



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIOS TOPOLÓGICOS DE LA DENSIDAD
ELECTRÓNICA EN CÚMULOS DE AGUA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

P R E S E N T A :

CASTOR VILLEGAS VICTOR MANUEL

CIUDAD UNIVERSITARIA, Cd. Mx., 2020





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. Moreno Esparza Rafael
Vocal	Dr. Alvarez Idaboy Juan Raul
Secretario	M. en C. Fernández Alarcón Alberto
Primer Suplente	Dra. Hernández Marín Elizabeth
Segundo Suplente	Dr. Barrios Vargas José Eduardo

M. en C. Alberto Fernández Alarcón
Asesor de Tesis

Dr. Tomás Rocha Rinza
Supervisor técnico

Victor Manuel Castor Villegas
Sustentante

Este trabajo se realizó en el Departamento de Fisicoquímica del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Índice general

1. Introducción	5
1.1. El Agua	6
1.1.1. Propiedades del agua	6
1.1.2. Usos del agua	7
1.1.3. Hielo	11
1.2. Enlace de Hidrógeno	12
1.3. Motivación	15
2. Objetivos	16
2.1. Objetivos Particulares	16
3. Marco teórico	18
3.1. Topología	18
3.1.1. Generalidades topológicas	20
3.1.2. Importancia de la topología en la ciencia	22
3.2. Generalidades Mecanocuánticas	24
3.2.1. Método variacional	27
3.2.2. Hartree-Fock	28
3.3. Densidades	32
3.3.1. Matrices de la densidad	34
3.4. Teoría de los Funcionales de la Densidad	36
3.4.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	38

3.4.2.	Aproximación Kohn-Sham	39
3.4.3.	Funcionales	40
3.5.	Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas	42
3.5.1.	Propiedades topológicas de la densidad electrónica	42
3.5.2.	Propiedades de los átomos en las moléculas	45
3.5.3.	Índice de deslocalización	46
3.6.	Átomos Cuánticos Interactuantes	48
3.6.1.	Energía de deformación	51
3.6.2.	Energía de interacción	52
3.7.	Detalles Computacionales	54
4.	Resultados y discusión	55
4.1.	Bases y Métodos	55
4.2.	Nueva Escala	56
4.3.	Transferencia de Carga en Enlaces de Hidrógeno	61
4.4.	Distancias Intermoleculares	64
4.5.	Estimación de la Energía de Enlace en Hielo I _h	65
4.6.	Componentes Iónicas y Covalentes en la $E_{\text{int}}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}'}$	66
5.	Conclusiones	68
A.	On the strength of hydrogen bonding within water clusters on the coordi- nation limit	70
B.	Información suplementaria	83
B.1.	Geometrías al equilibrio para cúmulos de agua	83
B.2.	$E_{\text{int}}^{\mathcal{H}^1}$, distancias oxígeno-oxígeno e índices de deslocalización para los distintos tipos de Enlace de Hidrógeno	90

Capítulo 1

Introducción

Los enlaces de hidrógeno (EH) son de las interacciones no covalentes más importantes dentro de la química, por lo que en esta tesis se plantea el problema de cómo la energía de interacción en los EHs, entre moléculas de agua, puede verse afectada dependiendo de la conectividad de éstas moléculas. Para resolver este problema se propone el estudio de cúmulos de agua de diferentes tamaños y con diferentes tipos de coordinación. Para llevar a cabo este estudio se utilizó la partición de la energía electrónica de átomos cuánticos interactuantes (IQA por sus siglas en inglés), metodología que permite calcular la energía de interacción entre moléculas dentro de un cúmulo molecular. Se clasificaron las moléculas dentro de los cúmulos de agua de acuerdo con su conectividad y, de este modo, extender el trabajo realizado con anterioridad sobre la fortaleza jerárquica de los EHs en función de la conectividad de las moléculas presentes en la interacción (*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 19557-19566), incluyendo ahora, moléculas de agua tetracoordinadas.

Los resultados muestran que las energías de formación de los EHs entre moléculas tetracoordinadas son similares, pero menores, que las encontradas en el caso tricoordinado. No obstante, la tetracoordinación es preferida por *i*) fortalecer los EHs asociados a la aparición de moléculas de H₂O dobles donadoras de H y dobles aceptores, además de *ii*) la aparición de un mayor número de interacciones favorables para el sistema. Además se encontró que los EHs más fuertes y débiles están en los casos de tricoordinación, mientras que las interacciones

entre moléculas tetracoordinadas se encuentran a la mitad de la escala.

En general se espera que los resultados obtenidos en esta tesis proporcionen ideas importantes sobre las interacciones presentes dentro de los cúmulos de agua, en especial en aquellas presentes entre moléculas de agua tri- y tetracoordinadas. Asimismo, esperamos que nuestras conclusiones ayuden en el entendimiento de las interacciones y fenómenos al rededor del hielo I_h .

1.1. El Agua

El la antigüedad, el agua era considerada como un elemento, no fue hasta 1781 que, Henry Cavendish (1731-1810), postula que el agua es una combinación de substancias más simples [1]. Hoy en día es posible describir a la molécula de agua como la unión entre un átomo de oxígeno y dos de hidrógeno por medio de enlaces simples, además el átomo de oxígeno posee dos pares de electrones libres que le confieren propiedades características al agua [2]. La primera demostración de que el agua estaba compuesta por dos volúmenes de hidrógeno por cada uno de oxígeno fue propuesta por Gay-Lussac y von Humboldt en 1804.

1.1.1. Propiedades del agua

A continuación, se enlistan algunas de las propiedades físicas y químicas que hacen del agua una de las substancias más importantes para la vida en la Tierra.

- Presenta un equilibrio de autoprotólisis en la que una molécula acepta un protón para formar un ion hidronio y la molécula que dona el protón se transforma en un ion hidroxilo [3].
- La movilidad iónica del ion hidronio, en solución acuosa, es inusualmente alta debido a su particular mecanismo de migración [4].

- Es translúcida en la porción visible del espectro electromagnético, con un color azul [5]. Por ello las plantas pueden llevar a cabo la fotosíntesis, cuando se encuentran sumergidas en agua.
- El valor de la entalpía de fusión del agua es inusualmente grande, 333.6 J g^{-1} a 0°C [6].
- Posee un alto valor de tensión superficial (72.88 mN m^{-1} a 20°C) debido a la fuerte cohesión de sus moléculas [7].
- Posee altos puntos de fusión y ebullición para ser una molécula de bajo peso molecular [8].
- Es considerada el mejor regulador térmico de la Tierra debido a su alto calor específico ($4.184 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), por ejemplo el del hierro es de $0.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ [9].
- Alcanza su máxima densidad volumétrica de masa en forma líquida ($999.9749 \text{ kg m}^{-3}$) a 4°C [10].
- Tiene un cambio de volumen de fusión negativo, por lo que la densidad del estado líquido es mayor que la del estado sólido [11].
- Es un buen aislante eléctrico. Sin embargo, ante la presencia de iones se convierte en un conductor de corriente eléctrica [12].

1.1.2. Usos del agua

Debido a su gran abundancia en el planeta, además de ser fundamental para la vida como la conocemos, el agua ha sido protagonista de diversos estudios en varias ramas de la ciencia. Actualmente la contaminación del agua, en especial la de consumo humano, es un tema que ocupa a gran parte de la comunidad científica debido al gran riesgo que representa el consumo de ciertos contaminantes [13, 14].

Agua en la biología

El agua comprende aproximadamente el 80 % de la masa de las células vivas. El estudio de las propiedades del agua intracelular se torna difícil debido a que no es posible aplicar algunos métodos fisicoquímicos al interior de la célula. Por otra parte, el carácter multicomponente del estudio, debido al gran número de interacciones, ya sean intra o extracelular, del agua, resulta en una gran variedad de conclusiones acerca de las propiedades del agua intracelular [15].

Este tipo de estudios ha dado paso a una controversia entre quienes consideran que la mayor parte del agua dentro de las células tiene propiedades similares a las del líquido normal y quienes consideran esencialmente que toda el agua intracelular es “bound water” [16, 17]. Esta “bound water” refiere a las moléculas de agua altamente ligadas a la superficie de las proteínas, por lo que estas moléculas de agua no poseen, en términos prácticos, movilidad rotacional ni traslacional [18]. Estas opiniones divergentes conducen a predicciones muy diferentes para muchos aspectos dentro de la biología celular.

Observatorio de rayos gamma HAWC

Uno de los usos más actuales que se tiene para el agua es el de observar la Radiación Cherenkov. El estudio de esta radiación de manera rigurosa fue realizado por Pável Cherenkov [19], trabajo por el cual se le otorgó el Premio Nobel de Física en 1958. Su fenomenología es similar a la que se tiene cuando un objeto supera la velocidad del sonido en su medio de propagación. La radiación de Cherenkov es una onda de choque, entre las ondas electromagnéticas, con un singular brillo de tono azulado en agua; observable, por ejemplo, en reactores nucleares.

El observatorio de rayos gamma HAWC que se encuentra en el flanco norte del volcán Sierra Negra, en el estado de Puebla, fue diseñado para la detección de rayos gamma de origen cósmico (con energías entre 100 GeV y 100 TeV) [20], a través la medición de partículas producto de una cascada atmosférica.

Una cascada atmosférica es un proceso cuántico de alta energía que se desarrolla en la atmósfera terrestre cuando un rayo de alta energía (cósmico, gamma o primario), penetra

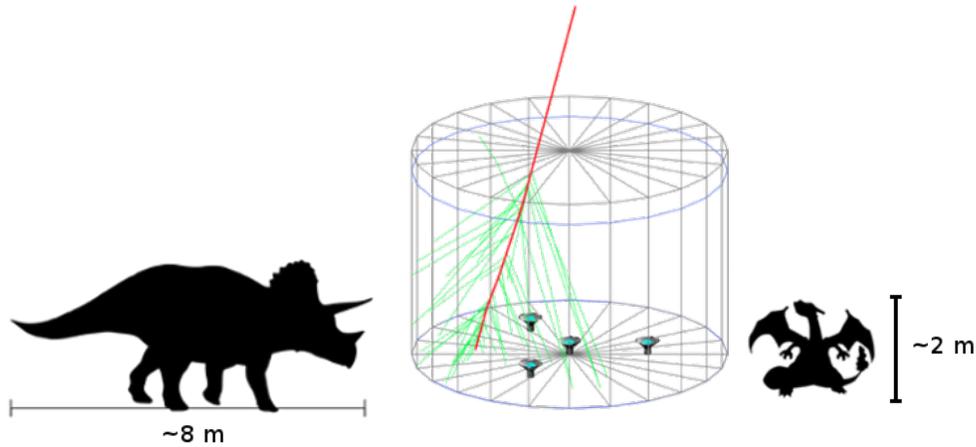


Figura 1.1: Comparación de tamaños de los tanques de agua del HAWC con un triceratops (dinosaurio de finales del Cretácico) y Charizar (pokémon).

la atmósfera. Esta colisión inicial produce una reacción en cadena que se observa como una cascada de partículas viajando a velocidades cercanas a la de la luz. Existiendo dos tipos: *i*) las cascadas electromagnéticas y *ii*) las cascadas hadrónicas [21]. La primera produce, a través de una interacción con el campo eléctrico de los átomos de la atmósfera, un par electrón-positrón que, a su vez, producen otros rayos gamma encadenadamente hasta que la energía baja a menos de 80 MeV, donde ya se producen otros fenómenos tales como el efecto Compton y absorción fotoeléctrica. En el segundo tipo de cascada atmosférica, la partícula de alta energía interactúa directamente con el núcleo de un átomo, produciendo varios iones y partículas elementales, como los piones (π^0 , π^+ , π^-), y debido a que los π^0 decaen rápidamente a dos rayos gamma, producen nuevas interacciones para el efecto de cascada.

El uso del agua es fundamental para la detección en este observatorio, debido a que el HAWC está compuesto por 300 detectores de radiación Cherenkov en agua, donde cada detector tiene un tanque de 7 m de diámetro y 5 m de alto, como se observa en la Figura 1.1, en los cuales se almacenan 180 000 L de agua ultra pura. En la base de estos contenedores hay tubos fotomultiplicadores, para así detectar la luz tenue resultante de la radiación Cherenkov.

Desintegración del Protón

Dentro del Modelo Estándar de la Física de Partículas, los protones son teóricamente estables, debido a la conservación del número bariónico [22]. No obstante, existen hipótesis en algunas teorías de campo unificado que rompen explícitamente la simetría del número bariónico, permitiendo el decaimiento del protón en partículas cargadas más ligeras [23].

Observatorios como el Super-Kamiokande tienen como objetivo buscar evidencia experimental del decaimiento del protón, a través de radiación Cherenkov, que se produciría tras el decaimiento de algún protón en sus 50 kt de agua ultra pura, donde la radiación podrá ser observada mediante 13 mil tubos fotomultiplicadores [24]. A lo largo del tiempo que este observatorio ha estado trabajando no ha detectado aún el decaimiento de algún protón, pero sí ha dado grandes contribuciones, como la fuerte evidencia de la oscilación del neutrino, resultado consistente con la teoría de que los neutrinos tienen masa no nula [25], ésta aportación le otorgó el Premio Nobel de Física en 2015 a Takaaki Kajita y Arthur B. McDonald.

Agua en procesos industriales

Además de los usos antes mencionados, es importante resaltar el uso del agua en diversos procesos industriales, tales como el de la fabricación de la cerveza. Debido a la gran necesidad de agua, cerca de 1.2L de agua por botella de cerveza [26], plantas como la de Zacatecas de Grupo Modelo, se encuentra justo encima de ocho pozos de agua, con profundidades que van desde los 150 m hasta los 500 m.

Otras industrias en las que el agua es sumamente importante son:

- Plantas de producción eléctrica
- Industria textil
- Industria cárnica
- Industria minera
- Industria agropecuaria

1.1.3. Hielo

Se suele referir al agua en estado sólido como hielo, aunque existen varios tipos de arreglos estructurales para el agua en estado sólido, como se muestra en el diagrama de fases ilustrado en la Figura 1.2, el más común en la vida diaria es el conocido como hielo I_h . El hielo I_h se puede encontrar con facilidad en forma de nieve, escarcha, granizo o icebergs. No se debe confundir este término con el de “hielo seco”, el cual hace referencia al estado sólido del dióxido de carbono.

El hielo I_h es un modo habitual en el que se puede encontrar el agua en la naturaleza, aunque es posible encontrar otras fases del hielo, éstas se encuentran en menor abundancia y en casos más particulares, el hielo I_c se puede encontrar en casquetes polares en equilibrio termodinámico con el hielo I_h . Encontrar hielo VII es bastante más inusual, pero posible, debido a las grandes presiones a las cuales el diamante es formado, se puede encontrar hielo VII dentro de diamantes [27]. El hielo, debido a que es un sólido estable a temperatura menores a 0°C , es considerado como un mineral dentro de la mineralogía, y es clasificado como un mineral óxido en el grupo 4, debido a que normalmente se encuentra con muchas impurezas [28].

Es un dicho popular “no hay dos copos de nieve iguales”, pero, como ya se mencionó, es común encontrar el hielo I_h en los copos de nieve, por lo que, a pesar de la gran variedad de arreglos, es posible, aunque muy poco probable, que haya dos copos de nieve iguales.

La humanidad le ha dado diversos usos al hielo, entre ellos, se encuentran los fines recreativos, como es el patinaje sobre hielo. Además, el uso de la nieve ha permeado en la cultura a través de diversos juegos, tales como la guerra de bolas de nieve o hacer muñecos de nieve. Estos usos recreativos evolucionaron de tal modo que los Juegos Olímpicos de Invierno cuentan actualmente con 15 deportes [29].

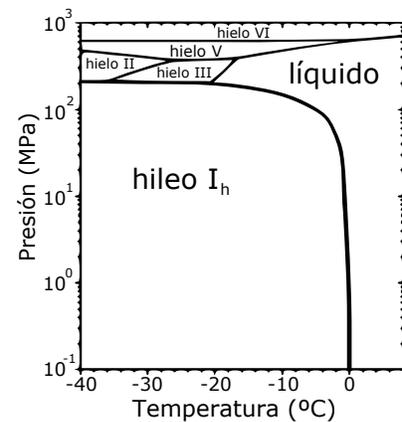
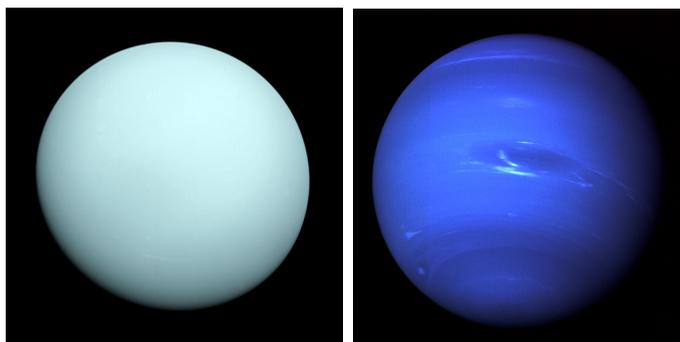


Figura 1.2: Diagrama de fases del agua, con cuatro de sus posibles arreglos en estado sólido y el estado líquido.



(a) Urano en 1986.

(b) Neptuno en 1989.

Figura 1.3: Fotografías tomadas por la sonda espacial Voyager 2 de la NASA [30].

El hielo no sólo es abundante en el planeta Tierra, es normal hablar incluso, dentro de la astronomía planetaria, de los gigantes helados: *i*) Urano y *ii*) Neptuno. Este término hace referencia a una subclasificación de los planetas gigantes, debido a su gran abundancia de hielo, gas y rocas; al contrario de los otros planetas considerados como gigantes, en los que existe una mayor cantidad de hidrógeno y helio, por ende llamados gigantes gaseosos. Las tonalidades característica de Urano y Neptuno se deben a que, dentro de su composición atmosférica, existe una pequeña cantidad de metano y amoniac ($\sim 2\%$) que, junto con el hielo le dan sus particulares tonos a estos planetas [31]. A través del mismo fenómeno que sufre el agua en los océanos de la Tierra, son necesarias grandes cantidades de hielo, metano y amoniac para que los tonos azules y verdes sean apreciables, como se muestra en las fotografías (Figura 1.3).

1.2. Enlace de Hidrógeno

Las propiedades antes mencionadas del agua son explicadas, en su mayoría, por un tipo especial de interacción no covalente, el Enlace de Hidrógeno (EH). En la Figura 1.4 se presenta a un grupo de 5 moléculas de agua interactuando a través de EHs. El número total de interacciones de EH para cúmulos grandes, tan grandes como N_A , es de $2N_A$. Este entramado de EHs es lo que provoca que en un sistema exista una cohesión poco usual entre este tipo

de moléculas [32].

El EH fue descubierto hace más de cien años y no es posible atribuir éste hallazgo a un solo autor, tampoco existe una publicación la cual pueda ser considerada como la iniciadora de éste término. Publicaciones especializadas en esta interacción comenzaron a aparecer a finales del siglo XIX, en especial dentro de la literatura inglesa y alemana, sin embargo la relevancia del EH aún no era reconocida [33]. Estudios más detallados, conceptos más claros y específicos fueron desarrollados a partir de 1920 [33]. El primero en utilizar el término enlace de hidrógeno fue Pauling en 1931 [34]. A finales de la década de 1930, se estableció una explicación del EH, y éste se describía como un fenómeno puramente clásico en términos electrostáticos, debido a que en su mayoría, los ejemplos encontrados eran de interacciones débiles. Actualmente esta idea ha sido sustituida debido al elevado número de ejemplos de EHs con una mayor energía, en donde no es posible desprestigiar las contribuciones no clásicas en esta interacción.

El enlace de hidrógeno se encuentra definido por la IUPAC como:

El enlace de hidrógeno es una interacción atractiva entre una molécula o fragmento molecular X-H y un átomo A en la misma u otra molécula, en la cual X es más electronegativa que H y existe evidencia de la formación de un enlace [35].

Ésta interacción se clasifica como de mediano alcance debido a que la distancia es mayor a la de un enlace covalente, además de ser generalmente más débil que éstas. Pero sin llegar a ser tan distantes o débiles como las fuerzas de Van der Waals [12].

Otra definición de EH es propuesta por Steiner [33]:

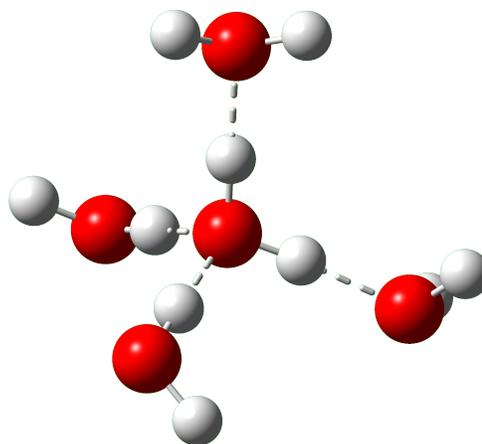


Figura 1.4: La molécula de agua central está aceptando dos átomos de hidrógeno y donando otros dos, por lo que es posible decir que forma 4 EH, en dos toma el papel de donadora y en los otros dos de aceptora.

Una interacción $X-H \cdots A$ se llamará enlace por puente de hidrógeno si *i*) constituye un enlace local y *ii*) $X-H$ funge como un donador de protón hacia A .

Esta forma de describir al EH es lo bastante más flexible como para incluir una amplia gama de fenómenos en los que se involucra una interacción no covalente con un átomo de hidrógeno. La definición de Steiner es igualmente válida para los EH más simples, aquellos en los cuales el donador X posee solamente un hidrógeno capaz de interactuar con un aceptor A que tiene únicamente un par de electrones disponible para formar el enlace [36], como para interacciones más complejas como los EHs involucrados en el plegamiento de proteínas.

En la Figura 1.4 se muestra como 5 moléculas de agua interactúan a través de EHs, donde la fuerza y direccionalidad de los EHs, así como la capacidad del agua de interactuar como aceptor y donador al mismo tiempo, hace a este tipo de sistemas un complejo entramado de interacciones entre las moléculas de agua, que forman una red tridimensional con una gran variedad de ángulos y distancias [32, 37].

Dentro de los principales fenómenos a los que da lugar la gran variedad de interacciones de EH, dentro de un cúmulo molecular de agua, están los efectos cooperativos y anticooperativos. Los cuales pueden ser encontrados dentro de las redes de interacciones experimentadas en los diversos cúmulos, como se muestra en la Figura 1.5. Para el caso del pentámero 1.5a se muestra un cúmulo cíclico homodrómico, es decir, todas las moléculas de agua están donando y aceptando un EH. En los casos de las Figuras 1.5b y 1.5c se tienen efectos de

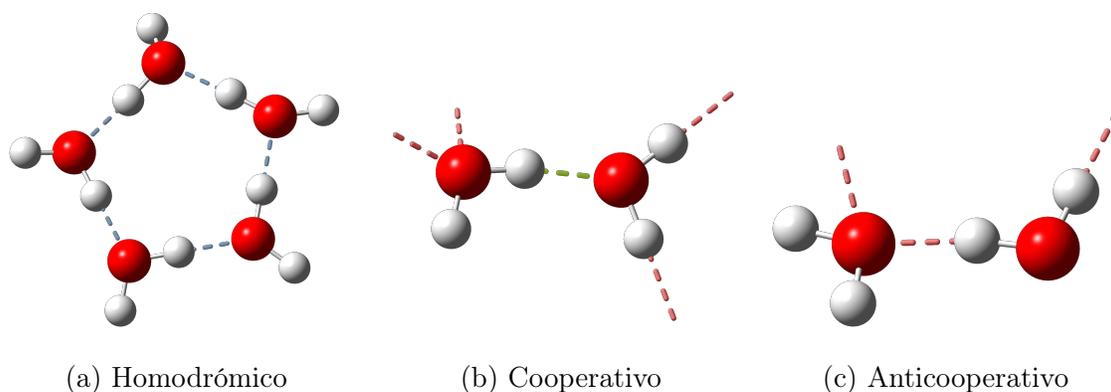


Figura 1.5: Efectos cooperativos y anticooperativos.

cooperatividad y de anticooperatividad, respectivamente; en el caso 1.5b se observa como la molécula donadora de EH está recibiendo dos átomos de hidrógeno, por lo cual es desprovista de carga, carga que puede ser fácilmente aceptada a través de la donación de un EH, además de que la molécula aceptora de EH se encuentra donando dos EHs por lo tal motivo le es muy fácil donar la carga extra con la que cuenta. En contraste, en la Figura 1.5c se puede apreciar como la molécula donadora de EH también se encuentra como donadora en otro EH por lo que soporta más carga de lo usual, mientras que, a su vez, la molécula aceptora de EH está aceptando otro hidrógeno en un segundo EH, por lo que es muy desprovista de carga.

Estos efectos son mostrados, ejemplificados y descritos en 38, artículo usado varias veces de referencia y como motivación para esta tesis, de forma que ésta sirva como una continuación del trabajo anterior, tal como se expresa en la siguiente sección.

1.3. Motivación

La existencia de enlaces de hidrógeno y como se comportan dentro de sistemas moleculares ha dado paso a diversos estudios teóricos/computacionales. Dentro de estos, se encuentra la publicación realizada por el grupo de investigación de Tomás Rocha Rinza [38], en donde se propone una jerarquía de los enlaces de hidrógeno, dentro de cúmulos pequeños de agua. La clasificación que se propone en dicho artículo está en función del tipo de coordinación y las interacciones con primeros vecinos, obteniendo un resultado de seis tipos de enlaces de hidrógeno, la descripción de estos se muestra en la Tabla 2.1. Estos resultados fueron obtenidos mediante la partición de la energía electrónica por medio de la metodología IQA, usando geometrías optimizadas con el método CCSD/aug-cc-pVDZ, y funciones de onda y energías calculadas con el método MP2/aug-cc-pVTZ.

El trabajo anterior deja en claro una proyección jerárquica de los EH. Sirviendo éste como motivación, para realizar una continuación a la tabla, debido a que esta cuenta con la omisión de moléculas de agua tetracoordinadas.

Capítulo 2

Objetivos

La presencia de EHs dentro de cúmulos de agua ha planteado diversos problemas, uno de ellos, es la descripción de las interacciones de EH entre moléculas de agua en el límite de coordinación. El objetivo principal de esta tesis es el estudio de las interacciones de las moléculas en el límite de coordinación, haciendo uso de las herramientas propias de la topología química cuántica.

Una de las hipótesis principales de este trabajo, es que en el límite de coordinación, los enlaces de hidrógeno debe empezar a presentar un comportamiento similar a las interacciones encontradas en el hielo I_h .

Mediante una descomposición de la energía a través del método IQA y del cálculo de energías electrostáticas utilizando integrales mono- y bielectrónicas, se pretende abordar los objetivos particulares de esta tesis.

2.1. Objetivos Particulares

- Reproducir la jerarquía propuesta con anterioridad en 38 (Tabla 2.1), sobre la fortaleza de los EHs en función de la conectividad de las moléculas de H_2O .
- Extender la clasificación de EHs que se encuentran en cúmulos de agua.

- Con metodología QTAIM e IQA, buscar efectos cooperativos y anticooperativos de EH en los diversos cúmulos.
- Estudiar los efectos a primeros vecinos debidos a la formación de EHs.
- Analizar las variaciones de la energía clásica y de intercambio-correlación en función del tipo de EH.
- Buscar semejanzas entre las interacciones de agua tetracoordinada con las existentes en el hielo I_h .

Tabla 2.1: Tabla jerárquica presentada en (*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 19557).

Tipo de EH	Descripción
I	El átomo de H involucrado en el EH proviene de un doble donador de EH y el oxígeno que participa en la interacción actúa como un doble aceptor
II	(i) El H de un doble donador de EH está enlazado con un oxígeno de un aceptor sencillo de EH o (ii) un oxígeno de un doble aceptor interactúa con un H de un donador sencillo
III	Un enlace de hidrógeno es formado entre dos doble donadores de EH o dos dobles aceptores de EH
IV	Un H de un donador sencillo de EH está enlazado con un oxígeno de un aceptor sencillo de EH
V	(i) Un H de un doble aceptor de EH está en contacto con un oxígeno de un donador sencillo o (ii) el átomo de oxígeno de un doble donador interactúa con un hidrógeno de un aceptor sencillo
VI	El oxígeno de un doble donador de EH interactúa con un H de un doble aceptor de EH

Capítulo 3

Marco teórico

Este capítulo aborda, de manera breve, rápida y concisa, nociones matemáticas y fundamentos físicos necesarios para los métodos químico-cuánticos utilizados en esta tesis. Entre ellos se encuentran métodos de estructura electrónica, como Hartree-Fock y Teoría de los Funcionales de la Densidad. Además del método IQA, el cual es utilizado para analizar la energía de interacción en los EHs encontrados de diversos cúmulos de agua.

Finalmente, con este marco teórico, se pretende tener una idea general y concisa de las teorías y postulados bajo los cuales se obtuvieron los resultados en los que se basan las conclusiones de esta tesis. De la misma forma, también se dedica un apartado a la presentación de los detalles computacionales.

3.1. Topología

Para la comprensión de la topología es necesario tomar una pequeña idea de que es la geometría y de sus límites, como dijo Henrie Poincaré “...*geometría es el arte de razonar bien a partir de dibujos mal hechos*”. Esto claro, únicamente a modo de alegoría. Debido a los diversos tipos de geometría es usual que este término venga acompañado de algún otro nombre, como geometría euclidiana, geometría algebraica, geometría hiperbólica, entre otros.

En 1872 Felix Klein, en su proyecto de investigación Erlangen, sugirió que la geometría no

debe definirse a través de los objetos que se están estudiando, sino por las transformaciones que dejan fijas a los objetos. Tales transformaciones tienen ancladas propiedades como la congruencia o la semejanza, a las que se les denomina invariantes,

“geometría es la ciencia que estudia las propiedades de las figuras que se preservan bajo las transformaciones de cierto grupo de transformaciones. Equivalentemente, es la ciencia que estudia los invariantes de un grupo de transformaciones”.

Así, una geometría está determinada por un dominio de acción X (el plano, el espacio, &c.), y un grupo de automorfismos G (isometrías, similitudes, &c.) que actúa en X .

En geometría es necesario también el entendimiento del espacio métrico, esta noción fue introducida por el matemático Frechét y forma parte fundamental de muchas las ramas de las matemáticas. Nociones importantes de la topología fueron desarrolladas primeramente en espacios métricos y luego trasladadas a espacio topológicos.

Un espacio métrico es un conjunto en el cual se pueden medir la distancia entre sus puntos, así como la *proximidad* de un punto a un conjunto, o de un conjunto a otro. Una métrica es simplemente la formalización de la noción de *distancia* ordinaria, como se ve en la siguiente definición [39].

DEFINICIÓN. Sea X un conjunto no vacío. Una función $\rho : X \times X \rightarrow \mathbb{R}$ se llama **métrica** o distancia, si para cualesquiera puntos $x, y, z \in X$ se satisfacen los siguientes axiomas:

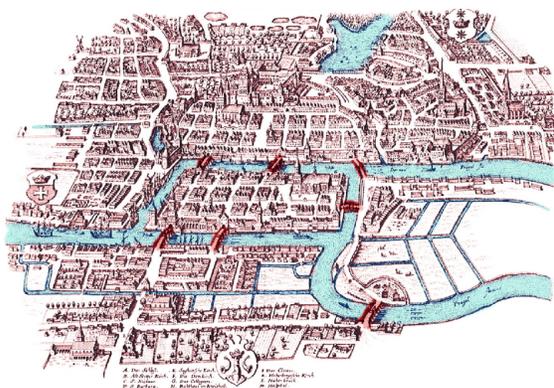
1. $\rho(x, y) \geq 0$ y $\rho(x, y) = 0$ si y sólo si $x = y$.
2. $\rho(x, y) = \rho(y, x)$.
3. $\rho(x, z) \leq \rho(x, y) + \rho(y, z)$
(esta desigualdad se conoce como desigualdad del triángulo).

