T} + \hat{V}_{ne} \rangle + \langle \hat{V}_{ee} \rangle. \end{aligned} \quad (2.25)$$

El operador $\hat{h}(\mathbf{r}_1)$,

$$\hat{h}(\mathbf{r}_1) = \underbrace{-\frac{1}{2} \nabla_1^2}_{\hat{T}} - \sum_A \underbrace{\frac{Z_A}{r_{A1}}}_{\hat{V}_{ne}}, \quad (2.26)$$

es la parte monoeléctronica del operador Hamiltoniano correspondiente a la suma de la energía cinética \hat{T} y la atracción núcleo-electrón \hat{V}_{ne} mientras que Z_X , V_{nn} y \hat{V}_{ee} denotan el número atómico del núcleo X y las repulsiones nucleares e interelectrónicas, respectivamente.

La energía cinética y los términos de la energía potencial que involucran a partículas dentro de un átomo, dado un esquema de partición del espacio tridimensional como en QTAIM, dan lugar a la energía intra-atómica para un átomo A,

$$E_{\text{intra}}^A = T^A + V_{ne}^{AA} + V_{ee}^{AA}. \quad (2.27)$$

Un procedimiento similar puede llevarse a cabo con respecto a los términos de la energía que involucran partículas en dos átomos obteniendo,

$$E_{\text{inter}}^{AB} = V_{nn}^{AB} + V_{ne}^{AB} + V_{ne}^{BA} + V_{ee}^{AB}, \quad (2.28)$$

en la que,

$$V_{nn}^{AB} = \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}, \quad (2.29)$$

donde,¹

$$T^A = -\frac{1}{2} \int_A, \mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_1 \nabla^2 \rho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1), \quad (2.30)$$

$$V_{ne}^{AB} = -Z_A \int_B d\mathbf{r}_1 \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{r_{1A}}, \quad (2.31)$$

$$V_{ee}^{AB} = \frac{2 - \delta_{AB}}{2} \int_A d\mathbf{r}_1 \int_B d\mathbf{r}_2 \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}}. \quad (2.32)$$

La suma de la ecuación (2.27) y (2.28) para cada átomo y par de átomos equivale a la energía electrónica,

$$E = \sum_A E_{intra}^A + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} E_{inter}^{AB}, \quad (2.33)$$

donde esta ecuación permite la división de E en componentes intra e interatómicos, lo cual ha proporcionado un entendimiento detallado de distintos sistemas y procesos en Química.^[13]

También, es posible obtener una partición de la energía de interacción IQA en componentes coulómicos, de intercambio y de correlación mediante la división de la densidad de pares en sus contribuciones coulómicas (ρ_2^J), de intercambio (ρ_2^X) y de correlación (ρ_2^{corr}),

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_2^J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho_2^X(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho_2^{corr}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_2^J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho_2^{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (2.34)$$

con

$$\rho_2^J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2), \quad (2.35)$$

$$\rho_2^X(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\rho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)\rho_1(\mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1), \quad (2.36)$$

$$\rho_2^{corr}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho_2^J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho_2^X(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.37)$$

$$\rho_2^{xc} = \rho_2^{corr}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho_2^X(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2). \quad (2.38)$$

Asimismo, se puede obtener información acerca de la interacción electrón-electrón por medio de la división de $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ de la siguiente manera,

$$V_{ee}^{AB} = V_J^{AB} + V_X^{AB} + V_{corr}^{AB}, \quad (2.39)$$

¹Los átomos A y B en las ecuaciones (2.31) y (2.32) pueden ser iguales como en la expresión (2.27) o diferentes como en la fórmula (2.28).

donde,

$$V_{\sigma}^{AB} = \int_A d\mathbf{r}_1 \int_B d\mathbf{r}_2 \frac{\rho_2^{\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} \quad \text{con } \sigma = J, X, \text{ corr o xc.} \quad (2.40)$$

La ecuación (2.39) sugiere que la energía de interacción entre dos átomos puede ser separada en dos componentes, uno clásico,

$$V_{\text{cl}}^{AB} = V_J^{AB} + V_{\text{ne}}^{AB} + V_{\text{ne}}^{BA} + V_{\text{nn}}^{AB}, \quad (2.41)$$

y otro cuántico, (intercambio-correlación), por lo que se puede reescribir la energía de interacción en la ecuación (2.28) como,

$$E_{\text{int}}^{AB} = V_{\text{cl}}^{AB} + V_{\text{xc}}^{AB}. \quad (2.42)$$

Los términos V_{cl}^{AB} y V_{xc}^{AB} se relacionan con las contribuciones iónicas y covalentes de la interacción entre los átomos A y B respectivamente.

