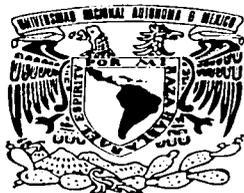


00523  
46



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TOPOLOGICAS DE LA  
DENSIDAD ELECTRONICA DE CUMULOS DE AGUA

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**Q U I M I C O**  
P R E S E N T A :  
**T O M A S R O C H A R I N Z A**



MEXICO, D.F.



EXÁMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

2003



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

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

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

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

Jurado asignado:

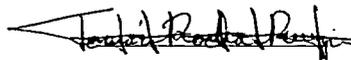
Presidente	Dra. Sara Elvia Meza Galindo
Vocal	Dr. Carlos Amador Bedolla
Secretario	Dr. J. Jesús Hernández Trujillo
Primer Suplente	Dr. Fernando Colmenares Landín
Segundo Suplente	Dr. Luis Emilio Orgaz Baque

Este trabajo se realizó en el Departamento de Física y Química Teórica de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.



---

Dr. J. Jesús Hernández Trujillo  
Asesor



Tomás Rocha Rinza  
Sustentante

# Agradecimientos

Quiero agradecer a

- Mis padres, Tomás y Magdalena, mi hermano Ricardo y mi novia Leticia por todo el cariño y apoyo que me han dado. Su presencia ha sido fundamental en mi vida y son quienes le dan sentido a todos mis planes y proyectos. Ellos constituyeron la inspiración y motivación para la culminación de este trabajo y para dar el mejor de mis esfuerzos en mis estudios de licenciatura.
- El Dr. J. Jesús Hernández Trujillo por todo el tiempo y empeño que invirtió en mi formación, la excelente dirección de esta tesis y su sincera amistad.
- Mis profesores de la Facultad de Química de la UNAM y de la UAM-I: su esfuerzo no será en vano.
- Mis amigos Joaquín, Francisco, Katy, Mayeli, Irenne, Dante, Carlos, Elisa, Lourdes, Linda, Maricela, Luis, Mariano, Rosa María, Lalo, Fernando, Marcela, Daniel, Dario, Norma, por sus buenas intenciones en los momentos difíciles.

Tomás Rocha Rinza  
Ciudad de México, Noviembre 2003

# Índice General

<b>1</b>	<b>Introducción y objetivos</b>	<b>1</b>
1.1	Importancia química y biológica del agua . . . . .	1
1.2	Enlace por puente de hidrógeno (EPH) . . . . .	4
1.2.1	Definición y energía de interacción de los EPH . . . . .	5
1.2.2	Caracterización experimental de los EPH . . . . .	7
1.3	Interés en los cúmulos de agua . . . . .	9
1.4	Objetivos de esta tesis . . . . .	14
<b>2</b>	<b>Metodología</b>	<b>15</b>
2.1	Generalidades acerca de los métodos químico cuánticos utilizados para estudiar los EPH . . . . .	15
2.2	Aproximación de Hartree-Fock . . . . .	16
2.2.1	Elección de una base orbital: ecuaciones de Roothan . . . . .	19
2.2.2	Optimización de geometría . . . . .	21
2.3	Método de Møller-Plesset . . . . .	22
2.3.1	Teoría de perturbaciones de L. Rayleigh y E. Schrödinger para estados no degenerados . . . . .	22
2.3.2	Expansión de la energía de correlación con base en la teoría de perturbaciones . . . . .	26
2.3.3	Optimizaciones de geometría MP2 . . . . .	30
2.4	Error de superposición de bases en cálculos de energías de atracción entre moléculas . . . . .	30
2.5	Teoría cuántica de átomos en moléculas . . . . .	32
2.5.1	Densidad electrónica . . . . .	32
2.5.2	Propiedades topológicas de la densidad electrónica . . . . .	33
2.5.3	Importancia de $\nabla\rho$ en TAEM . . . . .	36
2.5.4	Propiedades de los átomos en las moléculas . . . . .	38
2.5.5	Importancia de $\nabla^2\rho$ dentro de TAEM [17] . . . . .	42

2.6	Deslocalización electrónica entre átomos . . . . .	43
2.6.1	Densidad de pares . . . . .	43
2.6.2	Agujeros de Fermi y Coulomb: correlación electrónica [93] . . . . .	44
2.6.3	Localización de electrones [17] . . . . .	47
2.6.4	Relación entre la localización electrónica y la de los agujeros de Fermi y Coulomb . . . . .	48
2.6.5	Pares de electrones en dos regiones $\Omega$ y $\Omega'$ . . . . .	49
2.7	Metodología de esta tesis . . . . .	50
<b>3</b>	<b>Resultados y Discusión</b> . . . . .	<b>52</b>
3.1	$\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{H}_2\text{O})_2$ . . . . .	52
3.1.1	Geometría . . . . .	52
3.1.2	Propiedades de $\rho(\mathbf{r})$ y $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ . . . . .	53
3.1.3	Propiedades atómicas . . . . .	58
3.1.4	Número promedio de pares compartidos entre átomos en $\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{H}_2\text{O})_2$ . . . . .	62
3.2	Cúmulos de agua $(\text{H}_2\text{O})_n$ ( $n = 3 - 6$ ) . . . . .	63
3.2.1	Efectos cooperativos del puente de hidrógeno . . . . .	63
3.2.2	Propiedades de $\rho(\mathbf{r})$ y $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ . . . . .	65
3.2.3	Propiedades atómicas en los cúmulos $(\text{H}_2\text{O})_n$ ( $n = 3 - 6$ ) . . . . .	72
3.2.4	Número promedio de pares electrónicos en los cúmulos $(\text{H}_2\text{O})_n$ ( $n = 3 - 6$ ) . . . . .	77
<b>4</b>	<b>Conclusiones</b> . . . . .	<b>79</b>
<b>A</b>	<b><math>K(\mathbf{r})</math> y <math>G(\mathbf{r})</math> como diferentes expresiones de <math>\rho_T(\mathbf{r})</math></b> . . . . .	<b>81</b>
<b>B</b>	<b>Interpretación del laplaciano de un campo escalar</b> . . . . .	<b>83</b>
<b>C</b>	<b>Propiedades de <math>\rho(\mathbf{r})</math> y de los átomos en los cúmulos <math>(\text{H}_2\text{O})_n</math> (<math>n = 3 - 6</math>)</b> . . . . .	<b>86</b>
	<b>Bibliografía</b> . . . . .	<b>94</b>

# Capítulo 1

## Introducción y objetivos

### 1.1 Importancia química y biológica del agua

El agua es uno de los compuestos más importantes desde un punto de vista químico y biológico. Su importancia se debe en gran medida a sus sobresalientes propiedades físicas y químicas, algunas de las cuales son [1, 2, 7]:

1. Capacidad de disolver muchos compuestos iónicos y muchas otras sustancias que pueden formar enlaces por puente de hidrógeno<sup>1</sup>.
2. Carácter ácido-base anfótero: el agua es capaz de actuar como ácido o como base ante una gran cantidad de agentes químicos.
3. Alto calor específico, presentando un máximo en  $\overline{C}_p$  en 35°C a 1 atm ( $75.35 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ).
4. Polimorfismo: se han identificado cuando menos dos fases metaestables amorfas de agua.
5. Presencia de múltiples fases cristalinas a altas presiones.
6. Disminución en el volumen molar,  $\Delta \overline{V} < 0$ , cuando se lleva a cabo el cambio de fase de sólido a líquido.<sup>2</sup>
7. Coeficiente de expansión térmica,  $\alpha \equiv 1/\overline{V}(\partial \overline{V}/\partial T)_p$ , negativo a presión atmosférica en el intervalo de 273.15 K a 277.15 K. Esto implica que bajo estas condiciones la entropía

---

<sup>1</sup>Más adelante se tratará el enlace por puente de hidrógeno.

<sup>2</sup>Esto es cierto para el hielo I que es la forma cristalina estable del agua a presiones inferiores a 2, 000 atmósferas. El resto de las fases cristalinas (punto anterior) que se encuentran en equilibrio con el agua líquida hasta 50, 000 atmósferas aproximadamente, hielo III, hielo V, hielo VI y hielo VII son más densas que el líquido en las condiciones de equilibrio [3, 4]

del agua disminuye conforme aumenta el volumen a temperatura constante.<sup>3</sup> Este punto y el punto anterior implican que a presión atmosférica existe una densidad máxima en el estado líquido (4°C).

8. Mínimo de compresibilidad isotérmica,  $K_T \equiv -1/\bar{V}(\partial\bar{V}/\partial p)_T$ , a 1 atm en el estado líquido a 46°C ( $4.85 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ ).
9. Alta constante dieléctrica (80.6 a 20°C).
10. Puntos de fusión y de ebullición anormalmente altos para una sustancia con bajo peso molecular que no es iónica ni metálica.
11. Alta tensión superficial ( $72.75 \text{ mN m}^{-1}$  a 20°C).
12. Aumento de la fluidez del líquido con un aumento en la presión a temperaturas lo suficientemente bajas: abajo de 283 K la difusividad incrementa con la presión, mientras que abajo de 306 K la viscosidad disminuye. Este comportamiento se observa hasta los 2 kbar aproximadamente.
13. Altos coeficientes de transporte para los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$ : a 25°C 349.8 y  $197.6 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , respectivamente.

Los efectos que tienen algunas de estas características son de gran trascendencia. Por ejemplo, el poder inigualable que tiene el agua para disolver compuestos iónicos le da una importancia fundamental para la Química dado que un método muy conveniente para llevar a cabo reacciones químicas es colocar los reactivos en disolución. La capacidad del agua para disolver compuestos iónicos depende directamente de su alta constante dieléctrica,  $k_e$ . Se requiere de una alta constante dieléctrica para poder formar soluciones de compuestos iónicos ya que la magnitud de la fuerza de atracción,  $F$ , entre dos cargas puntuales,  $q^+$  y  $q^-$ , separadas por una distancia  $r$  es inversamente proporcional a la constante dieléctrica del medio,  $k_e$ , en el que están inmersas [9, 10, 16] y está dada por

$$F = \frac{|q^+q^-|}{4\pi k_e \epsilon_0 r^2} \quad (1.1)$$

donde  $\epsilon_0$  es la constante de permitividad del vacío.

Las características ácidas y básicas del agua son bien conocidas.[7, 9] El agua puede actuar tanto como ácido o como base en el sentido de Brønsted-Lowry, Lux-Flood, Lewis, Usanovich

<sup>3</sup>Haciendo uso de la relación de Maxwell  $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$  y de  $(\partial p/\partial T)_V = (\partial T/\partial V)_p$ ,  $(\partial V/\partial p)_T = -1$  se puede demostrar fácilmente que  $(\partial S/\partial V)_T = \alpha/K_T$ . La segunda ley de la termodinámica implica que la compresibilidad isotérmica,  $K_T$ , de un material no puede ser negativa [6], de ahí que el signo de  $(\partial S/\partial V)_T$  este determinado por el signo de  $\alpha$ .

y el generalizado que propone J. E. Huheey [9]. Desde el punto de vista de la definición de Bronsted-Lowry, el alto coeficiente de transporte para los iones  $H^+$  y  $OH^-$  es uno de los factores que permite que los equilibrios en los cuales existe un intercambio de protón se puedan establecer rápidamente en solución acuosa.[16]

Los puntos de fusión y de ebullición del agua tienen una significación muy grande, dado que éstos determinan los intervalos de temperatura y de presión en los que ocurre la vida en nuestro planeta. El agua líquida es una necesidad para cualquier forma de vida conocida con la posible excepción de algunas plantas o fungi que pueden obtenerla a través de vapor [12]. Tal necesidad es enfatizada incluso para los microorganismos psicrófilos obligados y termófilos extremos<sup>4</sup>, que viven en los límites del intervalo de temperatura en el que se conoce la vida.[13]

El agua puede liberar o absorber grandes cantidades de energía en forma de calor cambiando ligeramente su temperatura. Así, la temperatura de los lugares adyacentes a lagos u océanos puede moderarse de manera muy eficiente.[7] Otros hechos que tienen un profundo significado ecológico son que el hielo es menos denso que el agua líquida y que este compuesto presenta un máximo en su densidad en fase líquida. Para entender la importancia de estos hechos considérese el agua en un lago cerca de la temperatura de solidificación ( $0^{\circ}C$ ). Debajo de  $4^{\circ}C$ , el líquido se vuelve menos denso conforme desciende su temperatura y sube a la superficie del lago. Es por esta razón que los lagos se congelan desde su superficie hacia el fondo. El hielo puede mantenerse en la superficie del lago porque es menos denso que el agua líquida. Esto permite que la capa de hielo que se forma en la superficie del lago actúe como un aislante térmico para el líquido que está debajo, haciendo posible que los organismos que viven en el lago puedan sobrevivir.[7]

Las características singulares que tiene el agua también influyen en actividades humanas como el patinaje sobre hielo. El hecho que el hielo sea menos denso que el agua líquida en su temperatura de equilibrio provoca que en el diagrama de fases presión-temperatura del agua, la curva en la que coexisten el sólido y el líquido tenga una pendiente negativa.<sup>5</sup> Lo anterior implica que a temperatura constante se puede fundir el hielo aplicándole una presión lo suficientemente alta. Debido a que las superficies de las hojas de un patín son muy angostas, una persona de 59 kg puede ejercer una presión de aproximadamente 500 atmósferas

<sup>4</sup>Un psicrófilo obligado es un microorganismo con una temperatura óptima de crecimiento inferior a  $15^{\circ}C$  y que puede crecer a una temperatura abajo de  $0^{\circ}C$ , mientras que los termófilos extremos son aquellos con una temperatura óptima de crecimiento superior a los  $80^{\circ}C$  y que pueden crecer a temperaturas mayores de  $100^{\circ}C$ . [13]

<sup>5</sup>La ecuación de Clapeyron establece que en el diagrama de fases presión-temperatura de una sustancia pura, la curva de coexistencia entre dos fases obedece la relación  $dp/dT = \Delta\bar{S}/\Delta\bar{V}$ , donde  $\Delta\bar{S}$  y  $\Delta\bar{V}$  denotan el cambio de entropía y de volumen molar al realizarse un cambio de fase.[4] El cambio de fase de hielo a agua líquida tiene asociados consigo los valores  $\Delta\bar{S} = \Delta\bar{H}/T > 0$  y  $\Delta\bar{V} < 0$  en un gran intervalo de temperaturas y por ende  $dp/dT < 0$ .

sobre el hielo. A esta presión la temperatura de equilibrio entre el agua líquida y el hielo es aproximadamente  $-3.7^{\circ}\text{C}$ . Si la temperatura es superior a este valor, el hielo se fundirá y la película de agua líquida que se forma facilita el deslizamiento del patinador. A temperaturas tan bajas como  $-20^{\circ}\text{C}$  es posible patinar porque la fricción entre las hojas de los patines y el hielo, ayuda a que éste se funda.[7]<sup>6</sup>

La tensión superficial del agua también tiene efectos químico-físicos importantes. Uno de ellos es el fenómeno de capilaridad, que es la tendencia de un líquido a subir a través de tubos muy delgados.[4] Esto hace posible el transporte de nutrientes desde el suelo hasta las hojas de las plantas.[15] No obstante que muchas plantas se valen de la tensión superficial del agua para el transporte de sus nutrientes, muchos otros organismos necesitamos vencer esta tensión superficial para llevar a cabo procesos vitales como la respiración. Para ello se utilizan compuestos tensoactivos, los cuales disminuyen en gran medida la tensión superficial del agua, haciendo posible que se puedan abrir los alveolos de los pulmones y permitir que el organismo respire eficientemente. La ausencia de estos compuestos tensoactivos provoca serias enfermedades respiratorias y frecuentemente la muerte.[22]

Para finalizar esta sección cabe destacar que algunas de estas características del agua son compartidas por otras sustancias, sin embargo, es sobresaliente que tantas propiedades extraordinarias se encuentren en una solo compuesto. Esto le da un carácter único al agua. Al respecto D. G. Voet y J. Voet escribieron que no existe sustancia alguna que siquiera asemeje las propiedades que tiene el agua como solvente para que puedan ocurrir las asociaciones intra e intermoleculares de proteínas, ácidos nucleicos y carbohidratos.[8]

## 1.2 Enlace por puente de hidrógeno (EPH)

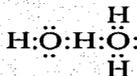
Las propiedades extraordinarias del agua deben ser explicadas en términos de las fuerzas intermoleculares que se presentan en este compuesto, siendo clave para el entendimiento de éstas el concepto de enlace por puente de hidrógeno(EPH) [1]. El EPH es la atracción intermolecular direccional<sup>7</sup> más importante, tiene la característica de no ser aditiva y es fundamental en la determinación de conformación y agregación en una variedad de sistemas químicos [33]. No solamente es determinante en la existencia de las extraordinarias propiedades del agua, sino que también establece la estructura y dinámica en sistemas importantes en mineralogía, ciencias de materiales [33] y en moléculas con importantes papeles biológicos como las pro-

<sup>6</sup>Existen autores que indican que Faraday realizó experimentos que lo llevaron a concluir que sobre el hielo existe una película microscópica de líquido aún a temperaturas inferiores que la de fusión y que esta es la responsable del bajo coeficiente de fricción del hielo.[14]

<sup>7</sup>Estadísticamente, las interacciones que han sido consideradas como EPH en los que participan tres átomos,  $A-H \cdots X$ , presentan como característica que los núcleos de los átomos involucrados A, H y X tienden a estar en una línea recta.[33]

teínas [16] y los ácidos nucleicos [34].

Aunque no es posible adjudicar el descubrimiento del EPH a un único autor, los primeros trabajos sobre el mismo aparecieron en los inicios del siglo XX, no obstante, no se visualizó claramente la importancia de este tipo de interacciones.[33] Posteriormente, en 1920 W. M. Latimer y W. H. Rodebush publicaron un estudio sistemático de polaridad y ionización desde el punto de vista de la teoría del octeto de Lewis. [57] En este artículo, los investigadores escribieron que, en términos de la teoría de Lewis, un par de electrones libres de una molécula de agua puede ser capaz de ejercer una fuerza sobre un hidrógeno que forme parte de otra para unir a ambas moléculas, y establecieron que estructuralmente esto se puede representar como



### 1.2.1 Definición y energía de interacción de los EPH

En una primera aproximación a los EPH se establece que éstos son interacciones dipolo-dipolo particularmente fuertes en las que “un átomo de hidrógeno sirve como puente entre dos átomos electronegativos sujetando a uno con un enlace covalente y al otro con fuerzas puramente electrostáticas”. [1, 23] Desafortunadamente, esta definición excluye una gran cantidad de interacciones que hoy se identifican como EPH como las interacciones que mantienen unidos a los sistemas  $[\text{F}\cdots\text{H}\cdots\text{F}]^-$ ,  $[\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}_2]^+$  y  $[\text{H}_3\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{NH}_3]^+$ , además de aquellas del tipo  $\text{CH}\cdots\text{X}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{N}$ ) que explican hechos como:

1. La constante dieléctrica del cianuro de hidrógeno en estado líquido es extremadamente alta, respecto a su momento dipolo en fase gaseosa. Al parecer el cianuro de hidrógeno en estado líquido se encuentra en cadenas del tipo



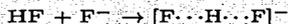
Se han formado cadenas de este tipo a temperaturas de 0.37 K en helio líquido.[24] Estas cadenas aumentan en gran medida el valor del momento dipolo, y como consecuencia, la constante dieléctrica de este sistema.<sup>8</sup> W. M. Latimer y W. H. Rodebush [57] indicaron que las altas constantes dieléctricas que se presentan en líquidos como el agua y el amoníaco se debían “muy probablemente” a la asociación de sus moléculas.