El par (X, ρ) recibe el nombre de **espacio métrico**. El número $\rho(x, y)$ suele llamarse distancia entre los puntos x y y .

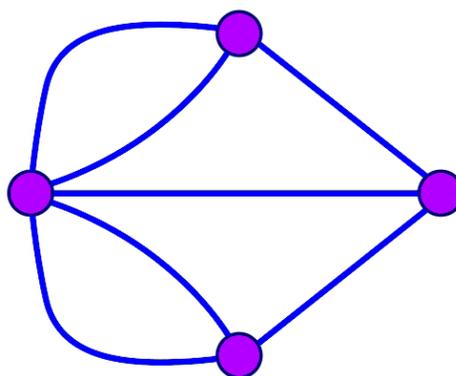
3.1.1. Generalidades topológicas

Numerosos conceptos surgidos del análisis matemático fueron rápidamente generalizados a espacios mayores. Varios de ellos han sido aplicados a espacios que localmente son como \mathbb{R}^n . En esta subsección se abordan algunos conceptos de como se entendía la geometría y como empezó a tener diversas “fallas” en la resolución de algunos problemas, así como algunos temas clásicos que sirven dentro de la topología.

Si bien los espacios métricos tienen un sinnúmero de aplicaciones dentro y fuera de las matemáticas abstractas, hubo un momento donde la geometría en espacios métricos no podía dar solución a diversos problemas, uno de los más conocidos es el planteado en el siglo XVIII sobre los puentes de Königsberg, hoy Kaliningrado. Dicho problema enuncia: ¿se puede recorrer la ciudad pasando una única vez por los 7 puentes de la ciudad? La resolución a este problema fue dado por uno de los más grandes matemáticos de la historia, Leonhard Euler, en 1736. Dicha solución dio paso al surgimiento de la topología y la teoría de grafos. En la Figura 3.1b se representan a los puentes como aristas y a las partes de la ciudad conectadas por puentes como vértices. De forma que, de existir un camino a través de la ciudad en la que sólo se use una única vez cada puente, de manera equivalente, habrá un modo de trazar las conexiones entre los vértices sin repetir el trazo de alguna arista en el grafo.



(a) Ilustración del mapa de la Ciudad de Königsberg [40].



(b) Grafo representativo a los puentes de Königsberg.

Figura 3.1: Ciudad de Königsberg y su grafo correspondiente.

La publicación de Euler [41], es la primera que hace alusión a una geometría en donde sólo interesan ciertas propiedades de los objetos, y no su métrica, como tradicionalmente se hacía. Euler llama a esta nueva manera de ver a los objetos geométricos como *geometriam situs*, término que hoy se traduce como topología. El nombre de topología fue dado por Johann Benedict Listing (alumno de Gauss), al querer hacer destacar el desapego de la geometría y autonomía de esta nueva rama de las matemáticas [42].

Para destacar la diferencia entre la geometría y la *geometriam situs*, Leonhard Euler, al resolver el problema de los puentes de Königsberg, expone “*además de la geometría que trabaja sobre cantidades, hay otra, que no se ve afectada por las cantidades. Y por ello cuando se manipula con las herramientas de la geometría normal, no admite solución*”.

La topología estudia entonces, las propiedades de los cuerpos geométricos que permanecen invariantes ante transformaciones continuas (también llamadas suaves), es decir, no cortar o pegar, sólo deformar suavemente [43], como se muestra en el conocido homeomorfismo de una taza con una dona mostrado en la Figura 3.2. Con esta idea, que puede sonar simple, se pueden abordar temas extremadamente grandes y diversos.

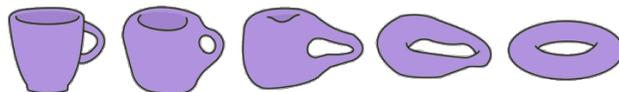


Figura 3.2: Homeomorfismo entre una toro y una taza.

Es necesario entonces ahora hablar de espacios topológicos; llevar a una noción más abstracta algunos conceptos y propiedades de los espacios métricos a otro tipo de estructuras matemáticas a las que llamaremos espacios topológicos [39].

DEFINICIÓN. Sea X un conjunto no vacío. Una colección τ de subconjuntos de X se llama topología en X , si se satisfacen los siguientes axiomas:

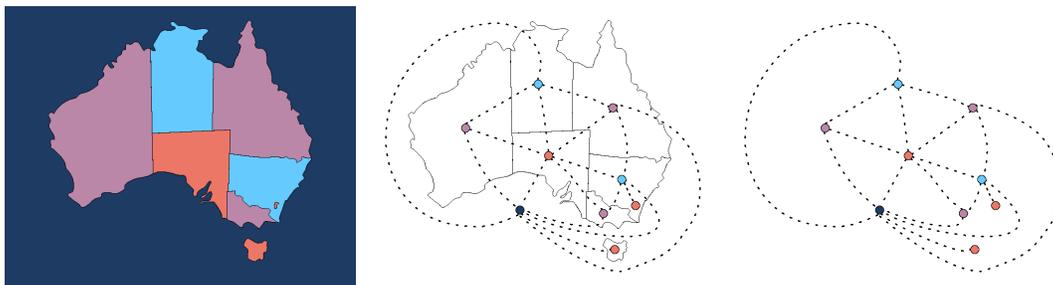
1. $\emptyset, X \in \tau$.
2. Si $\{U_\alpha\}_{\alpha \in A}$ es una familia cualquiera de elementos de τ , entonces $\bigcup_{\alpha \in A} U_\alpha \in \tau$.
3. Si U y V son dos elementos de τ , entonces $U \cap V \in \tau$.

Los elementos de τ reciben el nombre de abiertos de X , y el par (X, τ) se llama **espacio topológico**.

3.1.2. Importancia de la topología en la ciencia

Diversas aplicaciones de la topología han surgido con el tiempo: la teoría de grafos permite dar trayectos óptimos a vuelos o a entregas por paquetería, la teoría de nudos permite corresponder los anudamientos de las moléculas de ADN a los existentes en una cuerda, la topología algebraica con el teorema de la bola peluda permite explicar como es que en todo planeta es imposible que no haya algún lugar donde no sople el viento, es decir, en algún lugar del planeta no sopla el viento.

Las aplicaciones actuales de la topología son variadas, por ejemplo, el uso de la teoría de grafos para colorear mapas, tal como se enuncia en el Teorema de los Cuatro Colores, ilustrado en la Figura 3.3. El cual afirma que dado cualquier mapa con regiones continuas, este puede ser coloreado con cuatro colores diferentes como máximo, de forma que no queden regiones adyacentes con el mismo color, donde estas regiones adyacentes comparten más de un punto, es decir existe un borde [44]. Este teorema no es útil sólo para colorear mapas, la idea de llevar regiones no compatibles a grafos puede extrapolarse a, por ejemplo, el transporte de objetos en cajas donde diversos tipos de objetos no son compatibles entre sí o para redes computacionales.



(a) Mapa de Australia colo- (b) Mapa de Australia con (c) Grafo representativo al
reado con cuatro colores. el grafo para colorear. mapa de Australia.

Figura 3.3: Ejemplo del teorema de los cuatro colores.

Desde el siglo XIX varios matemáticos intentaron demostrar este teorema, con muchos intentos fallidos e incluso pruebas que terminaron siendo falsas, llevando a varias personas intentar atacar el problema a través de contraejemplos (mapas que no podían ser coloreados con cuatro colores sin tener regiones adyacentes con el mismo color), pero que tampoco condujeron a la solución. Incluso se llegó a demostrar para cinco colores, es decir, todo mapa es posible de colorear con un máximo de cinco colores sin regiones adyacentes del mismo color, pero el de cuatro seguía sin tener demostración o ser refutado.

No fue hasta 1976 que Kenneth Appel y Wolfgang Haken logran demostrar el Teorema de los Cuatro Colores, a través de elaborar 1936 mapas que forman parte de cualquier contraejemplo al teorema, llegar a esto llevó bastante trabajo. Pero el verdadero problema era demostrar que todos esos contraejemplos eran posibles de colorear únicamente con cuatro colores, era tan laborioso que tuvieron que recurrir a la computación con su fiel IBM 370 [45] con al rededor de 1000 horas de cómputo. Esta demostración no estuvo absuelta de críticas por el uso de una computadora, debido a que podía “carecer” de rigor matemático. Desde ese gran hito del uso de computadoras en una demostración matemática son cada vez más comunes y aceptados estos métodos. El uso de computadoras en las diversas ramas de la ciencia es cada vez más normal, en gran parte debido al crecimiento agigantado del poder de cómputo y del diseño de algoritmos.

Otra gran rama de la topología, la Teoría de Nudos, aborda la abstracción de la concepción cotidiana del nudo. Formalmente hablando, un nudo en \mathbb{R}^3 es una clase de equivalencia de encajes de la 1-esfera en \mathbb{R}^3 o en la 3-esfera [46]. Es importante marcar que se tiene algunas propiedades para todo nudo, que ayudan en la distinción entre diferentes tipos de ellos, los invariantes en nudos son: *i*) la tricoloreabilidad, *ii*) el grupo de un nudo, que es el grupo fundamental de su complemento, *iii*) el polinomio de Alexander, *iv*) los invariantes hiperbólicos y *v*) el polinomio de Jones.

La topología no sólo es útil en las matemáticas abstractas, como vimos en teoría de nudos o en teoría de grafos. Es el caso de la relación entre los árboles (topológicos) y la química, que fue descubierto en 1874 por Carl Schorlemmer [45]. Dependiendo de la forma

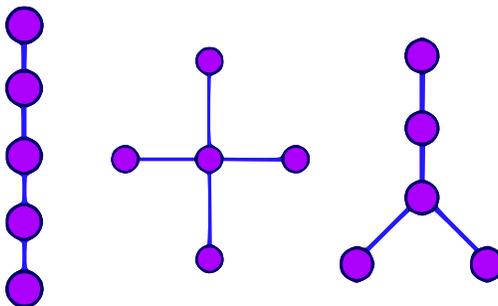


Figura 3.4: Árboles correspondientes a cinco puntos.

en la cual los átomos están conectados en una molécula, los compuestos adquieren diferentes propiedades, donde la cantidad de isómeros de una molécula está dado por cuantos diversos árboles se pueden crear con un número concreto de vértices. Como ejemplo se ilustran los árboles con cinco vértices, lo cuales son tres: n-pentano, 2,2-dimetilpropano y 2-metilbutano, respectivamente, si se relacionan con las estructuras del alcano de cinco átomos de carbono.

Donde un árbol es un tipo especial de grafo, distinto a los de los puentes de Königsberg, debido a que ahora no es necesario tener un camino, una ruta en el caso de los puentes empieza y termina en él, en lo que se llama un ciclo. Mientras que para un árbol no se tiene ningún ciclo.

Otras aplicaciones de la topología en la ciencia son:

- Efecto Hall Cuántico
- Aislantes Topológicos
- Estados Topológicos

3.2. Generalidades Mecanocuánticas

La mecánica cuántica es una de las piedras angulares de la física desde inicios del siglo XX, la cuál ha sido empleada en el estudio de fenómenos micro- nanoscópicos, para los cuales la mecánica clásica (newtoniana, lagrangiana o hamiltoniana), no puede proporcionar predicciones congruentes con la evidencia experimental. No obstante, muchas de las entidades

de la mecánica analítica jugaron un papel clave para el nacimiento de la mecánica cuántica. A pesar del éxito de la mecánica cuántica en la resolución de muchos problemas, la extrapolación de varias interpretaciones de la mecánica cuántica, en el mundo macroscópico, ha llevado a varias discusiones entre las distintas ramas de la física. Por ejemplo, aún no existe un acuerdo entre los postulados de la mecánica cuántica y la relatividad general, siendo la ecuación de Dirac el único puente entre la relatividad especial y la mecánica cuántica. La ecuación de Dirac describe partículas elementales masivas de espín $1/2$ como los electrones o los *quarks* [47].

La teoría más exitosa de la física, hasta ahora, se fundamenta en la mecánica cuántica, ésta se trata del Modelo Estándar de la Física de Partículas. Esta teoría de campos describe tres de las cuatro interacciones fundamentales (fuerza fuerte, fuerza débil y fuerza electromagnética) [48], y lo hace de forma exitosa, detalla fenómenos como el momento magnético anómalo del electrón con hasta diez cifras de exactitud, además predijo la existencia de partículas antes de su descubrimiento experimental como es el caso de los bosones W, Z, Higgs, y el gluón [49]. Sin embargo no es posible explicar con dicha teoría: *i*) la masa del neutrino, *ii*) el momento magnético anómalo del muón, *iii*) la materia oscura, *iv*) la constante cosmológica, además de no integrar la gravedad.

Son necesarios entonces nuevos modelos, física más allá del modelo estándar. La búsqueda de una teoría de la gravedad cuántica ha dado paso a numerosos estudios teóricos, teniendo que agregar conceptos tales como: súper simetría, acoplamiento fuerte, dimensiones extra o gravedad modificada, nada de esto encontrado aún a través de experimentos u observaciones. Dentro de las teorías más famosas se encuentran la teoría de supercuerdas y la teoría cuántica de bucles, ambas con aciertos, pero también con fallas que aún no han podido ser resueltas.

La radiación emitida en el horizonte de eventos de un agujero negro fue el primer acercamiento de constantes provenientes tanto de la cuántica como de la gravitación, esta radiación fue descrita por Stephen Hawking [50], la cual relaciona el principio de indeterminación de Heisenberg con las singularidades espacio-temporales; ésta radiación es emitida debido a que tras la creación de un par partícula-antipartícula cerca del horizonte de eventos de un agujero negro, una de las partículas queda atrapada mientras la otra logra escapar del pozo gravita-

torio. Debido a esta radiación es posible dar dos implicaciones: *i*) los agujeros negros se están evaporando y *ii*) a los agujeros negros se les puede asociar una temperatura no nula, como se describe en la siguiente ecuación,

$$T_H = \frac{\hbar c^3}{8\pi G M k_B}. \quad (3.1)$$

Como se mencionó, uno de los grandes problemas de la mecánica cuántica, resulta de la extrapolación de los resultados del mundo microscópico al mundo macroscópico. El mejor ejemplo es la superposición cuántica, este fenómeno es extrapolado al mundo macroscópico con la tan socorrida paradoja del gato de Schrödinger; dicha paradoja es inexistente, ya que las contribuciones cuánticas se ven colapsadas al tratarse de objetos macroscópicos y al no poderse aislar el sistema de él mismo, debido a que el gato emitirá radiación de cuerpo negro de distinta manera si está vivo o muerto. Esta paradoja fue propuesta como un experimento mental (gedankenexperiment), por el mismo Schrödinger en 1935 para ilustrar la superposición de estados cuánticos y como la mecánica cuántica es contraintuitiva. Ninguna interpretación de la mecánica cuántica es realmente concluyente, en palabras de Richard Feynman “*I think I can safely say that nobody understands quantum mechanics*”.

A pesar de lo anterior, la mecánica cuántica ha ayudado en varias ramas de la ciencia, como es el caso de problemas donde la química y la física tienen una frontera difusa, es aquí donde el la función de estado, ψ , es de gran utilidad. El estudio de esta función permite obtener mucha información del sistema de interés y, a pesar de no tener significado físico por sí sola, su cuadrado puede ser interpretado como la amplitud de la probabilidad de presencia de materia, en un intervalo de posición para la(s) partícula(s) de estudio.

Una de las expresiones más importantes dentro de la mecánica cuántica es la Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, que para el caso de una partícula, se escribe como:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (3.2)$$

donde $\Psi(\mathbf{r}, t)$ es la función de estado asociada al sistema.

Debido a su simplicidad, la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo es de gran utilidad, sin embargo, la resolución de problemas de eigenvalores que resulta de la ecuación

de Schrödinger independiente del tiempo es de mayor utilidad para la química cuántica,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (3.3)$$

donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano, Ψ es la eigenfunción de dicho operador y es la función de estado del sistema, por último E es el eigenvalor que representa a la energía total del sistema.

Cabe resaltar que, con excepción del átomo y la molécula de hidrógeno, no hay soluciones analíticas para la ecuación de Schrödinger en sistemas de interés químico, por lo que se recurre a diversas aproximaciones y a sistemas iterativos para una obtención de resultados útiles dentro de la química cuántica.

3.2.1. Método variacional

Debido al interés por resolver un problema de eigenvalores como lo es la ecuación de Schrödinger, la cual no cuenta con soluciones exactas para sistemas con varios electrones, se requiere el uso de métodos aproximados, como lo es el método variacional que permite conseguir soluciones aproximadas a problemas con eigenvalores, $\hat{O}\varphi = \omega\varphi$. Es común usar este método para calcular la energía de sistemas atómicos y moleculares de N electrones.

Sea \hat{A} un operador hermitiano y exista un conjunto infinito de soluciones exactas a la ecuación de valores propios de modo que:

$$\hat{A}|\phi_\alpha\rangle = \epsilon_\alpha|\phi_\alpha\rangle \quad \text{donde : } \epsilon_0 \leq \epsilon_1 \leq \dots \leq \epsilon_\alpha \leq \dots \quad (3.4)$$

Si suponemos que el conjunto ϵ_α es un conjunto de valores discretos, las correspondientes eigenfunciones son ortonormales y se multiplica por la izquierda por $\langle\phi_\beta|$ a la Ecuación 3.4 obtenemos:

$$\langle\phi_\beta|\hat{A}|\phi_\alpha\rangle = \epsilon_\alpha\delta_{\alpha\beta}. \quad (3.5)$$

Debido a que las eigenfunciones de \hat{A} forman un conjunto completo, cualquier función φ es combinación lineal de las ϕ_α si y sólo si φ satisface las condiciones de frontera del sistema

[51],

$$|\varphi\rangle = \sum_a |\phi_a\rangle c_a = \sum_a |\phi_a\rangle \langle \phi_a | \varphi \rangle, \quad (3.6)$$

y

$$\langle \varphi | = \sum_a c_a^* \langle \phi_a | = \sum_a \langle \varphi | \phi_a \rangle \langle \phi_a |. \quad (3.7)$$

El teorema variacional enuncia que si en un sistema con *i*) un Hamiltoniano independiente del tiempo, *ii*) el eigenvalor correspondiente al estado basal es ε_0 y *iii*) φ es una función normalizada que satisface las condiciones de frontera, entonces

$$\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle \geq \varepsilon_0. \quad (3.8)$$

La minimización de la energía electrónica partiendo de una función de estado es la base del método variacional, tras la optimización de los parámetros a los cuales está sujeta la función de estado, se obtiene dicha función del estado basal. Este método es utilizado en el cálculo de variaciones, desarrollando métodos generales para encontrar funciones que limitan los valores de las cantidades dependientes de dichas funciones.

3.2.2. Hartree-Fock

Una de las primeras ideas para dar solución, de manera aproximada, al problema mecano-cuántico de la ecuación de Schrödinger para sistemas con muchos electrones fue desarrollada, a la par y de manera independiente, por Douglas Hartree y Vladimir Fock. La principal suposición en dicha aproximación es que cada electrón interacciona con el resto de la misma manera en la que interacciona con una densidad electrónica y no como con partículas independientes, de modo que la ecuación ya no es una función de las $3(N-1)$ coordenadas espaciales de resto de electrones, sino de sólo la distancia r . Esta idea es llamada aproximación de campo central, tomando un promedio esférico que se expresa como:

$$V_1(r_1) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi V_1(\vec{r}_1) \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (3.9)$$

Para llevar a cabo la aproximación de un sistema polielectrónico se recurre al uso de sistemas monoeléctricos, es necesario tomar una aproximación orbital (producto de Hartree), como se muestra en la Ecuación 3.10, y para garantizar la antisimetría ante el intercambio usamos el determinante de Slater como se muestra en la Ecuación 3.11, que se suele denotar, por simplicidad, como la Ecuación 3.12.

$$\Psi = \prod_{i=1}^n s_i(\vec{r}_i), \quad (3.10)$$

$$|\Psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_N) & \phi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (3.11)$$

$$|\Psi_0\rangle = |\phi_1\phi_2\cdots\phi_N\rangle, \quad (3.12)$$

donde ϕ y \mathbf{x}_n representa un espín-orbital y las coordenadas espaciales y de espín de cada electrón respectivamente, $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ es la constante de normalización.

La energía del sistema en HF es expresada a través de la Ecuación 3.13, y mediante el principio variacional es posible obtener una mejor función de estado, debido a que es la que proporcione la menor energía, pero esto depende de la elección de los espín-orbitales.

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle. \quad (3.13)$$

El minimizar la Ecuación 3.13 sumado a la restricción de ortonormalidad de los espín-orbitales $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ dan paso a la ecuación HF,

$$\hat{F}\phi_i(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{x}_i), \quad (3.14)$$

donde \hat{F} es el operador de Fock y ε_i es la energía del i -ésimo espín-orbital ϕ_i . La repulsión electrónica dentro del operador de Fock es tratada como un promedio, expresándose como:

$$\hat{F}(i) = \hat{h}(i) + \sum_{b=1}^{Ne} [J_b(i) - K_b(i)], \quad (3.15)$$

donde $\hat{h}(i)$ es la suma de los operadores de energía cinética y la atracción con los núcleos, los operadores \hat{J}_b y \hat{K}_b son los operadores de Coulomb (electrostático) y de intercambio (sin interpretación clásica debido a ser consecuencia de la antisimetría), respectivamente,

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1} \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad \hat{J}_b(1) = \langle \phi_b(2)h(12)\phi_b(2) \rangle, \quad \hat{K}_b(1) = \langle \phi_b(2)h(12)\phi_a(2) \rangle, \quad (3.16)$$

los operadores \hat{J} y \hat{K} son parte del término bielectrónico y suelen ser utilizados también como las integrales de Coulomb y de intercambio, de la siguiente manera:

$$J_{ij} \equiv \int \frac{\phi_i^*(i)\phi_j^*(j)\phi_i(i)\phi_j(j)}{r_{ij}} d^3\tau_i d^3\tau_j = \int \frac{\rho_i(i)\rho_j(j)}{r_{ij}} d^3\tau_i d^3\tau_j, \quad (3.17)$$

$$K_{ij} \equiv \int \frac{\phi_i^*(i)\phi_j^*(j)\phi_i(j)\phi_j(i)}{r_{ij}} d^3\tau_i d^3\tau_j, \quad (3.18)$$

también expresados como:

$$\begin{aligned} J_{ab} &\equiv \langle \phi_a(1)\phi_b(2)h(12)\phi_a(1)\phi_b(2) \rangle \\ &= \langle \phi_a(1)\hat{J}_b(1)\phi_a(1) \rangle, \end{aligned} \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} K_{ab} &\equiv \langle \phi_a(1)\phi_b(2)h(12)\phi_a(2)\phi_b(1) \rangle \\ &= \langle \phi_a(1)\hat{K}_b(1)\phi_a(1) \rangle. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Con lo anterior es posible reescribir la Ecuación de Fock como se muestra en la Ecuación 3.21, y ésta debe ser resuelta de manera autoconsistente, es decir, la solución de las ecuaciones de Fock se lleva a cabo mediante un proceso iterativo, por lo que es necesario iniciar a partir de un conjunto inicial de espín-orbitales, con la que se construye el operador de Fock y determinan las eigenfunciones de \hat{F} , con éstas se vuelve a construir nuevamente el operador de Fock hasta que las funciones con las que se construye \hat{F} y sus eigenfunciones se aproximen tanto como uno lo desee.

$$\left(\hat{h}(i) + \sum_b [\hat{J}_b(i) - \hat{K}_b(i)] \right) \phi_a(i) = \varepsilon_a \phi_a(i) \quad \forall a \in (1, Ne). \quad (3.21)$$

Esta aproximación es muy importante para sistemas químicos, además de proporcionar funciones de estado y la energía del sistema, es un muy buen punto de partida para diversos métodos aproximados posteriores a HF.

Las ecuaciones de Hartree-Fock no son lineales, además de ser ecuaciones integro-diferenciales por lo que resultan complicadas de resolver. Por lo que se recurre a métodos como el propuesto por Roothaan en 1951 [52] en el cual los orbitales HF son combinaciones lineales de un conjunto de funciones conocidas, funciones base [53]. Esta aproximación es conocida como el método de campo autoconsistente (SCF por sus siglas en inglés), SCF se fundamenta en usar un conjunto de funciones base para representar los espín-orbitales buscados, donde la base está normalizada, mas no necesariamente es ortogonal.

$$\chi_i = \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu}, \quad (3.22)$$

ϕ_{ν} representa al conjunto base y $C_{\nu i}$ son los coeficientes de cada espín-orbital; en un conjunto completo de funciones se obtiene la solución exacta de las ecuaciones.

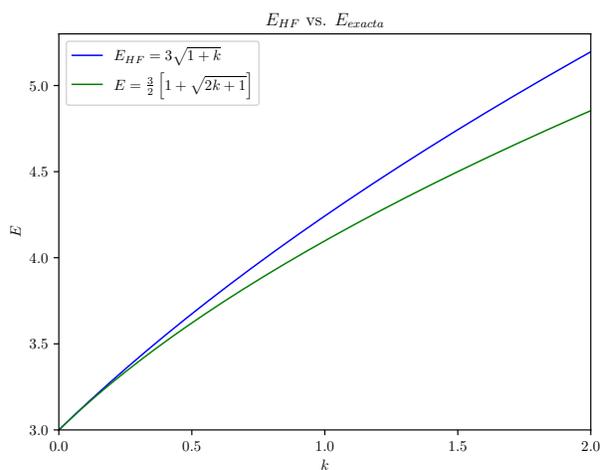


Figura 3.5: Gráfico presentado en 54.

Para sistemas pequeños, a distancia corta y, más importante, sin mucha correlación, es posible obtener buenos resultados tal como se muestra en 54, para la energía es posible tener

Pero, ¿qué tan buena es la aproximación HF? Los principales problemas que se tienen en la aproximación HF son *i*) no respeta el postulado de exclusión de Pauli, *ii*) en la Aproximación de Campo Central (CFA) los armónicos esféricos no tienen que ser funciones propias de la ecuación monoeléctronica, *iii*) no existe una manera obvia de mejorar la aproximación orbital, y *iv*) no considera efectos de correlación, que no necesariamente son despreciables en todos los casos.

el 95 % del valor de la energía exacta, pero sólo teniendo el 65 % para el traslape. En la Figura 3.5 es posible observar como la aproximación HF se aleja de la solución exacta.

Por lo que usar HF para química cuántica puede ser un método barato en términos computacionales y funcional para sistemas pequeños, pero malo para abordar otro tipo de problemas, como los que se pueden encontrar en física nuclear.

3.3. Densidades

Uno de los términos importantes a definir, dentro de la fisicoquímica teórica, es el de la densidad electrónica, $\rho(\vec{r})$, que, para un sistema de dos electrones con coordenadas espaciales \vec{x}_1 y \vec{x}_2 , está definida como: $|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)|^2$ [55]. Para calcular la probabilidad de hallar simultáneamente al electrón 1 en $d\vec{x}_1$ y al 2 en $d\vec{x}_2$ se debe integrar la función densidad sobre $d\omega_1 d\vec{x}_2$, donde: $d\vec{x}_n = d\vec{r}_n d\omega_n$,

$$P(\vec{r}_1) = \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)|^2 d\omega_1 d\vec{x}_2, \quad (3.23)$$

y, al ser los electrones partículas indistinguibles, llegamos a la siguiente expresión:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)|^2 d\omega_1 d\vec{x}_2, \quad (3.24)$$

luego entonces, para un sistema con N electrones la densidad electrónica se puede generalizar de la siguiente manera:

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\omega_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N, \quad (3.25)$$

tal que:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N, \quad (3.26)$$

en el caso de un determinante de Slater (Hartree-Fock), es posible escribir a la densidad electrónica para una capa cerrada con orbitales espaciales ψ_a como:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{a=1}^{N/2} |\psi_a(\vec{r})|^2. \quad (3.27)$$

Para un sistema de N partículas, es posible escribir un operador para la densidad $\hat{\rho}$ y así obtener valores esperados a través de la función de estado del sistema,

$$\hat{\rho} = \sum_i^N \delta(\hat{r}_i - \vec{r}_0), \quad (3.28)$$

por lo que $\rho(\vec{r})$ al ser un valor esperado de un operador de la mecánica cuántica, se puede escribir como:

$$\rho(\vec{r}) = \int \Psi^*(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \sum_i^N \delta(\hat{r}_i - \vec{r}_0) \Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N. \quad (3.29)$$

El valor de la densidad electrónica es muy importante, debido a que es un valor que se puede obtener de manera experimental. Los experimentos de los que podemos obtener información de $\rho(\vec{r})$ son la difracción de Rayos X o la difracción de neutrones [56, 57]. Por lo que cotejar los valores teóricos con los experimentales dan una idea de que tan bien se están tomando las consideraciones teóricas para los cálculos.

Ahora bien, también es posible expresar una función de densidad para un par de electrones, o densidad de pares, tal que:

$$\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N(N-1) \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\omega_1 d\omega_2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N, \quad (3.30)$$

donde la densidad de pares, $\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)N^{-1}(N-1)^{-1}$, determina la probabilidad por volumen de encontrar simultáneamente a dos electrones en las posiciones centradas en \vec{r}_1 y \vec{r}_2 , y comúnmente se expresa como una suma que involucra términos de pares independientes y correlacionados, $\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2) + \rho_2^{xc}(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$.

La importancia de estas dos densidades, la densidad electrónica y la densidad de pares (Ecuaciones 3.25 y 3.30, respectivamente), viene de que partiendo de éstas, de la aproximación Born-Oppenheimer y de la matriz reducida de primer orden (Ecuación 3.42) es posible determinar la energía no relativista de un sistema molecular, en ausencia de campos externos,

$$\begin{aligned} E &= -\frac{1}{2} \int \nabla^2 \rho_1(\vec{r}_1, \vec{r}'_1) \Big|_{\vec{r}'_1 \rightarrow \vec{r}_1} d\vec{r}_1 - \sum_A \int \frac{Z_A \rho_1(\vec{r}_1)}{r_{1A}} d\vec{r}_1 + \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \\ &\quad + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_2^{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= T + V_{ne} + V_{nn} + V_{ee} + V_{xc}. \end{aligned} \quad (3.31)$$

En la práctica, la Ecuación 3.31 para un método de estructura electrónica particular requiere expresar a las distribuciones de densidad en función de la base orbital molecular, ϕ_i ,

$$\rho_1(\vec{r}) = \sum_{ij} D_{ij} \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}), \quad (3.32)$$

$$\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{ijkl} d_{ijkl} \phi_i(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_1) \phi_k(\vec{r}_2) \phi_l(\vec{r}_2), \quad (3.33)$$

donde D_{ij} y d_{ijkl} son los elementos de matriz de primer y segundo orden.