3. Metodología

Los hidruros que se estudiaron en esta investigación son BeH_2 , MgH_2 , CaH_2 , H_2O y H_2S . Algunos de estos hidruros presentan geometrías lineales y otros angulares. Los cálculos de estructura electrónica se llevaron a cabo con la metodología M06-2X/cc-pVTZ debido a que con ella se obtienen geometrías cercanas a las experimentales de los sistemas de interés. Con este nivel de teoría, se hicieron barridos de ángulos de 90° a 180° en cada molécula. Para cada punto del barrido se realizaron cálculos de punto simple para encontrar su respectiva densidad electrónica. Estos cálculos se llevaron a cabo con el código Gaussian 09^[20]. Tal densidad electrónica se utilizó para realizar la partición de la energía electrónica de acuerdo con el método de IQA y el análisis de la topología de la densidad electrónica como lo indica la teoría QTAIM con el programa AIMALL^[21].

4. Resultados y discusión

La Figura 4.1 muestra las curvas de energía potencial en función del ángulo H–A–H de los sistemas examinados. Como se puede discernir en las gráficas y tal como se esperaba, la geometría de los hidruros de metales alcalinotérreos es lineal (o cercana a ella) mientras que las del H_2O

y H₂S es angular. La Tabla 4.1 muestra los ángulos a los cuales se encontraron los mínimos de energía de estos sistemas.

Molécula	Ángulos de energía mínima	Ángulo experimental
BeH ₂	179.9°	180.0°
MgH ₂	179.9°	180.0°
CaH ₂	154.9°	155.0°
H ₂ O	105.0°	104.5°
H ₂ S	90.0°	92.1°

Tabla 4.1: Ángulos correspondientes a los mínimos en las curvas de energía potencial de la Figura 4.1 y los respectivos ángulos experimentales.

La explicación tradicional de los valores de los ángulos de menor energía en las curvas de energía potencial mostradas en la Figura 4.1 se basa en el esquema mostrado en la Figura 4.2 conocido como diagrama de Walsh para especies H–A–H. Tal diagrama muestra la energía de los orbitales moleculares en función del ángulo de enlace en esta especie ternaria. Cuando dicho ángulo es 180°, el ordenamiento de la energía de los orbitales moleculares correspondientes es,

$$2\sigma_g < 1\sigma_u < 1\pi_u < 3\sigma_g < 2\sigma_u,$$

independientemente del número de los electrones de valencia. Cuando se cambia la geometría lineal a angular, se modifica el potencial externo que actúa sobre los electrones y por ende las energías de los orbitales. Además, el traslape entre los orbitales atómicos es diferente, por ejemplo, el solapamiento entre los orbitales 1s de los hidrógenos con las funciones 2p_y y 2p_z de A se vuelve distinto de cero y estos últimos orbitales dejan de ser de no enlace. Por otro lado, el cambio del grupo puntual de $\mathcal{D}_{\infty h}$ a \mathcal{C}_{2v} rompe con la degeneración de los orbitales π_u . El orden de energía de los orbitales moleculares cuando el ángulo H–A–H es 90° es,

$$2a_1 < 3a_1 < 1b_2 < 4a_1 < 2b_2.$$

El diagrama de Walsh se utiliza bajo el principio que la geometría molecular depende de los orbitales de valencia que se encuentran ocupados. De esta manera, las especies con pocos electrones de valencia como CaH₂, MgH₂ y BeH₂ tenderán a ser lineales debido a la estabilidad