<sup>8</sup>En su teoría más simple, la constante dieléctrica varía con el cuadrado del valor del momento dipolar.[32]

2. Existen complejos del tipo  $\text{CCl}_3\text{-H}\cdots\text{X}$  con energías comparables a las de un EPH entre moléculas de agua. Por ejemplo los complejos formados a partir de cloroformo con acetona, trietil amina y éter etílico ( $\text{CCl}_3\text{-H}\cdots\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CCl}_3\text{-H}\cdots\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  y  $\text{CCl}_3\text{-H}\cdots\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ) tienen energías de formación de 2.5, 4.0 y 6.0 kcal/mol [32], valores que se encuentran frecuentemente en EPH.
3. El cloruro de acetilo tiene un punto de ebullición (51 °C) mucho mayor que el fluoruro de acetilo (-19 °C) [32, 59] y el oxalato de dimetilo presenta un punto de fusión relativamente alto (54 °C). Las atracciones intermoleculares para este compuesto involucran a sus grupos metilo y carbonilo.[58]
4. Existe evidencia de que las interacciones  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  son importantes en la esteoquímica de cristales orgánicos, como es la conformación de proteínas y la inclusión de metanol en canales de zeolita.[58]

Estas razones implican que se necesita una definición que permita incluir todos estos hechos y en general involucren "a la complejidad y la variabilidad química" asociada con el EPH [33]. Una definición de un EPH, que incluye todos los hechos mencionados anteriormente es la que ofrece T. Steiner: una interacción  $\text{X-H}\cdots\text{A}$  se llama EPH si 1) constituye un enlace<sup>9</sup> y 2) X-H actúa como un donador de protón a A, esto es que existe una transferencia de protón incipiente de X-H a A<sup>10</sup>. [33]

Un hecho notable dentro de la diversidad de los EPH es que incluye interacciones en un intervalo aproximado de 0.2 y 40.0 kcal/mol. [33] Este intervalo se ha establecido en gran medida a partir de trabajos teóricos. S. Gronert realizó un estudio teórico sobre las transferencias de protón y encontró que el proceso <sup>11</sup>



<sup>9</sup>Existe una variedad de evidencias provenientes de diversas técnicas experimentales para discernir si una interacción  $\text{B}\cdots\text{C}$  constituye un enlace. Algunos ejemplos son

- La necesidad de introducir energía para la destrucción de la interacción y la existencia de una frecuencia en el infrarrojo asociada a la misma.
- El cambio en la densidad electrónica en torno a los núcleos involucrados a través de técnicas de RMN.
- El estudio de las distancias internucleares a través de técnicas difractivas.

Adicionalmente la teoría de átomos en moléculas proporciona una manera precisa de establecer cuándo existe un enlace entre un par de átomos a través de la existencia de puntos críticos de enlace y trayectorias de enlace.[17, 91] Esto será abordado con mayor profundidad en los capítulos 2 y 3 de esta tesis.

<sup>10</sup>W. M. Latimer y W. H. Rodebush plantearon la posibilidad de que existe una escala en la transferencia del hidrógeno de una especie hacia otra tal como queda establecido en la definición ofrecida por T. Steiner.[57]

<sup>11</sup>El trabajo realizado por S. Gronert involucró optimizaciones de geometría MP2/6-31+G(d,p) seguidas de cálculos de energía al nivel MP4/6-31+G(d,p). Esta metodología suele ser denotada como MP4/6-31+G(d,p)//MP2/6-31+G(d,p)

tiene asociado un cambio de energía de 39 kcal/mol. Es importante notar que el EPH entre HF y F<sup>-</sup> es tan fuerte que debilita el enlace covalente entre flúor e hidrógeno tanto que lo lleva a una categoría de EPH: en el complejo [F···H···F]<sup>-</sup> los átomos de flúor son indistinguibles.[60] A su vez, J. E. Del Bene *et al.* encontraron resultados similares para las especies [H<sub>2</sub>O···H···OH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> y [H<sub>3</sub>N···H···NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> para los que obtuvieron energías de formación de 33.0 y 23.6 kcal/mol respectivamente.[61]<sup>12</sup> Por otra parte J. A. K. Howard *et al.* llevaron a cabo un estudio teórico en el que analizaron interacciones entre sistemas C-F···H-X (donde X es un átomo de carbono con hibridación sp<sup>3</sup>, sp<sup>2</sup> y sp) y encontraron que la energía de interacción entre el metano y el fluoruro de metilo, CH<sub>4</sub>···F-CH<sub>3</sub> es de 0.2 kcal/mol.[62]

### 1.2.2 Caracterización experimental de los EPH

Las procedimientos experimentales más utilizados para la caracterización de los EPH son técnicas espectroscópicas y difractométricas. Entre las primeras están la espectroscopía infrarroja (IR), la resonancia magnética nuclear (RMN) y la espectroscopía de tunelaje de vibración y rotación en el infrarrojo lejano (FIR-VRTS) [33, 65]. La espectroscopía infrarroja sirve para caracterizar un EPH ya que éste afecta los modos de vibración de las especies involucradas.[33] De hecho, el aspecto de un espectro de infrarrojo depende en gran medida de los EPH existentes en el momento de la medición.[11] Un modo de estudiar un EPH del tipo X-H···A mediante IR consiste en el análisis de los cambios en la señal correspondiente al enlace X-H; se observa que cuando una especie funge como donadora de protón en un EPH la frecuencia correspondiente a este enlace disminuye<sup>13</sup> e incluso dicho decremento ha sido relacionado con las distancias H···A y X···A, y con el cambio de entalpía involucrado en la formación del EPH [33]. Otros aspectos que se consideran en el estudio de EPH mediante esta técnica es el marcado aumento en el ancho y la intensidad de la banda X-H con la formación de un EPH.[33] En lo que respecta a la distinción de un EPH intra o intermolecular, se sabe que en general las señales correspondientes a los EPH intermoleculares se intensifican cuando se aumenta la concentración del analito mientras que la de los intramoleculares no se ve afectada.[11]

La técnica RMN permite estudiar un EPH mediante el análisis de los espectros correspondientes a varios núcleos. Por ejemplo, un núcleo <sup>1</sup>H involucrado en un EPH se desprotege considerablemente conforme aumenta la fuerza de la interacción. Tales aumentos en los valores de desplazamiento químico están relacionados con la longitud del EPH.[33] Los valores de constantes de acoplamiento con núcleos como <sup>15</sup>O y <sup>17</sup>N dan información relevante del ambiente que rodea a un <sup>1</sup>H involucrado en un EPH. También los desplazamientos químicos de <sup>15</sup>O y <sup>17</sup>N proporcionan información de la fuerza de un EPH. Por ejemplo, existe evidencia

<sup>12</sup>Estos resultados fueron obtenidos bajo la aproximación MP4SDQ/6-31+G(d,p)//HF/6-31+G(d).

<sup>13</sup>Una excepción que ha recibido una considerable atención es la formación de Cl<sub>3</sub>CH···O debido a que cálculos teóricos han revelado que se presenta una transferencia electrónica inusual en este tipo de sistemas.[33]

que conforme el EPH se vuelve más fuerte, el desplazamiento químico del átomo aceptor del hidrógeno se mueve hacia campos más bajos [70].

La manera más directa de examinar un EPH es a través del análisis de la interacción H...A. La frecuencia de vibración de los EPH cae generalmente en el infrarrojo lejano [33, 65] en el intervalo de 10 a 350  $\text{cm}^{-1}$  y, por ende, estos enlaces pueden ser investigados a través de la técnica de FIR-VRTS. El uso de FIR-VRTS permite obtener un número suficiente de estados de rotación-vibración y después utilizarlos para obtener una superficie de energía potencial para el sistema en estudio.[71] El instrumento utilizado en esta técnica consiste en una combinación de un espectrómetro láser de infrarrojo lejano y un generador de haces moleculares que permite formar sistemas constituidos por las moléculas que se requieran.[65] Lo anterior hace de FIR-VRTS una técnica muy poderosa para poder estudiar cúmulos moleculares como aquellos unidos por puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals. En particular, esta técnica es la más utilizada para el estudio experimental de los sistemas de interés en esta tesis que son los cúmulos de agua.[40] Además de la técnica FIR-VRTS, recientemente se han formado cúmulos de agua en el seno de helio líquido y se han podido estudiar a través de espectroscopía IR.[25] Esta técnica consiste en la captura de moléculas de agua por una gota de helio formada en una cámara que contiene cierta presión de vapor de agua. La presión de vapor de agua se varía para poder controlar el número de moléculas de agua atrapadas por la gota de helio. La formación de los cúmulos de agua en la espectroscopía FIR-VRTS y en helio líquido es sustancialmente distinta, al grado que las estructuras de los cúmulos de agua determinadas mediante estas técnicas experimentales pueden ser diferentes: las estructuras determinadas mediante FIR-VRTS corresponden a mínimos absolutos obtenidos en cálculos ab-initio de estos sistemas, mientras que aquellas determinadas en helio líquido pueden corresponder a isómeros de mayor energía.[24, 25] Un ejemplo muy significativo para este trabajo es que en los experimentos con helio líquido se ha detectado la presencia del hexámero de agua con la estructura que se estudia en esta tesis [25], que es un anillo muy similar a las unidades que forman el hielo I, mientras que los experimentos de FIR-VRTS indican que la estructura del cúmulo  $(\text{H}_2\text{O})_6$  es una estructura en forma de caja [88, 89]. Se decidió estudiar el cúmulo  $(\text{H}_2\text{O})_6$  con forma similar al hielo porque su estructura es una continuación de los cúmulos de agua más pequeños  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 3 - 6$ ).

La difracción de rayos X y la de neutrones ofrecen información adicional sobre el estudio de los EPH. La primera de ellas determina la densidad electrónica del material localizando sus máximos en las posiciones nucleares.[33] Esto permite analizar los cambios en las distribuciones de carga involucrados en un EPH. La difracción de neutrones permite localizar los núcleos atómicos con gran confiabilidad.[33] En general, la difracción de neutrones es más precisa que la difracción de rayos X y por ello en la interpretación de los difractogramas de rayos X, es común "normalizar" los enlaces X-H cambiando la posición del protón a lo largo del vector

X-H a la distancia internuclear promedio determinada por la difracción de neutrones. Este procedimiento arroja buenos resultados cuando se está tratando con puentes de hidrógeno de fuerza moderada debido a que la distancia X-H no cambia en gran medida. No obstante, es necesario hacer correcciones cuando se analiza un EPH fuerte.[33] Para finalizar esta sección, se señala que las densidades electrónicas obtenidas experimentalmente proporcionan herramientas para el análisis de EPH, a través del cálculo directo de interacciones coulombicas entre las unidades que involucran un EPH y de análisis topológicos [27, 28, 63, 64] como los que constituyen la parte principal de esta tesis<sup>14</sup>.

### 1.3 Interés en los cúmulos de agua

Las propiedades excepcionales del agua han hecho que su estructura, especialmente en estado líquido, sea tema de una gran cantidad de investigación experimental a través de difracción de rayos X y de neutrones [56] y de estudios teóricos mediante simulaciones en computadora como técnicas de Monte Carlo o dinámica molecular [1, 55, 56]. Los cúmulos<sup>15</sup> de agua, observados experimentalmente por primera vez por Pimentel *et al.* en matrices de N<sub>2</sub> a 20 K [31], son de especial interés porque proporcionan nuevas ideas acerca de la estructura del agua líquida a nivel molecular [35], tanto en fase pura como disolvente. El primer paso para la obtención de un modelo molecular que sea capaz de explicar las propiedades del agua en la fase condensada es el entendimiento cabal de las interacciones que ocurren entre dos moléculas de este compuesto. Adicionalmente, los resultados de simulaciones hechas con potenciales efectivos en los cuales se utiliza un principio de superposición, ha hecho evidente que para poder representar de manera adecuada al agua líquida es necesario incluir de manera explícita los efectos no aditivos del EPH.[26, 40] El estudio de los cúmulos de agua contribuye al cumplimiento de estas dos tareas, de ahí el gran interés en estos sistemas.

A nivel molecular, existe gran cantidad de evidencia que indica que estructuras muy similares al pentámero de agua tienen un papel fundamental en la solvatación de biomoléculas. Parte de esta evidencia proviene de estudios cristalográficos. M. M. Teeter demostró que en un monocristal de la proteína crambina<sup>16</sup>, que es altamente hidrofóbica, se forma un cúmulo de arreglos pentagonales formado por dieciséis moléculas de agua. [41] Este cúmulo está en contacto con la proteína<sup>17</sup> y forma una especie de sombrero alrededor de un grupo metilo

<sup>14</sup>No se pretende dar la falsa impresión que las densidades electrónicas utilizadas en este trabajo se obtuvieron de manera experimental. Este tipo de detalles se establecen en el siguiente capítulo.

<sup>15</sup>De acuerdo con J. I. Brauman, los cúmulos son sistemas que consisten de agregados de átomos y moléculas que son lo suficientemente pequeños para no exhibir las propiedades del material en bulto ya sea sólido o líquido.[36]

<sup>16</sup>La crambina es una proteína presente en las semillas de muchas especies de plantas y funciona como reserva de aminoácidos.

<sup>17</sup>Las distancias que separan a dicho cúmulo de los átomos de carbono del esqueleto de la crambina son del orden de 3.3 a 4.0 Å.[41]

de la isoleucina-18. La crambina posee apenas unos cuantos grupos polares y en el trabajo de M. M. Teeter se demuestra que tales grupos entran en contacto a través de cadenas de moléculas de agua. S. Neidle *et al.* llevaron a cabo estudios de difracción de rayos X en cristales formados por fibras de un complejo de proflavina y el fosfato del deoxiribonucleósido de citidina y guanina, d(CpG), que "dan perspectivas acerca de la estructura de ambientes acuosos alrededor de los ácidos nucleicos en general y que demuestran la importancia del agua en el mantenimiento de la estructura de oligonucleótidos y ácidos nucleicos". Sus resultados muestran que entre las cavidades existentes entre dos fibras se forman arreglos de moléculas de agua formando cinco pentágonos. En uno de los pentágonos participa un átomo de oxígeno de uno de los grupos fosfatos de las fibras.[42]

K. Liu *et al.* han sugerido que las estructuras pentagonales proporcionan la curvatura adecuada para que el agua se pueda ordenar alrededor de la superficie de un hidrofóbo.[40] Este ordenamiento es congruente con el hecho que la disminución de la entropía en la interacción de moléculas poco polares con agua, guarda una relación de proporcionalidad con la superficie de la molécula poco polar.[43] A pesar de la aparente importancia de los arreglos pentagonales en la hidratación de especies poco polares, tanto M. M. Teeter [41], S. Neidle *et al.* [42] y T. Head-Gordon [43] destacan que también es factible encontrar en buena medida arreglos diferentes de los pentágonos alrededor de la capa de solvatación de una molécula. Los resultados de T. Head-Gordon indican que en simulaciones de soluciones acuosas de metano, conforme se disminuye la concentración, el número de arreglos pentagonales disminuye rápidamente.[43] A su vez K. Liu *et al.* establecieron que existe una marcada tendencia a incrementar los arreglos formados por seis y siete moléculas de agua cuando se aumenta la hidrofiliidad de la especie que interactúa con el agua.[40]

Otro aspecto en el que el estudio de los cúmulos de agua contribuye a dilucidar los detalles de la función del agua como disolvente se presenta en el caso de la solvatación de un electrón en medio acuoso. Las primeras evidencias de la existencia de esta especie datan del año de 1955 cuando G. Stein y J. Jortner reportaron un pico en el espectro de absorción de potasio disuelto en agua a  $-5^{\circ}\text{C}$  alrededor de  $9500 \text{ \AA}$  y atribuyeron este pico a la existencia transiente de electrones atrapados en agua. [45] Posteriormente, E. J. Hart y J. W. Boag observaron un pico cerca de  $7000 \text{ \AA}$  cuando agua desgasificada se irradia con electrones de  $1.8 \text{ MeV}$ . Entre las evidencias que llevaron a E. J. Hart y J. W. Boag a proponer que el sistema responsable de tal absorción era el electrón solvatado en agua estaban los hechos siguientes [46]

1. La forma del espectro de absorción obtenido a partir de soluciones concentradas de amoníaco y metilamina tenían una forma muy similar a los correspondientes espectros obtenidos en soluciones de electrones<sup>18</sup> de ambos compuestos nitrogenados.

<sup>18</sup> Estas soluciones se obtienen disolviendo un metal alcalino como sodio en estas especies nitrogenadas. [47]

2. Los tiempos de vida media correspondían con aquellos calculados para el electrón solvatado en agua por R. L. Platzman.<sup>19</sup>
3. Las formas de los espectros de absorción en distintas soluciones acuosas irradiadas con electrones bajo condiciones idénticas eran iguales, lo que indicaba que en todas ellas la especie que provocaba la absorción era la misma.
4. La intensidad de las bandas observadas se veía disminuida por especies con alta afinidad electrónica como O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O.

En 1981 se descubrieron los cúmulos de agua cargados negativamente de fórmula general (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>-</sup> ( $n \geq 5$ ) por M. Arnbruster *et al.* quienes irradiaron vapor de agua entre 100 y 1000 Torr a 400 K con partículas  $\beta^-$ , a partir de una hoja de <sup>63</sup>Ni.[48] La detección de estas especies se basó en la espectrometría de masas. M. Arnbruster *et al.* reportaron que un sistema compuesto por ocho moléculas de agua era capaz de estabilizar un electrón en fase gaseosa, y que bajo ciertas condiciones experimentales observaron especies cargadas negativamente de solamente cinco moléculas de agua.[48] Al respecto, H. Haberland *et al.* propusieron que una molécula de agua es incapaz de estabilizar un electrón en fase gaseosa, y que tal estabilización requiere el efecto cooperativo de muchas moléculas de agua lo que trae consigo una afinidad electrónica positiva.[49] L. Kevan llevó a cabo estudios en sólidos no cristalinos obtenidos a partir de soluciones concentradas de NaOD en H<sub>2</sub><sup>18</sup>O y H<sub>2</sub><sup>17</sup>O que indicaban que los electrones solvatados en dichos sistemas tenían seis moléculas de agua a su alrededor. La técnica experimental que utilizó L. Kevan para llegar a esta conclusión fue la modulación del eco del espín electrónico que le permitió analizar de manera detallada la estructura hiperfina del espectro que contiene la información estructural acerca de estos sistemas.[50] Los resultados de L. Kevan sugieren que las moléculas de agua adoptan una geometría octaédrica al solvatar un electrón.[50]

La intensa caracterización experimental de los sistemas (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>-</sup>, mediante espectroscopia fotoelectrónica y espectroscopia infrarroja entre otras técnicas [44], ha motivado que se lleven a cabo estudios teóricos sobre estos sistemas. K. S. Kim *et al.* fueron los primeros en realizar trabajos teóricos que encontraron estructuras metaestables para sistemas de fórmula (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>-</sup>. [51] El hallazgo de estas estructuras comenzó a partir de aquella propuesta por L. Kevan para este sistema y hexámeros de agua neutros [52]. En un trabajo posterior, un grupo encabezado nuevamente por K. S. Kim, encontró que un electrón puede estar contenido de manera estable en el interior de un cúmulo de seis moléculas de agua.[44]<sup>20</sup>. También se

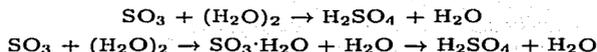
<sup>19</sup>No hay una referencia al respecto. En su reporte E. J. Hart y J. W. Boag agradecen a R. L. Platzman por dichos cálculos aproximados.

<sup>20</sup>Los cálculos llevados a cabo en este trabajo fueron optimizaciones de geometría MP2/6-31++G\*\*, y obtención de frecuencias vibracionales y de energía de punto cero BLYP/6-311++G\*\*

encontró que la transferencia de dicho electrón podía controlarse a través de dos moléculas de agua denominadas como "puertas-brazos". Las estructuras encontradas en este trabajo fueron relacionadas con las bandas observadas en espectroscopía infrarroja determinadas por Bailey *et al.* [53].

Adicionalmente, existe interés en los cúmulos de agua porque han sido involucrados en problemas de interés como

- Estabilización de ionóforos. Los ionóforos son compuestos capaces de formar un complejo con un ión y transportarlos a través de membranas biológicas.[30] Existe evidencia de estado sólido que las interacciones agua-alquilamonio contribuyen a la estabilidad estructural de un ionóforo en el estado sólido: L. R. McGillivray y J. L. Atwood sintetizaron el compuesto [1-2H][CoCl<sub>4</sub>].1.5H<sub>2</sub>O donde 1=[2.2.2] criptando<sup>21</sup>, en el cual se muestra que las moléculas de agua que interactúan con las sales de amonio forman un anillo que contiene tres moléculas de agua. Este anillo es muy similar a la estructura del trínero de agua obtenida a través de estudios de FIR-VRTS [26] y cálculos ab-initio MP2/aug-cc-pVXZ (X = D, T, Q, 5, 6) [87].
- Formación de lluvia ácida. C. E. Kolb *et al.* llevaron a cabo experimentos en fase gaseosa de la reacción entre el SO<sub>3</sub> y el H<sub>2</sub>O y sus resultados indican que la formación de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> podría ocurrir mediante los siguientes procesos [37]:



K. Morokuma y C. Muguruña [38] realizaron un estudio teórico de los sistemas SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, además de estados de transición con la fórmula de estos dos últimos.<sup>22</sup> Sus resultados son consistentes con los que obtuvieron C. E. Kolb *et al.* y propusieron que la formación de ácido sulfúrico ocurría a través de un estado de transición de seis centros y además que era factible que la segunda reacción propuesta por C. E. Kolb *et al.* condujese a la formación de ácido sulfúrico. K. Morokuma y C. Muguruña indicaron que el proceso anterior pasaba por el mismo estado de transición que aquél involucrado en los dos procesos planteados por C. E. Kolb *et al.* y que éste era un ejemplo evidente de la reducción de energía de un estado de transición a través de una molécula de disolvente.[38] Este es un ejemplo de la complementariedad de los enfoques teórico y experimental en el estudio de sistemas que involucran algún tipo de EPH.