3.3.1. Matrices de la densidad

Sabemos que el valor esperado de cualquier operado se puede obtener como:

$$\begin{aligned} \langle \hat{Q} \rangle &= \int \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_n) \hat{Q} \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 \dots dx_n \\ &= \int \hat{Q} \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) \Psi^*(x'_1, x'_2, \dots, x'_n) dx_1 \dots dx_n, \end{aligned} \quad (3.34)$$

haciendo hincapié de que el operado no actúa en la variables primadas.

Si tenemos un operador que involucra m variables, con $m \leq n$, podemos escribir:

$$\begin{aligned} \langle \hat{Q} \rangle &= \int \hat{Q} \Psi(x_1, \dots, x_m, x_{m+1}, \dots, x_n) \Psi^*(x_1, \dots, x_m, x_{m+1}, \dots, x_n) dx_1 \dots dx_n \\ &= \int dx_1 \dots dx_m \hat{Q} \int \Psi(x_1, \dots, x_m, x_{m+1}, \dots, x_n) \Psi^*(x_1, \dots, x_m, x_{m+1}, \dots, x_n) dx_{m+1} \dots dx_n \\ &= \int dx_1 \dots dx_m \hat{Q}(x_1, \dots, x_m) F_m(x_1, \dots, x_m; x'_1, \dots, x'_m), \end{aligned} \quad (3.35)$$

con:

$$F_m(x_1, \dots, x_m; x'_1, \dots, x'_m) = \int dx_{m+1} \dots dx_n \Psi(x_1, \dots, x_m, x_{m+1}, \dots, x_n) \Psi^*(x'_1, \dots, x'_m, x'_{m+1}, \dots, x'_n). \quad (3.36)$$

Con esta función F relacionada con la matriz de densidad de orden m , la cual se define como:

$$\Gamma_m(x_1, \dots, x_m; x'_1, \dots, x'_m) = \binom{n}{m} \int dx_{m+1} dx_n \Psi^*(x'_1, \dots, x'_m, x'_{m+1}, \dots, x'_n) \Psi(x_1, \dots, x_n), \quad (3.37)$$

donde $\binom{n}{m}$ son las combinaciones de n elementos tomando m en m ,

$$\binom{n}{m} = \frac{n!}{m!(n-m)!}. \quad (3.38)$$

Existe una jerarquía entre las matrices de densidad según su orden,

$$\begin{aligned} \Gamma_m(x_1, \dots, x_m; x'_1, \dots, x'_m) &= \frac{\binom{n}{m}}{\binom{n}{m+1}} \int dx_{m+1} \Gamma_{m+1}(1, \dots, m, m+1; 1', \dots, m', (m+1)') \\ &= \frac{m+1}{n-m} \int dx_{m+1} \Gamma_{m+1}(1, \dots, m, m+1; 1', \dots, m', (m+1)'). \end{aligned} \quad (3.39)$$

Debido a que en química cuántica los operadores son mono- o bielectrónicos, las matrices de densidad que resultan de interés son de primer y segundo orden. Existiendo varios criterios de normalización, por ejemplo: $\frac{n(n-1)}{2}$ o $n(n-1)$, expuestos Löwdin y McWeeny respectivamente [58, 59],

$$\Gamma_1(x_1; x'_1) = n \int \Psi^*(1', 2', \dots, n') \Psi(1, 2, \dots, n) dx_2 \dots dx_n, \quad (3.40)$$

$$\Gamma_2(x_1, x_2; x'_1, x'_2) = \frac{n(n-1)}{2} \int \Psi^*(1', 2', \dots, n') \Psi(1, 2, \dots, n) dx_3 \dots dx_n. \quad (3.41)$$

Para diversas aplicaciones resulta conveniente trabajar con la matriz de densidad de primer orden, también llamada de Fock-Dirac, Ecuación 3.40, que al integrar con respecto a la coordenada de espín se obtiene la matriz de densidad reducida de primer orden,

$$\rho_1(r_1, r'_1) = \int \Gamma_1(x_1; x'_1), \quad (3.42)$$

donde a diferencia de las funciones de densidad, los elementos de las matrices de la densidad no tiene significado físico, exceptuando a la diagonal, que para el caso de la matriz reducida de primer orden coincide con la densidad electrónica.

Es importante resaltar que la suma de los elementos de la matriz de densidad de primer orden, que es una integral por el carácter continuo de los índices de la matriz, nos da como resultado el número total de electrones del sistema.

Muchas de las propiedades de los sistemas polielectrónicos, y en particular la energía, pueden expresarse como una función de la matriz de densidad de primer orden y de la densidad bielectrónica.

3.4. Teoría de los Funcionales de la Densidad

La teoría de los funcionales de la densidad es una de las teorías más importantes usadas en el área de la fisicoquímica teórica. Cabe resaltar que es un método variacional donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica. Este es un paso importante, ya que pasamos de depender de la función de estado, a depender de la densidad electrónica, por lo que tenemos beneficios computacionales en la resolución de sistemas grandes.

La densidad electrónica es una magnitud escalar más fácil de calcular debido a su dependencia de sólo las tres variables espaciales, al contrario de la función de estado que depende de $3N$ variables. Exceptuando los casos más sencillos, se tiene el inconveniente de no contar de manera exacta con el funcional relacionado a la energía del sistema.

Esta manera de entender a la mecánica cuántica es un claro ejemplo de la interpretación de Copenhague, y si bien originalmente esta teoría no contemplaba la dependencia en el tiempo, posteriormente fue empezada a ocuparse dentro del margen de la mecánica cuántica relativista, siendo denotado mayormente como TDDFT (Time-dependent Density Functional Theory).

En 1984 se publica una generalización de los teoremas de Hohenberg y Kohn por parte de Runge y Gross para el caso dependiente del tiempo y éste establece que existe una relación de uno a uno entre la densidad dependiente del tiempo $\rho(\vec{r}, t)$ y el potencial externo de un cuerpo $v_{ext}(\vec{r}, t)$ para un estado inicial [60]. A diferencia de DFT, no existe un principio de minimización general en la mecánica cuántica dependiente del tiempo, por lo que su demostración es más complicada.

El principal inconveniente de DFT es que si bien en principio es una teoría exacta, sólo se puede aplicar de forma aproximada, lo que hace que los resultados sean menos precisos que en otros métodos. Asimismo, no se trata correctamente la interacción de intercambio, por lo que la energía intercambio-correlación puede ser distinta dependiendo de como se aproxime el cálculo. Por estas razones es común que se tenga una cierta división conforme al uso de DFT, con defensores debido a que sus resultados son bastante buenos para su coste computacional

y que es una buena forma de abordar ciertos sistemas con gran complejidad, mientras que los detractores a esta teoría abordan el tema de que se trata más de un método semiempírico y que sus resultados no son tan fiables como las de un tratamiento *ab initio* clásico.

Históricamente, los primeros acercamientos que se empezaron a tener sobre la utilización de la densidad electrónica para obtener información sobre los sistemas de estudio empezó en 1927 con los trabajos de Llewellyn Hilleth Thomas y Enrico Fermi, donde la idea principal es tomar a la energía cinética en términos de contribuciones núcleo-electrón y electrón-electrón, donde éstos sean tratados como fenómenos puramente clásicos, en un gas uniforme de electrones. Sea un sistema ficticio con una densidad electrónica constante:

$$T_{\text{TF}}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{(2/3)} \int \rho^{(5/3)}(\vec{r})d\vec{r}, \quad (3.43)$$

que al ser combinado con las interacciones en términos clásicos de núcleo-electrón, electrón-electrón se obtiene la expresión de la energía de un átomo de Thomas-Fermi, ésta aproximación es bastante útil para casos donde los electrones no se encuentran muy amarrados al núcleo, como es el caso de los metales alcalinos y medianamente los alcalinoterreos:

$$E_{\text{TF}}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{(2/3)} \int \rho^{(5/3)}(\vec{r})d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r}d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}}d\vec{r}_1d\vec{r}_2. \quad (3.44)$$

Este modo de abordar los problemas mecanocuánticos a través de la densidad cobró más importancia con el uso de los Teoremas de Hohenberg-Kohn presentados en 1964 [61], donde se expone que la energía es un funcional de la densidad y que además la densidad del sistema minimiza este funcional. Otro gran paso que dio esta teoría fue un año después cuando Kohn y Sham demostraron que a partir de la DFT es posible escribir una ecuación para orbitales de una partícula, de los cuales se puede obtener la densidad [62]. En la actualidad es un método ampliamente utilizado, aunque en sus inicios era más socorrido en física del estado sólido al considerarse como un método no muy preciso para la química.

3.4.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Teorema 1

La energía y, por lo tanto las demás propiedades del sistema, están unívocamente determinados por la densidad electrónica; si dos sistemas de N partículas se encuentran en potenciales externos $v_1(\vec{r})$ y $v_2(\vec{r})$, con la misma densidad electrónica en el estado basal $\rho(\vec{r})$, la diferencia entre $v_1(\vec{r})$ y $v_2(\vec{r})$ es necesariamente una constante. Por lo que no hay más de dos potenciales para describir el mismo estado basal.

Corolario: el potencial y todas las propiedades del sistemas están determinadas de manera única a través de la densidad del estado fundamental, incluida la función de estado para muchos cuerpos. De forma particular el funcional de HK, definido como $F[\rho] = T[\rho] + U[\rho]$ es un funcional universal de la densidad, por lo que no depende de forma explícita del potencial externo.

El valor del estado fundamental de cualquier observable es una función única de la densidad electrónica exacta del estado fundamental.

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = A[\rho_0(r)]. \quad (3.45)$$

Teorema 2

El funcional con el que se obtiene la energía del estado fundamental del sistema proporciona la energía más baja, si y sólo si, la densidad de entrada es la verdadera densidad del estado fundamental, es decir, la energía obtenida del Hamiltoniano alcanza su mínimo absoluto cuando la densidad electrónica es la del estado fundamental.

Para cual sea potencial $v_{ext}(\vec{r})$, y natural N la función de densidad $F[\rho]$ existe como:

$$E_{v,N}[\rho] = F[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r, \quad (3.46)$$

y se obtiene el valor mínimo de la densidad del estado fundamental para N electrones en el potencial $v_{ext}(\vec{r})$. El valor mínimo de $E_{v,N}[\rho]$ es entonces la energía del estado fundamental de este sistema.

El segundo teorema establece al valor exacto de la energía como el mínimo valor del funcional, es decir, tenemos una cota inferior para el cálculo,

$$E_0 \leq E[\rho] = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (3.47)$$

3.4.2. Aproximación Kohn-Sham

Kohn-Sham propone una nueva aproximación para resolver el problema de muchos electrones basándose en los teoremas de HK, el total de la energía del funcional en un potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ puede ser descrito como:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + V_{ee}[\rho(\vec{r})], \quad (3.48)$$

con:

$$V_{ee}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (3.49)$$

Donde el primer término de la Ecuación 3.48 es la energía cinética $T[\rho(\vec{r})]$, el segundo término es el potencial externo dado por el arreglo de los núcleos y el último término es la contribución tanto clásica como no clásica (intercambio-correlación detrás de la teoría de campo medio de la interacción electrón-electrón). Para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham es necesario asumir un sistema de referencia con partículas no interactuantes, y con la densidad del estado fundamental igual que la del sistema interactuante. La ecuación para referirse al sistema puede escribirse de la siguiente manera:

$$E_{eff}|\psi_i\rangle = \left[-\sum_i \frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{eff}[\rho(\vec{r})] \right] |\psi_i\rangle = \epsilon_i|\psi_i\rangle, \quad (3.50)$$

con lo anterior podemos describir la energía cinética del sistema de la siguiente manera:

$$T_{eff}[\rho(\vec{r})] = \sum_i \epsilon_i - V_{eff}[\rho(\vec{r})]. \quad (3.51)$$

La nueva pseudoenergía cinética forma el funcional de la energía de intercambio-correlación $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ que se expresa como:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_{eff}[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})]. \quad (3.52)$$

Usando el nuevo funcional de intercambio-correlación en la energía total del sistema, derivando la nueva energía total para el sistema no interactuante, y el potencial efectivo con respecto a $\rho(\vec{r})$ (que por conservación de la densidad, $\int \rho(\vec{r}) = N$, donde N es el número total de electrones), tenemos una expresión para resolver la ecuación de Schrödinger de un electrón que se está moviendo en un potencial v_{eff} :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}[\rho(\vec{r})] \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (3.53)$$

Finalmente podemos obtener la energía del sistema interactuante:

$$E[\rho] = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \int \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \rho(\vec{r}) d^3r. \quad (3.54)$$

3.4.3. Funcionales

El término funcional es usado generalmente con tres diferentes significados, los cuales se enuncian a continuación [63]:

- En álgebra lineal, refiere a un mapeo lineal desde un espacio vectorial V en su campo escalar, es decir, se refiere a un elemento del espacio dual V^* .
- En análisis matemático, de manera más general e histórica, se refiere a un mapeo desde un espacio X a los números reales, o a veces a los números complejos, con el propósito de establecer una estructura similar al cálculo en X . Dependiendo del autor, tales mapeos se puede o no suponer que es lineal o que se define en todo el espacio.
- En computación, es sinónimo de funciones de orden superior, es decir, funciones que toman funciones como argumentos o las devuelven.

Para la física y química teórica el uso de funcionales resulta de bastante utilidad, tomando los significados anteriores se puede decir que ahora no se depende de un escalar, vector, matriz o tensor de cualquier orden, sino de una función entera y que su resultado sigue siendo un valor, a groso modo *una función de funciones*. Esto resulta ser bastante útil al poder extrapolar varios conceptos ya conocidos de las matemáticas con esta nueva herramienta;

como la de definir una derivada funcional, útil para la mecánica lagrangiana, o la de integrales funcionales que son la idea central para la integración de camino expuesta por Richard Feynman.

Existen varios tipos de funcionales intercambio-correlación dentro de DFT y es posible clasificar éstas a través del tipo de aproximaciones que se realizan.

- **Aproximación de la Densidad Local**, la densidad se modela como la de un gas electrónico localmente homogéneo con densidad electrónica ρ .

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)v_{xc}(\rho(r))dr$$

Ejemplos de funcionales de intercambio: Método de X_α [64], Slater (LSDA) [64].

Ejemplos de funcionales de correlación: VWN [65], PL [66].

- **Aproximación del Gradiente de la Densidad**, además de la densidad se incluye el gradiente.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r)v_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r))dr$$

Se suelen construir como una corrección que se añade al funcional LDA.

Ejemplos de funcionales de intercambio: B (Becke) [67], mPW [68].

Ejemplos de funcionales de correlación: P86 [69], LYP [70].

- **Meta-GGA**, incluyen también el laplaciano de la densidad $\nabla^2\rho(r)$; en la práctica utilizan la densidad de energía cinética.

$$\tau(r) = \sum_i^N \frac{1}{2} |\nabla\psi_i(r)|^2$$

$$E_{xc}^{MGGGA}[\rho] = \int \rho(r)v_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r), \tau(r))dr$$

Ejemplos: KCIS [71], VSXC [72].

- **Funcionales Híbridos**, incluyen una parte de la energía de intercambio exacta de HF, que se calcula a partir de los orbitales KS.

$$E_x^{HF}[\theta_i] = - \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} \frac{\theta_i^*(r_1)\theta_j^*(r_1)\theta_i(r_2)\theta_j(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

B3LYP (híbrido GGA),

$$E_{xc}^{B3LYP} = aE_x^{Slater} + (1 - a)E_x^{HF} + bE_x^{Becke88} + cE_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{VWN},$$

con: $a=0.80$, $b=0.72$, $c=0.81$; siendo éstos parámetros empíricos ajustados a energía de ionización, atomización, afinidades protónicas y energía atómicas.

Otros ejemplos de funcionales híbridos son: PBEh1PBE [73], M06-2X [74].

3.5. Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas

Mediante esta teoría es posible obtener información útil para sistemas moleculares, esto a través de analizar las propiedades topológicas de la densidad electrónica [75], la cual ha dado diversas perspectivas sobre la naturaleza de interacciones covalentes y no covalentes, así como los EH. Esta teoría brinda un enfoque a partir del cual es posible recuperar conceptos importantes en los que se basa la química como la definición de un átomo o grupo funcional dentro de una molécula, o incluso de una misma molécula dentro de un cúmulo molecular, así como la forma en la que estos fragmentos interaccionan entre ellos.

Con QTAIM (por sus siglas en inglés) es posible definir átomos dentro de una moléculas en términos de la densidad electrónica, $\rho(\vec{r})$, la cual es un campo escalar que, como se mencionó en la sección de Densidades 3.3, puede ser obtenida de manera experimental. Además de que el comportamiento químico de varios sistemas puede ser descritos a través de la densidad electrónica [75, 76].

Como se habló en la sección de Densidades 3.3, la distribución de densidad para un electrón en un sistema de N electrones se expresa como la Ecuación 3.25.

3.5.1. Propiedades topológicas de la densidad electrónica

Como aclaración de lenguaje, es necesario mencionar que se usará el término de topología en el uso común de físicos y no de matemáticos, donde se referirá a las propiedades geométricas de $\rho(\vec{r})$. Establecido esto, además de tener en cuenta que la densidad electrónica es una cantidad física con valores definidos en el espacio, donde $\rho(\vec{r})$ está determinada por

la atracción que ejercen los núcleos sobre los electrones, es posible llegar a la principal característica topológica de $\rho(\vec{r})$, la cual es la presencia de máximos locales en las posiciones nucleares [75–77]. En términos de puntos críticos, se puede examinar las propiedades topológicas de la densidad electrónica, debido a que un punto crítico de cualquier campo escalar es aquel en el que el gradiente es igual a $\vec{0}$,

$$\nabla\rho(\mathbf{r}_c) = \frac{\partial\rho(\mathbf{r}_c)}{\partial x}\mathbf{i} + \frac{\partial\rho(\mathbf{r}_c)}{\partial y}\mathbf{j} + \frac{\partial\rho(\mathbf{r}_c)}{\partial z}\mathbf{k} = \mathbf{0}. \quad (3.55)$$

Dado un punto crítico (\mathbf{r}_c) de un campo escalar $\rho(\vec{r})$, el modo de saber si se trata de un mínimo local, máximo local o un punto de silla es a través de las segundas derivadas de dicho campo escalar, evaluadas en el punto de crítico. Existen nueve segundas derivadas de $\rho(\vec{r})$. Cada una de estas segundas derivadas se puede acomodar en un arreglo matricial, llamada matriz Hessiana, que al ser evaluada en el punto crítico se escribe como:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} \end{pmatrix}_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_c}. \quad (3.56)$$

La matriz Hessiana es real y simétrica por lo que es diagonalizable. Esta diagonalización equivale a una rotación del sistema de coordenadas $(x, y, z) \rightarrow (x', y', z')$, tomando como nuevos ejes el sistema primado, que concuerdan con los ejes principales de la curvatura del punto crítico, denotando esta nueva matriz como $\mathbf{\Lambda}(\mathbf{r}_c)$,

$$\mathbf{\Lambda}(\mathbf{r}_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r}')}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r}')}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r}')}{\partial z'^2} \end{pmatrix}_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}_c} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}_c}, \quad (3.57)$$

donde λ_1, λ_2 y λ_3 son los eigenvalores de la matriz Hessiana y corresponden a las curvatura de la densidad con respecto a los ejes primados.

Las principales características de los puntos críticos resultantes del análisis de la matriz Hessiana se resumen en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Descripción topológica de los puntos críticos (PC) más usados en el análisis de la topología de $\rho(\mathbf{r})$. El rango (ω) representa el número de valores propios diferentes de cero y la firma (σ) la suma algebraica de los signos de los valores propios.

(ω, σ)	PC	Descripción	Interpretación
(3, -3)	ncp	Todas las curvaturas son negativas y \mathbf{r}_c es un máximo local de $\rho(\mathbf{r})$.	Posición nuclear.
(3, -1)	bcp	Dos curvaturas negativas y una positiva.	Punto medio entre dos átomos unidos por un enlace.
(3, 1)	rcp	Dos curvaturas positivas y una negativa.	Centro de un grupo de átomos unidos formando una anillo.
(3, 3)	ccp	Todas las curvaturas son positivas y \mathbf{r}_c es un mínimo local de $\rho(\mathbf{r})$.	Centro de un cúmulo de átomos conectados formando una jaula.

La definición de un átomo dentro de una molécula en QTAIM está marcada por el comportamiento del campo vectorial $\nabla\rho(\vec{r})$ y, en particular, en sus líneas de flujo. Las líneas de flujo de $\nabla\rho(\vec{r})$ son trayectorias $\sigma(t)$ dadas por la expresión:

$$\sigma'(t) = \nabla\rho(\sigma(t)). \quad (3.58)$$

Los núcleos, debido a su carga, actúan como atractores en las líneas de flujo $\sigma(t)$. A la región del espacio donde todas las líneas de flujo convergen en un núcleo se les conoce como cuencas atómicas y corresponden con el concepto químico de átomo [75]. Los átomos en QTAIM, o átomos de Bader, están delimitados por líneas de flujo del campo vectorial gradiente de la densidad que cumplen con la condición de cero flujo:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \quad \forall \mathbf{r} \in S(\Omega), \quad (3.59)$$

donde Ω refiere a la cuenca atómica, S a la superficie que la delimita y $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ a un vector normal a la superficie interatómica. Por lo que en QTAIM podemos entender a un átomo

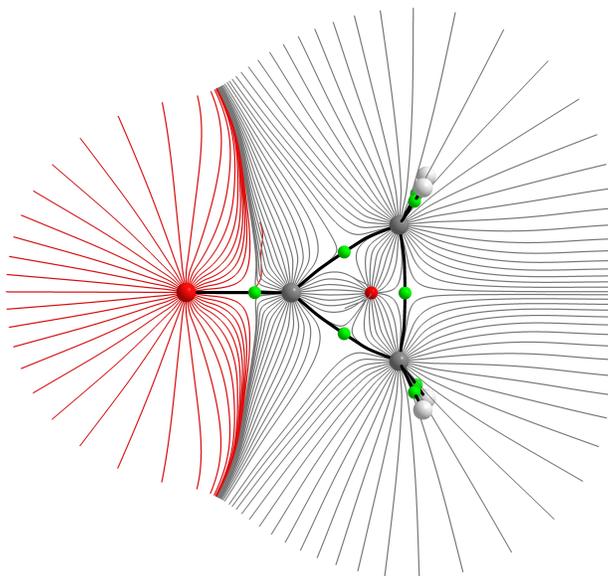


Figura 3.6: Líneas de flujo $\nabla\rho(\mathbf{r})$ de la molécula de ciclopropanona (C_3H_4O). Dichas trayectorias delimitan regiones que pueden ser identificadas como átomos [78].

como la unión de un núcleo con su cuenca asociada. En resumen, la partición del espacio en regiones disjuntas de Bader [75] se basa en el gradiente de la densidad electrónica, $\nabla\rho(\mathbf{r})$, el cual, forma un campo vectorial $\mathbf{F} : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ que puede ser caracterizado por medio de las líneas de flujo, que son trayectorias $\sigma(t) : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^n$, definidas por la Ecuación 3.58.

Como se muestra en la Figura 3.6, los bordes de los espacios identificados como átomos satisfacen la condición de flujo cero 3.59 y en general, se puede hacer un análisis de máximos y mínimos de la densidad electrónica con los valores de la Tabla 3.1.

3.5.2. Propiedades de los átomos en las moléculas

Como se ha mencionado, las regiones Ω definidas en QTAIM se identifican como átomos en química, y es demostrable que se cumplen los postulados de la mecánica cuántica dentro de estas cuencas atómicas [75]. Tomando la condición de cero flujo, para un átomo en una molécula, llegamos a una definición variacional de las propiedades que tiene este subsistema [79]. Partiendo de las fronteras, identificadas como superficies interatómicas, y de la estructura

molecular se definen las propiedades moleculares como la suma de las propiedades atómicas,

$$A = \sum_{\Omega} a_{\Omega}, \quad (3.60)$$

donde A es la propiedad molecular y a_{Ω} es la misma propiedad dentro de la cuenca Ω . Todo esto basado en un principio variacional atómico, mediante el cual se establece que si \hat{A} es un operador que equivale a la suma de operadores monoeléctricos, $\hat{A} = \sum \hat{a}$, entonces su valor esperado está dado por:

$$A(\Omega) \equiv \langle \hat{A} \rangle_{\Omega} = \int_{\Omega} \int \cdots \int \int \cdots \int \left[\frac{N}{2} \Psi_{el}^* \hat{a} \Psi_{el} + (\hat{a} \Psi_{el})^* \Psi_{el} \right] d\omega_1 \dots d\omega_N d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{r}_1. \quad (3.61)$$

Esto implica que, una propiedad atómica se determina mediante la integración de una densidad del operador asociado a dicha propiedad,

$$\rho_A(\mathbf{r}) = \frac{N}{2} \int \cdots \int \int \cdots \int [\Psi_{el}^* \hat{a} \Psi_{el} + (\hat{a} \Psi_{el})^* \Psi_{el}] d\omega_1 d\omega_2 \dots d\omega_N d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (3.62)$$

y

$$A(\Omega) = \int_{\Omega} \rho_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.63)$$

3.5.3. Índice de deslocalización

El índice de deslocalización, $\delta(A \leftrightarrow B)$, es una herramienta cuantitativa dentro de QTAİM que nos proporciona una forma de medir que tanto se comparten electrones entre dos cuencas, que no necesariamente son primeros vecinos. Dicho de otro modo, mide la covalencia de las interacciones. Esto ha sugerido que el índice de deslocalización está relacionado con la covarianza de las poblaciones electrónicas de dos cuencas, además de estar íntimamente relacionado con las energías de intercambio-correlación.

El formalismo matemático sobre este índice está dado primeramente por el llamado agujero de Fermi, el cual excluye a otros electrones con el mismo espín. De forma análoga también se tiene una relación para electrones con diferente espín, llamada agujero de Coulomb.

La imposición de la antisimetría en la función de estado electrónica, implica que el movimiento de los electrones, que tengan la misma coordenada de espín, está correlacionado. De la misma forma, la repulsión coulombica impone otro tipo de correlación. La expresión de la densidad de pares libre de correlación electrónica se puede expresar en función de las densidades de primer orden según la expresión:

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \rho(\mathbf{x}_1)\rho(\mathbf{x}_2), \quad (3.64)$$

esta expresión no toma en cuenta los efectos de la correlación resultado de los agujeros de Fermi y Coulomb. Para tomar en cuenta dichos efectos la expresión anterior debe ser modificada; es necesario introducir un factor $f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ tal que:

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \rho(\mathbf{x}_1)\rho(\mathbf{x}_2)[1 + f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)]. \quad (3.65)$$

La correlación total de Fermi, se define como la integral de la densidad de Fermi para cada uno de los electrones en todo el espacio y es igual a $-N$, es decir, el número total de electrones α y β [80]. La correlación total de Fermi es el vínculo entre la física y el modelo de Lewis. La expresión del número promedio de pares de electrones en el átomo A ($D_2(A, A)$), o la doble integral de la densidad de pares ($\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$), se puede definir a partir del valor de la correlación total de Fermi para dicho átomo A , denotado como $F(A, A)$:

$$D_2(A, A) = \int_A d\mathbf{r}_1 \int_A d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = [N(A)^2 + F(A, A)]/2, \quad (3.66)$$

donde $N(A)$ es la población electrónica del átomo A . Esta expresión muestra que el efecto neto de la correlación de Fermi es asegurar que la densidad de pares integre al número correcto de pares formados entre un conjunto de espines idénticos.

La deslocalización de los electrones entre las cuencas atómicas A y B es determinada entonces por $F(A, B)$, una cantidad que calcula la disposición en que la densidad de Fermi en el átomo A se extiende a la cuenca del átomo B . De modo que, la expresión para el número promedio de pares de electrones compartidos entre los átomos A y B , que se obtienen al integrar las coordenadas de un electrón de la densidad de pares sobre el átomo A y las

coordenadas del otro sobre el átomo B , se escribe como:

$$D_2(A, B) = \int_A d\mathbf{r}_1 \int_B d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = [N(A)N(B) + F(A, B)]/2. \quad (3.67)$$

La misma expresión, Ecuación 3.67, puede ser ahora desarrollada para $D_2(B, A)$ bajo premisa de que $F(A, B) = F(B, A)$. El total de pares formados entre A y B está dado por la suma de las dos poblaciones de pares. La integración en las coordenadas de un primer electrón de la densidad de pares sobre A y del segundo sobre $A + B$ produce una expresión para la población electrónica total del átomo A , definida como la suma del número de pares en el átomo A más el número de pares compartidos entre A y B ($D_2(A, A) + D_2(A, B)$). La combinación de este resultado con las definiciones de $D_2(A, A)$ y $D_2(A, B)$ llevan a la expresión para la correlación de Fermi total obtenida de los electrones de referencia situados dentro de la cuenca atómica de A ,

$$F(A, A) + \sum_B F(A, B) = -N(A), \quad (3.68)$$

donde, en general, la suma corre para todos los átomos exceptuando a A . Esto muestra que la densidad de Fermi de los electrones $N(A)$ dentro de la cuenca de A se extiende sobre los átomos restantes.

La obtención de estos índices es simple. Para obtenerlos, basta con la doble integración, sobre el o los átomos en cuestión, de la densidad de intercambio, que se define como la contribución a la densidad de pares que describe el intercambio de los electrones, con el mismo espín, entre los espín-orbitales $\phi_i(\mathbf{x})$. El traslape de un par de espín-orbitales sobre un átomo A como $S_{ij}(A)$ se define como:

$$F(A, B) = F(B, A) = - \sum_i \sum_j S_{ij}(A) S_{ij}(B). \quad (3.69)$$

3.6. Átomos Cuánticos Interactuantes

Átomos Cuánticos Interactuantes (IQA por sus siglas en inglés), permite la partición de la energía electrónica partiendo principalmente de las matrices de densidad [59, 81]. La

matriz reducida de primer orden $\rho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1)$ y la densidad de pares $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ permiten obtener la energía electrónica no relativista bajo una aproximación Born-Oppenheimer, tal como se abordó en la Ecuación 3.31,

$$E_{\text{elec}} = \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + \int \hat{h} \rho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1) d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (3.70)$$

$$E_{\text{elec}} = V_{\text{nn}} + \langle \hat{T} + \hat{V}_{\text{ne}} \rangle + \langle \hat{V}_{\text{ee}} \rangle, \quad (3.71)$$

la parte correspondiente a la energía monoelectrónica es la suma de la energía cinética y la atracción núcleo-electrón, es decir $\hat{h} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ne}}$, los otros tres términos Z_X , \hat{V}_{nn} y \hat{V}_{ee} denotan el número atómico de X , la repulsión internuclear y la repulsión electrón-electrón respectivamente.