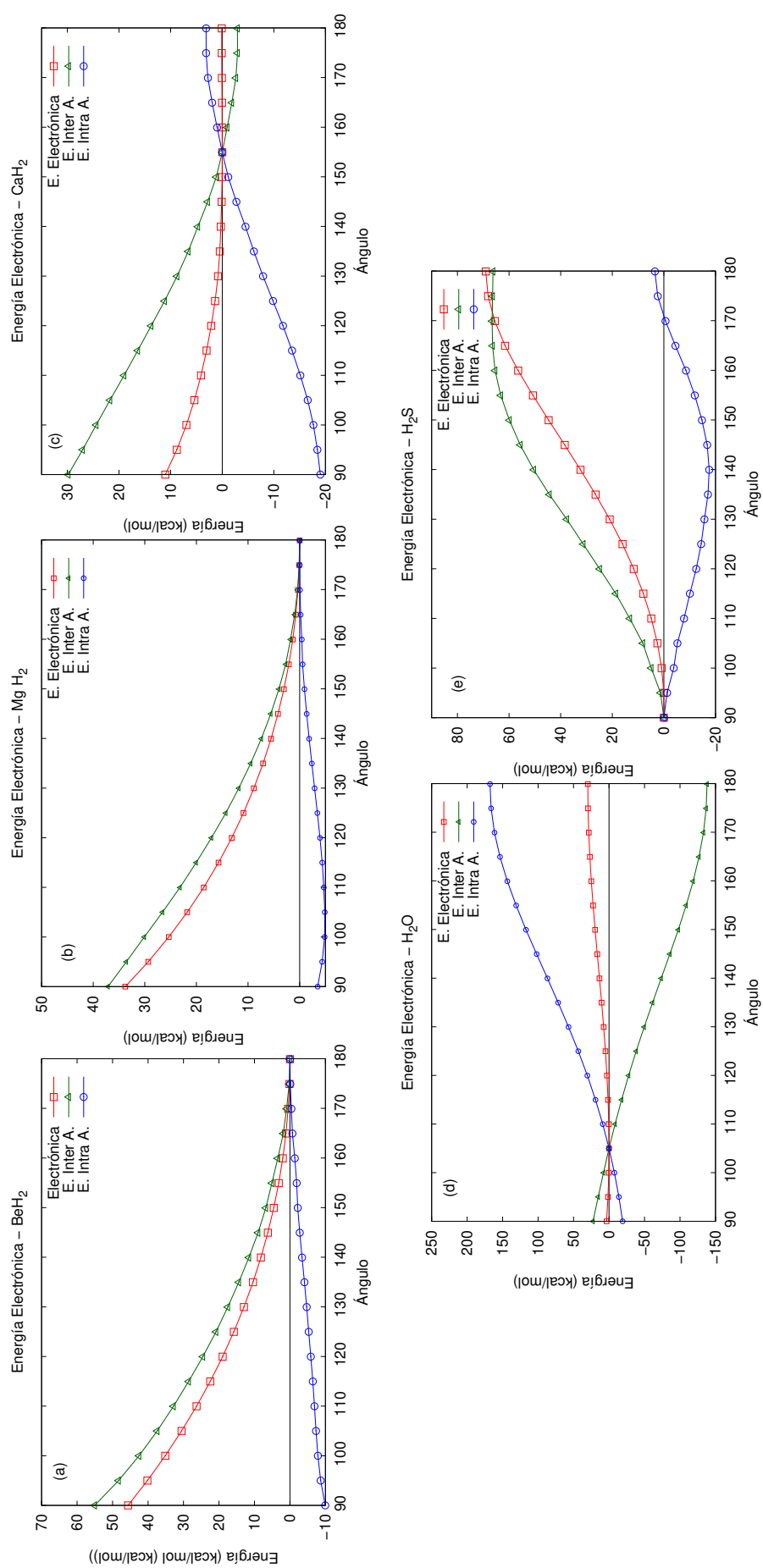


Figura 4.1: Curvas de energía potencial en función del ángulo de enlace H-A-H para los sistemas BeH₂, MgH₂, CaH₂, H₂O y H₂S. También se muestran las sumas de los cambios de energías netas y de interacción bajo el enfoque de átomos cuánticos interactuantes.