<sup>21</sup> La estructura del [2.2.2] criptando se puede consultar en la referencia [29].

<sup>22</sup> Estos estudios fueron hechos al nivel MP4SDQ/6-311+G(d,p)//MP2/6-311+G(d,p) tomando en cuenta la corrección de energía de punto cero al nivel HF/6-311+G(d,p) escalada por un factor de 0.8929.

- Formación de gotas de agua líquida en vapor. H. R. Carlon realizó un experimento que demostraba que la formación de agua líquida en fase vapor no requería la presencia de impurezas que fungieran como centros de condensación. Sus resultados lo motivaron a sugerir que un cúmulo de agua formado por alrededor de cuarenta y cinco moléculas era capaz de actuar como uno de tales centros y a partir de él se pueden formar gotas de agua cuyo diámetro es del orden de micrómetros y ser detectadas por medio de la dispersión de un haz de rayos láser.[39]
- Fenómenos involucrados con clatratos. Los clatratos son sustancias constituidas por moléculas de agua cuya disposición tiene la forma de una caja. Tales estructuras pueden tener en su interior moléculas como metano, etano, propano, isobutano, butano, nitrógeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. De todos estos el clatrato que se observa con mayor frecuencia en la naturaleza es aquel que contiene metano. Los clatratos son sustancias cristalinas con una apariencia similar a la del hielo.[66, 67] En un principio hubo interés en los clatratos porque se formaban en las tuberías de las industrias por las cuales pasaban estos gases a alta presión. Dicha formación de clatratos obstruía las tuberías y su descubrimiento motivó la eliminación del agua de los gases antes de hacerlos pasar por los conductos.[67] Los clatratos con moléculas de metano han sido objeto de gran interés debido a que existen de manera natural en las profundidades del mar. Esto obedece a que las altas presiones y bajas temperaturas del fondo de los océanos son óptimas para su formación y el metano que contienen en su interior es generado por la acción de bacterias que degradan materia orgánica en ambientes donde se dispone de poca cantidad de  $O_2$ . Estos clatratos podrían constituir una tremenda fuente de energía con la tecnología necesaria para su extracción. C. K. Paull *et al.* sugieren que estos clatratos fueron determinantes en la finalización de la última era glacial.[68] La disminución en el nivel del agua de los mares durante ese período provocó que los clatratos no fuesen estables; esto condujo a la liberación del metano en su interior, lo que contribuyó al aumento de la temperatura del planeta debido a que el metano es un gas asociado con el efecto invernadero.[68] Se piensa que es posible que se vuelvan a presentar condiciones que favorezcan la liberación del metano contenido en estos clatratos.[67] Además, la formación de clatratos de metano parece explicar la existencia de una zona encontrada a algunos cientos de metros del fondo del mar que presenta actividad sísmica. [67]

Por otro lado, existe evidencia que indica que la presencia de clatratos es importante fuera de la Tierra para otros fenómenos como la retención de compuestos volátiles en el

cuerpo de los cometas a altas temperaturas<sup>23</sup>. [69]

## 1.4 **Objetivos de esta tesis**

Hasta este punto se ha discutido brevemente la importancia del EPH y de los cúmulos de agua, así como algunos aspectos de su caracterización experimental, la cual en la mayoría de los casos es sumamente complicada. Esta es una de las razones por las cuales la visión complementaria a los trabajos experimentales de EPH que ofrecen los estudios teóricos es muy importante. [21] Una de las maneras en que los cálculos químico-cuánticos complementan a los resultados experimentales acerca de los cúmulos de agua es proporcionando ciertos indicios acerca de la naturaleza fundamental de las interacciones presentes en este tipo de sistemas.

Esta tesis pretende obtener tales perspectivas para los EPH que ocurren en cúmulos de agua del tipo  $(\text{H}_2\text{O})_n$  con  $n = 2 - 6$ , mediante un análisis de la densidad electrónica de estos sistemas haciendo uso de la teoría cuántica de átomos en moléculas (TAEM). Los objetivos de esta tesis son:

1. Identificar los mecanismos por medios de los cuales se estabilizan de dos a seis moléculas de agua al formar un cúmulo mediante el análisis de las propiedades topológicas de la densidad electrónica y las propiedades atómicas<sup>24</sup>.
2. Determinar la naturaleza de los EPH conforme los cúmulos de agua se hacen más grandes.
3. Proporcionar indicios acerca de los efectos cooperativos en el EPH y de algunos fenómenos que involucran a los cúmulos de agua.
4. Desde el punto de vista metodológico, realizar una comparación entre los resultados obtenidos bajo la aproximación de Hartree-Fock y la aproximación de Møller-Plesset a segundo orden para observar la importancia de la correlación electrónica en el análisis de la densidad electrónica, de su laplaciano y de las propiedades atómicas para estos sistemas.

---

<sup>23</sup> Estas temperaturas se denominan como altas porque en ellas el compuesto volátil tendría que salir del cuerpo del cometa. Sin embargo son lo suficientemente bajas para que un clatrato que contenga al compuesto volátil sea estable y éste pueda permanecer en el cometa.

<sup>24</sup> Este concepto se introducirá en el siguiente capítulo.

## Capítulo 2

# Metodología

### 2.1 Generalidades acerca de los métodos químico cuánticos utilizados para estudiar los EPH

En esta sección se consideran brevemente los fundamentos de los métodos químico-cuánticos mediante los cuales se estudia el EPH. Más adelante, se analizarán con más detalle los métodos de D. R. Hartree y V. Fock (aproximación de Hartree-Fock) y la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos de C. Møller y M. S. Plesset (método de Møller-Plesset) que son los dos métodos de estructura electrónica utilizados en esta tesis. Los estudios químico-cuánticos de los sistemas en los cuales se encuentra algún EPH se basan en la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para cada una de las especies involucradas en dicha interacción, incluyendo a la especie enlazada resultante. Este método se conoce como el método de la supermolécula.[21] La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo está dada por

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

donde  $\hat{H}$  representa al operador Hamiltoniano del sistema bajo consideración y  $\Psi$  su función de onda. Si se omiten correcciones relativistas, para un sistema que contenga  $M$  núcleos y  $N$  electrones, dicho operador en unidades cgs está dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_B Z_A e^2}{r_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} \quad (2.2)$$

donde  $\hbar$  es la constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $m_e$  es la masa del electrón,  $M_A$  y  $Z_A$  son la masa y la carga del núcleo  $A$ , respectivamente. La distancia entre la  $i$ -ésima y la  $j$ -ésima partícula se designa como  $r_{ij}$  y  $e$  es la carga de un protón.

La mayoría de los cálculos químico-cuánticos invocan a la aproximación de Born-Oppenheimer que establece que los movimientos de los electrones y los núcleos en estos sistemas son separables.[5, 20] Bajo esta aproximación, el primer paso para encontrar funciones de onda que sean propias del operador Hamiltoniano consiste en resolver

$$(\hat{H}_{el} + V_{NN})\Psi_{el} = U\Psi_{el} \quad (2.3)$$

con

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{y} \quad V_{NN} = \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}}$$

donde se considera que las posiciones de los núcleos son constantes.<sup>1</sup>

La ecuación (2.3) se denomina como ecuación de Schrödinger para el movimiento electrónico y la función de onda electrónica,  $\Psi_{el}$ , tiene como variables las coordenadas espaciales de los electrones y como parámetros las coordenadas de los núcleos que forman al sistema.

Desafortunadamente, incluso la ecuación (2.3) no se puede resolver de manera analítica y se tiene que recurrir a aproximaciones al operador  $\hat{H}_{el}$  para poder obtener funciones de onda aproximadas a las eigenfunciones de dicho operador. Una de estas aproximaciones es el método de Hartree-Fock y un posterior refinamiento del mismo es la teoría de muchos cuerpos de C. Møller y M. S. Plesset.

Un requisito primordial de las aproximaciones a  $\hat{H}_{el}$  utilizadas en el estudio de la interacción por EPH es la consistencia en tamaño debido a que un aspecto fundamental de dichos cálculos es la energía de interacción asociada con el EPH. Una aproximación consistente en tamaño es aquella que cuando se trata solamente un tipo de molécula se cumple que en el límite en el que el número de partículas se vuelve infinito la energía del sistema es proporcional al número de partículas.[18]

La obtención de una función de onda aproximada para el estado basal de un sistema permite el cálculo de las propiedades del mismo de acuerdo con los postulados de la Mecánica Cuántica.[20] En esta tesis se hace un particular énfasis sobre aspectos estructurales y energéticos.

## 2.2 Aproximación de Hartree-Fock

El método de Hartree-Fock es fundamental para la Química Cuántica [18]. Esta aproximación puede derivarse a partir del hecho de que la función de onda del estado basal de un

<sup>1</sup>Luego,  $V_{NN}$  también es constante.

sistema compuesto por  $N$  electrones y  $M$  núcleos puede aproximarse por un determinante de Slater<sup>2</sup>

$$\Phi_{HF}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.4)$$

donde las funciones  $\chi$  son espín orbitales<sup>3</sup> y  $\mathbf{x}_n$  representa las coordenadas espaciales y de espín del  $n$ -ésimo electrón. El factor  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  es una constante de normalización que es válida cuando los espín orbitales que forman el determinante de Slater son ortonormales.

La determinación de los espín orbitales que constituyen el determinante de Slater (2.4) se basa en el teorema variacional [18, 20], esto es, que la función  $\Phi_{HF}$  que se busca es aquella asociada con el menor valor de la energía electrónica,  $\langle E_{el} \rangle$ , obtenida mediante el funcional

$$\langle E_{el} \rangle = \langle \Phi_{HF} | \hat{H}_{el} | \Phi_{HF} \rangle \quad (2.5)$$

sujeta a la restricción

$$\langle \Phi_{HF} | \Phi_{HF} \rangle = 1 \quad (2.6)$$

Se puede demostrar que los espín orbitales involucrados en la mejor función variacional obtenida bajo este enfoque satisfacen necesariamente el conjunto de ecuaciones de Hartree-Fock [18]

$$\hat{f}(\mathbf{x}_1) \chi_n(\mathbf{x}_1) = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \chi_n(\mathbf{x}_1) - e^2 \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \chi_n(\mathbf{x}_1)}_{\hat{h}_{HF}(\mathbf{x}_1) \chi_n(\mathbf{x}_1)} + \bar{v}_{HF}(\mathbf{x}_1) \chi_n(\mathbf{x}_1) = \epsilon_n \chi_n(\mathbf{x}_1) \quad (2.7)$$

donde  $\hat{f}(\mathbf{x}_1)$  es el operador de Fock,  $\hat{h}_{HF}$  es la parte correspondiente a la energía cinética del electrón y su atracción con los núcleos de la molécula y

<sup>2</sup>Esto obedece a que un determinante de Slater es antisimétrico ante el intercambio de las coordenadas espaciales y de espín de cualquier par de electrones.

<sup>3</sup>Un espín orbital es una función que describe la distribución espacial y el espín de un electrón en un sistema electrónico: la distribución espacial está descrita por un orbital espacial y el espín por alguna de las funciones ortonormales  $\alpha$  o  $\beta$ . Esto implica que por cada orbital espacial,  $\psi(\mathbf{r})$  se pueden formar dos espín orbitales diferentes

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \hat{v}_{HF}(\mathbf{x}_1)\chi_n(\mathbf{x}_1) &= \sum_{i=1}^N \hat{J}_i(\mathbf{x}_1)\chi_n(\mathbf{x}_1) - \hat{K}_i(\mathbf{x}_1)\chi_n(\mathbf{x}_1) = \\ &= \sum_{i=1}^N e^2 \underbrace{\int \frac{\chi_i^*(\mathbf{x}_2)\chi_i(\mathbf{x}_2)}{r_{12}} d\mathbf{x}_2}_{\hat{J}_i(\mathbf{x}_1)\chi_n(\mathbf{x}_1)} - e^2 \underbrace{\int \frac{\chi_n^*(\mathbf{x}_2)\chi_i(\mathbf{x}_2)}{r_{12}} d\mathbf{x}_2}_{\hat{K}_i(\mathbf{x}_1)\chi_n(\mathbf{x}_1)} \chi_i(\mathbf{x}_1) \end{aligned} \quad (2.8)$$

El operador  $\hat{J}_i(\mathbf{x}_1)$  se conoce como operador coulombico ya que representa la energía potencial promedio en  $\mathbf{x}_1$  debida a un electrón que se encuentre descrito por  $\chi_i$ . El operador  $\hat{K}_i(\mathbf{x}_1)$ , se denomina como operador de intercambio. A diferencia del operador coulombico, el operador  $\hat{K}_i(\mathbf{x}_1)$  no tiene una interpretación clásica[18] ya que debe su existencia a la naturaleza antisimétrica de la función de onda y a la correlación de intercambio que toma en cuenta la dependencia en los movimientos de electrones con espines paralelos[83].

Es importante notar que el operador  $\hat{f}$  depende de las funciones que satisfacen el conjunto de ecuaciones integro-diferenciales (2.7) a través de los operadores coulombico y de intercambio. Esto implica que dichas ecuaciones no son lineales y que su solución se tiene que encontrar de manera iterativa. El conjunto de ecuaciones (2.7) se puede resolver a través de una elección inicial de espín orbitales que conducirán a un campo promedio de energía potencial para cada uno de los electrones que constituyen el sistema. Dicho campo se sustituye en las ecuaciones correspondientes del conjunto (2.7), se encuentran nuevos espín orbitales y se calculan nuevamente los campos percibidos por los electrones hasta que exista una "auto-consistencia", esto es, que los campos percibidos por los electrones no cambien en una iteración comparada con la anterior y que los espín orbitales para construir el operador  $\hat{f}(\mathbf{x})$  sean los mismos que sus soluciones. Este método se denomina como el *método de campo autoconsistente de Hartree-Fock*. [18, 20]

El método de Hartree-Fock produce un conjunto  $\{\chi_k\}$  de espín orbitales ortonormales con energías  $\{\epsilon_k\}$ . Los  $N$  espín orbitales con las energías más bajas se denominan espín orbitales "ocupados" y el determinante de Slater que se forma a través de estos orbitales es la función de onda Hartree-Fock del estado basal.

La aproximación de Hartree-Fock es equivalente a la resolución de la ecuación

$$\sum_{i=1}^N \hat{f}(\mathbf{x}_i)\Phi_{HF} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \Phi_{HF} \quad (2.9)$$

esto es, se sustituye el problema de resolver la ecuación (2.3) por la suma de las ecuaciones de Hartree-Fock; se dice entonces que se aproxima el operador  $\hat{H}_{el}$  del sistema por el operador  $\sum_{i=1}^N \hat{f}(\mathbf{x}_i)$ . Este operador se conoce como el Hamiltoniano Hartree-Fock. En general, cuanto mejor sea la aproximación a  $\hat{H}_{el}$ , la solución que se encuentre se aproximará más a la función

de onda electrónica exacta del estado basal y se dice que el nivel de teoría con el cual se aborda el problema de encontrar eigenfunciones del operador  $\hat{H}_{el}$  es mayor.

### 2.2.1 Elección de una base orbital: ecuaciones de Roothan

Hasta este punto se ha tratado el formalismo de Hartree-Fock utilizando espín orbitales. Antes de discutir acerca de la solución de las ecuaciones (2.7) es necesario ser más específicos acerca de la forma que tienen dichas funciones. Para ello, se considerarán únicamente aproximaciones a la función de onda del estado basal en la cual el determinante de Slater involucre únicamente espín orbitales restringidos de capa cerrada<sup>4</sup>. La aplicación del método de campo autoconsistente que tiene como finalidad obtener una función de onda como determinante de Slater con estas características se conoce como *método restringido de Hartree-Fock* (RHF).

Considérese un espín orbital que pertenezca al conjunto solución de las ecuaciones (2.7) cuya función de las coordenadas de espín sea la función  $\beta$  (se obtiene el mismo resultado si se considera un espín orbital cuya función de las coordenadas de espín sea una función  $\alpha$ )

$$\hat{f}(\mathbf{x}_1)\psi_m(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1) = \epsilon_m\psi_m(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)$$

Se puede demostrar que cuando se multiplica la ecuación anterior por  $\beta(\omega_1)$  y se hace una integración sobre las coordenadas de espín se obtiene

$$\hat{f}(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_1) = \epsilon_m\psi_m(\mathbf{r}_1) \quad (2.10)$$

con

$$\hat{f}(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_1) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi_m(\mathbf{r}_1) - e^2\sum_{A=1}^M\frac{Z_A}{r_{1A}}\psi_m(\mathbf{r}_1) - \sum_{a=1}^{N/2}2\hat{J}_a(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_1) - \hat{K}_a(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_1)$$

donde la sumatoria que involucra a los operadores  $\hat{J}_a$  y  $\hat{K}_a$  corre sobre orbitales espaciales. Estos operadores se definen como en la ecuación (2.8), con la diferencia que en este caso se utilizan coordenadas espaciales,  $\mathbf{r}_i$ , y no coordenadas espín espaciales,  $\mathbf{x}_i$ . El valor de  $\epsilon_m$  corresponde a la energía del  $m$ -ésimo orbital espacial.[18]

Habiendo planteado las ecuaciones de Hartree-Fock en términos de orbitales espaciales, se está en posición de discutir acerca de su solución. En general, las ecuaciones de Hartree-Fock solamente se pueden resolver numéricamente para sistemas atómicos y aún en el caso del

<sup>4</sup>Estas funciones de onda se caracterizan porque para cada espín orbital  $\chi_n(\mathbf{x}) = \psi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega)$  existe un único espín orbital en el determinante de Slater de la forma  $\chi_m(\mathbf{x}) = \psi_i(\mathbf{r})\beta(\omega)$  y viceversa.[18] Esto es, que los orbitales espaciales están restringidos a ser los mismos para los espines  $\alpha$  y  $\beta$ , y que cada orbital espacial está "ocupado" por dos electrones con espines diferentes.[18] Las funciones de capa abierta no cumplen estas condiciones.

método RHF, no hay procedimientos prácticos para obtener funciones de onda aproximadas a la del estado basal para moléculas bajo este nivel de teoría. Roothan demostró que, mediante la introducción de una base orbital, el conjunto de ecuaciones integro-diferenciales de Hartree-Fock puede convertirse en un conjunto de ecuaciones algebraicas y ser resueltas por métodos matriciales.[18]

Es posible representar a los orbitales moleculares que se buscan como una combinación lineal de la base orbital  $\{\phi_\nu; \nu = 1, 2, \dots, L\}$

$$\psi_m = \sum_{\nu=1}^L C_{\nu m} \phi_\nu \quad (2.11)$$

Al sustituir (2.11) en (2.10) y multiplicar por  $\phi_\mu^*$  se obtiene

$$\phi_\mu^* \hat{f}(\mathbf{r}_1) \sum_{\nu=1}^L C_{\nu m} \phi_\nu = \phi_\mu^* \epsilon_m \sum_{\nu=1}^L C_{\nu m} \phi_\nu$$

y al integrar sobre las coordenadas espaciales se concluye

$$\sum_{\nu=1}^L F_{\mu\nu} C_{\nu m} = \sum_{\nu=1}^L S_{\mu\nu} C_{\nu m} \epsilon_m \quad (2.12)$$

donde

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^* \hat{f}(\mathbf{r}_1) \phi_\nu d\mathbf{r}_1 \quad \text{y} \quad S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^* \phi_\nu d\mathbf{r}_1$$

Las ecuaciones (2.12) se denominan como *ecuaciones de Roothan*. Podemos definir una matriz diagonal de dimensiones  $L \times L$  denotada como  $\mathbf{W}$  cuyos elementos de la diagonal principal son las energías correspondientes a los orbitales espaciales.