Después de una partición del espacio real, como la propuesta por Bader y discutida en secciones anteriores, en la que cada región del espacio que es delimitado por la condición de cero flujo (Ecuación 3.59) contiene un sólo núcleo, es decir, en el sistema no se tienen atractores no nucleares, es posible reescribir la Ecuación 3.70 como:

$$\begin{aligned} E_{\text{elec}} &= \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \frac{1}{2} \int \nabla^2 \rho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1) d\mathbf{r}_1 - \sum_A \int \frac{Z_A \rho(\mathbf{r}_1)}{r_{1A}} d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_A \int_A \nabla^2 \rho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1) d\mathbf{r}_1 - \sum_{AB} \int_B \frac{Z_A \rho(\mathbf{r}_1)}{r_{1A}} d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \sum_{AB} \int_A \int_B \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} V_{\text{nn}}^{AB} + \sum_A T_A + \sum_A V_{\text{ne}}^{AA} + \sum_{A \neq B} V_{\text{ne}}^{AB} + \sum_A V_{\text{ee}}^{AA} + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} V_{\text{ee}}^{AB}, \end{aligned} \quad (3.72)$$

donde los términos están dados por las siguientes expresiones:

$$V_{\text{nn}}^{AB} = \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}, \quad (3.73)$$

$$T_A = -\frac{1}{2} \int_A \nabla^2 \rho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1) d\mathbf{r}_1, \quad (3.74)$$

$$V_{\text{ne}}^{AB} = -Z_A \int_B \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{r_{1A}} d\mathbf{r}_1, \quad (3.75)$$

$$V_{\text{ee}}^{AB} = \frac{2 - \delta_{AB}}{2} \int_A \int_B \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (3.76)$$

La partición IQA divide la energía electrónica en dos componentes principales: *i*) la energía intratómica, que resulta de reagrupar los términos:

$$E_{\text{net}}^A = T^A + V_{\text{ne}}^{AA} + V_{\text{ee}}^{AA}, \quad (3.77)$$

y *ii*) la energía de interacción entre pares de átomos, que podemos obtener agrupando los términos:

$$E_{\text{int}}^{AB} = V_{\text{nn}}^{AB} + V_{\text{ne}}^{AB} + V_{\text{ne}}^{BA} + V_{\text{ee}}^{AB}. \quad (3.78)$$

Donde la suma de estas contribuciones (Ecuaciones 3.77 y 3.78), tiene que regresar forzosamente la energía total del sistema estudiado,

$$E_{\text{elec}} = \sum_A E_{\text{net}}^A + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} E_{\text{int}}^{AB}. \quad (3.79)$$

La Ecuación 3.79 nos permite observar en la E_{elec} como la suma de las contribuciones intra e interatómicas. Adicional a la partición de la energía electrónica que propone IQA es de suma importancia, para el desarrollo de este trabajo, la definición de la energía interna de un fragmento, o grupo de átomos, \mathcal{G} como:

$$E_{\text{net}}^{\mathcal{G}} = \sum_{A \in \mathcal{G}} E_{\text{net}}^A + \frac{1}{2} \sum_{A \in \mathcal{G}} \sum_{\substack{B \in \mathcal{G} \\ B \neq A}} E_{\text{int}}^{AB}. \quad (3.80)$$

La energía de interacción entre dos grupos está definida por:

$$E_{\text{int}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}} = \sum_{A \in \mathcal{G}} \sum_{B \in \mathcal{H}} E_{\text{int}}^{AB}. \quad (3.81)$$

Agrupar átomos permite tener una expresión para la energía de forma análoga a la Ecuación 3.79, sólo que esta vez como función de la energía de los grupos que forman el sistema y las energías de interacción entre los mismos,

$$E_{\text{elec}} = \sum_{\mathcal{G}} E_{\text{net}}^{\mathcal{G}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathcal{G} \neq \mathcal{H}} E_{\text{int}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}}. \quad (3.82)$$

La elección de los átomos, y sus interacciones, que forman en fragmento \mathcal{G} como los átomos que forman una molécula dentro de un cúmulo molecular nos permite estudiar las energías de interacción intermoleculares, y así, realizar una comparación directa de interacciones no covalentes y los cambios que ocurren en dichas interacciones cuando se encuentran en presencia de algún otro factor, como puede ser una tercera especie.

3.6.1. Energía de deformación

El concepto de *energía de deformación* es de especial interés en el desarrollo de este trabajo. Podemos entender como *energía de deformación* al cambio en la energía interna del fragmento \mathcal{G} dentro del cúmulo molecular $\mathcal{G} \cdots \mathcal{H} \cdots \mathcal{I} \cdots$ con respecto a la energía del fragmento aislado. Este cambio en la energía propia del fragmento es debido a que dichos fragmentos son sacados de su geometría de equilibrio, al interactuar con los demás grupos. Si los grupos $\mathcal{G}, \mathcal{H}, \mathcal{I} \dots$ son moléculas, la energía asociada a la formación de un cúmulo $\mathcal{G} \cdots \mathcal{H} \cdots \mathcal{I} \cdots$ molecular se puede expresar de la siguiente manera:

$$E_{\text{form}} = E^{\mathcal{G} \cdots \mathcal{H} \cdots \mathcal{I} \cdots} - (E_{\text{ais}}^{\mathcal{G}} + E_{\text{ais}}^{\mathcal{H}} + E_{\text{ais}}^{\mathcal{I}} + \dots), \quad (3.83)$$

sustituyendo la partición de la energía IQA, en sus componentes intra- e intermoleculares del cúmulo $\mathcal{G} \cdots \mathcal{H} \cdots \mathcal{I} \cdots$ (Ecuación 3.82) en la expresión anterior y reagrupando los términos,

$$\begin{aligned} E_{\text{form}} &= \sum_{\mathcal{G}} E_{\text{net}}^{\mathcal{G}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathcal{G}} \sum_{\mathcal{H} \neq \mathcal{G}} E_{\text{int}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}} - (E_{\text{ais}}^{\mathcal{G}} + E_{\text{ais}}^{\mathcal{H}} + E_{\text{ais}}^{\mathcal{I}} + \dots) \\ &= \sum_{\mathcal{G}} (E_{\text{net}}^{\mathcal{G}} - E_{\text{ais}}^{\mathcal{G}}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathcal{G}} \sum_{\mathcal{H} \neq \mathcal{G}} E_{\text{int}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}}, \end{aligned} \quad (3.84)$$

llegamos a la definición de la energía de deformación $E_{\text{def}}^{\mathcal{G}} = \sum_{\mathcal{G}} (E_{\text{net}}^{\mathcal{G}} - E_{\text{ais}}^{\mathcal{G}})$ de modo que, la energía de formación del cúmulo se puede reescribir como:

$$E_{\text{form}} = \sum_{\mathcal{G}} E_{\text{def}}^{\mathcal{G}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathcal{G}} \sum_{\mathcal{H} \neq \mathcal{G}} E_{\text{int}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}}. \quad (3.85)$$

En la Ecuación 3.85, $E_{\text{ais}}^{\mathcal{G}}$ es la energía de la molécula aislada de \mathcal{G} . La energía de deformación está relacionada con el reajuste de la densidad electrónica en un sistema que ahora está interactuando con algún otro sistema. El cálculo de la energía de deformación es igual independientemente de si los sistemas estudiados son átomos o moléculas. La Ecuación 3.85 hace pensar que la generación de un cúmulo molecular es un proceso virtual, en el que los fragmentos aislados son sistemas ficticios a los que se les perturba al hacerlos interactuar con el ambiente que los rodea para, posteriormente, construir el cúmulo.

3.6.2. Energía de interacción

Es posible separar la densidad de pares en una suma de los términos: *i*) clásico o coulombico (ρ_2^{cou}), *ii*) de intercambio o de Fock-Dirac (ρ_2^{x}) y *iii*) de correlación (ρ_2^{corr}).

$$\begin{aligned}\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \rho_2^{\text{cou}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho_2^{\text{x}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho_2^{\text{corr}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ &= \rho_2^{\text{cou}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho_2^{\text{xc}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),\end{aligned}\quad (3.86)$$

donde:

$$\rho_2^{\text{cou}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2), \quad (3.87)$$

$$\rho_2^{\text{x}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\rho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)\rho_1(\mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1), \quad (3.88)$$

$$\rho_2^{\text{corr}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho_2^{\text{cou}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho_2^{\text{x}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (3.89)$$

$$\rho_2^{\text{xc}} = \rho_2^{\text{x}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho_2^{\text{corr}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2). \quad (3.90)$$

La partición de $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ en la Ecuación 3.86 hace posible la separación de la interacción electrón-electrón entre dos átomos diferentes, *A* y *B*, en componentes coulombica y de intercambio-correlación,

$$\begin{aligned}V_{\text{ee}}^{AB} &= \int_A \int_B \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \int_A \int_B \frac{\rho_2^{\text{cou}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int_A \int_B \frac{\rho_2^{\text{xc}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \int_A \int_B \frac{\rho_2^{\text{cou}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int_A \int_B \frac{\rho_2^{\text{x}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int_A \int_B \frac{\rho_2^{\text{corr}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= V_{\text{cou}}^{AB} + V_{\text{xc}}^{AB} = V_{\text{cou}}^{AB} + V_{\text{x}}^{AB} + V_{\text{corr}}^{AB},\end{aligned}\quad (3.91)$$

donde:

$$V_{\sigma}^{AB} = \int_A \int_B \frac{\rho_2^{\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad \text{con } \sigma = \text{cou, x, corr o xc y } A \neq B. \quad (3.92)$$

La Ecuación 3.91 sugiere que la energía de interacción entre dos átomos puede ser separada en dos componentes, uno clásico:

$$V_{\text{cl}}^{AB} = V_{\text{cou}}^{AB} + V_{\text{ne}}^{AB} + V_{\text{ne}}^{BA} + V_{\text{nn}}^{AB}, \quad (3.93)$$

y otro cuántico (intercambio-correlación V_{xc}^{AB}), por lo que se puede reescribir a la energía de interacción (Ecuación 3.78) como:

$$E_{\text{int}}^{AB} = V_{\text{cl}}^{AB} + V_{\text{xc}}^{AB}. \quad (3.94)$$

Los términos V_{cl}^{AB} y V_{xc}^{AB} son comúnmente identificados como componentes iónicos y covalentes, respectivamente, de la energía de interacción entre los átomos A y B . El concepto de interacción entre átomos puede ser extrapolado a grupos de átomos, generalmente moléculas, \mathcal{G} , \mathcal{H} , \mathcal{I} , ... dentro un sistema,

$$E = \sum_{\mathcal{G}} E_{\text{net}}^{\mathcal{G}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathcal{G}} \sum_{\substack{\mathcal{H} \\ \mathcal{G} \neq \mathcal{H}}} E_{\text{int}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}}, \quad (3.95)$$

en donde:

$$E_{\text{net}}^{\mathcal{G}} = \sum_{A \in \mathcal{G}} E_{\text{net}}^A + \frac{1}{2} \sum_{A \in \mathcal{G}} \sum_{\substack{B \in \mathcal{G} \\ B \neq A}} E_{\text{int}}^{AB}, \quad (3.96)$$

y

$$E_{\text{int}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}} = \sum_{A \in \mathcal{G}} \sum_{B \in \mathcal{H}} E_{\text{int}}^{AB}. \quad (3.97)$$

Por lo cual es posible representar el cambio de la energía en términos de la energía asociada a la formación del cúmulo molecular, $\mathcal{G} + \mathcal{H} + \mathcal{I} + \dots \iff \mathcal{G} \dots \mathcal{H} \dots \mathcal{I} \dots$, como la suma:

$$\Delta E = \sum_{\mathcal{G}} E_{\text{def}}^{\mathcal{G}} + \sum_{\mathcal{G}} \sum_{\mathcal{G} > \mathcal{H}} E_{\text{int}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}}, \quad (3.98)$$

donde $E_{\text{def}}^{\mathcal{G}}$ denota la energía de deformación del grupo \mathcal{G} , la diferencia en la energía entre i) \mathcal{G} en el cúmulo molecular (calculada con la Ecuación 3.96) y ii) \mathcal{G} aislado de su geometría

de equilibrio [81]. Podemos reescribir la Ecuación 3.98 como una suma de pares [38],

$$\begin{aligned} \Delta E &= \sum_{\mathcal{G}} \sum_{\mathcal{G} > \mathcal{H}} \left(E_{\text{int}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}} + \left(\frac{E_{\text{int}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}}}{\sum_{\mathcal{J} \neq \mathcal{G}} E_{\text{int}}^{\mathcal{J}\mathcal{G}}} \right) E_{\text{def}}^{\mathcal{G}} + \left(\frac{E_{\text{int}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}}}{\sum_{\mathcal{J} \neq \mathcal{H}} E_{\text{int}}^{\mathcal{J}\mathcal{H}}} \right) E_{\text{def}}^{\mathcal{H}} \right) \\ &= \sum_{\mathcal{G}} \sum_{\mathcal{G} > \mathcal{H}} E_{\text{int}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}'}, \end{aligned} \quad (3.99)$$

en donde $E_{\text{int}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}'}$ incluye $E_{\text{int}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}}$ y una fracción de $E_{\text{def}}^{\mathcal{G}}$ y $E_{\text{def}}^{\mathcal{H}}$. A su vez, es posible proponer una partición de energía electrónica $E_{\text{int}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}'}$ (Ecuación 3.99), en términos de los componentes clásicos y de intercambio-correlación,

$$\begin{aligned} \Delta E &= \sum_{\mathcal{G}} \sum_{\mathcal{G} > \mathcal{H}} (E_{\text{xc}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}} + E_{\text{cl}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}}) \left(1 + \left(\frac{1}{\sum_{\mathcal{J} \neq \mathcal{G}} E_{\text{int}}^{\mathcal{J}\mathcal{G}}} \right) E_{\text{def}}^{\mathcal{G}} + \left(\frac{1}{\sum_{\mathcal{J} \neq \mathcal{H}} E_{\text{int}}^{\mathcal{J}\mathcal{H}}} \right) E_{\text{def}}^{\mathcal{H}} \right) \\ &= \sum_{\mathcal{G}} \sum_{\mathcal{G} > \mathcal{H}} (E_{\text{xc}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}'} + E_{\text{cl}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}'}). \end{aligned} \quad (3.100)$$

3.7. Detalles Computacionales

Las optimizaciones de los 16 cúmulos de agua $(\text{H}_2\text{O})_n$ $n = 6, \dots, 17$, mostrados en la Figura 4.3, se realizaron con el método M06-2X/6-311++G(d,p) [82, 83], usando el programa GAUSSIAN09 [84]. La elección del funcional y la base orbital está basada en estudio realizado por Jiménez Gravalos y colaboradores 85 en el que se sugiere que dicho método reproduce adecuadamente el comportamiento cooperativo y anticooperativo descrito por las funciones de estado correlacionadas a cúmulos de agua a un costo computacional moderado [85].

Los análisis de las particiones del espacio real de QTAIM y de la energía electrónica de IQA se llevaron a cabo como están implementadas [86, 87] en el código AIMALL [88] con densidades obtenidas del programa GAUSSIAN09 [84] y el mismo método descrito para la optimización de geometrías. La lectura de las salidas y el álgebra pertinente fue realizado por medio de scripts escritos en Perl [89]. Las representaciones pictóricas de los resultados se realizaron con ayuda de GAUSVIEW [84], Matplotlib [90] y estilizadas con GIMP [91].

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados más importantes de este trabajo, tomando en cuenta los objetivos de esta tesis, sobre la partición de la energía y la formación de los cúmulos de agua.

4.1. Bases y Métodos

Las geometrías de los cúmulos diferentes a diez moléculas de agua fueron tomados de la literatura [38, 92]. En los casos de los cúmulos con 10 moléculas de agua, las geometrías están basadas en la estructura a adamantano. Donde los átomos de C fueron remplazados por O y los enlaces covalentes C-C con EHs. De la diversificación de la distribución de los EHs se obtuvieron cuatro estructuras. Posteriormente se agregaron moléculas a éstas estructuras para tener, al menos, una molécula tetracoordinada.

Inicialmente se realizaron optimizaciones con el método HF/3-21G, para garantizar que se trataban de mínimos locales, posteriormente se realizaron optimizaciones HF/6-311++-G(d,p), MP2/aug-cc-pVTZ y M06-2X/6-311++G(d,p), para elegir el método más favorable para la optimización, el cual resultó ser M06-2X/6-311++G(d,p). La elección del método se fundamenta en que los métodos usados son variacionales, y como se señaló en la metodología, el valor exacto representa una cota inferior para el cálculo, por lo que los valores de energía

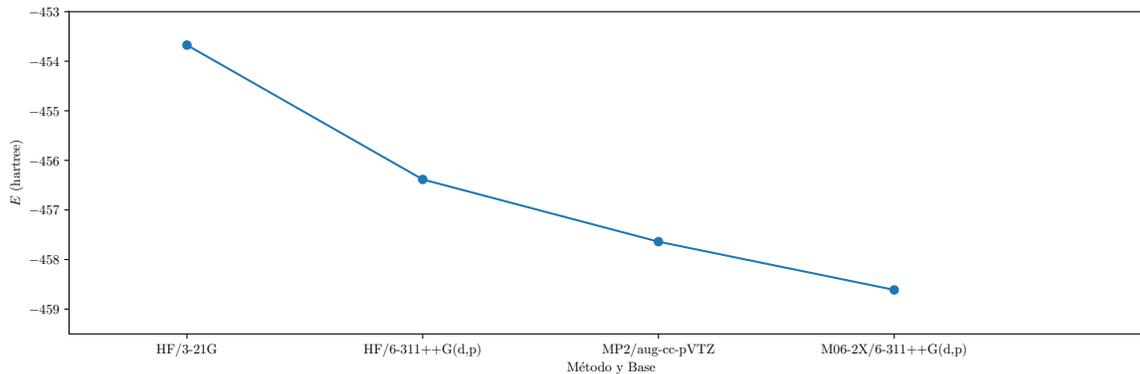


Figura 4.1: Comparación de la energía calculada con las combinaciones de métodos y bases.

obtenidas son comparables entre sí. A pesar de que M06-2X no es 100% variacional y es posible estar sobreestimando la energía del sistema, usar MP2 es bastante más caro computacionalmente, además de que los valores no difieren significativamente de aquellos obtenidos con M06-2X, como se muestra en la Figura 4.1, por lo que se optó por usar M06-2X para las optimizaciones.

Una vez que se encontraron los mínimos locales en los cúmulos de agua, se descartaron aquellos cuya energía fuera al menos $5.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ mayor que la energía del cúmulo, con el mismo número de moléculas, de menor energía. Esto porque, como se muestra en 92, la abundancia estadística de dichos cúmulos es despreciable en una distribución Maxwell-Boltzmann, es decir, sus resultados no son representativos del comportamiento de la mayoría. Los cúmulos descartados, por rebasar el límite de las $5.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, se encuentran en la Figura 4.2, mientras que los cúmulos con los que se siguió trabajando están en la Figura 4.3.

4.2. Nueva Escala

En la Tabla 2.1 [38] se muestra una propuesta de la jerárquica de los EH entre moléculas de agua basada en su conectividad. Esta escala se encuentra incompleta al no contemplar el caso de moléculas de agua tetracoordinadas en los cúmulos. Considerando los sistemas presentados en la Figura 4.3 podemos corregir esa omisión. En la Tabla 4.1 se da una descripción de diez

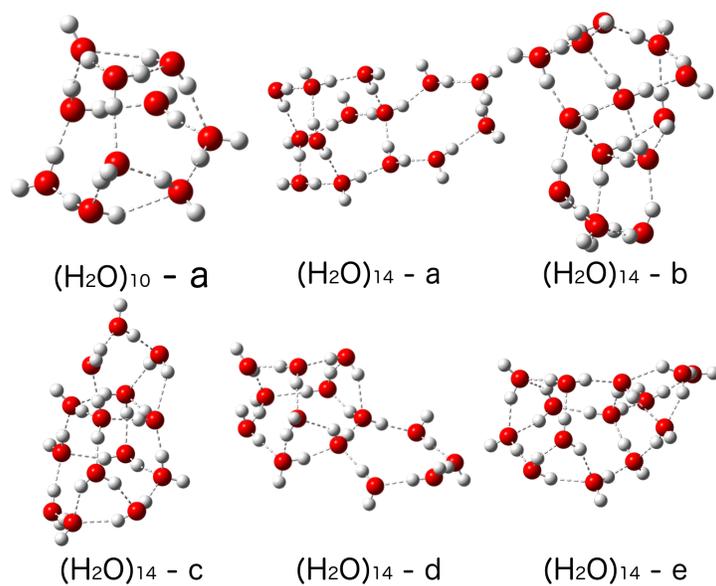


Figura 4.2: Cúmulos descartados.

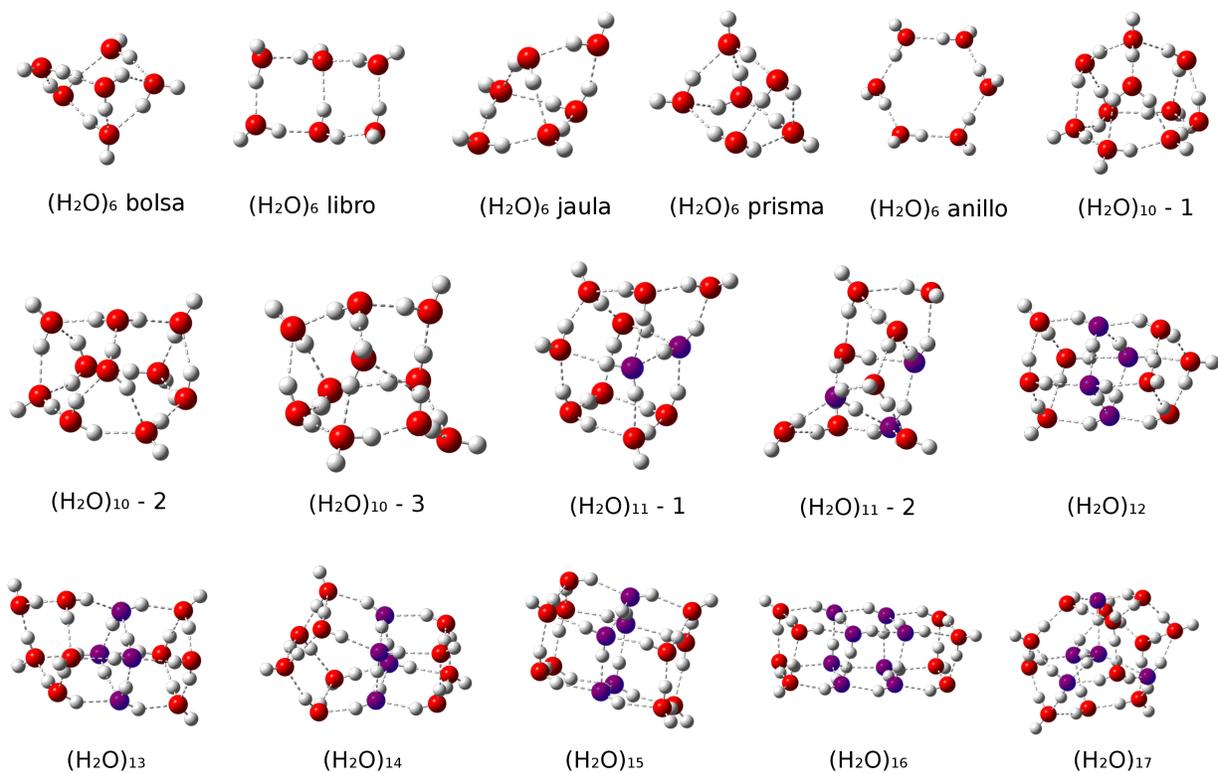


Figura 4.3: Cúmulos trabajados, los átomos de oxígeno marcados con tono azul son parte de moléculas de agua tetracoordinadas.

categorías de diferentes tipos de EHs. Además son comparadas con la clasificación existente antes de contemplar el caso tetracoordinado como se observa en la Figura 4.4.

Los tipos de EHs descritos en la Tabla 4.1 están ordenadas de la menos energética (1) a la más energética (10), con valores asociados a los promedios de la energía de interacción entre los pares de moléculas presentados en la Figura 4.3. Como podemos observar el intervalo de las energías de interacción es de -5 kcal mol^{-1} a $-10 \text{ kcal mol}^{-1}$. Si comparamos este intervalo con la energía del dimero, al mismo nivel de teoría que es de $-6.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, vemos que se puede favorecer la energía de interacción hasta un 50 %.

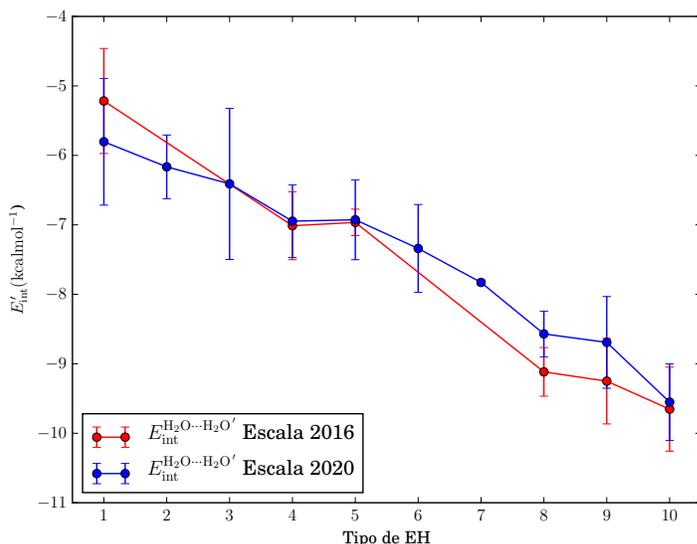


Figura 4.4: Escala 2016 y 2020.

La diferencia entre las escalas es que estas energías son robustas ante el cambio de nivel de teoría [85].

En la Figura 4.4 se muestra la interacción entre dos moléculas tetracoordinadas, EH tipo (6), el cual está en medio de la escala. Con esto podemos decir que la tetracoordinación está cerca de lo que consideramos como un promedio total entre las interacciones analizadas. Otras categorías con tetracoordinación son (2), (3) y (7). Las primeras dos son interacciones donde

En la Figura 4.4, se presenta una comparación entre las escalas obtenidas en 2016 por 38 en rojo, la cual fue obtenida con la aproximación MP2, y la obtenida en este trabajo en azul, calculada con el formalismo de DFT y el funcional M06-2X. Estas escalas muestran la energía de formación de un EH en función del tipo de enlace de hidrógeno, cabe señalar que, a pesar de la diferencia en las metodologías, estas se encuentran en gran concordancia. La razón de la pequeña di-

Tabla 4.1: Jerarquía de los EH en cúmulos de agua presentados en esta tesis.

Tipo de EH	Descripción
1	(i) El átomo de H involucrado en el EH proviene de un doble donador de EH y (ii) el oxígeno que participa en la interacción actúa como un doble aceptor.
2	Una molécula tetracoordinada interactúa como (i) donante de EH a una molécula tricoordinada que es doble aceptora o (ii) aceptora de EH de una molécula tricoordinada que es doble donadora.
3	Una molécula tetracoordinada interactúa con una dicoordinada ya sea donador o aceptor sencilla.
4	(i) El H de un doble donador de EH está enlazado con un oxígeno de un aceptor sencillo de EH o (ii) un oxígeno de un doble aceptor interactúa con un H de un donador sencillo.
5	Un enlace de hidrógeno es formado entre dos dobles donadores de EH o dos dobles aceptores de EH.
6	Las dos moléculas de agua involucradas son tetracoordinadas.
7	Una molécula tetracoordinada (i) dona EH a una doble donadora o (ii) acepta EH de una doble aceptora.
8	Un H de un donador sencillo de EH está enlazado con un oxígeno de un aceptor sencillo de EH.
9	(i) un hidrógeno de un doble aceptor de EH interactúa con el oxígeno de un donador sencillo o (ii) el oxígeno de un doble donador de EH interactúa con un hidrógeno de un sencillo aceptor.
10	El oxígeno de un doble donador de EH interactúa con un H de un doble aceptor de EH.

la otra molécula es débil aceptor o donador débil, mientras que el último es una interacción con una molécula que tiene una mayor disposición para formar un EH. El EH más débil encontrado, el tipo (1), está asociado con la interacción entre un donador de hidrógeno, que es un doble donador, y una molécula aceptora que toma el papel de un doble aceptor de hidrógeno. Por otro lado el EH más fuerte, el tipo (10), se da entre una molécula doble aceptora que toma el papel de donadora, para formar un tercer EH, con una molécula doble donadora que funge de aceptora.

Espinosa y colaboradores propusieron en 93 que es posible aproximar la energía de formación de un EH utilizando como función la densidad de energía potencial en el punto crítico de enlace $V(\mathbf{r}_{\text{bcp}})$,

$$E_{\text{HB}} \approx 0.5V(\mathbf{r}_{\text{bcp}}). \quad (4.1)$$

La Figura 4.5 muestra los valores correspondientes a esta estimación, y los compara con los valores de interacción entre grupos

$E_{\text{int}}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}'}$. Como se puede apre-

ciar, en todos los casos la energía estimada es mayor que la calculada

con la metodología IQA. A pesar de que las diferencias se vuelven más pronunciadas a medida que el EH se vuelve más energético, las tendencias de ambas funciones son decrecientes con respecto a la variable categórica del tipo de enlace de hidrógeno, es decir, guardan la misma tendencia.

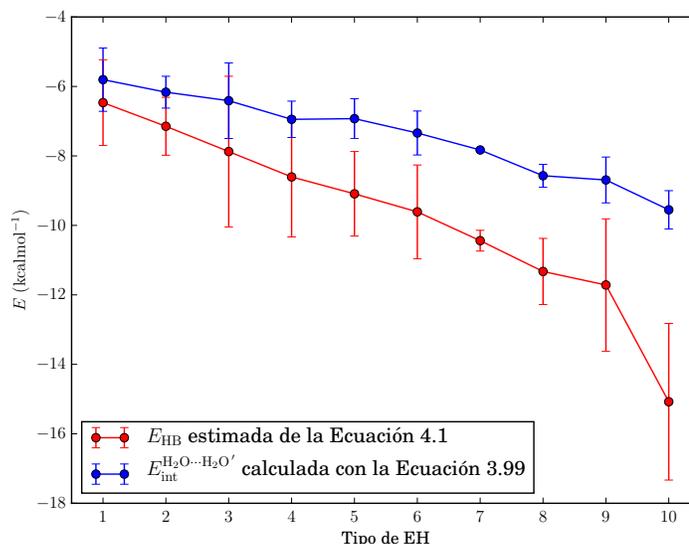


Figura 4.5: Energía estimada para EH [93] vs. energía de interacción.

4.3. Transferencia de Carga en Enlaces de Hidrógeno

Ambas jerarquías de los EH, la sugerida en esta tesis y la que se presenta en 38, pueden racionalizarse en términos de la transferencia de carga que ocurre en la formación de un EH. La formación de un enlace de hidrógeno dentro de un cúmulo de agua, se puede considerar como una reacción ácido-base de Lewis, es decir una transferencia de electrones desde el aceptor del átomo de hidrógeno al donador en el EH. Tal transferencia de carga facilita tanto *i*) la capacidad de donar un átomo de hidrógeno de la molécula aceptora del primer EH, ya que ahora tiene un déficit de carga, y *ii*) la capacidad de aceptar un hidrógeno del fragmento donador del primer EH, ya que su átomo de oxígeno es más rico en electrones que en una molécula de agua aislada. Estos argumentos se muestran en la Figura 4.6.