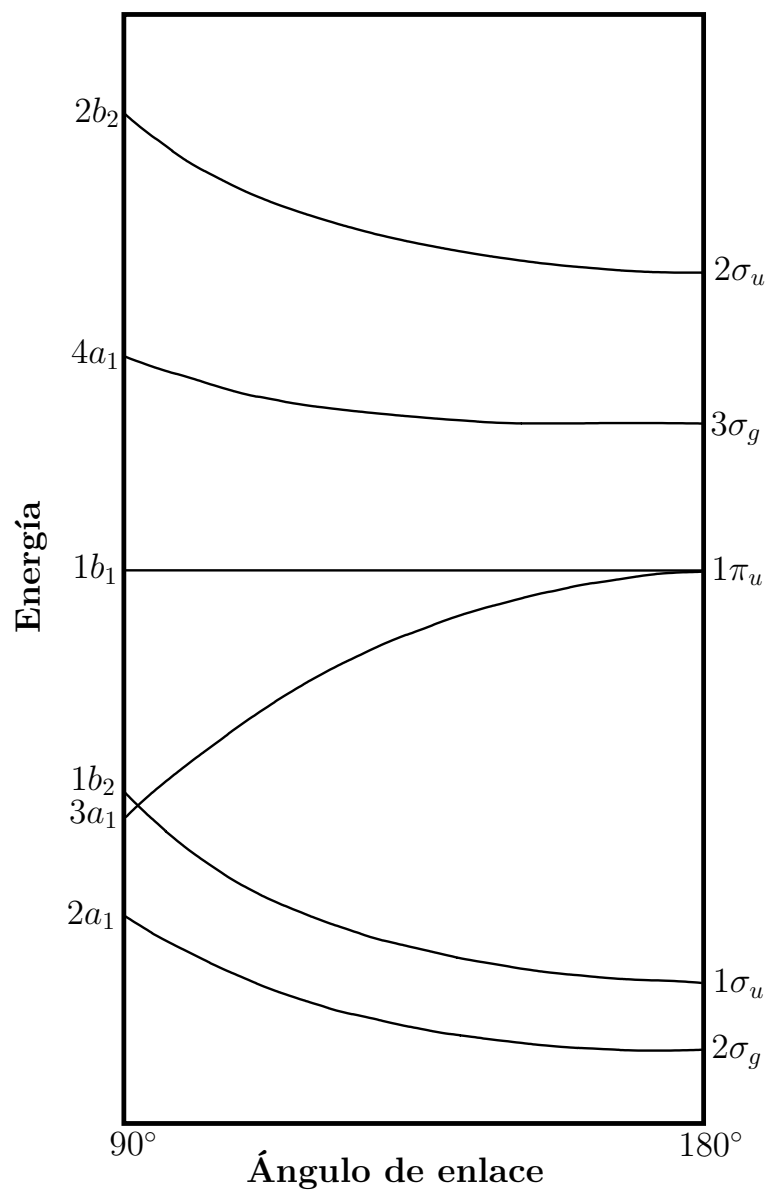


Figura 4.2: Diagrama de correlación de Walsh para los electrones de valencia de una molécula AH₂. La figura fue adaptada de la referencia [22].

de los orbitales $2\sigma_g$ y $1\sigma_u$, mientras que el aumento en el número de electrones de valencia favorecerá geometrías angulares debido al perfil del orbital $3a_1-1\pi_u$.

El uso del diagrama de Walsh se realiza bajo el supuesto de que se puede estimar la energía del sistema con base en la energía de sus orbitales. Dicha suposición se basa en que la energía asociada a un determinante de Slater se puede calcular como,

$$E = \sum_a \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_a \sum_b [aa|bb] - [ab|ba], \quad (4.1)$$

donde ε_a es la energía del espín orbital $\chi_a(\mathbf{x})$ y las sumas van sobre los espín orbitales ocupados del determinante indicados como a y b . Finalmente, $[pq|rs]$ denota integrales bielectrónicas,

$$[pq|rs] = \int d\mathbf{x}_2 \int d\mathbf{x}_1 \frac{\chi_p^*(\mathbf{x}_1)\chi_q(\mathbf{x}_1)\chi_r^*(\mathbf{x}_2)\chi_s(\mathbf{x}_2)}{r_{12}}. \quad (4.2)$$

No obstante su utilidad en estimaciones cualitativas, el diagrama de Walsh tiene algunas limitaciones como:

- la geometría molecular depende únicamente del número de electrones en la capa de valencia, lo cual implica que los sistemas MgH_2 , BeH_2 y CaH_2 deberían tener el mismo ángulo de enlace. Ídem para H_2O y H_2S .
- los orbitales y sus energías asociadas no son observables mecánico cuánticos. De hecho, las energías orbitales sólo están definidas en los métodos de Hartree-Fock y Kohn-Sham (KS) canónicos. No obstante, las condiciones variacionales en HF y KS no implican necesariamente el cálculo de energías orbitales^[23]. Además, la invarianza de un determinante de Slater con respecto a transformaciones unitarias de sus orbitales ocupados dificulta la elección de un conjunto de estas funciones para realizar el análisis de dicha función de onda.