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \epsilon_L \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

Haciendo uso de  $\mathbf{W}$ , de la definición de la multiplicación entre matrices y de las ecuaciones (2.12) es posible escribir las ecuaciones de Roothan de manera matricial

$$\mathbf{F}(\mathbf{C})\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\mathbf{W} \quad (2.14)$$

donde los elementos del  $\mu$ -ésimo renglón y la  $\nu$ -ésima columna de las matrices  $\mathbf{F}$ ,  $\mathbf{C}$  y  $\mathbf{S}$  son  $F_{\mu\nu}$ ,  $C_{\nu m}$  y  $S_{\mu\nu}$  respectivamente. La matriz  $\mathbf{F}$  se conoce como matriz de Fock, mientras que la matriz  $\mathbf{S}$  se denota como matriz de traslapo.

Puesto que el operador  $\hat{f}$  depende de los orbitales espaciales que satisfacen las ecuaciones (2.10) entonces la matriz de Fock depende de la matriz  $\mathbf{C}$ ; esta dependencia se enfatiza escribiendo  $\mathbf{F}(\mathbf{C})$  en (2.14). Esto implica que la ecuación (2.14) debe resolverse a través de un método iterativo, llamado también procedimiento de campo autoconsistente<sup>5</sup>.

### 2.2.2 Optimización de geometría

Los aspectos estructurales son sumamente importantes en el estudio de los EPH. Es por ello que la capacidad de los métodos químico cuánticos para encontrar estructuras que constituyan mínimos de la energía total es fundamental para esta tesis. Bajo la aproximación de Hartree-Fock una de las propiedades que se puede calcular es el gradiente de la energía total como función de las coordenadas nucleares. Por ende, es posible mover las coordenadas nucleares en la dirección del negativo de dicho gradiente para localizar un mínimo local en la hipersuperficie de energía total. Este procedimiento se conoce como optimización de geometría.

La optimización de geometría bajo el método de campo autoconsistente de Hartree-Fock empleando las ecuaciones de Roothan consiste en los siguientes pasos

1. Especificar un sistema electrónico
  - Conjunto de coordenadas nucleares
  - Conjunto de números atómicos
  - Número de electrones
2. Obtener una función de onda aproximada a la del estado basal del sistema mediante el método HF a través de la ecuación (2.14).
3. Calcular el gradiente HF de la energía del sistema como función de las coordenadas nucleares.
4. Si el gradiente es lo suficientemente pequeño, y los valores propios de la matriz Hessiana<sup>6</sup> son positivos, entonces ha finalizado la optimización de geometría. En caso contrario, se debe mover las coordenadas nucleares en la dirección opuesta al gradiente de la energía total y repetir el procedimiento desde el paso 2.

<sup>5</sup>La manera de encontrar una matriz  $\mathbf{C}$  que satisfaga la ecuación (2.14) es fundamentalmente diferente a la determinación de una matriz  $\mathbf{C}$  que sea tal que

$$\mathbf{HC} = \mathbf{SCW}$$

donde la matriz  $\mathbf{H}$  se define de manera similar a la matriz de Fock. Esta ecuación proviene del método variacional lineal.[20]

<sup>6</sup>Si  $f$  es un campo escalar  $f: Q \subset R^n \rightarrow R$ , la matriz Hessiana asociada con  $f$  es una matriz de dimensiones  $n \times n$ , cuyos elementos son las segundas derivadas de  $f$  con respecto a cada par de variables en  $R^n$  (véase la ecuación (2.59)).

## 2.3 Método de Møller-Plesset

El método de Hartree-Fock toma en cuenta la correlación más importante del movimiento de los electrones que es la correlación de Pauli<sup>7</sup> (subsección 2.6.1), no obstante, esta aproximación posee limitaciones intrínsecas debido a la omisión de las interacciones electrónicas coulombicas instantáneas. Esto ha motivado el desarrollo de una variedad de enfoques que tienen como propósito considerar tales interacciones tomando como punto de partida los resultados obtenidos mediante la aproximación de Hartree-Fock. Como ya se ha mencionado, las aproximaciones que son de interés para el estudio de EPH son aquellos que son consistentes en tamaño. Uno de tales métodos es la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos de C. Møller y M. S. Plesset. El método de C. Møller y M. S. Plesset constituye un caso particular de la teoría de perturbaciones de L. Rayleigh y E. Schrödinger, la cual se describe en la siguiente subsección. En esta sección se utiliza, por conveniencia, la notación de Dirac.[18, 19]

### 2.3.1 Teoría de perturbaciones de L. Rayleigh y E. Schrödinger para estados no degenerados

El tratamiento que se presenta a continuación es válido únicamente para estados no perturbados sin degeneración.[20] Sin embargo, este tratamiento es suficiente para los propósitos de esta tesis porque en la inmensa mayoría de los casos no existe degeneración en las funciones de onda aproximadas obtenidas mediante el método de Hartree-Fock.

Supóngase que se desea resolver el problema de valores propios

$$\hat{H}|\Phi_i\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{V})|\Phi_i\rangle = E_i|\Phi_i\rangle \quad (2.15)$$

donde se conocen las funciones  $\Psi_i^{(0)}$  tales que

$$\hat{H}_0|\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (2.16)$$

El enfoque de L. Rayleigh y E. Schrödinger *consiste en mejorar de manera sistemática las eigenfunciones y eigenvalores de  $\hat{H}_0$  para que cada vez se aproximen más a aquellos del Hamiltoniano total  $\hat{H}$* . Esto puede hacerse a través del parámetro  $\lambda$ , el cual al final del tratamiento será igualado a 1

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V} \quad (2.17)$$

<sup>7</sup>La función de onda obtenida bajo la aproximación de Hartree-Fock es antisimétrica.

Habiendo establecido  $\lambda$  es posible expandir las eigenfunciones y los eigenvalores de  $\hat{H}$  en series de Taylor de  $\lambda$

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \lambda^3 E_i^{(3)} + \dots \quad (2.18)$$

$$|\Phi_i\rangle = |\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\Psi_i^{(3)}\rangle + \dots \quad (2.19)$$

Los términos  $E_i^{(n)}$  y  $|\Psi_i^{(n)}\rangle$  se denominan como correcciones de orden  $n$  a la energía y la función de onda del  $i$ -ésimo estado, respectivamente. Si las eigenfunciones de  $\hat{H}_0$  son ortonormales

$$\langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_j^{(0)} \rangle = \delta_{ij} \quad (2.20)$$

y después se escoge la normalización de  $|\Phi_i\rangle$  tal que<sup>8</sup>

$$\langle \Psi_i^{(0)} | \Phi_i \rangle = 1 \quad (2.21)$$

entonces, cuando se multiplica (2.19) por  $\langle \Psi_i^{(0)} |$  y se sustituye el resultado en (2.21), se obtiene

$$\langle \Psi_i^{(0)} | \Phi_i \rangle = \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(0)} \rangle + \lambda \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(2)} \rangle + \lambda^3 \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(3)} \rangle + \dots = 1$$

y debido al teorema de unicidad en series de potencias [81] se concluye

$$\langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(n)} \rangle = 0 \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.22)$$

Substituyendo las ecuaciones (2.17), (2.18) y (2.19) en la ecuación (2.15) se tiene

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V})(|\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\Psi_i^{(3)}\rangle + \dots) =$$

$$(E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \lambda^3 E_i^{(3)} + \dots)(|\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\Psi_i^{(3)}\rangle + \dots)$$

y nuevamente, debido al teorema de unicidad se obtiene

$$\hat{H}_0 |\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (2.23)$$

<sup>8</sup>Este procedimiento se conoce como normalización intermedia y puede hacerse siempre y cuando  $|\Phi_i\rangle$  y  $|\Psi_i^{(0)}\rangle$  no sean ortogonales.

$$\hat{H}_0|\Psi_i^{(1)}\rangle + \hat{V}|\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (2.24)$$

$$\hat{H}_0|\Psi_i^{(2)}\rangle + \hat{V}|\Psi_i^{(1)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)}|\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (2.25)$$

$$\hat{H}_0|\Psi_i^{(3)}\rangle + \hat{V}|\Psi_i^{(2)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(3)}\rangle + E_i^{(1)}|\Psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(2)}|\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(3)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (2.26)$$

⋮

Si se multiplica cada una de las ecuaciones anteriores por  $\langle\Psi_i^{(0)}|$ , se sustituye el resultado (2.22) y se considera que cuando  $n > 0$  entonces

$$\langle\Psi_i^{(0)}|\hat{H}_0|\Psi_i^{(n)}\rangle = E_i^{(0)}\langle\Psi_i^{(0)}|\Psi_i^{(n)}\rangle = 0$$

se concluye que

$$E_i^{(0)} = \langle\Psi_i^{(0)}|\hat{H}_0|\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (2.27)$$

$$E_i^{(1)} = \langle\Psi_i^{(0)}|\hat{V}|\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (2.28)$$

$$E_i^{(2)} = \langle\Psi_i^{(0)}|\hat{V}|\Psi_i^{(1)}\rangle \quad (2.29)$$

$$E_i^{(3)} = \langle\Psi_i^{(0)}|\hat{V}|\Psi_i^{(2)}\rangle \quad (2.30)$$

⋮

Luego, si se encuentra la corrección a la función de onda de orden  $n$  se puede determinar la corrección a la energía de orden  $n + 1$ . En este punto es posible igualar  $\lambda$  a 1 para tomar en cuenta la perturbación mediante la ecuación (2.17) y a través de las expresiones (2.18) y (2.19) se tienen los eigenvalores y las eigenfunciones de  $\hat{H}$ . Nótese que el valor esperado de la energía asociado con la función de onda  $|\Psi_i^0\rangle$  es la suma de  $E_i^{(0)}$  y  $E_i^{(1)}$

$$\langle\Psi_i^{(0)}|\hat{H}|\Psi_i^{(0)}\rangle = \langle\Psi_i^{(0)}|\hat{H}_0|\Psi_i^{(0)}\rangle + \langle\Psi_i^{(0)}|\hat{V}|\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} + E_i^{(1)} \quad (2.31)$$

El primer paso de la corrección a los eigenvalores y las eigenfunciones de  $\hat{H}_0$  es determinar  $|\Psi_i^{(1)}\rangle$  y encontrar la corrección de segundo orden a la energía. Para ello, se considera la ecuación (2.24) que se puede escribir como

$$(E_i^{(0)} - \hat{H}_0)|\Psi_i^{(1)}\rangle = (\hat{V} - E_i^{(1)})|\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (2.32)$$

La ecuación (2.32) es en general una ecuación integro diferencial que puede ser resuelta expandiendo  $|\Psi_i^{(1)}\rangle$  en términos de las eigenfunciones de  $\hat{H}_0$  bajo la suposición de que éstas forman un conjunto completo

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{n \neq i} c_n^{(1)} |\Psi_n^{(0)}\rangle \quad (2.33)$$

Se excluye el valor de  $i$  de la suma porque  $|\Psi_i^{(1)}\rangle$  y  $|\Psi_i^{(0)}\rangle$  son ortogonales (expresión (2.22)).

Debido a (2.20), al multiplicar (2.33) por  $\langle \Psi_m^{(0)} |$  ( $m \neq i$ ) se obtiene que

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

de ahí que

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{n \neq i} |\Psi_n^{(0)}\rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle \quad (2.34)$$

Al multiplicar la ecuación (2.32) por  $\langle \Psi_n^{(0)} |$  ( $n \neq i$ ) se concluye que

$$(E_i^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (2.35)$$

debido a

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi_i^{(1)} \rangle = E_n^{(0)} \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle$$

y

$$\langle \Psi_n^{(0)} | E_i^{(1)} | \Psi_i^{(1)} \rangle = E_i^{(1)} \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle$$

y que las funciones  $|\Psi_i^{(0)}\rangle$  son ortonormales (ecuación (2.20)). En la expresión (2.35) ya se tienen los coeficientes a partir de los cuales se pueden obtener la corrección a primer orden de la función de onda. Despejando estos coeficientes y sustituyéndolos en (2.34) se tiene que

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{n \neq i} |\Psi_n^{(0)}\rangle \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (2.36)$$

y sustituyendo este resultado en la expresión (2.29) se determina la expresión para la corrección a la energía de segundo orden [18]

$$E_i^{(2)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(1)} \rangle = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \sum_{n \neq i} |\Psi_n^{(0)}\rangle \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \rangle = \sum_{n \neq i} \frac{|\langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (2.37)$$

Nótese que si  $i$  se refiere al estado basal entonces  $E_i^{(0)} - E_n^{(0)} < 0$  y por tanto la corrección de segundo orden a la energía del estado basal siempre es negativa.

De una manera similar se pueden encontrar las correcciones de orden superior a la energía y a las funciones de onda. En esta tesis solamente se utilizaron correcciones a la energía y a la función de onda hasta segundo orden, ya que el método de Moller y Plesset a dicho orden ha demostrado que proporciona información confiable para los cúmulos de agua [54, 74, 78, 85, 86, 87] El método de C. Moller y M. S. Plesset Dicha corrección de segundo orden está dada por

$$|\Psi_i^{(2)}\rangle = \sum_{n \neq i} |\Psi_n^{(0)}\rangle \left( \sum_{m \neq i} \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_m^{(0)} \rangle \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})(E_i^{(0)} - E_m^{(0)})} - \frac{\langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \right) \quad (2.38)$$

### 2.3.2 Expansión de la energía de correlación con base en la teoría de perturbaciones

Un determinante de Slater es una función de onda aproximada que contiene gran parte de las interacciones de un sistema polielectrónico, sin embargo, el hecho de que las repulsiones electrónicas se tomen en cuenta únicamente de manera promedio trae como consecuencia que la función de onda HF nunca corresponda a la función de onda exacta del sistema basal de un sistema polielectrónico [93]. Una medida del error introducido por la aproximación del método de Hartree-Fock es la energía de correlación,  $E_{corr}$ , que se define como [18]

$$E_{corr} = E_{ex} - E_{HF} \quad (2.39)$$

donde  $E_{ex}$  es la energía electrónica exacta no relativista del sistema y  $E_{HF}$  es la energía en el límite Hartree-Fock, esto es, en el límite que la base orbital utilizada es completa. El problema que se considera a continuación es mejorar la energía de un sistema de  $N$  electrones por medio de la teoría de perturbaciones de L. Rayleigh y E. Schrödinger. El objetivo que se persigue en esta subsección es encontrar las correcciones a la energía de primero y segundo orden en términos de los espín-orbitales que satisfacen las ecuaciones de Hartree-Fock. Para ello se divide al Hamiltoniano como

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (2.40)$$

donde  $\hat{H}_0$  es el Hamiltoniano Hartree-Fock dado por (2.7) y (2.9)

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{f}_{HF}(\mathbf{x}_i) = \sum_{i=1}^N [\hat{h}_{HF}(\mathbf{x}_i) + \hat{v}_{HF}(\mathbf{x}_i)]$$

y

$$\hat{V} = e^2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1} - \hat{V}_{HF} = e^2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1} - \sum_{i=1}^N \hat{v}_{HF}(\mathbf{x}_i) \quad (2.41)$$

Esta partición del Hamiltoniano con las expresiones generales de la teoría de perturbaciones de L. Rayleigh y E. Schrödinger es llamada método de Moller-Plesset.[18]

La aproximación de Hartree-Fock para la función de onda del estado basal,  $|\Psi_0\rangle$ , es una función propia de  $\hat{H}_0$

$$\hat{H}_0|\Psi_0\rangle = E_0^{(0)}|\Psi_0\rangle$$

donde el eigenvalor  $E_0^{(0)}$  está dado por

$$E_0^{(0)} = \sum_{a=1}^N \epsilon_a$$

La corrección de primer orden de la energía está dado por la ecuación (2.28) y en este caso es

$$E_0^{(1)} = \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | e^2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1} | \Psi_0 \rangle - \langle \Psi_0 | \sum_{i=1}^N \hat{v}_{HF}(\mathbf{x}_i) | \Psi_0 \rangle \quad (2.42)$$

Para evaluar el lado derecho de la expresión (2.42) se recurre a las reglas de E. U. Condon y J. C. Slater<sup>9</sup> [18]. En lo que resta de esta sección se adopta la convención que denota a los espín orbitales ocupados con las letras  $a, b, c, \dots$ , y a los orbitales vacíos con las letras  $r, s, t, \dots$  y que el determinante de Slater que resulta de sustituir los espines orbitales  $a, b, c, \dots$  por  $r, s, t, \dots$  respectivamente en  $|\Psi_0\rangle$  se representa como  $|\Psi_{abc\dots}^{rst\dots}\rangle$ . [20] Cuando se realiza solamente una sustitución se dice que se tiene un estado con una excitación simple, dos sustituciones llevan a un estado con una excitación doble y así sucesivamente.

A partir de la primera regla de E. U. Condon y J. C. Slater para la suma de operadores bielectrónicos se obtiene que

<sup>9</sup>Las reglas de E. U. Condon y J. C. Slater son teoremas útiles para calcular elementos de matrices cuyas funciones son determinantes de Slater que difieren en cierto número de espín orbitales. Los operadores para los cuales se desea obtener los elementos de matriz involucran las coordenadas de uno o dos electrones.

Tabla 2.1. Reglas de E. U. Condon y J. C. Slater

a) Suma de operadores monoelectrónicos  $\sum_{i=1}^N \hat{O}(\mathbf{x}_i)$ 

$$\langle \dots \chi_a \chi_b \chi_c \dots | \sum_{i=1}^N \hat{O}(\mathbf{x}_i) | \dots \chi_a \chi_b \chi_c \dots \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a | \hat{O} | a \rangle$$

$$\langle \dots \chi_a \chi_b \chi_c \dots | \sum_{i=1}^N \hat{O}(\mathbf{x}_i) | \dots \chi_a \chi_s \chi_c \dots \rangle = \langle b | \hat{O} | s \rangle$$

$$\langle \dots \chi_a \chi_b \chi_c \chi_d \dots | \sum_{i=1}^N \hat{O}(\mathbf{x}_i) | \dots \chi_a \chi_r \chi_s \chi_d \dots \rangle = 0$$

b) Suma de operadores bielectrónicos  $e^2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1}$ 

$$\langle \dots \chi_a \chi_b \chi_c \dots | e^2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1} | \dots \chi_a \chi_b \chi_c \dots \rangle =$$

$$\frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle$$

$$\langle \dots \chi_a \chi_b \chi_c \dots | e^2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1} | \dots \chi_a \chi_r \chi_c \dots \rangle =$$

$$\sum_{a=1}^N \langle ab | ar \rangle - \langle ab | ra \rangle = \sum_{a=1}^N \langle ab || ar \rangle$$

$$\langle \dots \chi_a \chi_b \chi_c \chi_d \dots | e^2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1} | \dots \chi_a \chi_r \chi_s \chi_d \dots \rangle =$$

$$\langle bc | rs \rangle - \langle bc | sr \rangle = \langle bc || rs \rangle$$

$$\langle \dots \chi_a \chi_b \chi_c \chi_d \chi_e \dots | e^2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1} | \dots \chi_a \chi_r \chi_s \chi_t \chi_e \dots \rangle = 0$$

donde

$$|a\rangle = |\chi_a\rangle$$

$$\langle ab | cd \rangle = e^2 \int \int \chi_a^*(\mathbf{x}_1) \chi_b^*(\mathbf{x}_2) \chi_c(\mathbf{x}_1) \chi_d(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$$

$$\langle ab || cd \rangle = \langle ab | cd \rangle - \langle ab | dc \rangle$$

$$| \dots \chi_a \chi_b \chi_c \dots \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \dots & \chi_a(\mathbf{x}_1) & \chi_b(\mathbf{x}_1) & \chi_c(\mathbf{x}_1) & \dots \\ \dots & \chi_a(\mathbf{x}_2) & \chi_b(\mathbf{x}_2) & \chi_c(\mathbf{x}_2) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \dots & \chi_a(\mathbf{x}_N) & \chi_b(\mathbf{x}_N) & \chi_c(\mathbf{x}_N) & \dots \end{vmatrix}$$

Se asume que los espín orbitales que forman este determinante de Slater son ortonormales

$$\langle \Psi_0 | e^2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1} | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle \quad (2.43)$$

donde  $a$  y  $b$  denotan espín orbitales ocupadosPor otro lado, la definición de  $\hat{v}_{HF}$  es

$$\hat{v}_{HF}(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_1) = e^2 \sum_{b=1}^N \int \frac{\chi_b^*(\mathbf{x}_2) \chi_b(\mathbf{x}_2)}{r_{12}} d\mathbf{x}_2 \chi_j(\mathbf{x}_1) - \int \frac{\chi_b^*(\mathbf{x}_2) \chi_j(\mathbf{x}_2)}{r_{12}} d\mathbf{x}_2 \chi_b(\mathbf{x}_1)$$

de donde

$$\langle \chi_j | \hat{v}_{HF} | \chi_j \rangle = v_{jj}^{HF} = \sum_{b=1}^N \langle jb | jb \rangle - \langle jb | bj \rangle = \sum_{b=1}^N \langle jb | jb \rangle \quad (2.44)$$

Utilizando la primera regla de E. U. Condon y J. C. Slater para la suma de operadores monoeléctricos se tiene que

$$\langle \Psi_0 | \hat{V}_{HF} | \Psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a | \hat{v}_{HF} | a \rangle = \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab | ab \rangle \quad (2.45)$$

Sustituyendo (2.43) y (2.45) en la ecuación (2.42) se obtiene

$$E_0^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab | ab \rangle - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab | ab \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab | ab \rangle \quad (2.46)$$

y debido a la ecuación (2.31) se tiene que la energía electrónica asociada con la función de onda  $|\Psi_0\rangle$  es<sup>10</sup>

$$\langle \Psi_0 | \hat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_{a=1}^N \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab | ab \rangle$$

Esto implica que la primera corrección a la energía de Hartree-Fock ocurre a partir de la corrección de la energía a segundo orden tal como se estableció en la subsección 2.3.1.