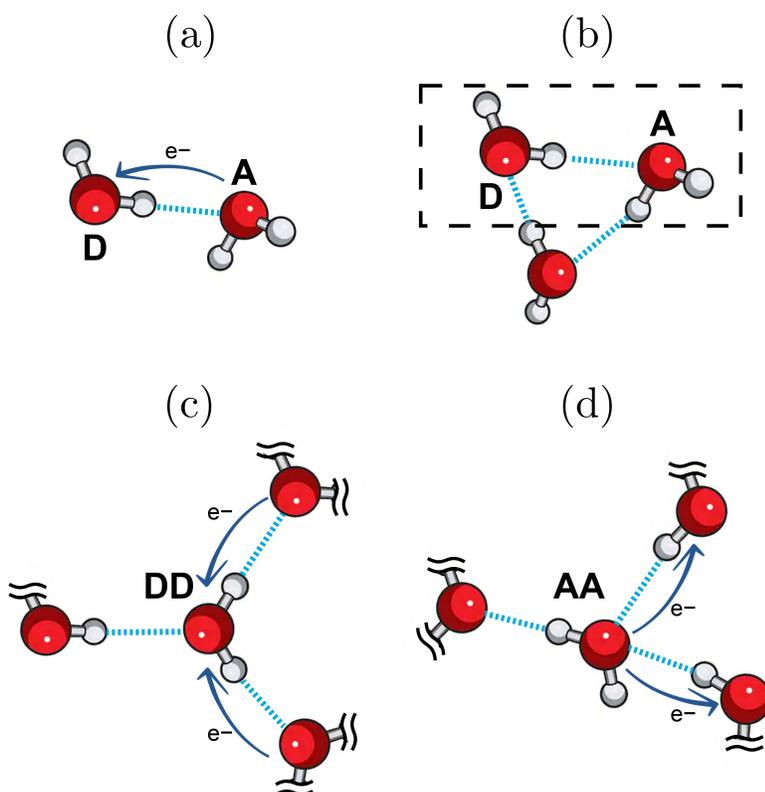


Figura 4.6: Transferencia de densidad electrónica en los diferentes arreglos dentro de los cúmulos de agua aquí estudiados.

Estos efectos dan paso a la cooperatividad de enlaces de hidrógeno, observable por ejemplo en los cúmulos cíclicos homodrómicos (Figura 4.6 (b)), como de anticooperatividad [33]. En la Figura 4.6 (c) se muestra un doble donador de EH tricoordinado, donde estos enlaces se debilitan entre sí, pero además ambas transferencias de carga contribuyen a que el átomo de oxígeno sea un mejor aceptor de EH. Este efecto refuerza al EH en la parte izquierda de la Figura 4.6 (c), por lo que uno puede considerar que los donantes dobles de EH son malos donadores, pero buenos aceptores de EH. Siguiendo con argumentos similares sobre la transferencia de carga relacionada a los EHs es posible llegar a la conclusión de que los EHs en la parte derecha de la Figura 4.6 (d), presentan efectos anticooperativos y que los hidrógenos de una molécula de agua, que es doble aceptora, son más ácidos que los del agua aislada, por lo cual, debería formar EHs más fuertes que los presentes en el dimero de agua, es decir, los dobles donadores de EH son comparativamente donantes débiles, pero buenos aceptores de EH. Por lo tanto, el tipo de enlace más débil de EH en la jerarquía sugerida en esta tesis involucra: *i*) un donante doble de EH que actúa como el donante de EH y *ii*) un doble aceptor de EH que funciona como el aceptor de EH en la interacción.

Por otro lado, el EH más fuerte en la escala es entre un doble donador de EH actuando como aceptor de EH y un doble aceptor actuando como el donador de EH, como se ilustra en la Figura 4.7 (f). En el caso del agua tetracoordinada, al ser tanto doble donadora como doble aceptora simultáneamente, es difícil clasificarla en términos comparativos como una buena o mala donadora o aceptora. Por el contrario, es posible clasificar al agua dicoordinada, como buena donadora o aceptora en función de si actúa como donadora o aceptora en el primer EH. Además, la Figura 4.7 (b) muestra que el tipo más débil de EH para moléculas de agua tetracoordinadas involucra a donantes o aceptores de EHs pobres. De forma análoga, los EHs más fuertes formados por monómeros de agua tetracoordinados son resultado de interacciones con los mejores donantes o aceptores de EH como se muestra en la Figura 4.7 (e). Las Figuras 4.7 (c) y 4.7 (d) representan situaciones que son intermedias entre estos dos extremos.

La Figura 4.8 muestra la transición, desde la interacción considerada como el EH más fuerte, hasta aquella que se da entre dos moléculas tetracoordinadas pasando por la interac-

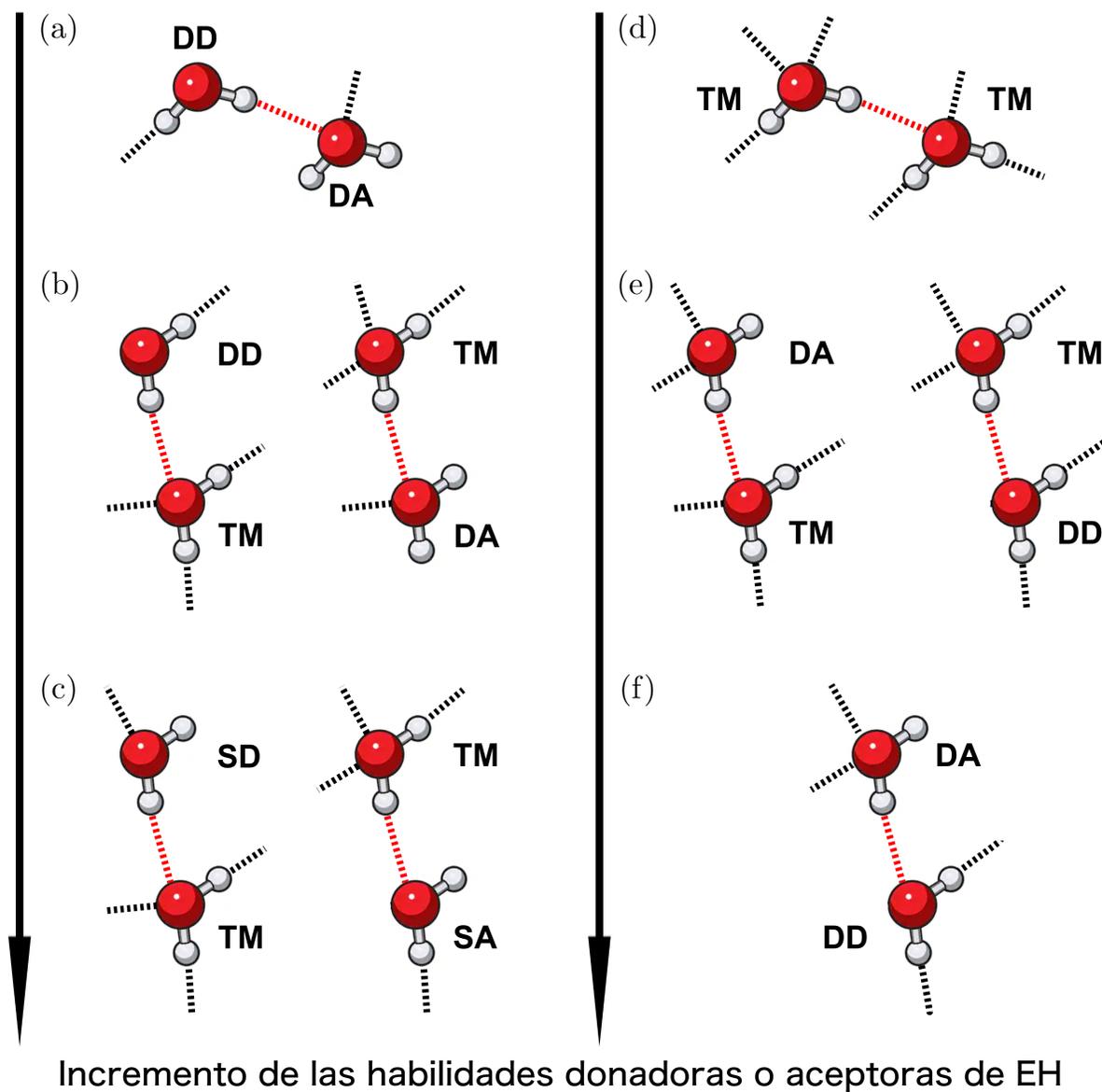


Figura 4.7: **DA**=Doble Aceptor de EH, **DD**=Doble Donador de EH, **TM**=Monómero Tetra-coordinado, **SA**=Aceptor Sencillo de EH, **SD**=Donador Sencillo de EH.

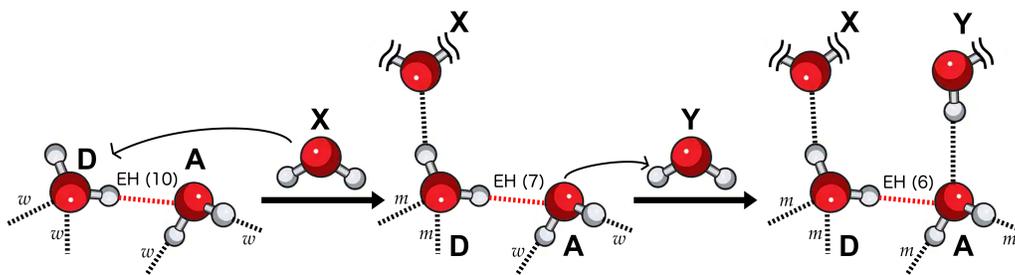


Figura 4.8: Transición del EH más fuerte (10) al EH tipo (7) y finalmente al tipo (6), a través de donar y aceptar EHs.

ción de una molécula tricoordinada con una tetracoordinada. Esto proporciona información valiosa sobre los efectos de la formación de arreglos que involucran moléculas tetracoordinadas en cúmulos de H_2O . Primero, cuando el donador **D** de EH en la parte izquierda de la Figura 4.8 se convierte en una molécula tetracoordinada, se convierte en *i*) un peor donante y *ii*) un mejor aceptor de EH. El primer hecho debilita al EH indicado en color rojo en la Figura 4.8, pero el segundo fortalece a los EHs de la molécula **D** marcados con la letra *m*. Del mismo modo, cuando el cuarto EH se forma en la molécula **A**, esta molécula se convierte en *i*) un peor aceptor y *ii*) un mejor donador de EH. Estos resultados tienen efectos similares en la fuerza de los EHs donde la molécula **A** está involucrada, es decir, el EH indicado en rojo en la Figura 4.8 se debilita aún más y los otros EHs de **A** se vuelven más fuertes (aquellos marcados con la letra *w*). En general, la tetracoordinación genera un debilitamiento de los EH que se ve compensado por el mayor número de enlaces formados dentro del cúmulo.

4.4. Distancias Intermoleculares

Usualmente, la energía de interacción y la distancia entre las moléculas están muy correlacionadas, la Figura 4.9 muestra el promedio de las distancias entre átomos de oxígeno en función del tipo de EH reportado en la Tabla 4.1. La comparación entre las Figuras 4.9 y 4.4 nos lleva a concluir que entre mayor sea la distancia promedio entre oxígenos es más débil es la interacción entre las moléculas.

En la Figura 4.9 se muestra, con una línea roja, la distancia experimental entre oxígenos reportada para el hielo I_h [94]. Como podemos observar, el valor es muy similar a las distancias entre oxígenos presentes en los EHs de media la escala, es decir, los tipos (3), (4), (5) y (6). Cabe señalar que la distancia entre oxígenos en el hielo I_h es muy similar a la que se presenta en el EH del tipo (6), tipo de EH que corresponde con la interacción entre dos moléculas de agua tetracoordinadas, como la que se presenta en el estado sólido del hielo I_h .

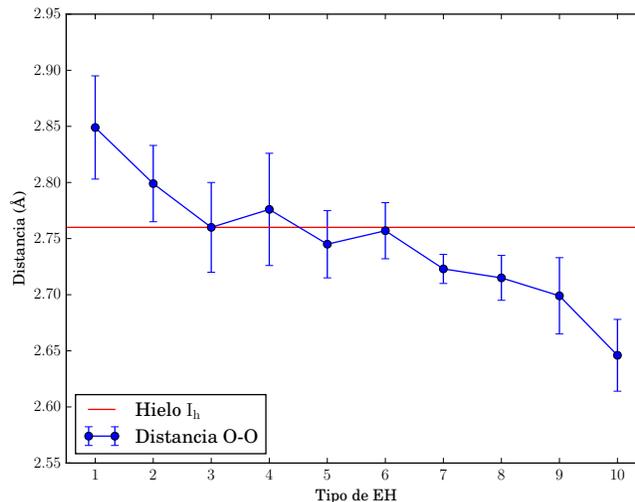


Figura 4.9: Distancias oxígeno-oxígeno en función del tipo de EH.

4.5. Estimación de la Energía de Enlace en Hielo I_h

Usando los valores de energía de interacción es posible estimar la energía asociada con el proceso de ruptura de los EHs dentro de un mol de hielo I_h , es decir la sublimación:



Para esto, consideramos la energía de interacción entre dos moléculas de agua en el hielo como el valor correspondiente a la energía de EH del tipo (6) en la nueva escala reportada en la Tabla 4.1, en donde ambas moléculas son tetracoordinadas, y tiene un valor de $-7.36 \text{ kcal mol}^{-1}$. Cada molécula de agua en el hielo forma cuatro EHs, pero si consideramos cuatro EHs por molécula, estaríamos contando el doble debido a que cada EH está formado por dos moléculas, por lo tanto la energía correspondiente a romper todas las interacciones intermoleculares en un mol de hielo es dos veces el promedio de energía de interacción entre dos moléculas de agua, $14.72 \text{ kcal mol}^{-1}$. Si comparamos este resultado con el valor reporta-

do para la entalpía de sublimación, ΔH_{sub} , extrapolado a 0 K $11.38 \text{ kcal mol}^{-1}$ [95] vemos que la metodología logra reproducir el valor de la energía de sublimación con un error de $3.34 \text{ kcal mol}^{-1}$.

4.6. Componentes Iónicas y Covalentes en la $E_{\text{int}}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}'}$

En el esquema de partición energética de IQA es posible dividir la energía de interacción en sus componentes clásicas, o iónicas, y el de intercambio-correlación, o covalentes. En la Figura 4.10 se muestran los valores correspondientes a estas contribuciones a la energía de interacción entre las moléculas de agua para los distintos tipos de EHs en la escala de la Tabla 4.1. Podemos observar como los valores para el término clásico, $V_{\text{cl}}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}'}$, son algo similares para todos los tipos de EHs en esta clasificación. Por el contrario, la energía de intercambio-correlación, $V_{\text{xc}}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}'}$, tiene una clara dependencia con tipo de EH. Por lo que podemos afirmar que las variaciones en la energía de interacción provienen, principalmente, del término de intercambio-correlación.

En la Figura 4.11 se muestra el promedio de los valores de DIs entre las moléculas de agua de los diferentes tipo de EHs. Los DIs, de igual forma que el término de intercambio-correlación, es una medida de la covalencia de la interacción entre las moléculas de agua. Los EHs con las mayores energías de formación tienen mayor cantidad de densidad electrónica compartida y, por lo tanto, de covalencia. Esto se refleja en los valores de $\text{DI}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}}$ y $V_{\text{xc}}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}'}$. De hecho, existe una fuerte correlación entre las cantidades mencionadas, tal como se observa en la Figura 4.12. Dicha correlación puede ser explotada debido a que el costo computacional para el cálculo de DI representa sólo una fracción del correspondiente a la de la $V_{\text{xc}}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}'}$.

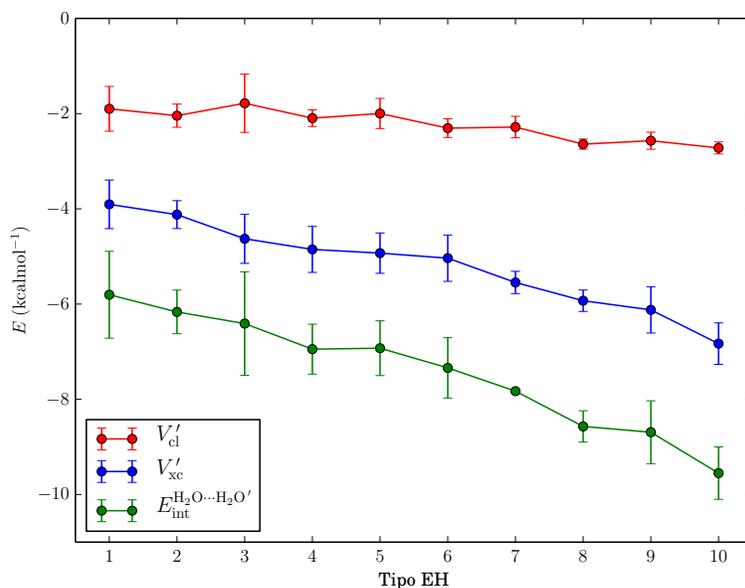


Figura 4.10: Contribuciones clásicas y de intercambio-correlación.

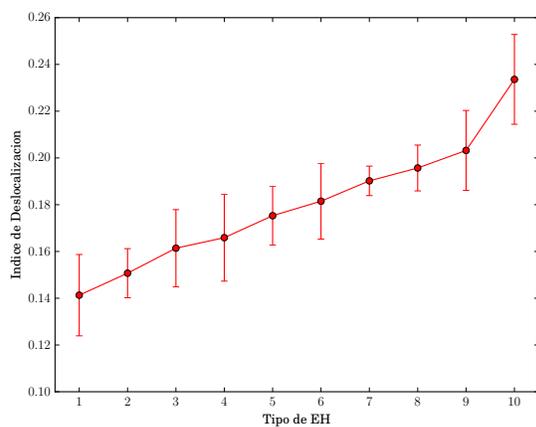


Figura 4.11: Índice de deslocalización (unidades atómicas).

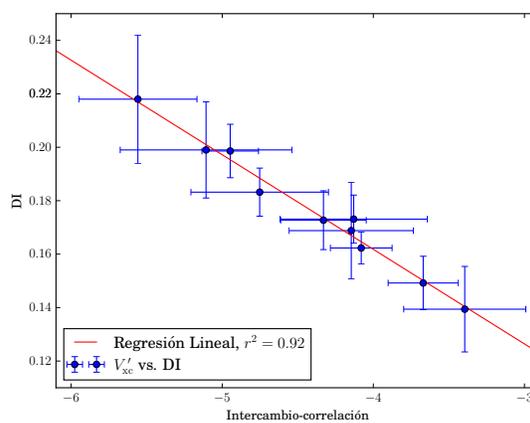


Figura 4.12: Regresión lineal entre $\text{DI}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}}$ (unidades atómicas) y $V'_{xc}{}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}'}$ (kcal mol^{-1}).

Capítulo 5

Conclusiones

Hemos utilizado la metodología de partición de la energía electrónica de IQA para estudiar la conectividad en pequeños cúmulos de agua. Hacer esto nos permitió expandir la clasificación de enlaces de hidrógeno previamente reportada en la conectividad de los hexámeros del agua (*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 19557-19566) para incluir moléculas tetracoordinadas. Nuestros resultados muestran que los EHs más fuertes y más débiles están formados por monómeros tricoordinados, mientras que las interacciones entre las moléculas de agua tetracoordinadas están en el medio de esta escala. En pequeños cúmulos de agua, el número de moléculas de agua disponibles para el contacto es limitado y el sistema forma menos EHs pero más fuertes. En agua helada, donde los contactos son abundantes, la tetracoordinación es la norma. En conjunto, esperamos que el análisis presentado en esta tesis resulte útil para comprender la naturaleza y la predicción de las estructuras de los cúmulos unidos por EH.

1. El uso de M06-2X/6-311G++(d,p) resulta ser una buena aproximación, para las optimizaciones de cúmulos de agua, con la gran ventaja de reducir el tiempo computacional.
2. La descomposición de la energía de interacción entre monómeros dentro de los cúmulos de agua estudiados indica que las componentes clásicas y de intercambio-correlación son atractivas, pero la de mayor peso en la interacción es la asociada a la energía de intercambio-correlación.
3. Las componentes clásicas electrostáticas a la energía de interacción tienen contribuciones importantes de primeros y segundos vecinos. Por otro lado, la contribución de intercambio-correlación depende únicamente de los primeros vecinos.
4. Los resultados de esta investigación son consistentes con estudios de la topología de la densidad electrónica en sistemas semejantes más pequeños [38, 96].
5. El estudio realizado sobre los EH en cúmulos de agua dio paso a la publicación de un artículo científico en la revista *Journal of Computational Chemistry*, 97, en donde se refinó el cálculo de la energía a través del uso de una base más grande, como se muestra en el Apéndice A.

Apéndice A

On the strength of hydrogen bonding
within water clusters on the coordination
limit



On the strength of hydrogen bonding within water clusters on the coordination limit

Víctor Manuel Castor-Villegas¹ | José Manuel Guevara-Vela¹ |
Wilmer E. Vallejo Narváez² | Ángel Martín Pendás³ | Tomás Rocha-Rinza¹ |
Alberto Fernández-Alarcón^{1,4}

¹Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Mexico City, Mexico

²Institute of Materials Research, National Autonomous University of Mexico, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Mexico City, Mexico

³Department of Analytical and Physical Chemistry, University of Oviedo, Oviedo, Spain

⁴Universidad Iberoamericana, Prolongación Paseo de Reforma 880, Mexico City, Mexico

Correspondence

Tomás Rocha-Rinza and Alberto Fernández-Alarcón, Institute of Chemistry, National Autonomous University of Mexico, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán C.P. 04510, Mexico City, Mexico. Email: trocha@iquimica.unam.mx (T. R.-R.); Email: al.fedza@gmail.com (A. F.-A.)

Funding information

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Grant/Award Number: 253776; DGTIC/UNAM, Grant/Award Number: LANCAD-UNAM-DGTIC 250; Dirección General de Asuntos del Personal Académico, Universidad Nacional Autónoma de México, Grant/Award Number: IN205118; Fundación para el Fomento en Asturias de la Investigación Científica Aplicada y la Tecnología, Grant/Award Number: IDI-2018-000177; Ministerio de Ciencia e Innovación, Grant/Award Number: PGC2018-095953-B-I00; European Union, Grant/Award Number: PGC2018-095953-B-I00

Abstract

Hydrogen bonds (HB) are arguably the most important noncovalent interactions in chemistry. We study herein how differences in connectivity alter the strength of HBs within water clusters of different sizes. We used for this purpose the interacting quantum atoms energy partition, which allows for the quantification of HB formation energies within a molecular cluster. We could expand our previously reported hierarchy of HB strength in these systems (*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 19557) to include tetracoordinated monomers. Surprisingly, the HBs between tetracoordinated water molecules are not the strongest HBs despite the widespread occurrence of these motifs (e.g., in ice I_h). The strongest HBs within H_2O clusters involve tri-coordinated monomers. Nonetheless, HB tetracoordination is preferred in large water clusters because (a) it reduces HB anticooperativity associated with double HB donors and acceptors and (b) it results in a larger number of favorable interactions in the system. Finally, we also discuss (a) the importance of exchange-correlation to discriminate among the different examined types of HBs within H_2O clusters, (b) the use of the above-mentioned scale to quickly assess the relative stability of different isomers of a given water cluster, and (c) how the findings of this research can be exploited to indagate about the formation of polymorphs in crystallography. Overall, we expect that this investigation will provide valuable insights into the subtle interplay of tri- and tetracoordination in HB donors and acceptors as well as the ensuing interaction energies within H_2O clusters.

KEYWORDS

coordination number, hydrogen bonding, interacting quantum atoms, water clusters

1 | INTRODUCTION

Hydrogen bonds (HBs) are critical in a wide variety of fields, such as molecular recognition^[1] and catalysis.^[2] Hence, the understanding of the nature of HBs is an active research avenue in constant development. The correct characterization of HBs is a complicated endeavor whose principal difficulties lie in the description of the nonadditive

contributions to these interactions. In other words, the proper account of HBs entails the understanding of how these contacts affect each other increasing (cooperativity) or decreasing (anticooperativity) their formation energies.^[3,4]

The study of nonadditivity in water clusters has a lengthy and rich history in experimental and computational physical chemistry. Concerning electronic structure calculations, Clementi and coworkers^[5] as

well as Scheiner and Nagle^[6] used the supermolecule method among the first efforts to study HBs with quantum chemical methods. These researchers found enhanced dipole moments with respect to that found in an isolated water molecule. Later, more sophisticated investigations which include electronic correlation via the MP2 methodology found a systematic contraction of the O...O separation in adjacent water molecules that takes place from the dimer to the hexamer of water.^[7,8] Afterwards, microwave experiments by Saykally et al. confirmed the homodromic cycles within the structures of (H₂O)_n (*n* = 3–5) and give strong spectroscopic evidence of cooperativity in small water clusters.^[9–13] Regarding larger systems, the search for the minimum structures of water clusters via MP2 calculations has continued, for example, with Xantheas who considered recently H₂O clusters with up to 25 monomers.^[14] Other authors have also used force field potentials to study different properties of water clusters. Tsai and Jordan, for instance, used the TIP4P potential to optimize the structures of water clusters comprising 8, 12, 16, and 20 molecules almost 30 years ago.^[15] Hereof, Peterson et al.^[16] addressed translational and rotational dynamics of water molecules with the same force field potential but including up to 45,000 monomers. Recently, broadband rotational spectroscopy on clusters of 9 and 10 water molecules have confirmed the presence of cooperative effects in those systems.^[17] HB cooperativity is fundamental not only for the microscopic properties of water cluster but also for the macroscopic features of H₂O. At the beginning of the decade Stokely and coworkers used mean-field calculations and Monte Carlo simulations to show that the inclusion of cooperativity within water clusters was fundamental for the correct thermodynamic description of the bulk.^[18]

The presence of cooperative effects for water aggregates was already uncontroversial at the end of the twentieth century.^[19–21] In contrast, the situation for the opposite effects, that is, HB anticooperativity, was not well established.^[22] Among the accepted ideas on this issue, was a strong relationship between antidromic cycles comprising double proton acceptors and donors with HB anticooperativity.^[21–23] However, some of us have recently shown how the occurrence of double HB donors and acceptors can also lead to very strong HB interactions in water clusters.^[4] This conclusion was obtained as a result of a hierarchy of HB strength based on the single/double and acceptor/donor character of water molecules within H₂O clusters. Despite its correct account of relative HB formation energies within small water clusters, this scale of HB strength in H₂O adducts is incomplete because it does not include tetracoordinated water motifs, which are important arrangements of H₂O molecules in large water clusters as well as in liquid and solid water.

We intend to contribute further in this direction by examining formation energies within water clusters with tetracoordinated monomers using quantum chemical topology (QCT) tools. QCT comprises a set of methodologies that use the language of dynamical systems to partition and to characterize molecules and molecular complexes via the topological analysis of several scalar fields derived from the electronic wave function.^[24,25] The methods in QCT have the attractive feature of being invariant to orbital transformations and they are

robust against the change of the level of approximation in electronic structure theory.^[26] QCT analyses have been used to investigate a variety of non-covalent interactions such as π - π ^[27] and σ - σ stacking,^[28] chalcogen contacts,^[29] or pnictogen bonds.^[30–32] Two of the methods within QCT that have been very successful in this regard are (a) the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) based on the topology of the electron density and (b) the interacting quantum atoms (IQA) approach, a rigorous partition of the electronic energy-based solely on the state vector of the system under consideration.^[33] Different workers have exploited QTAIM and IQA to study halogen,^[34–37] beryllium,^[38,39] and tetrel bonding^[40] to name a few. Most importantly for this work, the use of QTAIM and IQA has provided valuable insights into the understanding of HBs.^[3,4,41–43]

Given the main aim of this investigation, this paper is organized as follows. First, we present the theoretical framework of the methods exploited in this investigation and the associated computational details of our calculations. Later on, we summarize and discuss our principal results. Finally, we enumerate our main conclusions. Briefly, we were able to expand our previously reported scale for the strength of HBs within water clusters^[4] with the inclusion of tetracoordinated water molecules. We found that the HB formation energies involving tetracoordinated water monomers do not correspond to the strongest HB arrangement as it could have been anticipated given the predominance of these motifs of water molecules, for example, in ice I_h. We also discuss the preference for H-bonds which involve tetracoordinated monomers despite their smaller formation with respect to other motifs, and how our results provide alternative explanations for H-bond cooperativity and anticooperativity. We also consider perspectives for the exploitation of our results in the assessment of the relative stability of isomers of water clusters and the study of polymorphism in crystallography. Overall, we expect that this contribution provides important insights into the complex relationship between the connectivity of H₂O monomers within a cluster and the formation energies associated with the resulting interactions.

2 | THEORETICAL FRAMEWORK

The foundations of QCT were laid out by the development of the QTAIM by Bader and coworkers.^[44] The QTAIM is built on the topological examination of the electron density which leads us to recover key chemical concepts, such as atoms, functional groups and chemical bonding from quantum chemical calculations. Additionally, the QTAIM defines a division of the three-dimensional (3D) space in atomic basins, that is, proper quantum subsystems for which we can compute average values of Dirac observables, such as the atomic energy and different atomic multipole moments.^[45] Moreover, the QTAIM also defines the delocalization of the electrons of a basin A into another atom B, an indicator of the degree of covalency between these atoms.^[46]

Based on the topological division of the 3D space defined by QTAIM, the IQA methodology^[33,47] performs a division of the

electronic energy of a molecule or molecular cluster using the first and second-order density matrices of the investigated system. The IQA methodology can be also employed within the formalism of Kohn–Sham theory,^[48,49] despite the lack of second-order densities in DFT. More specifically, the IQA analysis conduces to a dissection of the electronic energy in intra-atomic, E_{net}^A , and interatomic, $E_{\text{int}}^{\text{AB}}$ components,^[33,47]

$$E = \sum_A E_{\text{net}}^A + \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} E_{\text{int}}^{\text{AB}}, \quad (1)$$

wherein A, B, ... are the atomic basins defined by the QTAIM. The intra and interatomic contributions can be further decomposed as

$$E_{\text{net}}^A = T^A + V_{\text{ne}}^{\text{AA}} + V_{\text{ee}}^{\text{AA}}, \quad (2)$$

and

$$E_{\text{int}}^{\text{AB}} = V_{\text{nn}}^{\text{AB}} + V_{\text{ne}}^{\text{AB}} + V_{\text{ne}}^{\text{BA}} + V_{\text{ee}}^{\text{AB}}, \quad (3)$$

with T^A being the kinetic energy of atom A, while $V_{\text{ne}}^{\text{AB}}$ and $V_{\text{ee}}^{\text{AB}}$ represent (a) the attraction of the nucleus of atom A with the electrons of basin B and (b) the repulsion of the electrons of the same atoms. Finally, $V_{\text{nn}}^{\text{AB}}$ denotes the repulsion between the nuclei of atoms A and B.