Estas limitaciones en el uso de los diagramas de Walsh para el análisis de la geometría molecular de los hidruros AH_2 examinados motivaron el estudio de tales geometrías de equilibrio, mediante topología química cuántica, en particular, por medio de la partición de la energía electrónica IQA. Las curvas de la Figura 4.1 muestran que los cambios ΔE_{inter} y ΔE_{intra} tienen signos contrarios cuando el sistema se aleja de su configuración de equilibrio, lo que indica que el balance entre estas dos cantidades determina el ángulo de energía mínima del sistema. No obstante, en las moléculas lineales BeH_2 y MgH_2 así como en el H_2S , el rango de las energías

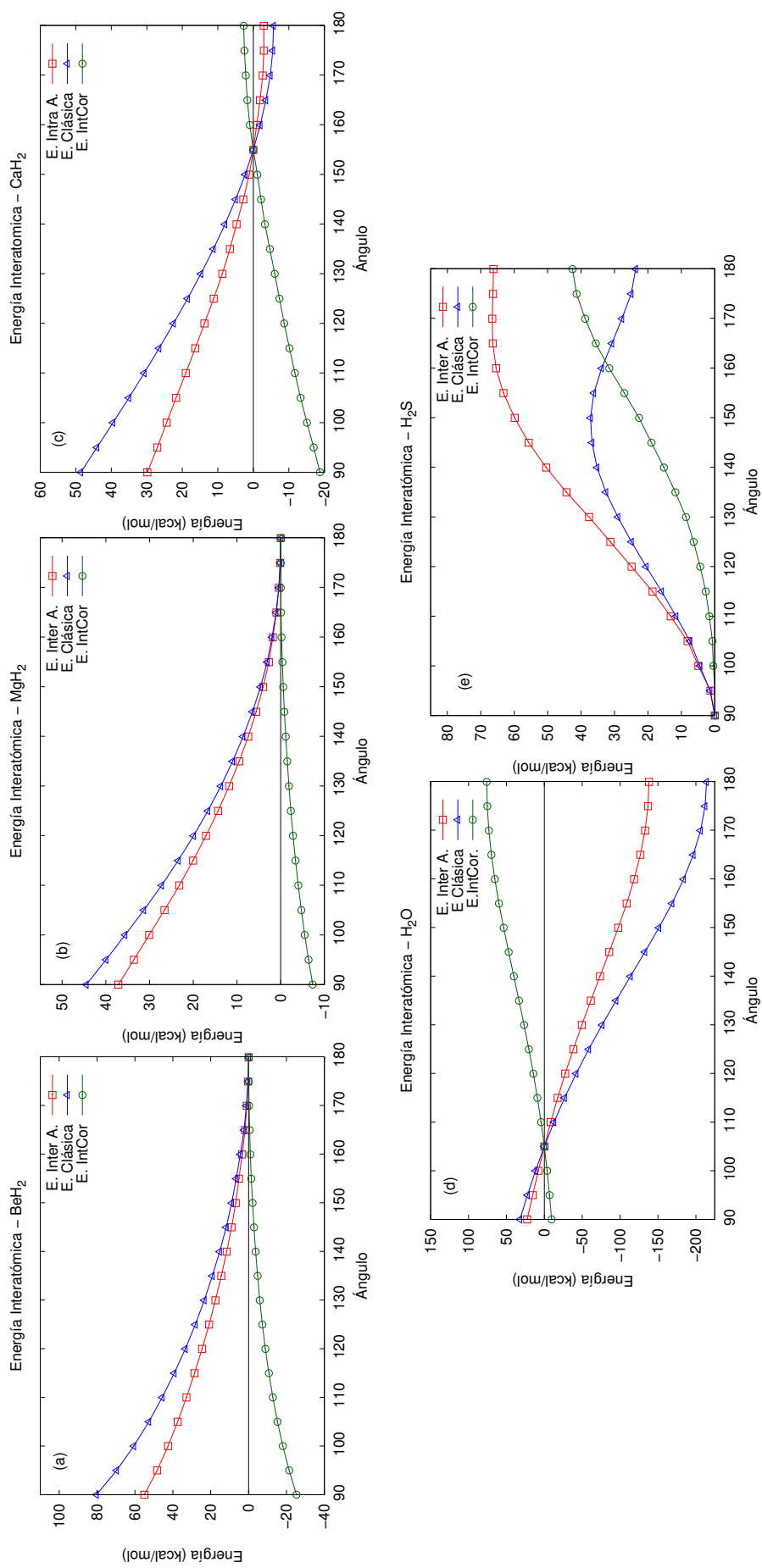


Figura 4.3: Variación de la energía interatómica dentro del esquema de átomos cuánticos interactuantes como función del ángulo de enlace en los hidruros BeH₂, MgH₂, CaH₂, H₂O y H₂S. Asimismo, se muestran las contribuciones clásica y de intercambio-correlación de dicha energía de interacción.

interatómicas es considerablemente mayor que el de las intra-atómicas. Esta situación se invierte en el H_2O donde el intervalo de E_{intra} es más grande que el de E_{inter} y en CaH_2 se tiene una situación intermedia. Lo anterior indica que la descripción del enlace químico cambia más fuertemente en los sistemas BeH_2 , MgH_2 y H_2S , mientras que en el CaH_2 y H_2O , las interacciones dentro de los átomos contribuyen en cierta medida a la geometría molecular del sistema.

La Figura 4.3 muestra la descomposición de la suma de las energías interatómicas en sus contribuciones clásica y de intercambio-correlación. En todos los casos, el término E_{xc} es creciente con el ángulo $\text{H}-\text{A}-\text{H}$. El comportamiento de E_{xc} es consistente con el que muestran los índices de deslocalización en la