La ecuación (2.37) aplicada a este caso indica que la corrección de segundo orden a la energía del estado basal dentro de la teoría de perturbaciones de Møller y Plesset esta dada por

$$E_0^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_n \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (2.47)$$

donde la suma corre sobre todos los estados del sistema excepto el estado basal.

Si se considera que

1. De acuerdo con las reglas de E. U. Condon y J. C. Slater los términos que incluyan excitaciones triples o superiores no contribuyen a la suma.
2. El teorema de Brillouin establece que  $\langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_a^r \rangle = 0$ , de donde a partir de la segunda regla de E. U. Condon y J. C. Slater para la suma de operadores monoeléctricos se cumple

$$\langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_a^r \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H} - \hat{H}_0 | \Psi_a^r \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_a^r \rangle - \langle \Psi_0 | \hat{H}_0 | \Psi_a^r \rangle = 0 - \langle \chi_a | \hat{f} | \chi_r \rangle = 0$$

donde  $\langle \chi_a | \hat{f} | \chi_r \rangle$  es igual a cero por que los espín orbitales que satisfacen la ecuación (2.7) son ortonormales.

<sup>10</sup>A partir de esta ecuación se obtiene el importante resultado que la energía asociada a una función de onda de Hartree-Fock no es igual a la suma de las energías orbitales.

entonces se concluye que los únicos términos que contribuyen a la suma (2.47) son los que corresponden a excitaciones dobles. Luego, debido a

$$\hat{H}_0 |\Psi_{ab}^{rs}\rangle = (E_0^{(0)} - \epsilon_a - \epsilon_b + \epsilon_r + \epsilon_s) |\Psi_{ab}^{rs}\rangle$$

y a que es posible considerar todas las excitaciones dobles sumando sobre  $a, b > a, r, s > r$  se obtiene que la corrección a la energía de segundo orden esta dada por

$$\begin{aligned} E_0^{(2)} &= \sum_{a=1}^{N-1} \sum_{b>a}^N \sum_{r=N+1}^N \sum_{s>r} \frac{|\langle \Psi_0 | \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N e^2 r_{ij}^{-1} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \\ &= \sum_{a=1}^{N-1} \sum_{b>a}^N \sum_{r=N+1}^N \sum_{s>r} \frac{| \langle ab || rs \rangle |^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \end{aligned} \quad (2.48)$$

La expresión (2.48) constituye la corrección hecha a la energía de Hartree-Fock al nivel de teoría de Møller-Plesset considerando únicamente correcciones hasta el segundo orden. Dicho nivel de teoría se conoce como MP2.

### 2.3.3 Optimizaciones de geometría MP2

Para terminar la discusión correspondiente al método de Møller-Plesset se destaca que existen algoritmos computacionales que obtienen propiedades moleculares utilizando este nivel de teoría. Una de estas propiedades es el gradiente de la energía como función de las coordenadas nucleares<sup>11</sup>, lo que permite llevar a cabo optimizaciones de geometría MP2 tal como se indica en la subsección (2.2.2) substituyendo HF por MP2.

## 2.4 Error de superposición de bases en cálculos de energías de atracción entre moléculas

El error de superposición de bases es un efecto numérico que se presenta en los cálculos químico-cuánticos de atracciones intermoleculares debido a que las bases orbitales utilizadas en métodos ab-initio son de tamaño finito.[82] Para discutir acerca de este efecto se designará a la energía electrónica de un sistema molecular  $M$  con geometría  $G$  obtenida con la base  $\sigma$  como  $E_G^\sigma(M)$ . Por ejemplo,  $E_{A\beta}^{\alpha\beta}(A)$  es la energía del fragmento  $A$  en la geometría del complejo  $AB$  con la base del complejo  $\alpha \cup \beta$ . El cálculo de la energía de interacción entre las especies  $A, B, C \dots$  que forman el complejo  $ABC \dots$



<sup>11</sup> Dicho gradiente puede obtenerse de manera analítica.

mediante el método de la supermolécula consiste en el cálculo de las energías de las especies  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , ... y  $ABC$  ..., para después obtener la energía de interacción como

$$\Delta E = E_{ABC\dots}^{\alpha\beta\gamma\dots}(ABC\dots) - \{E_A^\alpha(A) + E_B^\beta(B) + E_C^\gamma(C) + \dots\} \quad (2.49)$$

Existen argumentos que sostienen que la ecuación (2.49) sobrestima la atracción para sistemas unidos por interacciones débiles. Debido a que los conjuntos base utilizados en la práctica son de tamaño finito, las funciones base centradas sobre una especie contribuirán a disminuir la energía de aquellas que se encuentren a su alrededor. Este efecto se conoce como error de superposición de bases (ESB).[21] Para resolver este problema se utilizaba la técnica de función de contrapeso propuesta por S. F. Boys y F. Bernardi [21, 102] que indica que la energía de interacción debe calcularse como

$$\Delta E(fcp) = E_{ABC\dots}^{\alpha\beta\gamma\dots}(ABC\dots) - \{E_{ABC\dots}^{\alpha\beta\gamma\dots}(A) + E_{ABC\dots}^{\alpha\beta\gamma\dots}(B) + \dots\} \quad (2.50)$$

Sin embargo, un problema fundamental que tiene la ecuación (2.50) es que no converge al mismo resultado que la ecuación (2.49) en el límite de que la base sea completa debido a que las energías de las especies  $A$ ,  $B$ ,  $C$  ... se evalúan en una geometría distinta a su geometría de equilibrio. Este problema puede ser superado si se calcula la energía de interacción tomando en cuenta el error de superposición de bases como [84]

$$\begin{aligned} \Delta E(ESB) = E_{ABC\dots}^{\alpha\beta\gamma\dots}(ABC\dots) - \{E_{ABC\dots}^{\alpha\beta\gamma\dots}(A) + E_{ABC\dots}^{\alpha\beta\gamma\dots}(B) \\ + E_{ABC\dots}^{\alpha\beta\gamma\dots}(C) + \dots\} + \{E_{rel}^\alpha(A) + E_{rel}^\beta(B) + E_{rel}^\gamma(C) + \dots\} \end{aligned} \quad (2.51)$$

donde

$$E_{rel}^\alpha(A) = E_{ABC\dots}^\alpha(A) - E_A^\alpha(A) \quad (2.52)$$

es la energía de relajación del fragmento  $A$ . Tal energía de relajación toma en cuenta el hecho que en  $\Delta E(fcp)$  se considera la energía de  $A$  en una conformación diferente a la de su geometría de equilibrio. La ecuación (2.51) puede escribirse como

$$\begin{aligned} \Delta E(ESB) = E_{ABC\dots}^{\alpha\beta\gamma\dots}(ABC\dots) - \{E_A^\alpha(A) + E_B^\beta(B) + E_C^\gamma(C) + \dots\} \\ + \underbrace{\{[E_{ABC\dots}^\alpha(A) - E_{ABC\dots}^{\alpha\beta\gamma\dots}(A)] + [E_{ABC\dots}^\beta(B) - E_{ABC\dots}^{\alpha\beta\gamma\dots}(B)] + \dots\}}_{ESB} \end{aligned} \quad (2.53)$$

donde  $ESB$  es una cantidad positiva reportada como el error de superposición de bases [86, 87]. Al tomar en cuenta el término  $ESB$  se corrige la sobreestimación a la atracción molecular implícita en la ecuación (2.49). Nótese que los términos encerrados entre llaves dentro de la expresión cuantitativa de  $ESB$  tienden a cero conforme las bases  $\alpha, \beta, \gamma \dots$  se aproximan a ser bases completas, luego en dichas circunstancias  $\Delta E(ESB) = \Delta E$

El error de superposición de bases fue considerado para tomar en cuenta el nivel de teoría y la base orbital a utilizar en esta tesis como se expone en la sección 2.7.

## 2.5 Teoría cuántica de átomos en moléculas

Cuando se tiene una aproximación a la función de onda del estado basal, se puede conseguir información útil acerca de sistemas moleculares a través del análisis de las propiedades topológicas de la densidad electrónica mediante la teoría cuántica de átomos en moléculas (TAEM) [17], la cual ha demostrado dar muchas perspectivas acerca de la naturaleza de los EPH [33, 60, 72, 75]. La TAEM es un enfoque a partir del cual se da una validación de la hipótesis de la estructura molecular con base en leyes y teoremas de la Mecánica cuántica.[17]

TAEM define los átomos en las moléculas y sus propiedades en términos de la densidad electrónica,  $\rho(\mathbf{r})$ , un campo escalar que puede ser obtenido de manera experimental o bien calculado mediante métodos teóricos. La densidad electrónica determina en gran medida el comportamiento y la reactividad de sistemas químicos [17, 83] y dada la importancia de  $\rho(\mathbf{r})$  dentro de TAEM, se dedica la siguiente subsección al establecimiento de  $\rho(\mathbf{r})$  en términos de  $\Psi_{el}$ .

### 2.5.1 Densidad electrónica

La densidad electrónica,  $\rho(\mathbf{r})$ , es el promedio del número de electrones por unidad de volumen en el punto  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  [20] y puede ser obtenida experimentalmente a través de estudios de difracción de rayos X [28], o bien a través de la función de onda,  $\Psi_{el}$ . Para obtener la relación entre  $\Psi_{el}$  y la densidad electrónica se recurre a la interpretación probabilística del cuadrado de la función de onda aplicada a un sistema electrónico, que establece que la probabilidad de encontrar al electrón 1 en un elemento de volumen  $d\mathbf{r}_1$  centrado en  $\mathbf{r}_1$ , al electrón 2 en un elemento de volumen  $d\mathbf{r}_2$  centrado en  $\mathbf{r}_2$  etc., está dada por

$$\underbrace{\int \dots \int}_{\text{espines}} |\Psi_{el}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\omega_1 d\omega_2 \dots d\omega_N d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.54)$$

donde  $\underbrace{\int \dots \int}_{\text{espines}}$  denota la integración de las coordenadas de espín de todos los electrones.

La probabilidad de encontrar, por ejemplo, el electrón 1 en el elemento de volumen  $dr$  centrado en  $\mathbf{r}$ , sin importar la posición de los demás electrones está dada por la integración de todas las coordenadas espaciales restantes en la expresión (2.54)

$$\int \underbrace{\dots}_{(N-1) \text{ posiciones}} \int \underbrace{\dots}_{\text{espines}} |\Psi_{el}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\omega_1 d\omega_2 \dots d\omega_N d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N dr \quad (2.55)$$

Debido a la indistinguibilidad de los electrones esta probabilidad es equivalente para los electrones 2, 3, ...,  $N$ . De ahí que la probabilidad de encontrar un electrón, sin importar cual sea, en el elemento de volumen  $dr$  centrado en  $\mathbf{r}$  es  $N$  veces la expresión (2.55)

$$N \int \underbrace{\dots}_{(N-1) \text{ posiciones}} \int \underbrace{\dots}_{\text{espines}} |\Psi_{el}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\omega_1 d\omega_2 \dots d\omega_N d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N dr$$

Puesto que la densidad electrónica,  $\rho(\mathbf{r})$ , es el promedio de electrones por unidad de volumen,  $\rho(\mathbf{r})$  equivale a la densidad de probabilidad de encontrar cualquier electrón en  $\mathbf{r}$  y se concluye que

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \underbrace{\dots}_{(N-1) \text{ posiciones}} \int \underbrace{\dots}_{\text{espines}} |\Psi_{el}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\omega_1 d\omega_2 \dots d\omega_N d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.56)$$

A partir de esta definición se tiene que la integración de la densidad electrónica en todo el espacio es igual al número de electrones,  $N$ , que contiene el sistema electrónico.

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2.57)$$

### 2.5.2 Propiedades topológicas de la densidad electrónica

Con el establecimiento de la densidad electrónica como una cantidad física que tiene un valor definido para cada punto en el espacio, se procede a examinar sus propiedades topológicas. La topología<sup>12</sup> de la densidad electrónica está determinada por las fuerzas atractivas que ejercen los núcleos sobre los electrones. Este hecho le da al campo escalar  $\rho(\mathbf{r})$  su principal característica topológica que es la presencia de máximos locales en las posiciones nucleares.[17, 28, 83] Las propiedades topológicas de la densidad electrónica pueden examinarse de manera conveniente en términos de sus puntos críticos. Un punto crítico,  $\mathbf{r}_c$ , de cualquier campo escalar es aquel en el cual su gradiente equivale al vector 0:

<sup>12</sup>En este contexto topología se refiere a las propiedades geométricas de  $\rho(\mathbf{r})$ , en el uso común de los físicos.

$$\nabla\rho(\mathbf{r}_c) = \frac{\partial\rho(\mathbf{r}_c)}{\partial x}\mathbf{i} + \frac{\partial\rho(\mathbf{r}_c)}{\partial y}\mathbf{j} + \frac{\partial\rho(\mathbf{r}_c)}{\partial z}\mathbf{k} = \mathbf{0} \quad (2.58)$$

Dado un punto crítico,  $\mathbf{r}_c$ , de un campo escalar  $\rho$ , es posible saber si corresponde a un mínimo local, máximo local o a un punto de silla, a través de las segundas derivadas del campo escalar evaluadas en dicho punto. Existen nueve segundas derivadas de  $\rho$  que pueden ser colocadas en la matriz Hessiana, la cual cuando es evaluada en el punto crítico se escribe como

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} \end{pmatrix}_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_c} \quad (2.59)$$

La matriz Hessiana puede ser diagonalizada porque es real y simétrica.<sup>13</sup> La diagonalización de  $\mathbf{A}(\mathbf{r}_c)$  es equivalente a la rotación del sistema de coordenadas  $(x, y, z) \rightarrow (x', y', z')$ , que alinea los nuevos ejes  $x'$ ,  $y'$  y  $z'$  con los ejes principales de curvatura del punto crítico [83]. Si se denota a la matriz diagonalizada como  $\Lambda$  se tiene

$$\Lambda(\mathbf{r}_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r}')}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r}')}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r}')}{\partial z'^2} \end{pmatrix}_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}_c} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}_c} \quad (2.60)$$

donde  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  y  $\lambda_3$  son los valores propios de la matriz Hessiana y corresponden a las curvaturas de la densidad con respecto a los tres ejes principales. Nótese que  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) = \text{tr}\mathbf{A}(\mathbf{r}_c) = \text{tr}\Lambda(\mathbf{r}_c)$

<sup>13</sup>Dado que  $\mathbf{A}$  es real y simétrica entonces  $\mathbf{A}$  es una matriz Hermitiana, que tiene eigenvalores reales  $\lambda$  dados por

$$\det|\mathbf{A} - \lambda\mathbf{I}| = 0$$

El teorema fundamental del álgebra garantiza la existencia de cuando menos un eigenvalor para la matriz  $\mathbf{A}$ . Las matrices hermitianas tienen la característica de que sus eigenvectores asociados a eigenvalores distintos son necesariamente ortogonales, y los que son degenerados pueden ser escogidos como ortogonales a través de un proceso de ortogonalización como el de Gram-Schmidt. Si se coloca un conjunto de tres vectores ortonormales cada uno asociado con uno de los valores propios de la matriz  $\mathbf{A}$  se forma la matriz  $\mathbf{C}$  que tiene la característica de ser una matriz unitaria, real y por ende ortogonal:  $\mathbf{C}^{-1} = \mathbf{C}^t = \bar{\mathbf{C}}$ . De ahí que el proceso de diagonalización de la matriz  $\mathbf{A}$  trae como resultado una matriz diagonal  $\mathbf{W}$  cuyos elementos de la diagonal principal son los eigenvalores de la matriz  $\mathbf{A}$

$$\bar{\mathbf{C}}\mathbf{A}\mathbf{C} = \mathbf{W}$$

Tabla 2.2. Puntos críticos de  $\rho(\mathbf{r})$  estables

$(\omega, \sigma)$	Descripción
(3, -3)	Todas las curvaturas son negativas y $\rho$ es un máximo local en $\mathbf{r}_c$ .
(3, -1)	Dos curvaturas son negativas y $\rho$ es un máximo en $\mathbf{r}_c$ dentro del plano definido por los ejes a los cuales les corresponden curvaturas negativas. $\rho$ es un mínimo en $\mathbf{r}_c$ a lo largo del tercer eje que es perpendicular al plano anterior.
(3, +1)	Dos curvaturas son positivas y $\rho$ es un mínimo en $\mathbf{r}_c$ dentro del plano definido por los ejes correspondientes a las curvaturas positivas. $\rho$ es máximo en $\mathbf{r}_c$ a lo largo del tercer eje que es perpendicular a este plano.
(3, +3)	Todas las curvaturas son positivas y $\rho$ es un mínimo local en $\mathbf{r}_c$ .

Los puntos críticos de la densidad electrónica son clasificados de acuerdo con su rango y firma<sup>14</sup>. El rango, denotado como  $\omega$  (no confundirlo con la coordenada de espín), es el número de curvaturas distintas de cero de  $\rho$  en  $\mathbf{r}_c$ . Un punto con  $\omega < 3$  es inestable con respecto a cualquier perturbación de la densidad electrónica que puede ser provocada por una variedad de movimientos nucleares infinitesimales.[17] La presencia de este tipo de puntos críticos es indicativo de un cambio en la topología de la densidad y por lo tanto de un cambio en la estructura molecular. Por ello, los puntos críticos con  $\omega < 3$  no se encuentran en general en distribuciones de carga en equilibrio, y casi siempre se encuentran puntos críticos con  $\omega = 3$ . [17] La firma,  $\sigma$ , es la suma algebraica de los signos de las curvaturas, esto es cada una de las curvaturas contribuye con  $\pm 1$  dependiendo si se trata de una curvatura positiva o negativa, respectivamente. Existen cuatro tipos posibles de puntos críticos con  $\omega = 3$  que se muestran en la Tabla 2.2.

Cada uno de estos puntos críticos se relacionan con un elemento de estructura química: los puntos (3, -3) se asocian con atractores de densidad electrónica como los núcleos<sup>15</sup>. Estos puntos serán denotados en esta tesis como PCN. Los puntos (3, -1) se conocen como puntos críticos de enlace (PCE), los puntos (3, +1) se denominan como puntos críticos de anillo (PCA) y por último los puntos (3, +3) son llamados puntos críticos de caja (PCC). En la Figura 2.1 se muestran ejemplos de PCNs, PCEs y PCAs, en el plano de la molécula de benceno. Nótese que en torno a los PCNs indicados existe una gran densidad electrónica, que es la propiedad topológica más importante de este campo escalar.

<sup>14</sup>En inglés este parámetro se denota como *signature* de ahí que en este texto será adaptado como firma.

<sup>15</sup>El análisis de  $\rho$  en cúmulos de sodio y de litio ha demostrado que existen máximos locales en posiciones diferentes a las de los núcleos de átomos.[17] En esta tesis no se detectaron tales atractores de  $\rho$  no nucleares.