We can also divide the IQA interaction energy between two atoms into classical ($V_{\text{cl}}^{\text{AB}}$) and exchange-correlation ($V_{\text{xc}}^{\text{AB}}$) contributions,

$$E_{\text{int}}^{\text{AB}} = V_{\text{cl}}^{\text{AB}} + V_{\text{xc}}^{\text{AB}}. \quad (4)$$

The terms $V_{\text{cl}}^{\text{AB}}$ and $V_{\text{xc}}^{\text{AB}}$ are commonly identified with ionic and covalent components of the interaction energy between atoms A and B, respectively. The conceptual framework of IQA enables us to regroup the terms of Equation (1) to express the corresponding values of the net and interaction energies for groups of atoms, \mathcal{G} , \mathcal{H} , \mathcal{J} , ... within an electronic system, for example, monomers forming a molecular cluster,

$$E = \sum_{\mathcal{G}} E_{\text{net}}^{\mathcal{G}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathcal{G}} \sum_{\mathcal{G} \neq \mathcal{H}} E_{\text{int}}^{\mathcal{GH}}, \quad (5)$$

in which

$$E_{\text{net}}^{\mathcal{G}} = \sum_{A \in \mathcal{G}} E_{\text{net}}^A + \frac{1}{2} \sum_{A \in \mathcal{G}} \sum_{\substack{B \in \mathcal{G} \\ B \neq A}} E_{\text{int}}^{\text{AB}}, \quad (6)$$

and

$$E_{\text{int}}^{\mathcal{GH}} = \sum_{A \in \mathcal{G}} \sum_{B \in \mathcal{H}} E_{\text{int}}^{\text{AB}}. \quad (7)$$

Finally, it is possible to represent the changes in energy associated with the formation of a molecular cluster, $\mathcal{G} + \mathcal{H} + \mathcal{G} \cdots \mathcal{H} \cdots \mathcal{G}$, as the sum,

$$\Delta E = \sum_{\mathcal{G}} E_{\text{def}}^{\mathcal{G}} + \sum_{\mathcal{G}} \sum_{\mathcal{G} > \mathcal{H}} E_{\text{int}}^{\mathcal{GH}}, \quad (8)$$

wherein $E_{\text{def}}^{\mathcal{G}}$ denotes the deformation energy of group \mathcal{G} , namely the difference in energy between (a) \mathcal{G} within the molecular cluster (computed with Equation (6)) and (b) \mathcal{G} isolated in its equilibrium geometry.^[33] We can rewrite Equation (8) as a pairwise sum of interacting monomers^[4]

$$\Delta E = \sum_{\mathcal{G}} \sum_{\mathcal{G} > \mathcal{H}} \left(E_{\text{int}}^{\mathcal{GH}} + \left(\frac{E_{\text{int}}^{\mathcal{GH}}}{\sum_{\mathcal{J} \neq \mathcal{G}} E_{\text{int}}^{\mathcal{JG}}} \right) E_{\text{def}}^{\mathcal{G}} + \left(\frac{E_{\text{int}}^{\mathcal{GH}}}{\sum_{\mathcal{J} \neq \mathcal{H}} E_{\text{int}}^{\mathcal{JH}}} \right) E_{\text{def}}^{\mathcal{H}} \right) = \sum_{\mathcal{G}} \sum_{\mathcal{G} > \mathcal{H}} E_{\text{int}}^{\mathcal{GH}'}. \quad (9)$$

in which $E_{\text{int}}^{\mathcal{GH}'}$ includes $E_{\text{int}}^{\mathcal{GH}}$ and a fraction of $E_{\text{def}}^{\mathcal{G}}$ and $E_{\text{def}}^{\mathcal{H}}$. Finally, it is also possible to partition the energy arising from Equation (9), $E_{\text{int}}^{\mathcal{GH}'}$ into classical and exchange-correlation components,

$$\Delta E = \sum_{\mathcal{G}} \sum_{\mathcal{G} > \mathcal{H}} (E_{\text{xc}}^{\mathcal{GH}} + E_{\text{class}}^{\mathcal{GH}}) \left(1 + \left(\frac{1}{\sum_{\mathcal{J} \neq \mathcal{G}} E_{\text{int}}^{\mathcal{JG}}} \right) E_{\text{def}}^{\mathcal{G}} + \left(\frac{1}{\sum_{\mathcal{J} \neq \mathcal{H}} E_{\text{int}}^{\mathcal{JH}}} \right) E_{\text{def}}^{\mathcal{H}} \right) = \sum_{\mathcal{G}} \sum_{\mathcal{G} > \mathcal{H}} (E_{\text{xc}}^{\mathcal{GH}'} + E_{\text{cl}}^{\mathcal{GH}'}) \quad (10)$$

3 | COMPUTATIONAL DETAILS

We optimized the structures of 16 water clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 6, \dots, 17$, shown in Figure 1. The starting geometries of the examined systems were taken from the literature^[14,50,51] and recomputed with the M06-2X/6-311++G(d,p) approximation.^[52,53] Later on, single-point calculations were performed at the M06-2X/aug-cc-pVTZ^[54,55] level of theory. All these calculations were carried out using the package GAUSSIAN09.^[56] We decided to employ this methodology because the combination of this exchange-correlation functional with basis sets of triple-zeta quality reproduces adequately the cooperative and anticooperative behavior described by correlated wavefunctions at a moderate computational cost.^[57] Later on, using the electronic densities computed via DFT we proceeded to analyze the QTAIM topological properties of the electron density and to carry out the IQA energy partition.^[48,49] We used the AIMAll program for these purposes.^[57] The visualization of our results was carried out with the help of the GAUSSVIEW program^[56] and the MATPLOTLIB^[58] library.

4 | RESULTS AND DISCUSSION

4.1 | Hierarchy of H-bond strength within water clusters

As stated in Section 1, we had previously suggested a scale for the strength of HBs between water molecules based on the single and double character of the involved hydrogen bond donors and

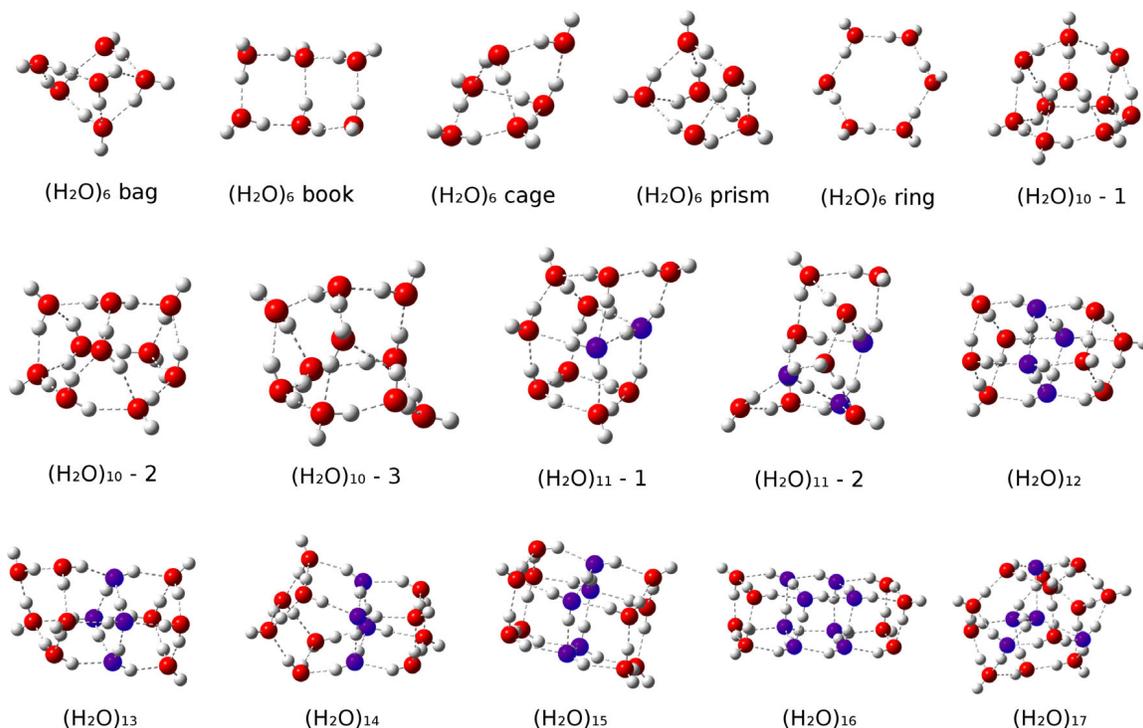


FIGURE 1 Water clusters considered in this work. The oxygen atoms corresponding to tetracoordinated H_2O molecules are highlighted in darker color [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

acceptors.^[4] This scale is incomplete, however, because it does not include tetracoordinated water monomers. By considering the systems shown in Figure 1, we were able to ameliorate this omission. Table 1 describes the 10 categories in which we separated the different types of HBs within the investigated water clusters. This new scale includes the six types of HB considered before^[4] as well as four new categories which entail tetracoordinated water molecules. The types of HB in Table 1 are ordered from less (1) to most (10) energetic. The averages of the formation energies between water molecules for the different types of HB are presented in Figure 2.

These values span from 4.9 ± 0.8 to 8.0 ± 0.5 kcal/mol. We recall at this point that the binding energy of the water dimer computed with the approximation used in this work is -5.2 kcal/mol. Thus, hydrogen bond formation energies within water clusters can be reduced by $\approx 25\%$ (anticooperativity) or increased by $\approx 65\%$ (cooperativity). Figure 2 also presents the formerly suggested scale in reference [4]. We point out the good agreement between the old and new data, in particular considering that the previous work relied on MP2/aug-cc-pVTZ electronic structure calculations. We note, however, an inversion for the order of the hydrogen bond types (4) and (5) of the previous scale. But, we also point out that the formation energies of these HBs in such a hierarchy are very similar -7.01 and -6.96 kcal/mol.^[4] The closeness of both scales is consistent with previous reports which state that the description of HB cooperativity and anticooperativity is robust with respect to changes in different approximations in electronic structure theory.^[57]

Figure 2 shows that the interaction between two tetracoordinated H_2O molecules, type number (6), lies in the middle

of the scale. Thus, we can say that tetracoordinated water monomers are close to what can be considered the average of the range of hydrogen bond formation energies within water clusters. The arithmetic mean of the computed formation energies is -6.0 kcal/mol and it corresponds to HB (5) -6.0 ± 0.6 kcal/mol while that for two tetracoordinated H_2O monomers is -6.3 ± 0.4 kcal/mol. Other categories that include tetracoordinated water molecules are (2), (3), and (7).

Espinosa et al. suggested to estimate the formation energy corresponding to an HB via the expression^[59]

$$E_{\text{HB}} \approx 0.5V(r_{\text{bcp}}), \quad (11)$$

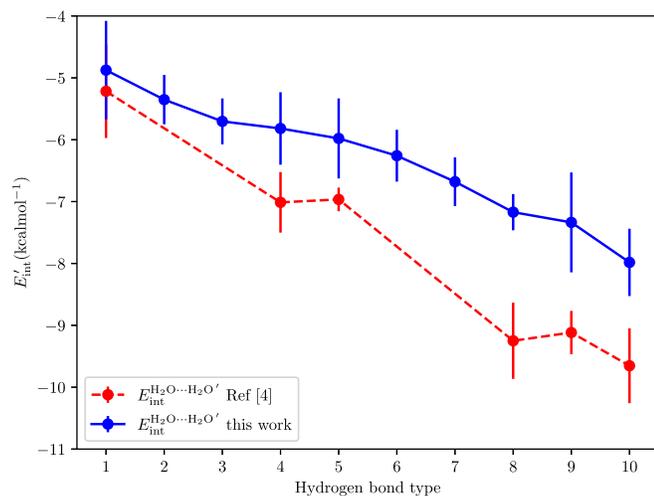
where r_{bcp} is the position of the bond critical point associated with the HB, and $V(r)$ the potential energy density scalar field. Figure 3 shows the values computed through this formula as well as those from our IQA calculations, $E_{\text{int}}^{\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}'}$.

We note that the estimated energy via Equation (11) is in all cases larger than that computed with IQA (formula (9)). These differences become more pronounced as the HB type becomes more energetic. This observation might be related to the results of Mata et al.^[60] who investigated the strength of HB interactions under the action of an external electric field ϵ . The purpose of ϵ was to simulate polarization effects on the interaction, for example, those induced by surrounding molecules or ions in solid-state.^[60] As discussed in the next subsection, the scale of Table 1 might be rationalized in terms of charge transfers. Hereof, Ref. [60] indicates that Equation (11) becomes less accurate for larger electric fields, that is, more sizeable charge transfers and

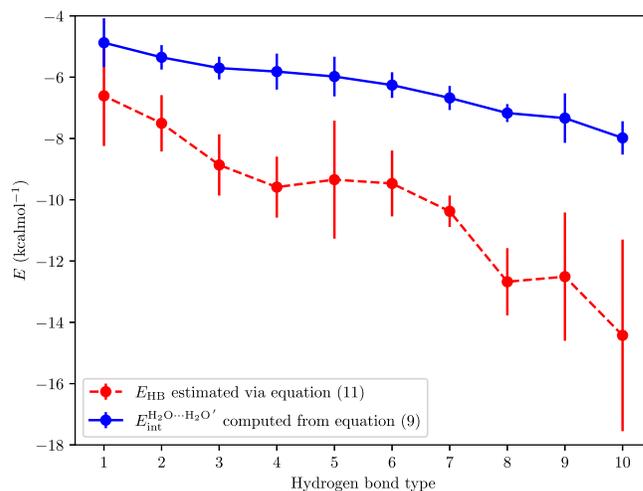
TABLE 1 The scale of hydrogen bond formation energies within water clusters put forward in this investigation

Type of HB	Description
(1)	(a) The H atom involved in the hydrogen bond belongs to a double HB donor and (b) the oxygen that participates in the interaction acts as a double HB acceptor
(2)	A tetracoordinated water molecule either (a) donates an HB to a tricoordinated double HB acceptor or (b) accepts an HB from a tricoordinated double HB donor
(3)	A tetracoordinated water molecule interacts with a monomer which is a single HB donor and a single HB acceptor
(4)	(a) The hydrogen of a double HB donor is bonded to the oxygen of a single HB acceptor or (b) the oxygen of a double acceptor interacts with a hydrogen of a single donor
(5)	A hydrogen bond is formed between two double HB donors or two double HB acceptors
(6)	Both water molecules are tetracoordinated
(7)	A tetracoordinated H ₂ O molecule either (a) donates an HB to a tricoordinated double HB donor or (b) accepts an HB from a tricoordinated double HB acceptor
(8)	The oxygen of a single HB donor interacts with a hydrogen of a single HB acceptor
(9)	(a) A hydrogen of a double HB acceptor is in contact with the oxygen of a single donor or (b) the O atom of a double donor interacts with a hydrogen of a single acceptor
(10)	The oxygen of a double HB donor interacts with a hydrogen of a double HB acceptor

Note: The hierarchy is presented in increasing order of magnitude of H-bond formation energies.

**FIGURE 2** Distribution of interacting quantum atoms formation energies, $E'_{\text{int}}{}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}'}$ (Equation (9)) between hydrogen-bonded water molecules for the types of hydrogen bonds described in Table 1 [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

formation energies. However, both ways to calculate the hydrogen bond formation energies (formulae (9) and (11)) agree in the order of the different categories given in Table 1.

**FIGURE 3** Formation energies of the different types of hydrogen bonds specified in Table 1. The values are reported in kcal/mol [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

4.2 | Charge transfer

The scale of HB strength suggested herein and that put forward in Ref. [4] can be rationalized in terms of the electron charge transfer which occurs in the formation of a hydrogen bond, viz, from the HB acceptor to the HB donor. The left part of the inset in Figure 4a shows a tricoordinated double HB donor for which the electron charge transfer has a twofold effect. First, the two schematized hydrogen bonds in the bottom left part of the inset weaken each other, that is, they present HB anticooperativity. Second, both charge transfers contribute to make the oxygen atom a better HB acceptor, in a similar fashion to the HB donor in (H₂O)₂. This effect reinforces the HB in the top left part of Figure 4a. One may consider that double HB donors are relatively poor HB donors but good HB acceptors. Similar arguments based on charge transfers indicate that double HB donors are comparably poor HB donors but good HB acceptors. Because tetracoordinated water molecules are double HB donors and double HB acceptors simultaneously, they are HB donors and acceptors of middle strength. A similar situation occurs for bicoordinated water molecules which are single HB donors and single HB acceptors. We suggest a scale for the HB acceptor and donor capacities within water clusters in Figure 4a. Therefore, the type of H-bond with the smallest formation energy within H₂O clusters, that is, that on the top of Table 1 involves the weakest HB donor (a double HB donor acting as the HB donor) and the weakest HB acceptor (a double HB acceptor functioning as the HB acceptor) as displayed in Figure 4b. On the other hand, the HB with the largest formation energy within a water cluster, viz, the one in the bottom of Table 1 on the scale entails the strongest HB acceptor (a tricoordinated double HB donor operating as the HB acceptor) and the strongest HB donor (a tricoordinated double HB acceptor being the corresponding HB donor) as schematised in Figure 4c. Likewise, the weakest type of HB in which a tetracoordinated water molecule participates (type (2) in Table 1) involves also either a poor HB donor or a poor HB acceptor.

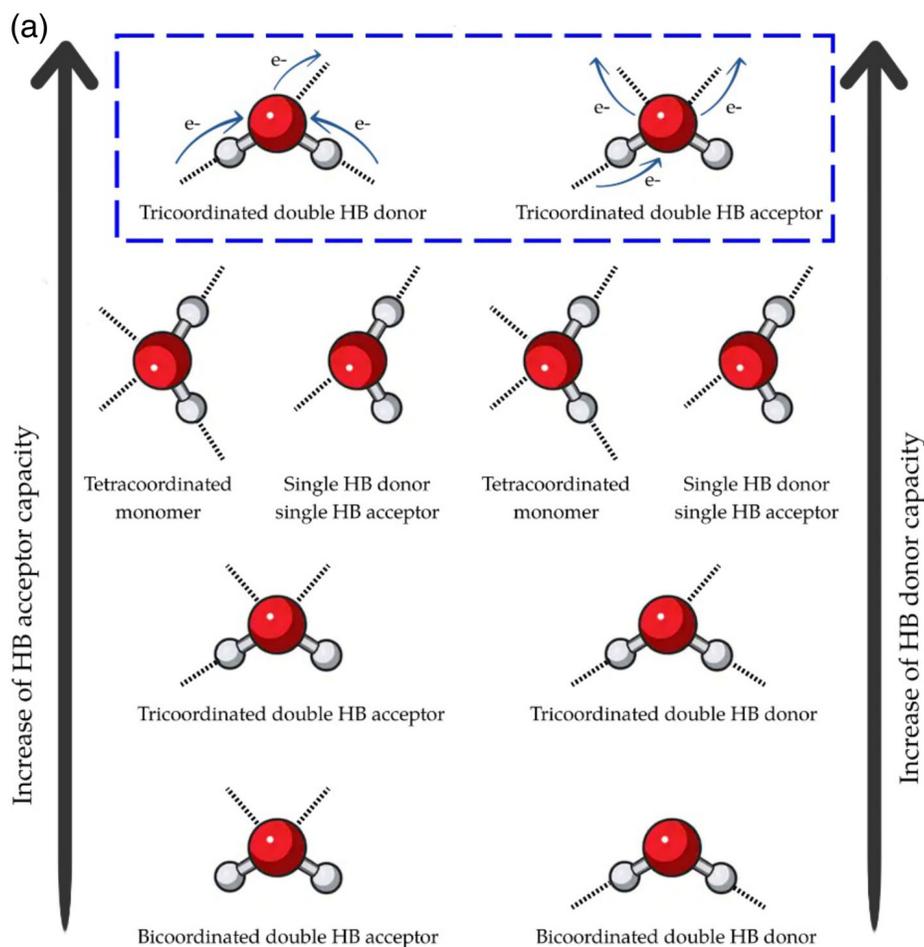


FIGURE 4 (a) Hierarchy of the capacity of H-bond acceptors (left) and donors (right) based on the electron charge transfer which occurs in the formation of an H-bond schematised in the inset at the top of the figure. (b) and (c) represent the weakest and the strongest interactions within H_2O clusters in the hierarchy of hydrogen bonding strength put forward in this article (Table 1) [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

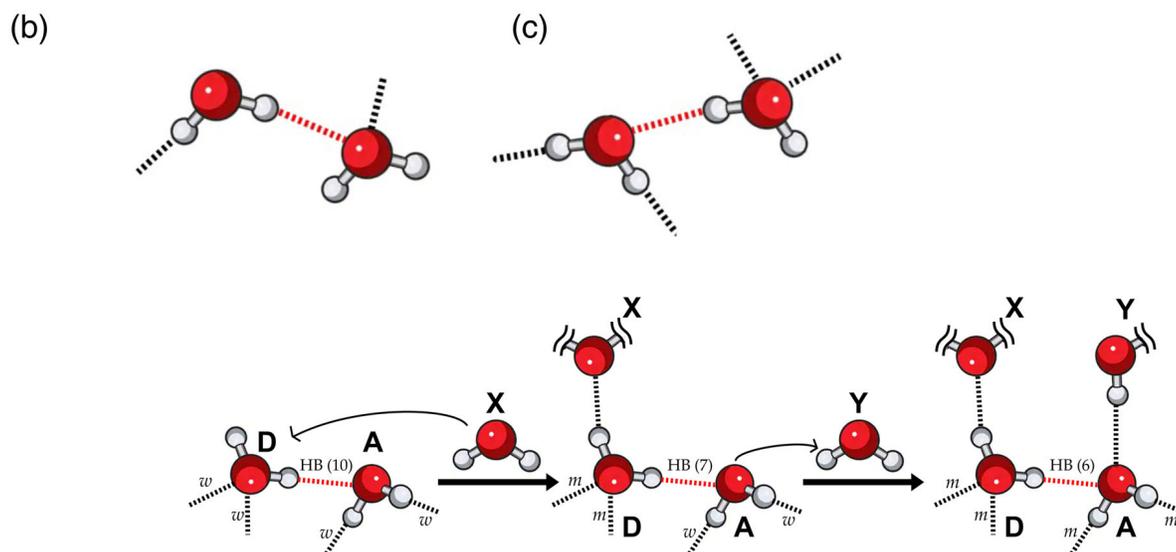


FIGURE 5 Transition from the strongest type of hydrogen bond (HB) in Table 1, namely, HB type (10) (indicated in lighter color) to the interaction between two tetracoordinated molecules (HB kind (6)). The HB sort (7) represents an intermediate stage. While the hydrogen bonding indicated in lighter color is weakened by the formation of the two hydrogen bonds, those labeled with w (from “weak”) become stronger as indicated with the letter m (from “medium force”) [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

Conversely, the HBs with the largest formation energies formed by tetracoordinated H_2O monomers result from their interactions with the strongest HB donors or acceptors (type (7) of HB in Table 1) The

kinds of HB (3) and (6) which involve tetracoordinated water molecules as well represent situations that are intermediate between these two extremes.

The transition from the HB in Figure 4c, that is, the strongest of the interactions considered in this investigation, to the HB between two tetracoordinated H_2O monomers as schematised in Figure 5 gives valuable insights on the effects of the formation of tetracoordinated water molecules in H_2O clusters. First, when the HB donor **D** in the left part of Figure 5 becomes a tetracoordinated molecule, it turns into (a) a worse HB donor and (b) a better HB acceptor. The first fact weakens the HB indicated in lighter color in Figure 5, but the second strengthens the two HBs of molecule **D** labeled with the letter *w* in the left part of Figure 5. These enhanced HBs are indicated with the letter *m* in the middle part of the same figure. Likewise, when the fourth HB is formed around molecule **A**, this monomer becomes (a) a worse HB acceptor and (b) a better HB donor. These conditions have similar effects to those just mentioned, that is, the HB indicated in lighter color in Figure 5 is further weakened and the other HBs of **A** becomes stronger. Overall, tetracoordination allows increasing the number of attractive hydrogen bonds within a system while it might strengthen other previously formed HBs. These observations might explain the preponderance of HB tetracoordinated water monomers in large H_2O clusters and in the bulk.^[61,62]

The reduction of HB anticooperative effects via the formation of new hydrogen bonds can be illustrated by considering the generation of the prism isomer of the water hexamer from the interaction of two antidromic cycles of $(\text{H}_2\text{O})_3$. The top part of Figure 6 shows that the six hydrogen bond formation energies within the antidromic cycles of the H_2O trimers increase in all cases but in one. The magnitudes of

the sums of such formation energies rise by 2.29 and 2.78 kcal/mol in the two rings. Also, the hydrogen bond interactions whose formation energy increase as a consequence of the interaction between the two antidromic cycles of $(\text{H}_2\text{O})_3$ increase their position (or stay in the same category) in the hierarchy put forward in Table 1. The converse is also

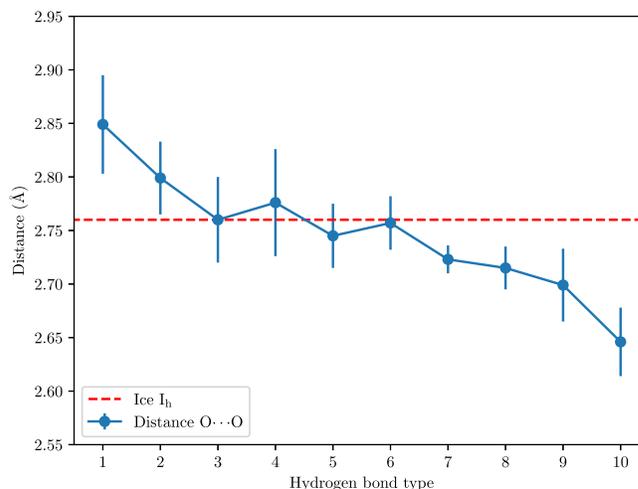


FIGURE 7 Average distances between oxygen atoms for the different H-bond in Table 1. The $\text{O} \cdots \text{O}$ distance for ice I_h is shown as well. The values are reported in Å [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

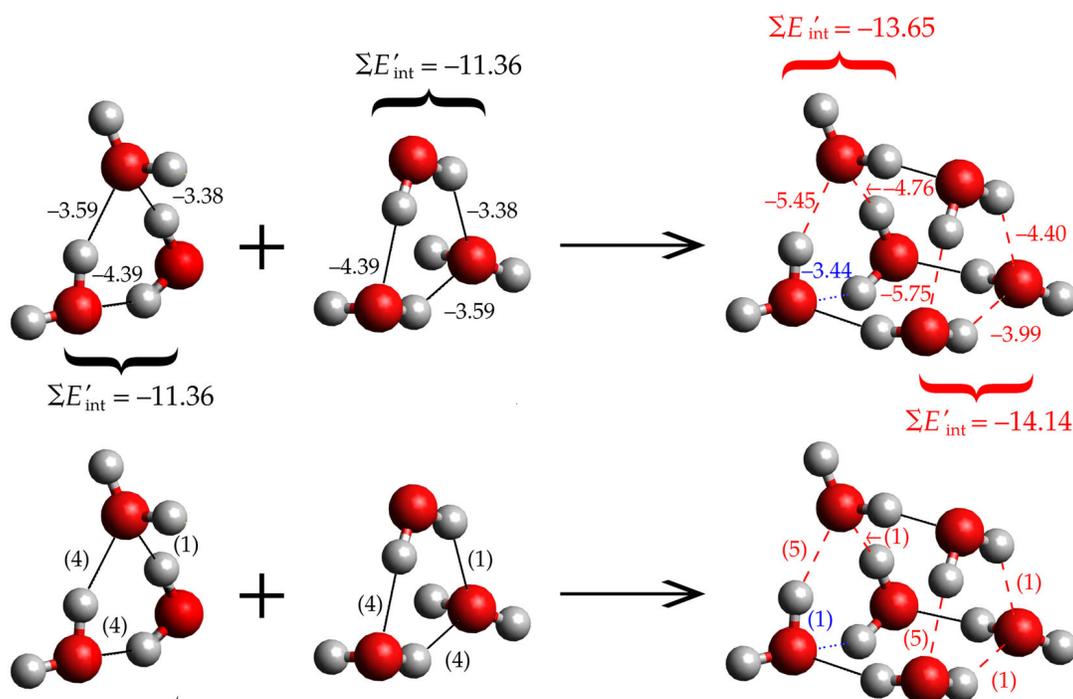


FIGURE 6 Formation of the prism isomer of $(\text{H}_2\text{O})_6$ from two interacting antidromic cycles of $(\text{H}_2\text{O})_3$. (Top) Formation energies (in kcal/mol) of the hydrogen bonds within the antidromic cycles of $(\text{H}_2\text{O})_3$ in isolated form and inside the prism structure of $(\text{H}_2\text{O})_6$. The value of the sum of such formation energies for each antidromic cycle of $(\text{H}_2\text{O})_3$ is also indicated. (Bottom) Categories within the hydrogen bond strength hierarchy of Table 1. The hydrogen bonds which are strengthened/weakened as a consequence of the interaction of the two H_2O trimers are indicated in dashed/dotted [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

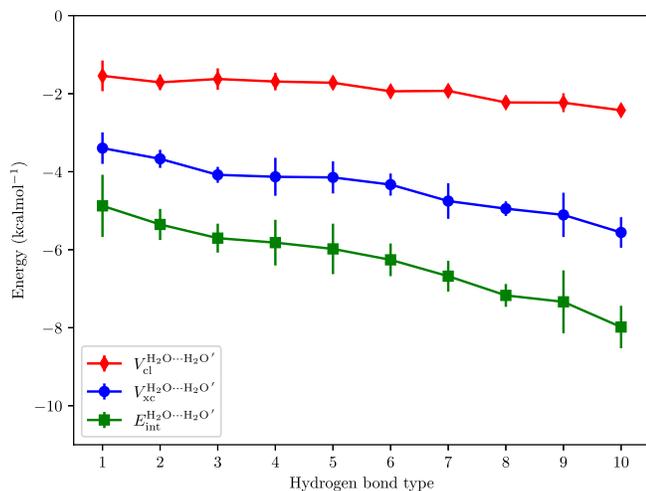


FIGURE 8 Average values for the classical and exchange-correlation contributions to the interaction energy for the different types of hydrogen bonds put forward in Table 1 [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](#)]

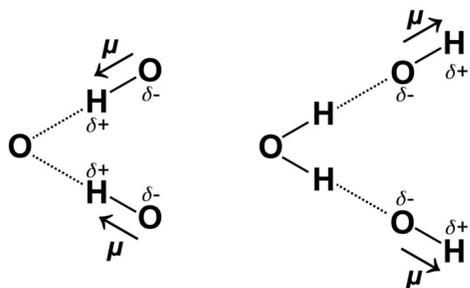
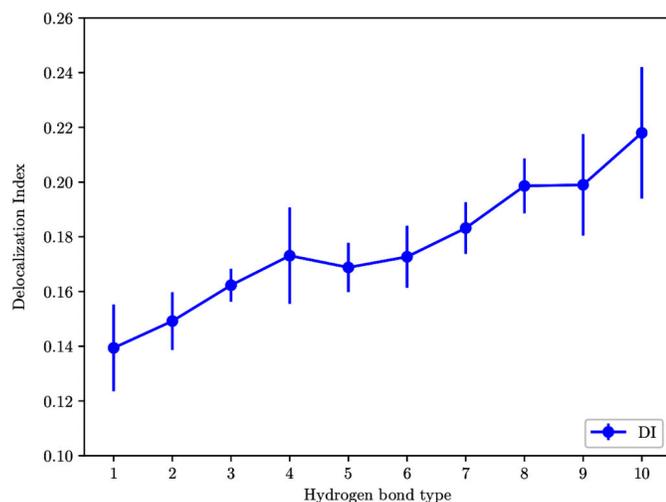


FIGURE 9 Double hydrogen bond acceptor (left) and donor (right). These motifs result in nearly parallel dipoles which are associated with H-bond anticooperativity^[21]

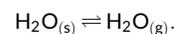


true for the HB which reduces its formation energy due to the process illustrated in Figure 6.^[2]

4.3 | Relation with ice I_h

Interaction energies and distances between molecules tend to follow similar trends. Figure 7 shows the average distances between oxygen atoms for the different types of HBs in the hierarchy put forward in Table 1. We note that O··O distances follow a similar tendency to those shown in Figures 2 and 3. Namely, longer distances are associated with weaker interactions, while shorter ones are related to stronger contacts, as expected. Figure 7 shows the experimental O··O distance in ice I_h ,^[63] as well. This value is very similar to the average distance found for the HBs in the middle of the scale, that is, those of the (3)–(6) types. Importantly, type (6) corresponds to the interaction between two tetracoordinated H_2O molecules, which is the bonding situation observed in ice I_h .