Figura 4.4. Tanto la Figura 4.3 como la 4.4 indican que la covalencia de los enlaces $\text{A}-\text{H}$ y $\text{H}\cdots\text{H}$ aumentan cuando el ángulo $\text{H}-\text{A}-\text{H}$ se encuentra cerca de 90° . Estos resultados señalan que entre más covalente sea el enlace $\text{A}-\text{H}$ existirá una mayor tendencia a una geometría angular, como se indica en las Figuras 4.1 y 4.4. El índice de deslocalización $\text{A}-\text{H}$ incrementa como,

$$\delta(\text{A}, \text{B})(\text{Be}-\text{H}) < \delta(\text{A}, \text{B})(\text{Mg}-\text{H}) < \delta(\text{A}, \text{B})(\text{Ca}-\text{H}) < \delta(\text{A}, \text{B})(\text{H}-\text{O}) < \delta(\text{A}, \text{B})(\text{H}-\text{S}), \quad (4.3)$$

mientras que el ángulo de enlace aumenta en la dirección contraria,

$$\angle\text{H}-\text{S}-\text{H} < \angle\text{H}-\text{O}-\text{H} < \angle\text{H}-\text{Ca}-\text{H} < \angle\text{H}-\text{Mg}-\text{H} \approx \angle\text{H}-\text{Be}-\text{H}. \quad (4.4)$$

En lo que respecta al carácter iónico de la interacción, la Figura 4.5 muestra la evolución de las cargas atómicas del átomo central con el ángulo de enlace. Debido a que el sistema es eléctricamente neutro y que los átomos de hidrógeno son equivalentes, esto es, que existe una operación de simetría que transforma un átomo en otro, se cumple que $q(\text{A}) = -2q(\text{H})$. La magnitud de la carga del átomo central en el ángulo de equilibrio aumenta en un orden similar al del ángulo de enlace de acuerdo con las desigualdades,

$$|q(\text{S})| < |q(\text{O})| < |q(\text{Ca})| \approx |q(\text{Mg})| < |q(\text{Be})|. \quad (4.5)$$

Como es de esperar, los enlaces con un mayor carácter iónico son aquellos que involucran a los metales alcalinotérreos. Además, con excepción del H_2S , la contribución clásica de E_{inter}