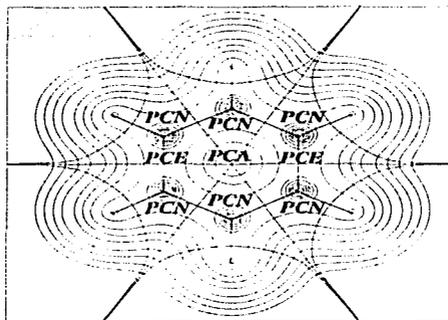


Figura 2.1. Puntos críticos nucleares (PCN), de enlace (PCE) y de anillo (PCA) sobre el plano de la molécula de benceno. También se muestran algunos contornos de densidad electrónica. Es importante notar que los PCN son máximos locales de  $\rho$ . En la figura no se etiquetan los PCNs correspondientes a los átomos de hidrógeno y los PCEs asociados con los puntos críticos C-H por claridad. También se distinguen las trayectorias de enlace y las intersecciones de la superficies atómicas en el plano de la molécula.

El tipo y el número de puntos críticos que pueden existir en una molécula obedecen la relación de Poincaré-Hopf que establece que [17]

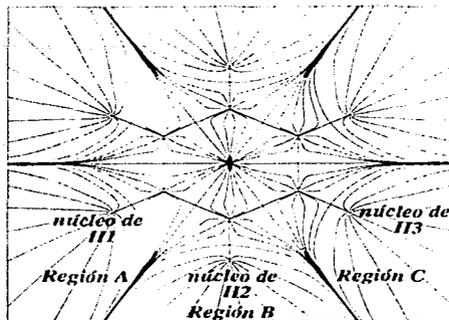
$$\text{número de PCNs} - \text{número de PCEs} + \text{número de PCAs} - \text{número de PCCs} = 1 \quad (2.61)$$

Para una red infinita el lado derecho de la ecuación anterior es cero y dicha expresión se conoce como expresión de Morse.[83]

### 2.5.3 Importancia de $\nabla\rho$ en TAEM

El gradiente de un campo escalar  $f : P \subset R^n \rightarrow R$  es un vector en  $R^n$  que apunta en la dirección de máximo crecimiento de  $f$  y constituye un campo vectorial  $\mathbf{F} : Q \subset R^n \rightarrow R^n$ . Este tipo de campos vectoriales pueden ser examinados en términos de sus líneas de flujo. Una línea de flujo de un campo vectorial  $\mathbf{F} : Q \subset R^n \rightarrow R^n$  es una trayectoria  $\sigma : S \subset R \rightarrow R^n$  que tiene como característica

$$\sigma'(t) = F(\sigma(t)) \quad (2.62)$$



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 2.2. Líneas de flujo de  $\nabla\rho$  sobre el plano de la molécula de benceno. En la Figura se identifican las regiones A, B y C con el espacio de los átomos H1, H2 y H3, respectivamente.

El campo vectorial  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  y sus líneas de flujo son muy importantes dentro de TAEM porque las definiciones de un átomo dentro de una molécula, de sus fronteras y de estructura molecular se basan en las propiedades de estas funciones. Debido a la atracción electrostática que ejercen los núcleos sobre los electrones, las posiciones nucleares actúan como atractores de las líneas de flujo de  $\nabla\rho$ . Tal atracción trae como consecuencia que el espacio tridimensional de la molécula se divida en regiones que se distinguen entre sí porque cada línea de flujo de  $\nabla\rho$  termina en la posición nuclear que está dentro de esa misma región. Para ilustrar esto, en la Figura 2.2 se muestra el plano de la molécula de benceno y algunas líneas de flujo de  $\nabla\rho$  en dicho plano. En dicha figura se observa cómo cada una de las líneas de flujo de  $\nabla\rho$  las regiones A, B y C terminan en los núcleos H1, H2 y H3, respectivamente. Cada una de estas regiones recibe el nombre de vasija.[17] Cada vasija está separada por una superficie formada por líneas de flujo de  $\nabla\rho$  que no contienen ninguna posición nuclear y que cumplen la condición de que el flujo de  $\nabla\rho$  a través de cada punto de la superficie es 0

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \quad \forall \mathbf{r} \in S(\Omega) \quad (2.63)$$

En esta expresión  $\Omega$  se refiere a la vasija y  $S$  a la superficie que la delimita. La ecuación (2.63) se conoce como condición de cero flujo.[17] En lo subsecuente una superficie interatómica se denotará como  $S$ . Con base en la definición de superficies interatómicas y de vasija, TAEM define un átomo como la unión de un núcleo con su vasija asociada. En lo que concierne a estructura molecular, TAEM establece que si existe un punto crítico en la superficie que separa las vasijas de dos átomos dicho punto crítico es del tipo (3, -1), es decir, un PCE. A partir de cada PCE empiezan dos líneas de flujo de  $\nabla\rho$ , que terminan en los núcleos de los átomos

que separa la superficie interatómica a la cual pertenece el PCE. La unión de estas dos líneas de flujo recibe el nombre de trayectoria de enlace. La existencia de una trayectoria de enlace y de un PCE entre dos núcleos proporciona un indicador de enlace químico entre los átomos a los cuales pertenecen los núcleos.[17, 91] De hecho, la presencia de estas trayectorías y de este tipo de punto crítico de la densidad electrónica ha sido utilizada para abordar casos en los que es difícil discernir acerca de la existencia de un enlace químico.[17] Los lados del hexágono de la Figura 2.1 y las rectas que salen de los vértices del mismo constituyen las trayectorías de enlace presentes en la estructura molecular del benceno: las trayectorías de enlace que forman el hexágono representan enlaces carbono-carbono, mientras que las restantes se asocian con enlaces carbono-hidrógeno. El conjunto de trayectorías de enlace de una molécula forman su gráfica molecular. Las gráficas moleculares aíslan los pares de interacciones presentes en un arreglo de átomos que caracterizan las propiedades de un sistema ya sea en estado de equilibrio o bien en uno que esté cambiando.[83]

### 2.5.4 Propiedades de los átomos en las moléculas

Las regiones  $\Omega$  definidas por TAEM se identifican con los átomos en Química y se puede demostrar que cumplen todos los postulados de la mecánica cuántica.[17] La condición de cero flujo para un átomo en una molécula conduce a una definición variacional de las propiedades que tiene este subsistema.[94] Esta definición se basa 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 en el átomo está dado por

$$A(\Omega) = \langle \hat{A} \rangle_{\Omega} = \int_{\Omega} \underbrace{\int \cdots \int}_{(N-1) \text{ posiciones}} \underbrace{\int \cdots \int}_{\text{espines}} \left[ \frac{N}{2} \Psi_{el}^* \hat{a} \Psi_{el} + (\hat{a} \Psi_{el})^* \Psi_{el} \right] d\omega_1 \dots d\omega_N d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{r} \quad (2.64)$$

La definición anterior implica que una propiedad atómica, como  $\hat{A} = \sum \hat{a}$ , se determina por medio de la integración de una densidad del operador asociado a tal propiedad

$$\rho_A(\mathbf{r}) = \frac{N}{2} \underbrace{\int \cdots \int}_{(N-1) \text{ posiciones}} \underbrace{\int \cdots \int}_{\text{espines}} [\Psi_{el}^* \hat{a} \Psi_{el} + (\hat{a} \Psi_{el})^* \Psi_{el}] d\omega_1 d\omega_2 \dots d\omega_N d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.65)$$

y

$$A(\Omega) = \int_{\Omega} \rho_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.66)$$

Si  $\hat{A}$  es un operador bielectrónico entonces su valor promedio en un átomo está dado por

$$A(\Omega) = \frac{1}{2} \int_{\Omega} \int \hat{A}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1 \quad (2.67)$$

donde  $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  es la densidad de pares que será tratada en la subsección 2.6.1. A partir de las ecuaciones (2.64) y (2.67) se deduce que si  $\hat{A}$  es un operador Hermitiano que equivale a una suma de operadores monoeléctricos y bielectrónicos, entonces su valor promedio para un sistema molecular está dado por la suma de sus contribuciones atómicas  $A(\Omega)$

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{\Omega}^{\text{átomos}} A(\Omega) \quad (2.68)$$

Por ejemplo, si  $\hat{A} = \hat{I}$  entonces  $\rho_A$  se reduce a la densidad electrónica y su integración en una región  $\Omega$  conduce al número promedio de electrones que se encuentran dentro de un átomo. De ahí que la carga promedio de un átomo dentro de una molécula esta dada por

$$q(\Omega) = eZ_{\Omega} - e \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.69)$$

El primer momento en la distribución de carga de un átomo  $\mathbf{M}(\Omega)$  se obtiene a través de el promedio del vector  $\mathbf{r}_{\Omega}$ , sobre la densidad de carga en la vasija, tomando como origen el núcleo del átomo

$$\mathbf{M}(\Omega) = -e \int_{\Omega} \mathbf{r}_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.70)$$

Por otro lado, si  $\mathbf{X}_{\Omega}$  representa la posición del núcleo del átomo  $\Omega$ , el momento dipolo de una molécula neutra esta dado por

$$\mu = e \sum_{\Omega} Z_{\Omega} \mathbf{X}_{\Omega} - e \int \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.71)$$

donde los vectores  $\mathbf{X}_{\Omega}$  y  $\mathbf{r}$  se miden con respecto a un origen arbitrario. El establecimiento de  $\mathbf{r}_{\Omega}$  implica que  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_{\Omega} + \mathbf{X}_{\Omega}$  y se puede demostrar que

$$\mu = \sum_{\Omega} q(\Omega) \mathbf{X}_{\Omega} + \sum_{\Omega} \mathbf{M}(\Omega) \quad (2.72)$$

El volumen de un átomo está determinado por sus superficies interatómicas. En el caso que alguna de estas superficies esté en el infinito se asigna un valor arbitrario de  $\rho(\mathbf{r})$  para determinar el volumen. El valor que se utilizó en este trabajo fue de 0.001 unidades atómicas debido a que los volúmenes obtenidos para ciertas especies gaseosas como  $\text{CH}_4$  y otros gases inertes monoatómicos y poliatómicos utilizando este valor de densidad están en buen acuerdo con aquellos que se obtienen a través de otras vías como el ajuste del segundo coeficiente virial

con el potencial de Lennard-Jones<sup>16</sup>. [17] A continuación se discutirá acerca del valor esperado para la energía cinética de un átomo dentro de una molécula y del teorema virial atómico.

### La condición de cero flujo, definición de energía cinética y total para un átomo

Uno de los aspectos más importantes de esta tesis es el cálculo de energías para sistemas atómicos. En este apartado se presentan los hechos que validan el cálculo de tales energías para un átomo dentro de una molécula, utilizando la ecuación (2.63). Para ello se parte de la identidad

$$\nabla_j^2(\Psi_{el}\Psi_{el}^*) = (\nabla_j^2\Psi_{el}^*)\Psi_{el} + \Psi_{el}^*(\nabla_j^2\Psi_{el}) + 2\nabla_j\Psi_{el} \cdot \nabla_j\Psi_{el}^* \quad (2.75)$$

la cual se puede reorganizar a

$$-\left(\Psi_{el}\nabla_j^2\Psi_{el}^* + \Psi_{el}^*\nabla_j^2\Psi_{el}\right) = 2\nabla_j\Psi_{el} \cdot \nabla_j\Psi_{el}^* - \nabla_j^2(\Psi_{el}\Psi_{el}^*)$$

Sumando sobre todos los electrones y multiplicando por  $\hbar^2/4m_e$  se obtiene que

$$-\frac{\hbar^2}{4m_e} \sum_{j=1}^N \left\{ \Psi_{el}\nabla_j^2\Psi_{el}^* + \Psi_{el}^*\nabla_j^2\Psi_{el} \right\} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \nabla_j\Psi_{el} \cdot \nabla_j\Psi_{el}^* - \frac{\hbar^2}{4m_e} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2(\Psi_{el}\Psi_{el}^*) \quad (2.76)$$

Debido a la indistinguibilidad de los electrones y al hecho de que  $\Psi_{el}$  es antisimétrica, el promedio de la suma de  $N$  operadores monoeléctronicos puede ser reemplazado por  $N$  veces el promedio de uno de los operadores. Tras este reemplazo y una integración sobre todas las

<sup>16</sup>El segundo coeficiente del virial  $B_{2V}(T)$  o  $B_{2P}(T)$  puede ser relacionado con expresiones de energía potencial entre las moléculas de un sistema. Bajo la aproximación que la energía de interacción entre dos moléculas depende únicamente de la distancia que separa sus centros,  $r$ , partiendo del límite clásico de la función de partición  $Q(N, V, T)$  se puede demostrar que [99, 100]

$$B_{2V}(T) = -2\pi N_A \int_0^\infty [e^{-u(r)/k_B T} - 1] r^2 dr \quad (2.73)$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro y  $k_B$  es la constante de Boltzmann. Una forma de  $u(r)$  que es ampliamente utilizada es el potencial de Lennard-Jones dado por

$$u(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (2.74)$$

Los dos parámetros del potencial de Lennard-Jones tienen la siguiente interpretación:  $\epsilon$  es el valor mínimo de la energía de interacción entre dos moléculas y  $\sigma$  es la distancia a la cual  $u(r) = 0$ . De esta manera  $\sigma$  es una medida del tamaño de la molécula. De ahí que si se conoce  $B_{2V}(T)$  es posible estimar el diámetro de una molécula a través de las ecuaciones (2.73) y (2.74).



No obstante, la necesidad de que las densidades de energía arrojen un mismo valor esperado para la energía cinética de un sistema bien establecido se ve satisfecha a través de la condición de cero flujo: claramente, para cualquier subsistema cuyas fronteras satisfagan tal condición, como los átomos en una molécula, se cumple

$$\int_{\Omega} L(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0$$

y por ende

$$\int_{\Omega} K(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_{\Omega} G(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = T(\Omega) \quad (2.79)$$

y se dice entonces que la energía cinética,  $T(\Omega)$ , está bien definida para tales subsistemas.[83]

Con el establecimiento del valor esperado de la energía cinética para un átomo dentro de una molécula, se puede obtener el valor esperado de la energía total haciendo uso del teorema virial para este tipo de subsistemas. En TAEM se demuestra que [17]

$$\frac{\hbar^2}{4m_e} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = 2G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \quad (2.80)$$

donde  $V(\mathbf{r})$  es la densidad de energía potencial. Con ayuda del teorema de la divergencia de Gauss y la condición de cero flujo, se obtiene el teorema virial atómico

$$\int_{\Omega} \frac{\hbar^2}{4m_e} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_{\Omega} L(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 2 \int_{\Omega} G(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int_{\Omega} V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 2T(\Omega) + V(\Omega) = 0 \quad (2.81)$$

y como  $E(\Omega) = T(\Omega) + V(\Omega)$ , entonces

$$E(\Omega) = T(\Omega) - 2T(\Omega) = -T(\Omega) \quad (2.82)$$

luego, la determinación de la energía cinética de un átomo, tal como se hizo al inicio de este apartado, trae consigo la determinación de su energía total.

### 2.5.5 Importancia de $\nabla^2 \rho$ dentro de TAEM [17]

El laplaciano de la densidad electrónica,  $\nabla^2 \rho$ , tiene un papel central en TAEM. En la ecuación (2.80) se establece que  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  está relacionado con las densidades de energía cinética y potencial, esto es, que en  $\nabla^2 \rho$  se tiene información concerniente tanto a la densidad electrónica como a la densidad de pares (subsección 2.6.1) debido a la naturaleza bielectrónica del operador de energía potencial. Puesto que  $G(\mathbf{r}) > 0$  y  $V(\mathbf{r}) < 0$ , la expresión (2.80) implica que el signo de  $\nabla^2 \rho$  determina cuál de las dos contribuciones a la energía total está en exceso con respecto a la relación 2:1 impuesta por el virial atómico. En regiones donde  $\nabla^2 \rho$  es negativo (positivo), la energía potencial (cinética) domina la energía electrónica total y la

relación virial, y particularmente, el signo de  $\nabla^2\rho$  en un PCE indica cuál es la contribución dominante en la interacción de dos átomos.

Por otro lado, los valores mínimos (máximos) de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  con  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$  ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ ) están relacionados con una máxima (mínima) concentración local<sup>18</sup> de carga. La consideración de los puntos de máxima concentración local de carga y la deslocalización del agujero de Fermi (sección 2.6.4), proporcionan una base física del modelo de pares de electrones localizados de Lewis [92] y establecen límites para el mismo. De manera similar, los resultados obtenidos a partir del análisis de máximos y mínimos en la concentración local de carga para ácidos y bases de Lewis proporcionan una base mecánico-cuántica para la reactividad observada en estas especies. Por último, se señala que el estudio de los máximos de la concentración local de carga arroja resultados similares al modelo de Repulsión del Par Electrónico de la Capa de Valencia (RPECV) en cuanto al establecimiento de geometrías moleculares se refiere.<sup>19</sup> El análisis de los mínimos de  $\nabla^2\rho$  presentado en el capítulo 3 constituye una verificación de este hecho.

## 2.6 Deslocalización electrónica entre átomos

En esta tesis se cuantificó el número promedio de pares electrónicos que son compartidos entre pares de átomos para cada uno de los cúmulos de agua estudiados. Esto también se hizo para cada par de moléculas de agua. Tales determinaciones tienen como base la definición de un átomo dentro de una molécula y la densidad de pares que es el tema de la siguiente subsección.

### 2.6.1 Densidad de pares

La densidad de pares  $\rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  es la extensión de la densidad electrónica y equivale a la densidad de probabilidad de encontrar de manera simultánea a un electrón descrito por las coordenadas espaciales y de espín  $\mathbf{x}_1$  y otro por las coordenadas  $\mathbf{x}_2$

$$\rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N-1) \underbrace{\int \dots \int}_{N-2 \text{ posiciones}} \underbrace{\int \dots \int}_{N-2 \text{ espines}} |\Psi_{el}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\omega_3 \dots d\omega_N d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.83)$$

Bajo esta definición la densidad de pares está normalizada a<sup>20</sup>

$$\int \int \rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = N(N-1) \quad (2.84)$$

<sup>18</sup>En el Apéndice B se presenta una justificación matemática de los máximos y mínimos de la concentración local de un campo escalar arbitrario,  $f$ , y como se obtienen estos puntos a partir de  $\nabla^2 f$ .

<sup>19</sup>De hecho, el análisis de los máximos de concentración local de carga constituye una justificación física a los postulados del modelo RPECV.

<sup>20</sup>Esta normalización corresponde a aquella adoptada por McWeeny [103]

Debido a que  $\Psi_{el}$  es antisimétrica al intercambio de las coordenadas espaciales y de espín de dos electrones cualesquiera se cumple

$$\Psi_{el}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi_{el}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) = 0$$

y se concluye

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = 0 \quad (2.85)$$

lo que implica que la densidad de probabilidad de encontrar dos electrones con las mismas coordenadas espaciales y de espín en un átomo o en una molécula es 0. Es importante notar que el único principio físico que se utilizó para este resultado es que la función de onda electrónica  $\Psi_{el}$  es antisimétrica al intercambio de las coordenadas espaciales y de espín de cualquier par de electrones. De ahí que la expresión (2.85) es válida para cualquier tipo de fermiones idénticos sin importar las leyes de fuerza que existan entre ellos.

En estadística se establece que la probabilidad de que ocurra el evento  $A$  dado que ocurre el evento  $B$ , probabilidad condicional, equivale a la probabilidad de que ocurran los eventos  $A$  y  $B$  dividida entre la probabilidad de que ocurra el evento  $B$

$$P(A|B) = \frac{P(A \cap B)}{P(B)} \quad (2.86)$$

luego, la probabilidad<sup>21</sup> de que un electrón tenga las coordenadas  $\mathbf{x}$  (evento  $A$ ) cuando otro ya las tiene (evento  $B$ ) es cero debido a que  $P(A \cap B) = 0$  (ecuación (2.85)). Esto implica que un electrón en  $\mathbf{r}$  excluye toda posibilidad de que otro electrón con la misma coordenada de espín se encuentre en ese mismo punto.<sup>22</sup> De manera intuitiva se puede pensar que un electrón se mueve con un agujero a su alrededor, en el cual ningún electrón con la misma coordenada de espín se encuentra presente. Dicho agujero se conoce como "agujero de Fermi". De una manera semejante a la que se concibe el agujero de Fermi es posible pensar en un agujero de Coulomb, alrededor de un electrón que excluye a los demás electrones sin importar su espín, debido a la repulsión que existe entre cargas con el mismo signo. Los agujeros de Fermi y de Coulomb se tratan más detalladamente en la siguiente subsección.