Now, we discuss briefly how the formation energy of the hydrogen bonds among tetracoordinated molecules (HB type (6)) can be related to the sublimation energy of ice,



The formation energy of HB type (6) is -6.3 kcal/mol. Hence, breaking all of the HBs in ice (composed of tetracoordinated H_2O molecules) would require twice this quantity, that is, -12.6 kcal/mol, an estimation that ignores three and many-body effects. The sublimation enthalpy of ice at 0 K is 11.4 kcal/mol^[64] which is in a reasonably good agreement with the estimated value based on the HB formation energies of tetracoordinated molecules. We note at this point that the utilized methodology M06-2X/aug-cc-pVTZ//M06-2X/6-311++G(d,p)

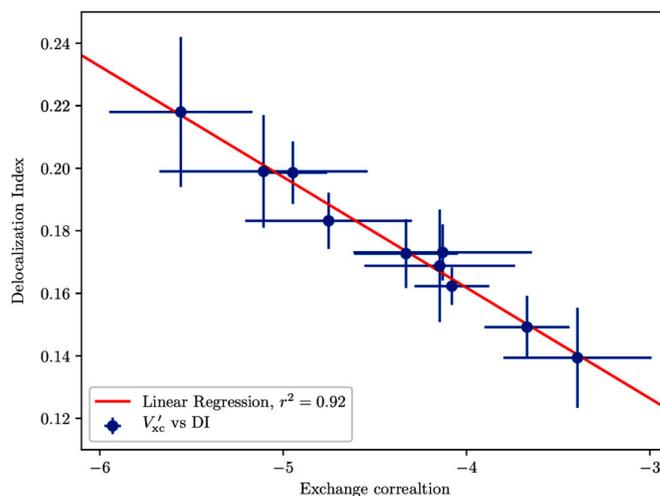


FIGURE 10 Left: Delocalization indices (in a.u.) between hydrogen-bonded water molecules for the different hydrogen bonds shown in Table 1. Right: Correlation between the exchange-correlation contribution to the hydrogen bond formation energy, $V_{xc}^{H_2O \cdots H_2O'}$ (in kcal/mol), and the delocalization indices between hydrogen-bonded water molecules addressed in this investigation [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](#)]

overestimates slightly HB formation energies^[65] and hence it also overestimates the sublimation energy of ice I_h at 0 K.

4.3.1 | Covalent vs ionic components of $E_{\text{int}}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}'}$

Finally, the IQA energy partition is also able to divide the HB formation energy into classical (ionic) and exchange-correlation (covalent) contributions. Figure 8 shows these contributions to the interaction

energy between water molecules for the different types of hydrogen bonds in the scale of Table 1. The values for the classical term, $V_{\text{class}}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}'}$, are quite similar for all types of HBs in this hierarchy. On the contrary, the differences for the exchange-correlation term, $V_{\text{xc}}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}'}$, are larger. Thus, we can say that the variations in the total interaction energy come mainly from the exchange-correlation part. These observations are in contrast with the above mentioned rationalization of the hierarchy of Table 1 based on arguments of charge transfer and they also disagree with the arguments usually used to

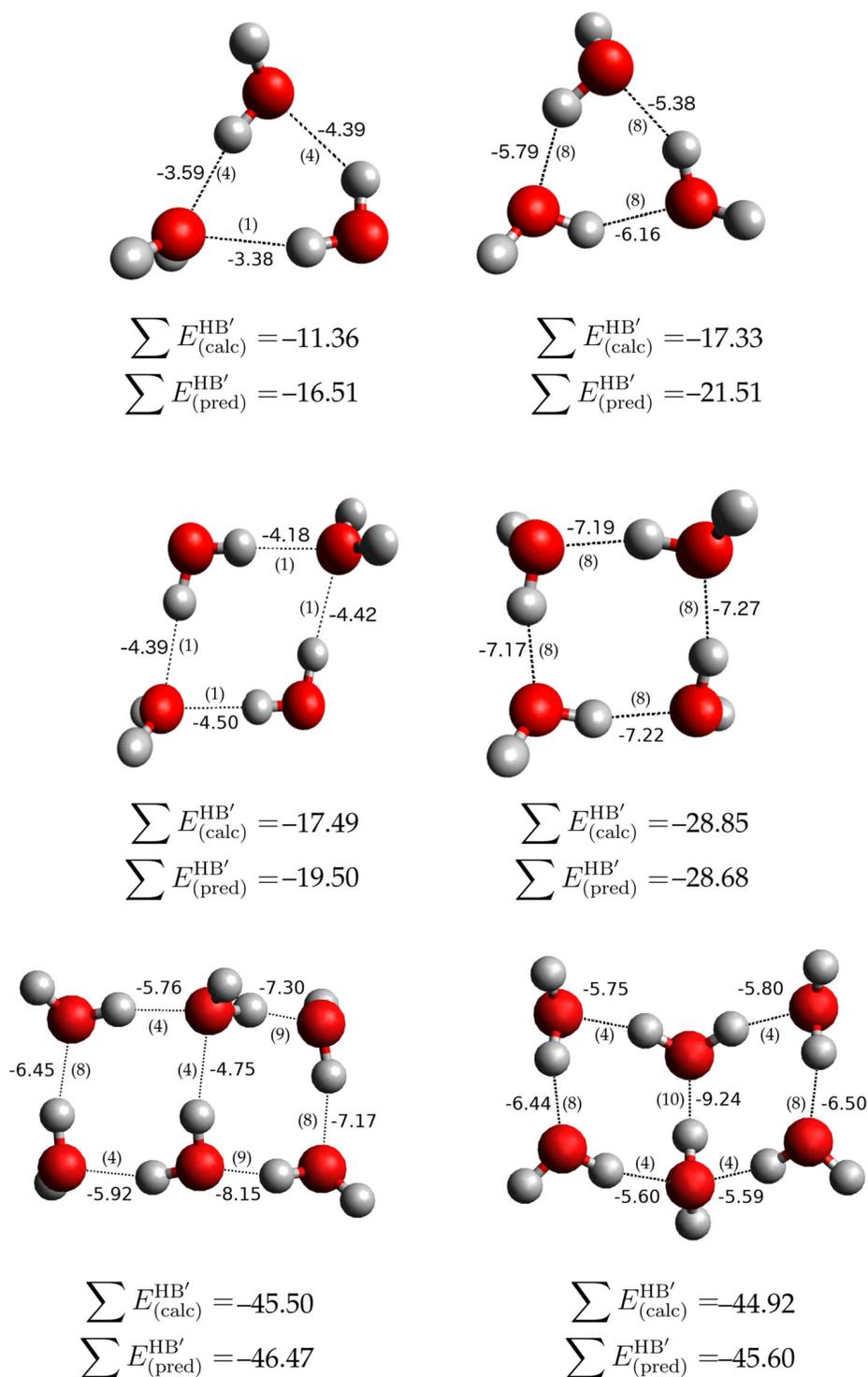


FIGURE 11 Antidromic and homodromic structures of the water trimer (top) and tetramer (middle) as well as two different configurations of the book structure of $(\text{H}_2\text{O})_6$. The categories of the hydrogen bonds in Table 1 are shown within parentheses and the hydrogen bond formation energies are calculated with the aid of formula 9. We also report the sum (in kcal/mol) of such computed H-bond formation energies ($\sum E_{\text{(calc)}}^{\text{HB}'}$) and those predicted with the aid of Table S1 [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

explain HB anticooperativity.^[21] Figure 9 shows a double HB donor and a double HB acceptor which result in the occurrence of nearly parallel dipoles, increasing thereby the energy of the system.^[21] We point out in this regard that this explanation is inconsistent with the HB cooperative effects observed between double HB donors and acceptors (Figure 4c) and would result in large differences in $V_{\text{class}}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}'}$ for the different types of H-bonds considered herein as opposed to the results observed in the red curve of Figure 8.

The preponderance of covalency to distinguish among the different types of HBs in Table 1 is also consistent with the quantification of delocalization indices (DIs). The delocalization indices between two atoms (A and B) or groups of atoms (\mathcal{G} and \mathcal{X}) indicates the number of electron pairs shared between these moieties.^[46,66] The left side of Figure 10 shows the average values for the DIs between water molecules for the different types of HBs addressed in this paper. The hydrogen bonds with the largest formation energies have the most sizeable number of shared pairs of electrons and therefore of covalency as reflected in the values of $\text{DI}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}}$ and $V_{\text{xc}}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}'}$. There is indeed a strong correlation between these two last-mentioned quantities (right side of Figure 10). Such correlation can be exploited by considering that the computational cost for the calculation of DIs represents only a fraction of that corresponding to $V_{\text{xc}}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}'}$.

4.4 | Perspectives

4.4.1 | Energetic assessment of different isomers of water clusters

The scale put forward in Tables 1 and S1 allows for the qualitative and quantitative rationalization for the relative stability of a pair of isomers of a given water cluster. We illustrate this procedure by considering the homodromic and antidromic cycles of $(\text{H}_2\text{O})_3$ and $(\text{H}_2\text{O})_4$ and two different isomers of the book structure of $(\text{H}_2\text{O})_6$ in Figure 11. We note that Table 1 and S1 predict (a) that the antidromic cycles possess H-bonds with lower formation energy than those within the homodromic cycles and (b) that the two considered dispositions of the book configuration of $(\text{H}_2\text{O})_6$ are nearly isoenergetic, despite they have different connectivity of H-bonds in their structures. This procedure can be done without performing electronic structure calculations and by simply classifying the HBs within a given water cluster in accordance with Table 1 and by adding the corresponding values of formation energies in Table S1. One can also compute the hydrogen bond formation energies within the examined clusters with the aid of Equation (9). We realize in this way that the hydrogen bonds in the homodromic cycle of $(\text{H}_2\text{O})_3$ are 2.00 kcal/mol more stable than in the corresponding antidromic ring. Ditto for $(\text{H}_2\text{O})_4$ and 2.84 kcal/mol. Interestingly, the results of Figure 11 reveal that even within antidromic cycles we can have H-bond cooperativity. The hydrogen bonds within the antidromic cycle of $(\text{H}_2\text{O})_4$ are stronger than those in the corresponding antidromic cycle of $(\text{H}_2\text{O})_3$. We also note that the predictions of $\sum E_{\text{HB}}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}}$ via the values reported in Table S1

overestimate considerably those calculated for the trimer due to many-body effects of H-bonding. Nonetheless, the predictions are considerably better for larger clusters as illustrated by the considered structures of $(\text{H}_2\text{O})_4$ and examined structures of $(\text{H}_2\text{O})_4$ and $(\text{H}_2\text{O})_6$. This procedure can be straightforwardly extended to larger clusters and its exploitation warrants a different study in itself.

On polymorph preference in hydrogen-bonded molecular crystals

Our results may also have further implications on the always difficult subject of polymorph preference in hydrogen-bonded molecular crystals, a far-reaching topic in the pharmaceutical industry, for instance.^[67] The hierarchy here unveiled signal new possible targets to follow in the growth of molecular clusters toward crystalline nuclei and finally to the solid. We envision a nonnegligible role of the maximization of the number of attractive interactions in such nucleation processes. Mapping a hierarchy landscape similar to the one presented in this work in other systems is thus desirable. If similar conclusions are thereby obtained, one can foresee a more general framework in which the kinetics of nucleation would be determined, or at least influenced, by the growth of those clusters displaying the largest number of “anchoring” points. This groundwork will potentially have a considerable impact on our understanding of the forces driving the formation and observation of polymorphs.

5 | CONCLUDING REMARKS

We have used the IQA energy partition to determine the hydrogen bond formation energies in water clusters which encompass tetracoordinated H_2O monomers. This endeavor allowed us to expand our previously reported classification of hydrogen bonds based on HB connectivity within water hexamers to include tetracoordinated water molecules. The hydrogen bonds which involve tetracoordination are not the strongest interactions considered in this investigation as it could have been expected from the extended occurrence of this HB configuration in nature. Instead, the most marked HB cooperative and anticooperative effects involve tricoordinated water monomers. Nonetheless, tetracoordination is preferred in large H_2O clusters because (a) it reduces HB anticooperative effects which occur due to tricoordinated molecules acting as poor HB donors or acceptors, and (b) it increases the number of attractive interactions within the system. Although the scale of HB strength put forward herein can be rationalized using charge transfer arguments, the covalent character is substantially different among the different types of HBs examined herein, in opposition to the classical arguments based on electrostatics. Finally, we give perspectives for the exploitation of our results for the analysis of the relative stability of isomers of a water cluster and the study of polymorphs in crystallography. Altogether, we expect that the analysis presented herein will prove useful to the understanding of the structure and nature of hydrogen-bonded adducts, for example, water clusters.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge financial support from CONACyT/Mexico (grant 253776) and PAPIIT/UNAM (project IN205118). We are also thankful to DGITIC/UNAM for computer time (project LANCAD-UNAM-DGITIC 250). A. M. P. thanks the Spanish MICINN (grant PGC2018-095953-B-I00) the FICYT (grant IDI-2018-000177) and the European Union FEDER funds for financial support.

ORCID

José Manuel Guevara-Vela  <https://orcid.org/0000-0003-1782-6792>

Wilmer E. Vallejo Narváez  <https://orcid.org/0000-0002-3712-0618>

Tomás Rocha-Rinza  <https://orcid.org/0000-0003-1650-4150>

REFERENCES

- [1] L. Muñoz-Rugeles, A. Galano, J. R. Alvarez-Idaboy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 15296.
- [2] E. Romero-Montalvo, J. M. Guevara-Vela, W. E. Vallejo Narváez, A. Costales, Á. Martn Pendás, M. Hernández-Rodríguez, T. Rocha-Rinza, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3516.
- [3] J. M. Guevara-Vela, R. Chávez-Calvillo, M. Garca-Revilla, J. Hernández-Trujillo, O. Christiansen, E. Francisco, Á. Martn Pendás, T. Rocha-Rinza, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14304.
- [4] J. M. Guevara-Vela, E. Romero-Montalvo, V. A. Mora Gómez, R. Chávez-Calvillo, M. Garca-Revilla, E. Francisco, Á. Martn Pendás, T. Rocha-Rinza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 19557.
- [5] E. Clementi, W. Kolos, G. C. Lie, G. Ranghino, *Int. J. Quantum Chem.* **1980**, *17*, 377.
- [6] S. Scheiner, J. F. Nagle, *J. Chem. Phys.* **1983**, *87*, 4267.
- [7] S. S. Xantheas, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 8774.
- [8] S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7523.
- [9] M. R. Viant, J. D. Cruzan, D. D. Lucas, M. G. Brown, K. Liu, R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9032.
- [10] J. D. Cruzan, M. R. Viant, M. G. Brown, R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9022.
- [11] K. Liu, M. G. Brown, J. D. Cruzan, R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9011.
- [12] K. Liu, M. G. Brown, R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8995.
- [13] K. Nauta, *Science* **2000**, *287*, 293.
- [14] A. Rakshit, P. Bandyopadhyay, J. P. Heindel, S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys.* **2019**, *151*, 214307.
- [15] C. J. Tsai, K. D. Jordan, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5208.
- [16] G. Camisasca, N. Galamba, K. T. Wikfeldt, L. G. M. Pettersson, *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 224507.
- [17] C. Pérez, D. P. Zaleski, N. A. Seifert, B. Temelso, G. C. Shields, Z. Kisiel, B. H. Pate, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14368.
- [18] K. Stokely, M. G. Mazza, H. E. Stanley, G. Franzese, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2010**, *107*, 1301.
- [19] J. K. Gregory, *Science* **1997**, *275*, 814.
- [20] S. S. Xantheas, *Chem. Phys.* **2000**, *258*, 225.
- [21] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48.
- [22] M. C. Symons, *J. Mol. Struct.* **1993**, *297*, 133.
- [23] W. Saenger, *Nature* **1979**, *279*, 343.
- [24] P. L. A. Popelier, *Intermolecular forces and clusters I*, Springer, Berlin, Heidelberg **2005**, p. 1.
- [25] P. L. A. Popelier, *Applications of topological methods in molecular chemistry*, Springer International Publishing, Berlin, Heidelberg **2016**.
- [26] C. F. Matta, *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 1297.
- [27] C. Trujillo, G. Sánchez-Sanz, *ChemPhysChem* **2015**, *17*, 395.
- [28] M. Alonso, T. Woller, F. J. Martn-Martnez, J. Contreras-Garca, P. Geerlings, F. DeProft, *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20*, 4931.
- [29] G. Sánchez-Sanz, C. Trujillo, I. Alkorta, J. Elguero, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 496.
- [30] G. Sánchez-Sanz, C. Trujillo, M. Solimannejad, I. Alkorta, J. Elguero, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 14310.
- [31] G. Sánchez-Sanz, C. Trujillo, I. Alkorta, J. Elguero, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 15900.
- [32] G. Sánchez-Sanz, C. Trujillo, *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 1369.
- [33] M. A. Blanco, A. Martn Pendás, E. Francisco, *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 1096.
- [34] O. A. Syzgantseva, V. Tognetti, L. Joubert, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 8969.
- [35] K. Eskandari, M. Lesani, *Chem. – Eur. J.* **2015**, *21*, 4739.
- [36] J. M. Guevara-Vela, D. Ochoa-Resendiz, A. Costales, R. Hernández-Lamonedá, Á. Martn Pendás, *ChemPhysChem* **2018**, *19*, 2512.
- [37] N. Orangi, K. Eskandari, J. C. R. Thacker, P. L. A. Popelier, *ChemPhysChem* **2019**, *20*, 1922.
- [38] K. Eskandari, *Comput. Theor. Chem.* **2016**, *1090*, 74.
- [39] J. L. Casals-Sainz, F. Jiménez-Grávalos, A. Costales, E. Francisco, Á. Martn Pendás, *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 849.
- [40] J. L. Casals-Sainz, A. Costales, E. Francisco, Á. Martn Pendás, *Molecules* **2019**, *24*, 2204.
- [41] J. M. Guevara-Vela, E. Romero-Montalvo, A. Costales, Á. Martn Pendás, T. Rocha-Rinza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 26383.
- [42] I. Alkorta, I. Mata, E. Molins, E. Espinosa, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 9226.
- [43] O. J. Backhouse, J. C. R. Thacker, P. L. A. Popelier, *ChemPhysChem* **2019**, *20*, 555.
- [44] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford **1990**.
- [45] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
- [46] X. Fradera, M. A. Austen, R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 304.
- [47] E. Francisco, Á. Martn Pendás, M. A. Blanco, *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *2*, 90.
- [48] P. Maxwell, Á. Martn Pendás, P. L. A. Popelier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 20986.
- [49] E. Francisco, J. L. Casals-Sainz, T. Rocha-Rinza, A. M. Pendás, *Theor. Chem. Acc.* **2016**, *135*, 170.
- [50] S. Yoo, E. Aprà, X. C. Zeng, S. S. Xantheas, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3122.
- [51] J. Segarra-Mart, M. Merchán, D. Roca-Sanjuán, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 244306.
- [52] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13126.
- [53] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Phys. Chem. A* **1980**, *72*, 5639.
- [54] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [55] R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
- [56] 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, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision D.01*, Gaussian, Wallingford, CT **2009**.
- [57] T. A. Keith, *AIMAll (Version 19.02.13)*, TK Gristmill Software, Overland Park, KS **2019** aim.tkgristmill.com.
- [58] J. D. Hunter, *Comput. Sci. Eng.* **2007**, *9*, 90.

- [59] E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *285*, 170.
- [60] I. Mata, I. Alkorta, E. Espinosa, E. Molins, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *507*, 185.
- [61] G. Corongiu, E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 2241.
- [62] S. Kazachenko, A. J. Thakkar, *Mol. Phys.* **2010**, *108*, 2187.
- [63] E. M. Schulson, P. Duval, *Creep and fracture of ice*, Cambridge University Press, Cambridge **2009**, p. 5.
- [64] R. Feistel, W. Wagner, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2007**, *71*, 36.
- [65] M. J. Gillan, D. Alfè, A. Michaelides, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 130901.
- [66] R. F. W. Bader, A. Streitwieser, A. Neuhaus, K. E. Laidig, P. Speers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4959.
- [67] H. G. Brittain, *Polymorphism in Pharmaceutical Solids*, Informa Healthcare, New York **2009**.

SUPPORTING INFORMATION

Additional supporting information may be found online in the Supporting Information section at the end of this article.

How to cite this article: Castor-Villegas VM, Guevara-Vela JM, Vallejo Narváez WE, Martín Pendás Á, Rocha-Rinza T, Fernández-Alarcón A. On the strength of hydrogen bonding within water clusters on the coordination limit. *J Comput Chem.* 2020;1–12. <https://doi.org/10.1002/jcc.26391>

Apéndice B

Información suplementaria

B.1. Geometrías al equilibrio para cúmulos de agua

Coordenadas en Å de los cúmulos optimizados, formato xyz:
(H₂O)₆ isómero bolsa

```
18
H      3.52383800    0.24614600   -0.58831200
H      2.09562900   -0.32328000   -0.83857500
H      0.57825300   -1.75768600    0.01370400
H      0.01082700   -1.34949100   -1.32749000
H     -2.75131500   -1.37591100   -0.81461600
H     -0.53236300   -1.34153300    2.49102400
H     -0.03725000   -0.18796300    1.52430600
H     -0.03522700    1.69531200    0.56509500
H     -2.14647300    2.52722300   -0.68525600
H     -1.78419300    1.02300100   -0.79536600
O      2.59308300    0.47187600   -0.56941900
O      0.58876500    1.24842200    1.16165300
O     -0.45582200   -1.09761900    1.56689400
O     -1.98333600   -0.82510600   -0.65101800
O      0.83820100   -1.61611800   -0.90832700
O     -1.41440500    1.90972100   -0.65589800
H      1.41221600    1.14284900    0.65284400
H     -1.66583100   -1.02807200    0.25156100
```

(H₂O)₆ isómero libro

```
18
H      2.97983700   -1.96629800    0.20631000
H      1.48279100   -1.53457400    0.15237900
H      2.38278000    1.44080500   -1.56834200
H      2.46841300    0.25077500   -0.56843600
H      0.34095400    2.16659400    1.57658900
H     -0.83992100   -1.54401200    0.52312400
H     -1.49381400    1.51379800   -0.00542400
H     -2.99168100    1.88555000   -0.13418200
H     -2.56903700   -1.86709200   -1.25524400
H     -2.55081400   -0.52233100   -0.49100100
H     -0.08586300   -0.33747100    1.11504300
H      0.91801600    1.55666200    0.26165400
O      2.35365400   -1.44495200   -0.29865100
O     -0.00685900   -1.28879300    0.95667600
O     -2.45214900   -1.48555000   -0.38361900
O     -2.32640900    1.27073600   -0.44818400
O      0.11620900    1.59986800    0.83552300
O      2.31034700    1.21839000   -0.63830500
```

$(\text{H}_2\text{O})_6$ isómero jaula

18

H	1.11577300	-2.64559500	-0.64176100
H	-0.33756700	-0.59363600	-1.45022800
H	-3.68082200	-0.49340400	0.43358300
H	-2.21780200	-0.17600600	0.87751600
H	-0.15649900	0.52720200	1.38063300
H	0.03938200	1.33131000	-0.68188200
H	0.48992100	2.72929100	-0.11566500
H	3.17277300	0.15673500	1.01062500
H	2.13878900	0.86591000	0.10030500
H	-1.68520200	0.12089000	-1.21868600
H	1.69229500	-1.23897300	-0.27351900
H	-0.11462000	-0.97511700	1.09441800
O	0.59372800	1.78372200	0.00786400
O	-0.57533600	-0.30994800	1.62725700
O	-2.88570700	-0.02234600	0.18186400
O	-0.80458800	0.23893400	-1.61474800
O	0.86671600	-1.74652700	-0.41865800
O	2.74813500	0.10508900	0.15200400

 $(\text{H}_2\text{O})_6$ isómero prisma

18

H	-2.86052600	-0.70128300	1.32848000
H	-1.42349700	-0.99996200	-1.03248100
H	-1.52169300	1.36740600	0.00888200
H	0.82037400	0.04035600	1.65282800
H	2.03304400	2.19831000	0.54320700
H	2.58758800	-1.42353300	-1.13388200
H	0.37472200	-0.81307800	1.76409900
O	1.81047800	-1.11346500	-0.66446100
O	1.52287300	1.39657200	0.41325000
O	-0.87772500	1.73313300	-0.61511800
O	-2.12068100	-0.40879300	0.79299900
O	-0.83118900	-0.78384000	-1.76575100
H	0.64266400	1.65821500	0.03071300
H	1.96052200	-0.17670900	-0.43857000
H	0.84912400	-1.38362800	1.14519800
H	-1.30082600	-0.62005500	1.28802600
H	0.04498800	-1.08705700	-1.48766600
H	-0.85958300	1.04370600	-1.30489200

 $(\text{H}_2\text{O})_6$ isómero anillo

18

H	-1.19200700	3.00430600	0.95175500
H	0.81562500	2.20299700	-0.02689500
H	2.01347100	2.54593500	-0.94582900
H	2.33466100	0.39882100	0.02400900
H	3.21119200	-0.47363600	0.95586000
H	-2.33499900	-0.39889400	-0.02359700
H	-3.21288700	0.47361900	-0.95420000
H	-2.01330400	-2.54648800	0.94596200
H	-0.81547100	-2.20352700	0.02691400
H	1.51303700	-1.80670900	-0.02503000
H	1.19176900	-3.00361300	-0.95331700
H	-1.51269900	1.80668100	0.02420400
O	2.65053000	-0.51590200	0.17915600
O	0.87306900	-2.53249200	-0.18154200
O	-1.76663700	-2.02399900	0.18084700
O	-2.65078800	0.51586600	-0.17853000
O	1.76695500	2.02391200	-0.18034500
O	-0.87292600	2.53268000	0.18043500

 $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ isómero 1

30

H	1.83214800	2.06893200	-0.46778000
H	2.31354400	0.19540000	-1.51924900
H	3.38630800	-0.84288100	-1.97837500
H	1.09206200	-2.01037500	-1.46585700
H	0.89844800	-2.48178900	-0.04725800
H	-1.67823200	1.80389600	-1.05838400
H	-1.35365600	3.29576900	-1.32167100
H	-3.77546400	0.58465500	-1.44906000
H	-2.64257600	-0.41693100	-1.07474000
H	-1.03778800	-2.21888000	-0.87075200
H	-2.48592600	-2.83870500	-0.89215900
H	0.88302100	1.95639200	-1.63258000
O	0.49325800	-2.55832500	-1.93259600
O	-2.01361900	-2.02071500	-0.72180600
O	-2.93950600	0.51333200	-0.98353100
O	-0.97185500	2.47404600	-1.00470000
O	2.57578600	-0.75628800	-1.47264700
O	1.80712000	1.79018700	-1.40189200
O	0.98086400	2.48602400	1.14084100
O	1.97699600	-1.69862100	1.19146100
O	-2.02670500	-0.42581300	1.61914400
H	2.45314400	-1.21685800	0.50066500
H	0.13228500	2.55888500	0.68420400
H	-2.01602000	-1.17044200	0.99610800
O	0.39341200	0.15835800	2.68404300
H	0.87013700	1.76137300	1.77471500
H	-0.50787500	-0.06458600	2.36289000
H	1.55681400	-1.03171100	1.75526600
O	0.36371900	0.11054900	3.64229900
H	-2.49010400	0.26383000	1.12959100

$(\text{H}_2\text{O})_{10}$ isómero 2

30

H	1.86251900	-2.09687400	0.11132800
H	-0.12708500	-2.52772300	-0.97773200
H	-1.19271200	-3.54733000	-1.46720000
H	-2.18140800	-1.12414200	-1.26173000
H	-2.71798500	-0.66135400	0.06786100
H	2.10515100	1.11923900	-1.20589600
H	3.43533200	0.62214100	-1.86643200
H	0.86217900	2.67455100	-0.16617700
H	0.07521100	2.15353000	-1.35071800
H	-2.14525700	1.06444400	-1.06956200
H	-2.41807200	2.49327900	-1.67523100
O	1.89840000	-1.35871600	-1.21019500
O	-2.69756500	-0.39919400	-0.87582300
O	-1.79608900	2.00549600	-1.13096200
O	0.98683200	2.32863900	-1.06046600
O	2.76844400	0.38290500	-1.21938100
O	-1.09137000	-2.70911700	-1.01198000
O	1.55128200	-2.16552400	-0.80049600
O	2.74731200	-0.66197300	1.31040900
O	-2.11684300	-1.60201800	1.50390400
O	-0.60989500	2.66555500	-1.23636900
H	-1.74718300	-2.28055500	0.92450800
H	3.00847400	-0.18054500	0.50438600
H	-1.25194400	2.53024700	0.51220500
O	0.07374900	0.51538300	2.13763100
H	3.48231900	-0.62153800	1.92544400
H	-0.08832900	0.92929700	1.86375800
H	-1.34571900	-1.10801700	1.83593200
H	0.98911200	-0.18808500	1.90045400
H	-1.02986800	3.22693700	1.89134700

 $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ isómero 3

30

H	-1.37692800	-0.31764600	-1.99147200
H	-1.17647800	2.30544400	0.61664500
H	-1.54329900	1.79934000	-0.80467000
H	1.68504900	3.78266100	-0.80702700
H	0.46613700	2.80809400	-0.76034000
H	-0.81234300	-2.22287900	-1.22233100
H	0.57663000	-1.69079200	-1.68900000
H	2.48291200	-0.65957600	-0.80532500
H	3.01536200	-1.85017400	-1.69772400
H	2.24123500	0.51952400	0.93555700
H	-2.23821500	1.52615500	-0.26628500
O	-0.54718700	0.49937600	-2.62727100
O	-2.37132700	-1.70990200	-1.90993700
O	2.62837900	0.68863000	0.07039300
O	2.29868700	-1.59124900	-1.14811000
O	1.43339700	2.86905200	-1.94955000
O	-2.13890200	0.27371700	-1.78818900
O	-1.13986000	2.64006000	-0.32879900
O	-0.99801500	1.88493400	2.29349600
O	1.76287300	-1.78096300	1.58822700
O	-2.53884600	-1.82310100	-0.02485700
H	2.04561700	-1.98958500	0.68154000
H	2.29649400	-2.31472400	2.17998500
H	-0.88773200	-1.01006300	2.15108900
H	-0.96692300	0.70417000	2.31436800
H	-2.70586000	-1.03751100	-0.57592900
H	0.00435500	-1.34483200	1.96913500
H	-1.46141000	-1.35804300	1.45238300
H	-3.38526200	-2.25128500	0.11925500
H	-1.46555600	1.96336000	3.08200200

 $(\text{H}_2\text{O})_{11}$ isómero 1

33

O	4.45337	-0.96753	1.83931
H	4.08073	-1.26839	2.68103
H	4.32899	-0.01059	1.82525
O	0.73976	-2.15427	2.13112
H	0.20937	-1.38001	1.90096
H	1.34881	-2.27659	1.39141
H	-0.56216	-1.99172	4.68007
H	-0.22544	-2.26084	3.81548
H	-0.62527	-1.03081	4.63672
O	0.52764	0.88828	4.23410
H	-0.86849	1.50963	4.87113
H	0.44255	0.99487	4.22656
H	2.66332	-1.98560	0.07234
H	3.06250	-2.55196	-0.58189
H	3.38177	-1.67622	0.65394
H	1.61061	-2.70505	6.25079
H	1.44464	-3.47828	6.78355
H	0.76935	-2.49671	5.81135
H	2.84421	-1.67483	4.00431
H	2.12256	-1.86592	3.38908
H	2.59097	-2.07101	4.84916
H	3.54895	1.76195	1.71982
H	3.93965	2.54837	1.34890
H	2.86665	1.46358	1.09251
H	1.64276	0.69771	0.08576
H	0.78605	0.62531	0.52425