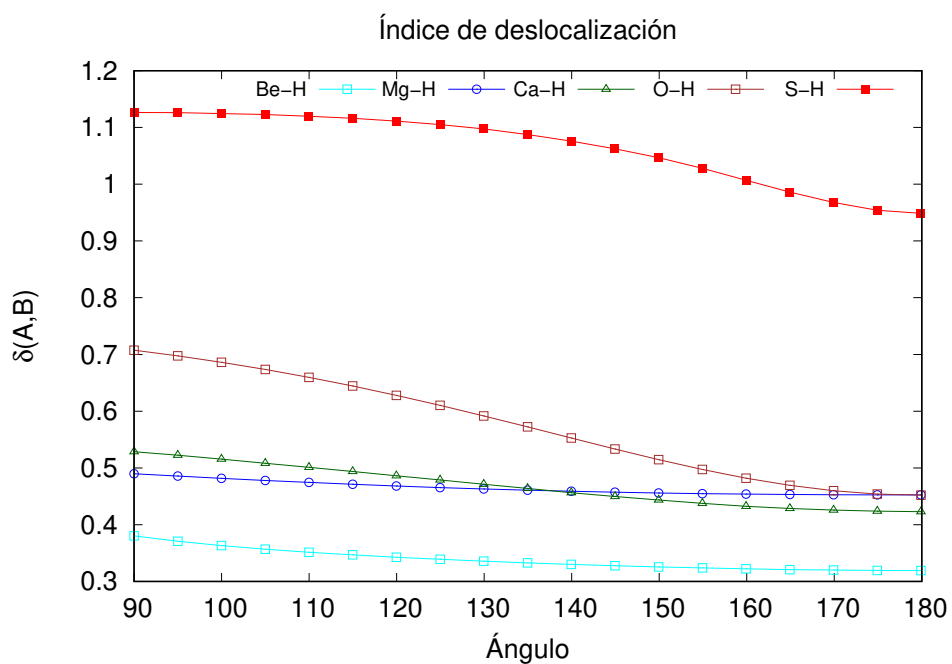


Figura 4.4: Cambio en el índice de deslocalización, $\delta(A, B)$, de las interacciones A–H como función del ángulo de enlace en los hidruros examinados en este trabajo.

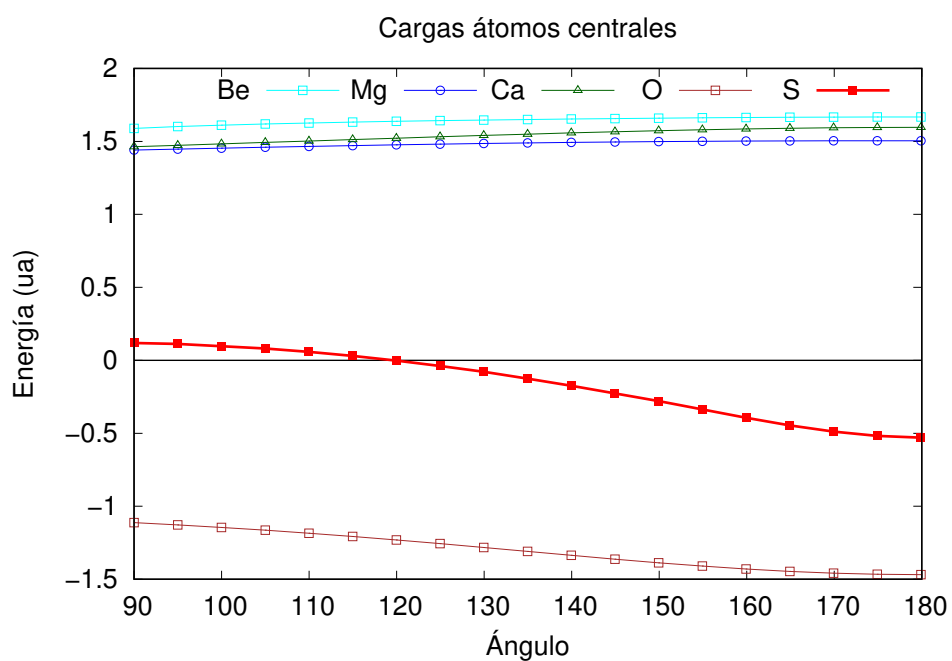


Figura 4.5: Variación en las cargas atómicas como función del ángulo de enlace en los hidruros considerados en esta investigación.

es decreciente con el ángulo H–A–H (Figura 4.3), es decir el componente iónico del enlace aumenta con la linealidad de la especie AH₂.² Este comportamiento es contrario al que muestra la contribución covalente del enlace A–H mostrado en la misma Figura 4.3. Tales gráficas de los componentes V_{cl}^{AB} y V_{xc}^{AB} como función del ángulo de enlace indican que si la interacción A–H es preferentemente covalente entonces el sistema adoptará geometrías angulares y si es preferentemente iónico, la geometría que se adoptará será lineal. Así, el balance entre los componentes covalente e iónico del enlace y no el número de electrones en los orbitales de valencia como se considera en los diagramas de Walsh, es el factor que determina el ángulo de equilibrio en los hidruros ternarios estudiados.