### 2.6.2 Agujeros de Fermi y Coulomb: correlación electrónica [93]

Como se discutió en la subsección anterior, la imposición de la antisimetría en la función de onda electrónica trae consigo que el movimiento de los electrones que tengan la misma coordenada de espín estén correlacionados, y además se sabe que la repulsión coulombica impone

<sup>21</sup> Es posible hablar en términos de probabilidad si multiplicamos las densidades de probabilidad por los elementos diferenciales  $d\mathbf{x}$  que sean necesarios.

<sup>22</sup> Cuando los electrones tienen coordenadas de espín diferentes, no se cumple tal exclusión.

otro tipo de correlación. Para examinar la medida de tales efectos se establece la expresión de la densidad de pares en la cual los movimientos de los electrones no están correlacionados<sup>23</sup>

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{N-1}{N} \rho(\mathbf{x}_1) \rho(\mathbf{x}_2) \quad \text{para partículas sin correlación} \quad (2.87)$$

la cual necesita ser modificada para tomar en cuenta las consecuencias de los agujeros de Ferini y Coulomb. Para ello se introduce el factor  $f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  que es tal que

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \rho(\mathbf{x}_1) \rho(\mathbf{x}_2) [1 + f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)] \quad (2.88)$$

esto es, que en  $f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  se toman en cuenta la correlación electrónica y la normalización correcta de  $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ .

Por otro lado, la probabilidad de que el electrón 2 se encuentre descrito por las coordenadas de espín  $\mathbf{x}_2$  dado que el electrón 1 está descrito por las coordenadas de espín  $\mathbf{x}_1$  se calcula tomando en cuenta la expresión (2.86) como

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\int \cdots \int_{N-2 \text{ posiciones}} \int \cdots \int_{N-2 \text{ espines}} |\Psi_{el}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\omega_3 d\omega_4 \dots d\omega_N d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \dots d\mathbf{r}_N}{\int \cdots \int_{N-1 \text{ posiciones}} \int \cdots \int_{N-1 \text{ espines}} |\Psi_{el}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\omega_2 d\omega_3 \dots d\omega_N d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N} \right) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\ & \frac{\int \cdots \int_{N-2 \text{ posiciones}} \int \cdots \int_{N-2 \text{ espines}} |\Psi_{el}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\omega_3 d\omega_4 \dots d\omega_N d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{x}_2}{\int \cdots \int_{N-1 \text{ posiciones}} \int \cdots \int_{N-1 \text{ espines}} |\Psi_{el}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\omega_2 d\omega_3 \dots d\omega_N d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N} = \frac{\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{(N-1)\rho(\mathbf{x}_1)} d\mathbf{x}_2 \end{aligned}$$

Puesto que independientemente del valor que tenga  $\mathbf{x}_1$  el electrón 2 debe tener algunas coordenadas espaciales y de espín entonces

<sup>23</sup> El factor  $\frac{N-1}{N}$  aparece porque aún cuando la densidad de probabilidad de que ocurran dos eventos independientes es el producto de las densidades de probabilidad de dichos eventos, cuando se coloca un electrón en las coordenadas  $\mathbf{x}_1$ , solamente restan  $N-1$  electrones para acomodar en  $\mathbf{x}_2$  y por tanto es necesario el factor  $(N-1)/N$  que tome en cuenta este hecho. Otra manera de verificar la validez de este factor es considerando

$$\int \int \rho(\mathbf{x}_1) \rho(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = N^2$$

y la ecuación (2.84).

$$\int \frac{\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{(N-1)\rho(\mathbf{x}_1)} d\mathbf{x}_2 = 1 \quad \forall \mathbf{x}_1$$

lo que equivale a

$$\int \frac{\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{\rho(\mathbf{x}_1)} d\mathbf{x}_2 = N-1 \quad \forall \mathbf{x}_1 \quad (2.89)$$

donde  $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)/\rho(\mathbf{x}_1)$  es la densidad de probabilidad de encontrar un electrón en  $\mathbf{x}_2$  dado que existe un electrón en  $\mathbf{x}_1$

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

Mediante un rearrreglo de la expresión anterior se concluye que

$$h_{XC}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{\rho(\mathbf{x}_1)} - \rho(\mathbf{x}_2) = \rho(\mathbf{x}_2)f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \quad (2.90)$$

donde  $h_{XC}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  es la diferencia entre  $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)/\rho(\mathbf{x}_1)$  y la densidad de probabilidad de encontrar un electrón en  $\mathbf{x}_2$  y por ende equivale a la suma de los agujeros de Coulomb y de Fermi para un electrón con coordenadas espaciales y de espín  $\mathbf{x}_1$ .

Dado que todas las correcciones a la densidad de pares no correlacionada implican una disminución en la misma cuando  $\mathbf{x}_2 \rightarrow \mathbf{x}_1$ , la cantidad  $h_{XC}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  adquiere un considerable valor negativo en este límite. Es importante notar ciertas propiedades de la suma de los agujeros de Fermi y de Coulomb. Por ejemplo, tras integrar (2.90) y tomando en cuenta (2.89) y (2.57) se concluye que

$$\int h_{XC}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 = \int \rho(\mathbf{x}_2)f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 = -1 \quad (2.91)$$

Físicamente esto implica que la suma de los agujeros de Fermi y de Coulomb excluyen exactamente a un electrón. Además puesto que  $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = 0$  entonces se cumple que

$$h_{XC}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = -\rho(\mathbf{x}_1) \quad (2.92)$$

Esto indica que se excluye por completo la densidad electrónica en el punto  $\mathbf{r}_1$  debida a otros electrones que tengan la misma coordenada de espín que  $\mathbf{x}_1$ .

Para finalizar esta subsección se señala que el producto de la densidad electrónica y el agujero de Fermi y Coulomb está normalizado al negativo del número de electrones

$$\int \int \rho(\mathbf{x}_1) h_{XC}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = -N \quad (2.93)$$

## 2.6.3 Localización de electrones [17]

La localización de la carga electrónica en una región  $\Omega$  se determina a través de  $\Psi_{el}$ . Si se considera un sistema que tenga  $N$  electrones, y al espacio dividido en dos regiones  $\Omega$  y  $\Omega'$  ajenas, la probabilidad de encontrar  $n$  electrones en la región  $\Omega$  cuando los electrones restantes se encuentran en la región  $\Omega'$  es

$$P_n(\Omega) = \frac{N!}{(N-n)!n!} \underbrace{\int_{\Omega} \cdots \int_{\Omega}}_{n \text{ veces}} \underbrace{\int_{\Omega'} \cdots \int_{\Omega'}}_{N-n \text{ veces}} |\Psi_{el}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_n)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \quad (2.94)$$

y se tiene que

$$\sum_{n=0}^N P_n(\Omega) = 1 \quad (2.95)$$

El número promedio de electrones en una región  $\Omega$  está dado por

$$\bar{N}(\Omega) = \sum_{n=0}^N n P_n(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.96)$$

mientras que la fluctuación en el promedio del número de electrones para la misma región es

$$\Lambda(\bar{N}, \Omega) = \sum_{n=0}^N P_n (n - \bar{N}(\Omega))^2 = \sum_{n=0}^N n^2 P_n(\Omega) - \left[ \sum_{n=0}^N n P_n(\Omega) \right]^2 = \bar{N}^2(\Omega) - \bar{N}(\Omega)^2 \quad (2.97)$$

Es importante notar que si

$$P_n(\Omega) \rightarrow 1 \quad \text{para algún número } n \quad (2.98)$$

entonces  $P_m(\Omega) \rightarrow 0 \forall m \neq n$  y más importante aún  $\Lambda(\bar{N}, \Omega) \rightarrow 0$ . Se dice entonces que existen  $n$  electrones localizados en la región  $\Omega$ . Tal como está escrita la ecuación (2.97) en términos de las probabilidades  $P_n(\Omega)$ , se requiere el uso de matrices de densidad de orden  $n$ , y por tanto el cálculo de  $P_n(\Omega)$  se vuelve prohibitivo rápidamente al incrementar  $N$ . Sin embargo, la fluctuación  $\Lambda(\bar{N}, \Omega)$  se puede expresar completamente en términos de la densidad de pares y la densidad electrónica debido a que [17]

$$\int_{\Omega} \int_{\Omega} \int \int \rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\omega_1 d\omega_2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \bar{N}^2(\Omega) - \bar{N}(\Omega)$$

y por tanto

$$\Lambda(\bar{N}, \Omega) = \int_{\Omega} \int_{\Omega} \int \int \rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\omega_1 d\omega_2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \left( \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right)^2 \quad (2.99)$$

### 2.6.4 Relación entre la localización electrónica y la de los agujeros de Fermi y Coulomb

En esta subsección es donde se relacionan los conceptos del agujero de Fermi, deslocalización electrónica y el número promedio de pares electrónicos que se localizan dentro de una región  $\Omega$ , para posteriormente obtener el número promedio de pares electrónicos compartidos entre dos regiones  $\Omega$  y  $\Omega'$ . Para establecer tal relación se introduce el concepto del número de pares promedio que se encuentra dentro de una región  $\Omega$ , el cual se calcula mediante la integración de<sup>24</sup>  $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  sobre la región  $\Omega$  y dividiendo entre dos

$$D_2(\Omega, \Omega) = \frac{1}{2} \int_{\Omega} \int_{\Omega} \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{2} (\overline{N^2}(\Omega) - \overline{N}(\Omega)) \quad (2.100)$$

y debido a la ecuación (2.88) se tiene que

$$D_2(\Omega, \Omega) = \frac{1}{2} \int_{\Omega} \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) [1 + f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{2} (\overline{N}(\Omega)^2 + F(\Omega, \Omega)) \quad (2.101)$$

donde

$$F(\Omega, \Omega) = \int_{\Omega} \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}_1) h_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \int_{\Omega} \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.102)$$

También es posible expresar  $D_2(\Omega, \Omega)$  en términos de las probabilidades  $P_n(\Omega)$  como

$$D_2(\Omega, \Omega) = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^N P_n(\Omega) n(n-1) = \frac{1}{2} [\overline{N^2}(\Omega) - \overline{N}(\Omega)] \quad (2.103)$$

Conforme se cumple la condición (2.98), entonces

$$\overline{N}(\Omega)^2 \rightarrow \overline{N^2}(\Omega) \quad \text{y} \quad D_2(\Omega, \Omega) \rightarrow (1/2)(\overline{N}(\Omega)^2 - \overline{N}(\Omega)) = (1/2)\overline{N}(\Omega)(\overline{N}(\Omega) - 1)$$

Luego, a partir de (2.101) y (2.102) se ve que la condición necesaria y suficiente para que se cumplan

$$D_2(\Omega, \Omega) = \frac{1}{2}\overline{N}(\Omega)(\overline{N}(\Omega) - 1) \quad \text{y} \quad \Lambda(\overline{N}, \Omega) = 0 \quad (2.104)$$

es

$$F(\Omega, \Omega) = -\overline{N}(\Omega) \quad (2.105)$$

<sup>24</sup>  $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  se obtiene tras la integración de las coordenadas de espín de  $\mathbf{x}_1$  y  $\mathbf{x}_2$  de  $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ . Esto también es válido para  $\rho(\mathbf{r}_1)$ ,  $\rho(\mathbf{x}_1)$ ;  $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ,  $f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  y  $h_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ,  $h_{XC}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$

Las ecuaciones (2.104) implican una completa certidumbre en la existencia de  $\bar{N}(\Omega)$  electrones localizados dentro de la región  $\Omega$ . Con ayuda de la expresión (2.93) se establece que la interpretación física de la expresión (2.105) es que la suma de los agujeros de Fermi y Coulomb se encuentra completamente contenida en la región  $\Omega$ , esto es, que la condición (2.98) es equivalente a la completa localización de los agujeros de Fermi y de Coulomb dentro de la región  $\Omega$ , por lo tanto, si el agujero de Fermi de un electrón con coordenada  $\mathbf{r}_1 \in \Omega$  está completamente contenido dentro de  $\Omega$  entonces se tendrá una certidumbre en el número de electrones que tiene  $\Omega$ .

Con base en las expresiones (2.97), (2.103), y (2.100) se concluye que

$$\Lambda(\bar{N}, \Omega) = 2D_2(\Omega, \Omega) + \bar{N}(\Omega) - [\bar{N}(\Omega)]^2 = \bar{N}(\Omega) + F(\Omega, \Omega) \quad (2.106)$$

La ecuación (2.97) implica que  $\Lambda \geq 0$  y puesto que  $\bar{N}(\Omega) > 0$  y  $F(\Omega, \Omega) < 0$  (para las coordenadas  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$  en las cuales  $\rho(\mathbf{r}_1)$  y  $\rho(\mathbf{r}_2)$  tienen ambos valores considerables dentro de  $\Omega$  y especialmente cuando  $\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2$  se cumple que  $\mu_{XC}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  y  $f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  son cantidades negativas) se tiene

$$|F(\Omega, \Omega)| \leq \bar{N}(\Omega)$$

Habiendo establecido los límites de  $F(\Omega, \Omega)$  se define el índice de localización dentro de la región  $\Omega$  el cual se denota como  $\lambda(\Omega)$  y equivale al valor absoluto de  $F(\Omega, \Omega)$

$$\lambda(\Omega) = |F(\Omega, \Omega)| \quad (2.107)$$

El establecimiento del promedio de pares electrónicos compartidos por dos regiones es similar al de  $\lambda(\Omega)$  y se presenta en la siguiente subsección.

### 2.6.5 Pares de electrones en dos regiones $\Omega$ y $\Omega'$

Puesto que el agujero de Fermi constituye una disminución en la densidad electrónica en función de la posición de un electrón localizado en  $\mathbf{x}_1$ , los agujeros de Fermi y Coulomb han sido interpretados como la manera en que se dispersa la densidad de este electrón en el espacio de otro caracterizado por las coordenadas espaciales y de espín  $\mathbf{x}_2$ . Esto es congruente con el hecho que  $\mu_{XC}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = -\rho(\mathbf{x}_1)$  excluyendo por completo la posibilidad de que existan dos electrones con el mismo espín en la misma posición. Teniendo esto en consideración, la deslocalización de los electrones que se encuentran dentro de la región  $\Omega$  en otra región denominada como  $\Omega'$  es determinada a través de la medida en que la suma de los agujeros de Coulomb y Fermi de un electrón localizado en  $\Omega$  se deslocaliza en la región  $\Omega'$ . Esta cantidad es determinada por  $F(\Omega, \Omega')$ , que tiene una definición similar a  $F(\Omega, \Omega)$  (expresión (2.102)).

$$F(\Omega, \Omega') = \int_{\Omega} \int_{\Omega'} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.108)$$

y también aparece en la definición de  $D_2(\Omega, \Omega')$  que es el número promedio de pares electrónicos donde un electrón se encuentra en la zona  $\Omega$  y otro se encuentra en la zona  $\Omega'$

$$D_2(\Omega, \Omega') = \frac{1}{2} \int_{\Omega} \int_{\Omega'} \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{2} (N(\Omega)N(\Omega') - F(\Omega, \Omega')) \quad (2.109)$$

Debido a que  $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$  entonces se cumple que  $D_2(\Omega, \Omega') = D_2(\Omega', \Omega)$  y por ende  $F(\Omega, \Omega') = F(\Omega', \Omega)$ .

$F(\Omega, \Omega')$  es una medida de la manera en que los electrones de  $\Omega$  se deslocalizan en la región  $\Omega'$  y viceversa. Luego, se procede a definir el índice de deslocalización entre las regiones  $\Omega$  y  $\Omega'$  como

$$\delta(\Omega, \Omega') \equiv |F(\Omega, \Omega')| + |F(\Omega', \Omega)| \quad (2.110)$$

$\delta(\Omega, \Omega')$  proporciona una medida del compartimiento de pares de electrones entre dos regiones [104] y su valor se reporta en este trabajo de tesis para los átomos y las moléculas que conforman los cúmulos de agua  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 2 - 6$ ).

## 2.7 Metodología de esta tesis

Tras haber discutido brevemente los fundamentos teóricos que subyacen el trabajo de esta tesis se mencionan los pasos que se realizaron en el análisis de cada sistema examinado

1. Se obtuvieron las funciones de onda mediante la aproximación de Hartree-Fock y la teoría de perturbaciones Møller-Plesset a segundo orden (MP2) [18] con la base orbital de Dunning aug-cc-pVDZ [96, 97]. Se escogió este último nivel de teoría y esta base orbital por que conducen a un *ESB* pequeño en el dímero de agua [77, 78, 86] y existe evidencia de la confiabilidad del método MP2/aug-cc-pVDZ en el estudio de los cúmulos de agua [74]. Los cálculos que se llevaron a cabo fueron optimizaciones de geometría a nivel MP2 y cálculos de punto simple a nivel HF con estas geometrías utilizando el programa GAMESS [95]. Esto fue hecho con el fin de observar los efectos de la correlación electrónica sobre las propiedades topológicas de la densidad electrónica y consecuentemente sobre las propiedades de los átomos en las moléculas. Las energías de interacción y las geometrías que se obtuvieron en estos cálculos son consistentes con las que están reportadas en la literatura [21, 52, 78, 85, 86, 87]. Con las funciones de onda que se obtuvieron en este paso, se realizó un análisis topológico que se describe en los siguientes pasos.

2. Posteriormente se determinaron, el número, tipo y propiedades de los puntos críticos de la densidad electrónica para establecer los elementos de estructura molecular de acuerdo a TAEM [90, 98]. También se obtuvieron los mínimos de  $\nabla^2\rho$  para determinar las concentraciones locales de carga en estos sistemas [17].
3. Se calcularon las propiedades de los átomos en las moléculas [17, 90, 98] para elucidar la manera en que se estabilizan  $n$  moléculas de agua al formar un cúmulo.
4. Por último, se obtuvieron los promedios de pares de electrones compartidos entre los átomos en los cúmulos de agua y entre moléculas de agua.

## Capítulo 3

# Resultados y Discusión

TESIS C.C.N  
FALLA DE ORIGEN

Este capítulo se divide en dos partes. En primer lugar se realiza una comparación entre una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  y el cúmulo  $(\text{H}_2\text{O})_2$  para analizar los cambios presentes en  $\rho(\mathbf{r})$  y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  y en las propiedades de los átomos en los monómeros debido a la presencia de un EPH. Posteriormente, se considera el resto de cúmulos de agua estudiados en esta tesis para examinar aspectos referentes a los efectos cooperativos del EPH.

### 3.1 $\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{H}_2\text{O})_2$

#### 3.1.1 Geometría

La disposición de las moléculas de agua en el cúmulo  $(\text{H}_2\text{O})_2$  y las etiquetas de cada uno de los átomos que se van a utilizar en la subsecuente discusión se muestran en la Figura 3.1. También se designará como monómero 1 a la molécula donadora del H para la formación del EPH en este sistema (átomos  $\text{H}(3)-\text{O}(1)-\text{H}(2)$ ) y como monómero 2 al aceptor del H (átomos  $\text{H}(5)-\text{O}(4)-\text{H}(6)$ ).

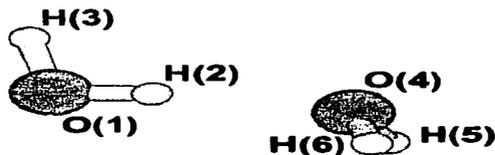


Figura 3.1. Arreglo de las moléculas de agua en el cúmulo  $(\text{H}_2\text{O})_2$ . Las operaciones de simetría de este sistema forman el grupo puntual  $C_s$ . En la figura se muestra la manera en que se etiqueta cada átomo para la discusión.

Los aspectos más relevantes de la optimización de geometría MP2/aug-cc-pVDZ para el sistema  $(H_2O)_2$  son:

1. La distancia entre los oxígenos es 2.91 Å.
2. El ángulo O(1)–H(2)–O(4) es 171.6° que se aproxima a 180°. Este hecho ejemplifica la alta direccionalidad del EPH en los sistemas estudiados en esta tesis.
3. Los ángulos H–O–H dentro de una molécula en el cúmulo  $(H_2O)_2$  son aproximadamente 0.5° más grandes que en la molécula de agua.
4. La distancia O(1)–H(2) es 0.01 Å mayor que la longitud de enlace en el monómero. Este hecho es congruente con la evidencia experimental que proporciona la espectroscopía IR con respecto a la caracterización de los EPH y con la definición de EPH que se presentó en el capítulo 1.

Estos cambios en la disposición de los núcleos de dos moléculas de agua en la formación de un EPH trae consigo una reorganización de la estructura electrónica en las mismas, la cual se analiza a través de TAEM.