H	1.94047	-0.20802	-0.06945
O	2.13929	1.04073	4.07992
H	2.45326	0.13102	4.17686
H	2.63331	1.41115	3.33912
O	-0.75149	0.20788	1.57095
H	-0.73866	0.52535	2.48850
H	-1.66481	0.20299	1.29405

(H₂O)₁₁ isómero 2

33			
O	1.99369	4.13008	-3.42375
H	1.09948	3.92556	-3.10556
H	2.56515	4.04149	-2.65079
O	-0.58126	6.84299	-4.92465
H	0.06010	6.24794	-5.34160
H	-1.32184	6.28630	-4.65956
O	-0.50118	3.92454	-2.27717
H	-0.32136	4.61309	-1.62621
H	-1.21341	4.24309	-2.84461
O	0.72750	5.96859	-0.57539
H	0.49197	6.63118	-0.06879
H	1.00440	6.44672	-1.37611
O	0.38758	9.03930	-6.36252
H	-0.15744	9.27494	-7.10973
H	-0.11105	8.36755	-5.87154
O	3.00571	4.22533	-0.81954
H	3.05696	3.55956	-0.13668
H	2.25209	4.78575	-0.58441
O	1.51689	6.91048	-3.03154
H	0.73720	7.05084	-3.58611
H	1.79661	5.99929	-3.20483
O	1.35475	5.02030	-5.95763
H	1.67280	4.59154	-5.14838
H	1.91106	5.80132	-6.09056
O	-0.95094	3.54616	-6.30056
H	-0.10318	4.01981	-6.31593
H	-0.78307	2.69424	-6.69552
O	2.63935	7.45900	-5.78106
H	2.00081	8.11912	-6.08786
H	2.59769	7.49645	-4.82032
O	-2.36888	4.75488	-4.29546
H	-3.30649	4.60112	-4.37534
H	-1.94085	4.26196	-5.01842

(H₂O)₁₂

36			
O	0.29645	0.49606	-0.17414
H	-0.59482	0.48294	0.20592
H	0.73055	1.27782	0.18814
O	-0.41197	0.68578	4.71786
H	-0.64383	1.00782	5.58450
O	-0.73339	1.34441	4.07598
H	-1.05837	-1.44757	2.99191
H	-0.20468	-1.52516	2.54008
O	-0.91735	-0.84045	3.72836
H	-2.19831	0.26058	1.08324
H	-1.88829	-0.33737	1.77987
O	-2.67695	-0.28959	0.45154
H	-0.54906	-1.71252	-1.73042
H	-0.14255	-0.90413	-1.39032
O	-0.10452	-2.44373	-1.28341
H	-3.09462	-1.68332	-0.75136
H	-3.76107	-1.78604	-1.42503
O	-2.23127	-1.70180	-1.20235
H	1.31020	-1.51681	1.49347
H	1.03775	-0.82813	0.86860
O	1.21372	-2.35550	1.02644
H	2.04097	0.61005	3.21312
H	1.32063	0.59347	3.85574
H	1.97728	-0.21790	2.71831
O	1.38558	2.55388	1.41554
H	2.03751	3.24628	1.35141
H	1.71517	1.91500	2.07304
O	0.47098	-3.76406	0.01244
H	0.71735	-4.67578	-0.11640
H	-0.40056	-3.76533	0.44781
O	-1.95922	-3.45626	1.21192
H	-1.79168	-2.87838	1.96848
H	-2.49292	-2.94037	0.59456
O	-1.18273	2.35100	2.69987
H	-0.37323	2.58291	2.22760
H	-1.69308	1.79269	2.09801

$(\text{H}_2\text{O})_{13}$

39

O	-3.26990	-3.12211	-1.77451
H	-3.68276	-2.53027	-2.41508
H	-2.80595	-3.79556	-2.28966
O	0.16767	-0.83333	-2.03133
H	0.80078	-0.24340	-1.63104
H	-0.39955	-1.16761	-1.31403
O	-1.96541	-5.18670	-7.29941
H	-2.54002	-4.55609	-6.84488
H	-1.22946	-4.67144	-7.65299
O	-3.14066	-3.33053	-5.51392
H	-3.67451	-2.66973	-5.05640
H	-2.72033	-3.85792	-4.81783
O	0.41026	-3.66070	-7.86344
H	0.83931	-4.13290	-7.12712
H	1.02990	-3.65598	-8.58764
O	0.42597	-2.96562	-3.85453
H	0.46572	-2.29053	-3.16696
H	0.04363	-2.53470	-4.63342
O	-0.83923	-1.85058	-6.09942
H	-1.67607	-2.32434	-6.97926
H	-0.37566	-2.30237	-6.81475
O	-4.17222	-1.32576	-3.82526
H	-4.88221	-0.68990	-3.81839
H	-3.34111	-0.81977	-3.87206
O	1.34503	-4.94474	-5.64751
H	0.71806	-5.65979	-5.43086
H	1.22085	-4.31026	-4.92851
O	-1.50246	-1.83749	-0.15708
H	-2.17469	-2.30982	-0.67850
H	-1.66586	-2.06535	0.75352
H	-1.73090	-4.71089	-3.52575
O	-0.95140	-4.13574	-3.53237
H	-1.48128	-5.51758	-3.99222
H	-0.88870	-6.72233	-5.31875
O	-1.31077	-6.26862	-6.07048
H	-1.02841	-7.65662	-5.44571
H	-1.74505	-0.11363	-4.05793
H	-1.10699	-0.26016	-3.34916
H	-1.35963	-0.51047	-4.85048

 $(\text{H}_2\text{O})_{14}$

42

O	-0.49044	0.78222	-2.67877
H	-0.99009	0.52117	-1.89296
H	-0.79243	0.20022	-3.38692
O	-3.49707	-4.57729	-0.89797
H	-4.19135	-4.98412	-1.41039
H	-3.14245	-3.85016	-1.43608
O	-1.12887	-1.34364	-4.52052
H	-0.23785	-1.69341	-4.33726
H	-1.23883	-1.34960	-5.46728
O	1.30235	-2.26046	-3.72126
H	1.72779	-1.53989	-3.24028
H	1.08268	-2.92837	-3.05658
O	0.19137	-3.74640	-1.61544
H	-0.65162	-3.35262	-1.87707
H	-0.03789	-4.52499	-1.08878
O	-2.70710	-0.94976	2.08673
H	-3.04147	-1.85849	1.97646
H	-3.28420	-0.51620	2.70906
O	-1.59606	-0.51410	-0.43244
H	-0.70446	-0.84887	-0.25474
H	-2.06688	-0.53465	0.40950
H	2.05991	-0.00535	-2.10315
O	1.19342	0.38037	-2.32484
H	2.70401	0.69182	-2.19102
H	-0.10420	-2.15722	2.49869
H	-0.91122	-1.62978	2.46395
O	0.39810	-1.93407	1.70327
H	-0.97932	-4.72760	2.63014
H	-0.69097	-5.14465	3.43744
H	-0.58532	-3.83721	2.61804
O	-3.41239	-3.54266	1.75271
H	-2.67230	-4.04042	2.12457
H	-3.55131	-3.89841	0.86660
H	-2.29160	-2.49526	-2.23643
H	-2.04297	-2.14159	-3.09947
O	-2.15812	-1.78303	-1.59290
H	0.95874	-1.59504	-0.04174
H	1.48345	-1.03412	-0.62537
H	0.78446	-2.41514	-0.52782
H	-0.94973	-5.68573	-0.05143
H	-1.84913	-5.47075	-0.32744
H	-0.89919	-5.44851	0.88358

(H₂O)₁₅

45

O	-3.31063	7.71029	2.67089
H	-3.36768	7.21516	1.84457
H	-4.12389	7.51562	3.15257
H	-3.33329	5.68318	0.62087
H	-3.43708	5.19494	-0.20243
H	-2.56118	5.29651	1.06062
H	-1.15019	4.37736	1.74731
H	-1.02105	3.77410	1.00687
H	-1.48652	3.83838	2.47927
H	-2.36336	0.90632	1.76961
H	-2.13031	1.43704	2.54361
H	-1.98535	1.36230	1.00867
H	-5.06514	0.67278	1.88967
H	-5.33760	-0.23856	1.95154
H	-4.09393	0.67352	1.81344
H	-1.74844	4.78932	5.81334
H	-1.16689	4.92709	6.55559
H	-1.49126	5.43487	5.12922
H	-2.14781	3.82492	5.83266
H	-3.90236	3.86275	4.59559
H	-3.11609	3.83215	3.80153
H	-1.10321	6.41146	3.75888
H	-1.82625	6.97770	3.45077
H	-0.88848	5.83498	3.01622
H	5.67704	6.83210	4.06266
H	5.29482	6.20068	4.69823
H	6.31136	7.35693	4.54304
H	-4.92666	2.84014	3.71304
H	5.10154	2.02414	3.23027
H	5.18089	3.56385	3.12088
H	5.65286	2.82508	0.12019
H	5.85455	3.54293	0.73546
H	5.53204	2.03392	0.65978
H	-4.59597	4.90252	5.64161
H	-4.79183	4.08369	5.16817
H	-3.64289	4.90046	5.79567
H	-1.35770	2.51414	-0.39755
H	-0.76121	2.25340	-1.09535
H	-2.13875	2.90090	-0.82477
H	5.62164	4.92279	2.00476
H	5.81988	5.61319	2.64933
H	-4.82269	5.21104	1.53866
H	-3.64607	3.69686	-1.45232
H	-3.98169	3.86200	-2.32934
H	-4.38776	3.33779	-0.93094

(H₂O)₁₆

48

O	0.69133	-2.69571	1.45340
H	0.32473	-3.20486	0.71501
H	1.60566	-2.98727	1.55310
H	-4.14721	0.16591	1.45436
H	-3.21680	-0.09551	1.46710
H	-4.51024	-0.17778	0.62850
H	-0.50867	-4.30662	-0.49938
H	-1.25265	-3.75554	-0.77322
H	-0.86683	-4.96262	0.11661
H	-6.10302	-2.95712	1.25219
H	-5.46367	-3.68142	1.28036
H	-5.98191	-2.46152	2.07175
H	-3.77064	-4.56413	1.22134
H	-3.12271	-5.27675	1.28892
H	-3.44531	-3.96335	0.53484
H	5.31330	-1.27518	3.45392
H	5.80068	-0.74015	4.07424
H	-4.93652	-0.66852	2.79127
H	-1.42831	-6.06927	1.50109
H	-0.76555	-6.76803	1.44249
H	-1.15652	-5.50059	2.23701
H	3.11534	-4.09551	1.73746
H	2.73240	-4.71253	2.38687
H	4.01613	-3.93534	2.00489
H	1.78234	-5.81730	3.37858
H	1.50206	-6.55540	2.82305
H	0.97472	-5.34937	3.62954
H	3.05046	-2.94600	3.39190
H	3.81355	-2.40012	3.61696
H	3.4942	-3.55609	2.70107
H	2.3666	-1.32783	-0.75518
H	6.4417	-1.91618	-0.09333
H	9.0654	-1.13617	-1.40566
H	2.75337	-2.63730	-0.56947
H	3.5959	-2.08674	-0.12383
H	5.6736	-2.19286	-0.83563
H	-1.69004	-1.23464	1.61004
H	-2.11547	-1.77256	2.29393
H	-0.76496	-1.50979	1.58345
H	0.89382	-7.64976	1.34073
H	1.30750	-7.05204	0.69211
H	1.15029	-8.53662	1.10346
H	-0.57144	-4.24289	3.44492
H	-1.40048	-3.80621	3.67777
H	-0.11318	-3.64975	2.83154
H	1.92711	-5.73977	-0.30821
H	2.44929	-5.15358	0.25363
H	1.16496	-5.22197	-0.60007

$(\text{H}_2\text{O})_{17}$

51

O	-0.00230000	-0.07384400	0.10032900
H	-0.53096800	-0.76305600	0.54812700
H	0.26481300	0.55357000	0.80026600
H	-1.36278400	-2.04655800	1.50795700
H	-1.95483600	-2.41187000	0.82709600
H	-0.66944000	-2.71260400	1.65790800
H	0.71442000	1.54225000	2.23088000
H	0.73474800	2.45995600	1.90644300
H	1.63710800	1.23947600	2.28658800
H	1.72429200	-1.31995800	-1.61807100
H	1.93308300	-0.72075500	-2.35100700
H	1.19387600	-0.78141100	-0.99684800
H	-0.77989500	1.18065800	-2.20439300
H	-0.46471000	0.72959600	-1.39573200
H	-0.01417100	1.19532900	-2.79895500
H	-2.63202400	-2.62330300	-0.88569800
H	-3.36425000	-3.17129000	-1.17697500
H	-2.85073400	-1.68978600	-1.15393200
H	3.19444000	0.48613200	1.62293500
H	3.09752900	-0.47333300	1.37771200
H	4.07345500	0.57892500	1.99774600
H	0.66968000	3.83188300	0.69453800
H	-0.20277100	3.70576000	0.22466800
H	0.78998300	4.77376400	0.83133900
H	-3.23709100	1.53499500	0.80517000
H	-2.72274500	1.13353200	1.55468200
H	-4.08370700	1.80266300	1.17091800
H	-1.54366500	3.30444900	-0.57859300
H	-2.19677900	2.80288300	-0.06112700
H	-1.30954000	2.71623000	-1.31867000
H	2.36315000	2.01182400	-0.63655800
H	2.73541500	1.48662700	0.09048900
H	1.84629500	2.72660500	-0.22990200
H	-3.14290800	-0.11694900	-1.48705200
H	-3.25124800	0.44381600	-0.69925200
H	-2.45059100	0.31284000	-2.01482500
H	0.80794100	-3.77044100	1.25410500
H	0.54360800	-3.79657600	0.29543700
H	0.97004100	-4.67426900	1.53337100
H	1.90290800	1.06760600	-3.08014600
H	2.16556200	1.49941700	-2.23366400
H	2.44278900	1.44762600	-3.77578000
H	-1.82945100	0.42618100	2.75319100
H	-0.93659400	0.80367800	2.80305300
H	-1.71287900	-0.51340400	2.53857700
H	0.03495600	-3.49137700	-1.23560900
H	0.59419000	-2.79322100	-1.61850000
H	-0.88405200	-3.17934200	-1.28243400
H	2.97768700	-1.99725700	0.78071300
H	2.29841300	-2.60895800	1.10983800
H	2.78758900	-1.90096000	-0.16743900

B.2. $E_{\text{int}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}'}$, distancias oxígeno-oxígeno e índices de deslocalización para los distintos tipos de Enlace de Hidrógeno

Tabla IS1: Promedio de valores para la energía de interacción $E_{\text{int}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}'}$ (Ecuación 3.99), sus contribuciones clásicas y de intercambio-correlación (Ecuación 3.100), la energía estimada E_{HB} (Ecuación 4.1). También se reportan las distancias oxígeno-oxígeno (de las moléculas que interactúan mediante un EH), el índice de deslocalización y las desviaciones estándar de cada una de las cantidades presentadas en la tabla. Todas las energías reportadas están en kcal mol^{-1} , las distancias en Å y los índices de deslocalización en unidades atómicas.

Tipo de EH	$E_{\text{int}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}'}$	σ	$E_{\text{xc}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}'}$	σ	$E_{\text{cl}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}'}$	σ	DI	σ	E_{HB}	σ	O ... O	σ
10	-9.551	0.551	-6.831	0.436	-2.720	0.126	0.234	0.019	-15.077	2.255	2.646	0.032
9	-8.692	0.660	-6.122	0.486	-2.569	0.179	0.203	0.017	-11.716	1.905	2.699	0.034
8	-8.570	0.329	-5.930	0.225	-2.641	0.107	0.196	0.010	-11.327	0.953	2.715	0.020
7	-7.829	0.035	-5.546	0.234	-2.282	0.226	0.190	0.006	-10.440	0.299	2.723	0.013
6	-7.340	0.633	-5.036	0.487	-2.305	0.196	0.182	0.016	-9.610	1.349	2.757	0.025
5	-6.927	0.575	-4.930	0.424	-1.997	0.317	0.175	0.013	-9.091	1.217	2.745	0.030
4	-6.947	0.524	-4.852	0.483	-2.095	0.175	0.166	0.019	-8.605	1.727	2.776	0.050
3	-6.410	1.088	-4.628	0.517	-1.782	0.612	0.161	0.016	-7.875	2.169	2.760	0.040
2	-6.165	0.458	-4.121	0.293	-2.043	0.243	0.151	0.010	-7.147	0.833	2.799	0.034
1	-5.804	0.912	-3.905	0.510	-1.899	0.470	0.141	0.017	-6.466	1.235	2.849	0.046

Bibliografía

- [1] J.R.B. Sánchez and A.G. Belmar. *La revolución química: Entre la historia y la memoria*. Col·lecció Oberta: Història. Publicacions de la Universitat de València, 2006.
- [2] N. A. Campbell, B. Williamson, and R. J. Heyden. *Biology: Exploring Life*. Pearson Prentice Hall, 2006.
- [3] J. E. McMurry. *Organic Chemistry (with InfoTrac Printed Access Card)*. Brooks Cole, 2003.
- [4] D. Voet and J. G. Voet. *Biochemistry*. Wiley, 2010.
- [5] Charles L. Braun and Sergei N. Smirnov. Why is water blue? *Journal of Chemical Education*, 70(8):612, August 1993.
- [6] CRC Handbook. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th Edition*. CRC Press, 88 edition, 2007.
- [7] John A. Dean, editor. *Lange's Handbook of Chemistry*. McGraw-Hill, New York, 14th edition, 1992.
- [8] R. T. Morrison and R. N. Boyd. *Organic Chemistry*. Prentice Hall, 1992.
- [9] D. Halliday, R. Resnick, and K. S. Krane. *Physics, Volume 1*. Wiley, 2001.
- [10] M Tanaka, G Girard, R Davis, A Peuto, and N Bignell. Recommended table for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports. *Metrologia*, 38(4):301–309, aug 2001.

-
- [11] R.A. Serway and J.S. Faughn. *Física*. Pearson Educación, 2001.
- [12] R. Chang. *Chemistry*. McGraw-Hill Science/Engineering/Math, 2006.
- [13] Pramod K Pandey, Philip H Kass, Michelle L Soupir, Sagor Biswas, and Vijay P Singh. Contamination of water resources by pathogenic bacteria. *AMB Express*, 4(1), June 2014.
- [14] Frank J. Bove, Mark C. Fulcomer, Judith B. Klotz, Jorge Esmart, Ellen M. Dufficy, and Jonathan E. Savrin. Public drinking water contamination and birth outcomes. *American Journal of Epidemiology*, 141(9):850–862, May 1995.
- [15] R Cooke and I D Kuntz. The properties of water in biological systems. *Annual Review of Biophysics and Bioengineering*, 3(1):95–126, June 1974.
- [16] Arieh Ben-Naim. Water and aqueous solutions. In *Statistical Thermodynamics for Chemists and Biochemists*, pages 459–559. Springer US, 1992.
- [17] Loren G. Hepler. Thermal expansion and structure in water and aqueous solutions. *Canadian Journal of Chemistry*, 47(24):4613–4617, December 1969.
- [18] Biman Bagchi. Biological water. In *Water in Biological and Chemical Processes*, pages 81–96. Cambridge University Press.
- [19] Pavel A. Cherenkov. Visible emission fo clean liquids by action of gamma radiation. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1934.
- [20] Varios Autores. The hight-altitude cherenkov gamma-ray observatory. <https://www.hawc-observatory.org/>, 2020.
- [21] M.V.S. Rao and B.V. Sreekantan. *Extensive Air Showers*. World Scientific, 1998.
- [22] Robert Oerter. *The Theory of Almost Everything: The Standard Model, the Unsung Triumph of Modern Physics*. Plume Books, 2006.

-
- [23] Rainer W. Kuhne. Quantum field theory with electric-magnetic duality and spin-mass duality but without grand unification and supersymmetry. *Afr. Rev. Phys.*, 6:0020, 2011.
- [24] Varios Autores. Kamioka observatory. <http://www-sk.icrr.u-tokyo.ac.jp/aboutus/index-e.html>, 2020.
- [25] Edward Kearns, Takaaki Kajita, and Yoji Totsuka. Detecting massive neutrinos. *Scientific American*, 281(2):64–71, 1999.
- [26] Grupo México. Gm.17. <https://www.gmodelo.mx/descargas/fundacion/InformeAnual-GrupoModelo2017.pdf>, 2017.
- [27] O. Tschauner, S. Huang, E. Greenberg, V. B. Prakapenka, C. Ma, G. R. Rossman, A. H. Shen, D. Zhang, M. Newville, A. Lanzirotti, and K. Tait. Ice-VII inclusions in diamonds: Evidence for aqueous fluid in earth’s deep mantle. *Science*, 359(6380):1136–1139, March 2018.
- [28] Ayhan Demirbas. *Methane Gas Hydrate*. Springer London, 2010.
- [29] THE INTERNATIONAL OLYMPIC COMMITTEE. Winter sports, 2020.
- [30] Rob Garner. Examining ice giants with nasa’s webb telescope, 2020.
- [31] Mark Hofstadter. The atmospheres of the ice giants, uranus and neptune. *NASA Science*, 2017.
- [32] J. D. Smith, C. D. Cappa, K. R. Wilson, R. C. Cohen, P. L. Geissler, and R. J. Saykally. Unified description of temperature-dependent hydrogen-bond rearrangements in liquid water. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 102:14171–4, 2005.
- [33] Thomas Steiner. The hydrogen bond in the solid state. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41:48–76, 2002.

- [34] Gastone Gilli and Paola Gilli. *The Nature of the Hydrogen Bond: Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory (International Union of Crystallography Monographs on Crystallography)*. Oxford University Press, USA, 2009.
- [35] 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.
- [36] S. Scheiner. *Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective (Topics in Physical Chemistry)*. Oxford University Press, USA, 1997.
- [37] K. Liu and J. D. Cruzan. Water clusters. *Science*, 271:929–933, 1996.
- [38] José Manuel Guevara-Vela, Eduardo Romero-Montalvo, Víctor Arturo Mora Gómez, Rodrigo Chávez-Calvillo, Marco García-Revilla, Evelio Francisco, Ángel Martín Pendás, and Tomás Rocha-Rinza. Hydrogen bond cooperativity and anticooperativity within the water hexamer. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(29):19557–19566, 2016.
- [39] Sergey A. Antonyan. *Notas de Topología*. Facultad de Ciencias, UNAM.
- [40] Edgar Romero and Joaquín Urbina Alonso. El uso de redes complejas en economía: alcances y perspectivas. *INTERdisciplina*, 5:9, 10 2017.
- [41] Leonhard Euler. *Solutio problematis ad geometriam situs pertinentis*. Euler Archive - All Works, 1736.
- [42] Johann Benedict Listing. *Vorstudien zur topologie*. 1848.
- [43] Ian Stewart. *Conceptos de matemática moderna*. Alianza, 1977.
- [44] Gerda Fritsch Rudolf. *The Four-Color Theorem*. Springer, 1998.
- [45] Tony Crilly. *50 cosas que hay que saber sobre matemáticas*. Ariel, 2014.

-
- [46] Colin C. Adams. *The Knot Book: An Elementary Introduction to the Mathematical Theory of Knots*. American Mathematical Society, 2004.
- [47] Francis Halzen and Alan D. Martin. *Quarks and Leptons: An Introductory Course in Modern Particle Physics*. Wiley, 1984.
- [48] T. P. Cheng and L. F. Li. *Gauge Theory of elementary particle physics*. Oxford University Press, 1984.
- [49] Toichiro Kinoshita and Makiko Nio. Improved α^4 term of the electron anomalous magnetic moment. *Physical Review D*, 73(1), January 2006.
- [50] S. W. HAWKING. Black hole explosions? *Nature*, 248(5443):30–31, March 1974.
- [51] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory (Dover Books on Chemistry)*. Dover Publications, 1996.
- [52] C. C. J. Roothaan. A study of two-center integrals useful in calculations on molecular structure. i. *The Journal of Chemical Physics*, 19(12):1445–1458, December 1951.
- [53] I. N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, 1999.
- [54] M. Moshinsky. How good is the Hartree-Fock approximation. *American Phy. Soc.*, 1967.
- [55] Yang Weitao Robert G. Parr. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press Inc, 1994.
- [56] Hidetaka Kasai, Kasper Tolborg, Mattia Sist, Jiawei Zhang, Venkatesha R. Hathwar, Mette Ø. Filsø, Simone Cenedese, Kunihisa Sugimoto, Jacob Overgaard, Eiji Nishibori, and Bo B. Iversen. X-ray electron density investigation of chemical bonding in van der waals materials. *Nature Materials*, 17(3):249–252, February 2018.
- [57] P. Coppens and A. Vos. Electron density distribution in cyanuric acid. II. neutron diffraction study at liquid nitrogen temperature and comparison of X-ray neutron dif-

- fraction results. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 27(1):146–158, January 1971.
- [58] Per-Olov Löwdin. Quantum theory of many-particle systems. i. physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction. *Physical Review*, 97(6):1474–1489, March 1955.
- [59] R. McWeeny and B. T. Sutcliffe. *Methods of Molecular Quantum Mechanics (Theoretical chemistry; a series of monographs)*. Academic Press Inc, 1969.
- [60] Erich Runge and E. K. U. Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, 52(12):997–1000, March 1984.
- [61] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B):B864–B871, November 1964.
- [62] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133–A1138, November 1965.
- [63] M. Hazewinkel, editor. *Encyclopaedia of Mathematics*. Springer Netherlands, 1990.
- [64] J. C. Slater. The self-consistent field for molecular and solids, quantum theory of molecular and solids. 1974.
- [65] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8):1200–1211, August 1980.
- [66] J. P. Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10):5048–5079, May 1981.
- [67] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6):3098–3100, September 1988.

- [68] Carlo Adamo and Vincenzo Barone. Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1pw models. *The Journal of Chemical Physics*, 108(2):664–675, January 1998.
- [69] John P. Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33(12):8822–8824, June 1986.
- [70] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2):785–789, January 1988.
- [71] A. Gonis, N. Kioussis, and M. Ciftan, editors. *Electron Correlations and Materials Properties*. Springer US, 1999.
- [72] Troy Van Voorhis and Gustavo E. Scuseria. A novel form for the exchange-correlation energy functional. *The Journal of Chemical Physics*, 109(2):400–410, July 1998.
- [73] Matthias Ernzerhof and John P. Perdew. Generalized gradient approximation to the angle- and system-averaged exchange hole. *The Journal of Chemical Physics*, 109(9):3313–3320, September 1998.
- [74] 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. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1-3):215–241, July 2007.
- [75] R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory (International Series of Monographs on Chemistry)*. Oxford University Press, USA, 1994.
- [76] C. F. Matta. *Applications of the Quantum theory of atoms in molecules to chemical and biochemical problems*. PhD thesis, McMaster University, 2002.

- [77] Tibor S. Koritsanszky and Philip Coppens. Chemical applications of X-ray charge-density analysis. *Chemical Reviews*, 101(6):1583–1628, June 2001.
- [78] Todd Keith. Página de internet de aimall, 2012. <http://aim.tkgristmill.com>.
- [79] Friedrich W. Biegler-könig, Richard F. W. Bader, and Ting-Hua Tang. Calculation of the average properties of atoms in molecules. II. *Journal of Computational Chemistry*, 3(3):317–328, September 1982.
- [80] Xavier Fradera, Maggie A. Austen, and Richard F. W. Bader. The Lewis Model and Beyond. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(2):304–314, January 1999.
- [81] M. A. Blanco and E. Francisco. Interacting Quantum Atoms: A Correlated Energy Decomposition Scheme Based on the Quantum Theory of Atoms in Molecules. *Molecules*, pages 1096–1109, 2005.
- [82] Yan Zhao and Donald G. Truhlar. Density functional for spectroscopy: no long-range self-interaction error, good performance for rydberg and charge-transfer states, and better performance on average than B3LYP for ground states. *J. Phys. Chem. A*, 110(49):13126–13130, December 2006.
- [83] A. D. McLean and G. S. Chandler. Contracted gaussian basis sets for molecular calculations. i. second row atoms, $z=11-18$. *J. Phys. Chem. A*, 72(10):5639–5648, May 1980.
- [84] 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 A.1. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [85] Fernando Jiménez-Grávalos, José Luis Casals-Sainz, Evelio Francisco, Tomás Rocha-Rinza, Ángel Martín Pendás, and José Manuel Guevara-Vela. DFT performance in the IQA energy partition of small water clusters. *Theoretical Chem. Accounts*, 139(1), November 2019.
- [86] Peter Maxwell, Ángel Martín Pendás, and Paul L. A. Popelier. Extension of the interacting quantum atoms (IQA) approach to B3LYP level density functional theory (DFT). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18:20986–21000, 2016.
- [87] E. Francisco, J. L. Casals-Sainz, Tomás Rocha-Rinza, and A. Martín Pendás. Partitioning the DFT exchange-correlation energy in line with the interacting quantum atoms approach. *Theoretical Chem. Accounts*, 135(7), June 2016.
- [88] T. A. Keith. Aimall (version 19.02.13). TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2019 (aim.tkgristmill.com).
- [89] Larry Wall, Tom Christiansen, and Jon Orwant. *Programming perl*. “ O’Reilly Media, Inc.”, 2000.
- [90] J. D. Hunter. Matplotlib: A 2D graphics environment. *Computing In Science & Engineering*, 9(3):90–95, 2007.
- [91] The GIMP Development Team. Gimp.
- [92] Soohaeng Yoo, Edoardo Aprà, Xiao Cheng Zeng, and Sotiris S. Xantheas. High-level ab initio electronic structure calculations of water clusters $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ and $(\text{H}_2\text{O})_{17}$: A new

- global minimum for $(\text{H}_2\text{O})_{16}$. *The Journal of Physical Chem. Letters*, 1(20):3122–3127, October 2010.
- [93] E Espinosa, E Molins, and C Lecomte. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chem. Phys. Lett.*, 285(3):170 – 173, 1998.
- [94] Erland M. Schulson and Paul Duval. Structure of ice. In *Creep and Fracture of Ice*, pages 5–29. Cambridge University Press.
- [95] Rainer Feistel and Wolfgang Wagner. Sublimation pressure and sublimation enthalpy of H_2O ice Ih between 0 and 273.16 K. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(1):36–45, January 2007.
- [96] T. Rocha-Rinza. *Estudio de las propiedades topológicas de la densidad electrónica de cúmulos de agua*. Tesis para obtener el título de Químico, Facultad de Química, UNAM, 2003.
- [97] Víctor Manuel Castor-Villegas, José Manuel Guevara-Vela, Wilmer E. Vallejo Narváez, Ángel Martín Pendás, Tomás Rocha-Rinza, and Alberto Fernández-Alarcón. On the strength of hydrogen bonding within water clusters on the coordination limit. *Journal of Computational Chemistry*, August 2020.