5. Conclusiones

Se examinó el valor del ángulo de enlace de los sistemas BeH₂, MgH₂, CaH₂, H₂O y H₂S utilizando técnicas de topología química cuántica, en particular, mediante la partición energética de átomos cuánticos interactuantes y la teoría cuántica de átomos en moléculas. El análisis de índices de deslocalización, cargas atómicas y los componentes clásico y de intercambio y correlación como función del ángulo de enlace indican que el componente covalente se favorece en geometrías angulares con respecto a arreglos lineales y la contribución iónica tiene el comportamiento opuesto. De esta manera, el ángulo de enlace estará dado por el balance entre las contribuciones iónicas y covalentes en la interacción. De este modo, se presenta una racionalización alternativa a la ofrecida por los diagramas de Walsh basada en valores promedio de observables mecánico cuánticos que están completamente determinados por el vector de estado del sistema.

²El hecho de que el perfil de V_{cl}^{AB} para el sulfuro de hidrógeno sea substancialmente diferente a los otros sistemas puede estar relacionado con su evolución de las cargas atómicas como función del ángulo de enlace. Mientras que dichas cargas se mantienen relativamente constantes para las moléculas BeH₂, MgH₂, CaH₂ y H₂O, las cargas QTAIM en la molécula de H₂S cambian fuertemente con el ángulo hasta el punto que pueden cambiar de signo como se indica en la Figura 4.5.

Bibliografía

- [1] F. Cortés Guzman., R. M. Gómez Espinosa, *La forma de las Moléculas*, Universidad Nacional Autónoma de México, México, **2008**.
- [2] R. J. Gillespie, *J.Chem. Ed.* **1963**, *40*, 295.
- [3] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics 2nd ed.*, Academic Press Limited, London, **1992**.
- [4] R. Mcweeny, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 335–370.
- [5] R. F. W. Bader, *Atoms in molecules: a quantum theory 1st ed.*, Oxford University Press, Oxford, England, **1990**.
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- [7] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [8] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **1988**, *88*, 1053–1062.
- [9] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [10] Y. Zhao, D. 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*, **2008**.
- [11] A. B. Chérif F. Matta, Russell J. Boyd, *The quantum theory of atoms in molecules: from solid state to DNA and drug design illustrated edition ed.*, Wiley-VCH, **2007**.
- [12] O. Gálvez González, Ph.D. thesis, Universidad Complutense de Madrid, **2002**.
- [13] M. A. Blanco, Martín Pendás, Á. and Francisco, E., *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 1096–1109.
- [14] E. Francisco, Martín Pendás, Á. and Blanco, M.A., *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 90–102.

- [15] P. L. A. Popelier in *Intermolecular forces and clusters I*, Vol. 115 of *Structure and bonding*, D. J. Wales (Ed.), **2005**, chapter Quantum chemical topology: on bonds and potentials, pp. 1–56.
- [16] K. N. Jarzemska, P. M. Dominiak, *Acta Crystallographica Section A* **2012**, *68*, 139–147.
- [17] Martín Pendás, Á., Francisco, E., Blanco, M. A., *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12864–12869, PMID: 17125302.
- [18] F. J. Holguín-Gallego, Chávez-Calvillo, Rodrigo, García-Revilla, Marco, Francisco, Evelio, Martín Pendás, Á., Rocha-Rinza, Tomás, *J. Comput. Chem.* **2016**, *37*, 1753–1765.
- [19] A. L. Wilson, P. L. A. Popelier, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 9647–9659, PMID: 27933917.
- [20] 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, Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision D.01*, **2009**, Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [21] A. T. Keith, *AIMAll (Version 16.01.09)*, **2016**, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA,(aim.tkgristmill.com).
- [22] D. A. McQuarrie, J. D. Simon, *Physical Chemistry: A Molecular Approach*, University Science Books, United States of America, **1997**.
- [23] T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic Structure theory 1st ed.*, John Wiley & Sons, Sussex, England, **2000**.