### 3.1.2 Propiedades de $\rho(\mathbf{r})$ y $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$

En la Tabla 3.1 se muestran algunas de las propiedades de los PCEs de los sistemas  $H_2O$  y  $(H_2O)_2$  obtenidas bajo las aproximaciones HF y MP2 con la base aug-cc-pVDZ, mientras que en la Figura 3.2(a) se muestran algunas curvas de nivel de  $\rho(\mathbf{r})$  sobre el plano de simetría del sistema  $(H_2O)_2$ , las trayectorias de enlace y la intersección de las superficies que separan estos átomos con dicho plano. En la Figura 3.2(b) se presenta la gráfica molecular del cúmulo  $(H_2O)_2$ . En el dímero de agua solarmente existen puntos críticos de la densidad electrónica del tipo (3, -3) y (3, -1) que son PCN y PCE respectivamente; de la misma manera que para una molécula de agua, existen PCEs entre el átomo de oxígeno y los átomos de hidrógeno para cada uno de los monómeros 1 y 2 en este cúmulo, no obstante, los cambios en  $\rho(\mathbf{r})$  hacen que estos sean cuantitativamente diferentes. Las diferencias entre los PCEs asociados a los enlaces H–O dentro de los monómeros 1 y 2 y aquellos encontrados en una molécula de agua son:

- La densidad electrónica en el PCE O(1)–H(3) es mayor que la presente en los PCEs de la molécula de agua mientras que la correspondiente a los PCEs O(1)–H(2) y O(4)–H(5)<sup>1</sup> disminuye con respecto a aquellos presentes en el monómero.

<sup>1</sup>Todo lo que se establezca para el PCE entre O(4) y H(5) es válido para el PCE entre O(4) y H(6) debido a la simetría que posee este cúmulo

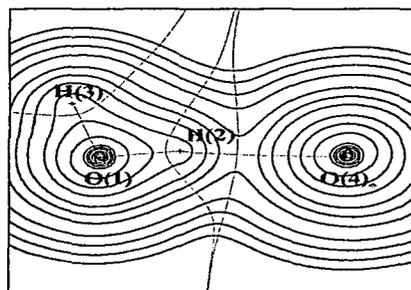
Tabla 3.1. Propiedades de los PCEs de  $\rho(r)$  en (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> ( $n = 1, 2$ ) obtenidos bajo las aproximaciones MP2/aug-cc-pVDZ y HF/aug-cc-pVDZ.

MP2/aug-cc-pVDZ						
n	Enlace	$r_{O \rightarrow pc}$ (Å) <sup>a</sup>	$r_{H \rightarrow pc}$ (Å)	$\rho(r)$ (u. a.)	$\nabla^2 \rho(r)$ (u. a.)	H(r) (u. a.)
1	O-H	0.774	0.191	0.3532	-2.0523	-0.593987
	*O(4)-H(2) <sup>b</sup>	1.273	0.670	0.0243	0.0882	0.002104
2	O(1)-H(2)	0.786	0.186	0.3438	-2.0884	-0.599145
	O(1)-H(3)	0.772	0.192	0.3542	-2.0300	-0.590284
	O(4)-H(5)	0.777	0.189	0.3516	-2.0783	-0.59816
HF/aug-cc-pVDZ						
n	Enlace	$r_{O \rightarrow pc}$ (Å)	$r_{H \rightarrow pc}$ (Å)	$\rho(r)$ (u. a.)	$\nabla^2 \rho(r)$ (u. a.)	H(r) (u. a.)
1	O-H	0.778	0.187	0.3618	-2.2500	-0.629237
	*O(4)-H(2)	1.283	0.660	0.0225	0.0951	0.003658
2	O(1)-H(2)	0.792	0.180	0.3509	-2.3470	-0.623240
	O(1)-H(3)	0.775	0.189	0.3630	-2.2183	-0.623240
	O(4)-H(5)	0.781	0.185	0.3600	-2.2826	-0.635192

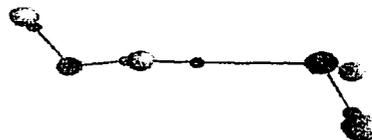
<sup>a</sup>En el enlace O(X)-H(Y)  $r_{O \rightarrow pc}$  ( $r_{H \rightarrow pc}$ ) es la distancia del núcleo del átomo O(X) (H(Y)) al PCE del enlace.

<sup>b</sup>El asterisco se utiliza para denotar que este es el PCE asociado con el EPH en este sistema.

- El PCE entre O(1) y H(3) está más cerca del átomo de oxígeno que el correspondiente punto crítico en la molécula de agua. Para los enlaces O(1)-H(2) y O(4)-H(5) se tiene la situación inversa.



(a)



(b)

Figura 3.2. (a) Contornos de densidad electrónica, intersecciones de las superficies interatómicas y trayectorias de enlace en el plano de simetría de (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. (b) Gráfica molecular de (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. En la figura se indican las trayectorias de enlace y los PCEs.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.2. Valores mínimos de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$  para los sistemas (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> ( $n = 1, 2$ ) a los niveles de teoría MP2/aug-cc-pVDZ y HF/aug-cc-pVDZ<sup>a</sup>

<i>n</i>	Átomo central	Átomo enlazado	MP2/aug-cc-pVDZ	HF/aug-cc-pVDZ
			$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$
1	O	H	-3.2303	-3.0276
	O	—	-6.6934	-7.1104
	O(1)	—	-6.5037	-6.8936
	O(1)	H(2)	-3.5423	-3.3787
	O(1)	H(3)	-3.1290	-2.9085
2	O(1)	—	-6.5037	-6.8936
	O(4)	H(5)	-3.2936	-3.0959
	O(4)	—	-6.7289	-7.1314
	*O(4)	H(2)	-6.5393	-6.9447
	O(4)	H(6)	-3.2936	-3.0958

<sup>a</sup>Los átomos centrales siempre se consideran como oxígenos, mientras que los átomos enlazados son hidrógenos, o bien, en el caso que se esté considerando un par libre, se coloca un guión en el lugar que corresponde al átomo enlazado. El asterisco en el sistema (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> corresponde al par libre de O(4) asociado con el EPH.

- Los laplacianos de  $\rho(\mathbf{r})$  en los puntos críticos de los enlaces O(1)–H(2) y O(4)–H(5) son más negativos que en los puntos críticos de la molécula de agua. Se presenta la situación inversa para el punto crítico de enlace entre los átomos H(3) y O(1).

Además de los PCEs correspondientes a cada uno de los monómeros 1 y 2 en el dímero de agua existe un PCE y por ende una trayectoria de enlace entre los átomos O(4) y H(2) que corresponden al EPH en este sistema. Esto implica la existencia de un enlace químico entre estos átomos, cuyas características se cuantifican mediante las propiedades de  $\rho$  y  $\nabla^2\rho$  en el PCE asociado. Con la existencia de este PCE se satisface la relación de Poincaré-Hopf (ecuación (2.61)). El valor de  $\rho(\mathbf{r})$  en dicho PCE es sustancialmente menor al de los otros PCEs. Esto es razonable, si se considera que el valor calculado para la interacción del puente de hidrógeno en este trabajo es  $-\Delta E(ESB)(MP2) = 4.4$  kcal/mol (el valor experimental es 5.4 kcal/mol [86]) y el valor de la disociación de un enlace O–H es 109.6 kcal/mol [9]. El valor de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  en dicho PCE es positivo, el valor de  $\rho$  en el PCE es menor que el promedio en una vecindad centrada en el mismo PCE. Sin embargo, el valor de  $\rho(\text{PCE})$  es ligeramente mayor que la suma de las densidades de las moléculas aisladas en ese punto,  $\rho_{\text{mon1}} + \rho_{\text{mon2}}$ . El hecho de que el laplaciano sea positivo en el punto crítico del EPH para este cúmulo es consistente con que la densidad de energía electrónica en el mismo es positiva y es indicativo de la relativa debilidad del enlace. En la Figura 3.3 se muestran los contornos del campo escalar  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  y

se indican las zonas en las que éste es positivo o negativo. Las líneas sólidas corresponden a las zonas en las cuales  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ , esto es donde los puntos tienen una concentración local de carga. Las líneas punteadas indican las zonas en las cuales  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  es positivo. Es importante notar que la zona correspondiente al puente de hidrógeno presenta  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ . La ausencia de la concentración local de carga en la región del EPH es consecuencia del principio de exclusión de Pauli manifestado mediante el agujero de Fermi y que el EPH en el dímero de agua constituye una interacción entre dos especies de capas cerradas<sup>2</sup>. En las zonas correspondientes a los enlaces O-H dentro de cada monómero se tiene que  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ . Esto implica que las interacciones covalentes O-H dentro de cada monómero son dominadas por la disminución en la energía potencial debido a la acumulación de carga en la trayectoria de enlace de la región internuclear.[17] En la Tabla 3.2 se presentan los mínimos de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  tales que  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$  para H<sub>2</sub>O y (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, mientras que la Figura 3.3 muestra el dímero de agua junto con la localización de dichos mínimos. Se ha demostrado que estos valores constituyen un mapeo de los pares de electrones de enlace y libres del modelo de RPECV de Gillespie [105], evidenciándose este hecho en la Figura 3.3(b)<sup>3</sup>. Nótese que los mínimos del laplaciano de la densidad electrónica correspondientes a los pares libres, tienen un valor absoluto considerablemente mayor a los que se asocian a los enlaces covalentes O-H. Es aquí donde se verifica el postulado del modelo de RPECV que establece que el dominio de los pares electrónicos no enlazados es mayor al de los enlazados [106]. La comparación entre los puntos críticos de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  en H<sub>2</sub>O y (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> indica que

- El valor de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  correspondiente al par electrónico entre O(1)-H(3) es menos negativo que el del enlace O-H en H<sub>2</sub>O observándose el efecto contrario para el enlace O(4)-H(5). Este hecho será considerado en la sección (3.1.3) para ilustrar la verificación de otro postulado del modelo de RPECV.
- El valor de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  asociado al par electrónico de O(4) involucrado en el EPH es menos negativo que los que corresponden a los pares no enlazantes en la molécula de agua. Esto se debe a que el monómero 1 asemeja, aunque de manera remota, a un ligando, de ahí que el par electrónico en cuestión tienda ligeramente a uno enlazante con una concomitante disminución en  $|\nabla^2\rho(\mathbf{r})|$ .

<sup>2</sup>Las especies de capa cerrada excluyen densidad de electrones  $\alpha$  y  $\beta$  por igual y por ende no se pueden formar pares electrónicos entre las mismas.

<sup>3</sup>Aún cuando no se presenta la figura correspondiente al monómero (se puede consultar en la referencia [17]) se encontraron los puntos correspondientes en este trabajo de tesis. Esta es una justificación de algunos modelos utilizados en simulaciones de agua líquida [55] y de cúmulos de agua [107] que representan a la molécula de H<sub>2</sub>O como un tetraédro.

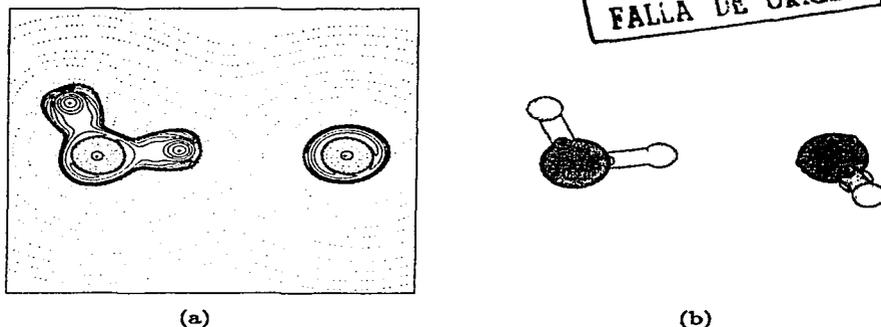


Figura 3.3. (a) Contornos de  $\nabla^2\rho$  sobre el plano de simetría de  $(H_2O)_2$ . Las líneas sólidas (discontinuas) corresponden a zonas donde  $\nabla^2\rho < 0$  ( $\nabla^2\rho > 0$ ). La zona entre las dos moléculas de agua presenta  $\nabla^2\rho > 0$ . (b) Estructura de  $(H_2O)_2$  en la que se muestran las posiciones de los mínimos de  $\nabla^2\rho$  con  $\nabla^2\rho < 0$ . La posición de estos puntos asemejan la posición de los pares electrónicos en el modelo de TRPECV [106].

Las comparaciones cualitativas de las propiedades de los campos escalares  $\rho(r)$  y  $\nabla^2\rho(r)$  en los sistemas  $H_2O$  y  $(H_2O)_2$  obtenidas bajo la aproximación HF/aug-ccpVDZ y MP2/aug-cc-pVDZ, son equivalentes. Sin embargo, se encontraron algunas diferencias como

- Las densidades electrónicas de los puntos críticos de enlace correspondientes a los enlaces covalentes en los sistemas  $H_2O$  y  $(H_2O)_2$  son menores en la aproximación MP2 que en la aproximación HF. Este hecho implica una mayor polarización de la densidad electrónica hacia los enlaces covalentes a nivel HF. Esto tiene sentido si se considera que la correlación coulombica tiende a alejar los electrones entre sí. La disminución en la densidad electrónica para los enlaces covalentes, a nivel MP2, está acompañada de un aumento de densidad en el punto crítico correspondiente al EPH entre las moléculas de agua.
- $\nabla^2\rho(r)$  en los PCEs de enlaces covalentes bajo la aproximación HF es más negativo que en los puntos correspondientes bajo la aproximación MP2. Consistentemente, los PCEs de los enlaces O-H en cada monómero tienen una menor densidad de energía electrónica bajo la aproximación HF. En lo que respecta al EPH, se tiene la situación inversa:  $\nabla^2\rho$  es menos positivo en el punto crítico del EPH bajo la aproximación MP2 que bajo la aproximación HF, y congruentemente la densidad de energía electrónica en dicho punto es menos positiva bajo aquella aproximación. Este hecho junto con el anterior se asocian

directamente con que la energía de interacción calculada bajo la aproximación HF en esta geometría es  $\Delta E(BSE) = -3.42$  Kcal/mol que es una energía de interacción menor que la que se calculó bajo la aproximación de MP2.

- Los PCEs obtenidos bajo la aproximación HF están ligeramente desplazados hacia los núcleos de oxígeno con respecto a los puntos críticos obtenidos bajo la aproximación MP2. Esto es congruente con la comparación de las propiedades atómicas obtenidas a nivel HF y MP2, que se presenta más adelante en el capítulo.

Estas diferencias muestran la relevancia que tienen los efectos de la correlación electrónica en el estudio del EPH.

### 3.1.3 Propiedades atómicas

En la Tabla 3.3 se muestran las propiedades atómicas carga ( $q$ ), energía ( $E$ ) y volumen ( $V$ ) de los átomos de la molécula de agua y del dímero de agua calculados con base en funciones de onda MP2/aug-cc-pVDZ, HF/aug-cc-pVDZ y las expresiones (2.63), (2.69), (2.77), (2.79) y (2.82). Para los átomos del sistema (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> se añaden tres columnas que indican el cambio en estas propiedades con respecto a los átomos del agua. El primer aspecto a considerar es la transferencia de carga entre moléculas de agua cuando se forma el cúmulo (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. Al nivel MP2 la suma de  $q$  para los átomos que forman los monómeros 1 y 2 revelan que la carga de estos son -0.0189 u.a. y 0.0173 u.a., respectivamente<sup>4</sup>, esto es, existe una transferencia electrónica del monómero 2 hacia el monómero 1, lo cual está implícito en la definición de EPH del capítulo 1. En esta aproximación, se tuvo un error de aproximadamente 0.0016 u.a. en la cuantificación de la carga, debido a la integración numérica con la que se evaluó la expresión (2.69). No obstante, estos resultados son consistentes con resultados anteriores que indican que la transferencia de carga entre moléculas de agua en la formación del cúmulo (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> es de alrededor de 0.02 u.a. [21]. Es importante notar que el átomo con la carga más positiva en el cúmulo es el hidrógeno puente H(2), lo cual es consistente con la evidencia proporcionada por los estudios de EPH por <sup>1</sup>H-RMN (capítulo 1). El hecho de que el O(4) posea una carga ligeramente más negativa que la del oxígeno encontrado en el monómero de agua es notable, debido a que éste es el átomo que aparentemente cede su densidad electrónica para que ocurra el EPH en (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. Este ligero incremento en la carga negativa del oxígeno sugiere fuertemente que los encargados de donar la densidad electrónica hacia el monómero 1 son en realidad H(5) y H(6) que conjuntamente incrementan su carga en un valor de 0.0243 u.a. con respecto a los átomos de hidrógeno en una molécula de agua.

<sup>4</sup>Al nivel HF dichas cargas son menores: las cargas de los monómeros 1 y 2 en esta aproximación son -0.01301 u.a. y 0.01293 u.a. respectivamente

Tabla 3.3. Propiedades atómicas para los sistemas H<sub>2</sub>O y (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> al nivel MP2/aug-cc-pVDZ y HF/aug-cc-pVDZ

MP2/aug-cc-pVDZ							
<i>n</i>	átomo	<i>q</i> (Ω)/u.a.	<i>E</i> (Ω)/u.a.	<i>V</i> (Ω)/u.a.	Δ <i>q</i> (Ω)/u.a.	Δ <i>E</i> (Ω) /inh	Δ <i>V</i> (Ω)/u.a.
1	O	-1.19313	-75.58381	150.648	—	—	—
	H	0.59666	-0.343188	21.997	—	—	—
	O(1)	-1.23854	-75.599288	154.940	-0.0454	-15.476	4.292
2	H(2)	0.63222	-0.326202	14.378	0.0357	16.986	-7.619
	H(3)	0.58743	-0.348221	22.495	-0.0091	-5.033	0.498
	O(4)	-1.20016	-75.603409	142.692	-0.0070	-19.597	-7.956
	H(5)	0.60872	-0.336341	21.475	0.0122	6.847	-0.523
	H(6)	0.63222	-0.326202	14.378	0.0357	16.986	-7.619

HF/aug-cc-pVDZ							
<i>n</i>	átomo	<i>q</i> (Ω)/u.a.	<i>E</i> (Ω)/u.a.	<i>V</i> (Ω)/u.a.	Δ <i>q</i> (Ω)/u.a.	Δ <i>E</i> (Ω) /inh	Δ <i>V</i> (Ω)/u.a.
1	O	-1.23815	-75.384906	144.851	—	—	—
	H	0.61907	-0.328280	20.247	—	—	—
	O1	-1.28765	-75.402180	147.058	-0.04950	-17.274	2.207
2	H2	0.66546	-0.304457	12.511	0.04639	23.823	-7.736
	H3	0.60918	-0.333957	20.651	-0.00989	-5.677	0.404
	O4	-1.25057	-75.406333	137.976	-0.01242	-21.427	-6.875
	H5	0.63175	-0.320825	19.644	0.01268	7.456	-0.603
	H6	0.63222	-0.326202	14.378	0.0357	16.986	-7.619

$$\Delta X(\Omega) = X(\Omega)_{(H_2O)_2} - X(\Omega)_{H_2O}$$

$$1 \text{ inh} = 627.51 \text{ cal/inh}$$

En este trabajo se propone que la transferencia electrónica presente en el dímero de agua puede ser visualizada de la siguiente manera: al acercarse dos moléculas de agua con la orientación que se muestra en la Figura 3.1, O(4) dona cierta densidad electrónica para que se forme el EPH volviéndose ligeramente más electronegativo; este aumento en electronegatividad provoca que los átomos H(5) y H(6) cedan densidad electrónica hacia O(4), trayendo como consecuencia una carga más positiva en estos átomos. Los resultados de este trabajo sugieren que H(5) y H(6) donan una mayor densidad electrónica a O(4) que lo que este átomo cede al monómero 1, explicándose así el incremento en la carga negativa de este átomo de oxígeno. Un hecho que apoya esta propuesta para la interacción entre moléculas de agua que ocurre en este sistema radica en que en el monómero 2 los PCE se encuentran más próximos a los núcleos de los átomos de hidrógeno que en la molécula de agua: conforme más electronegativo sea un átomo, los PCE asociados a él se encontrarán más lejos de su núcleo [17], siendo lo converso válido y aplicable al enlace O(1)-H(3), en donde debido a que el átomo O(1) adquiere una mayor densidad electrónica que H(3) el PCE entre estos dos átomos está más próximo al

oxígeno que en una molécula de agua.

La transferencia electrónica presente en el cúmulo explica que el momento dipolar de  $(H_2O)_2$  sea más grande que la suma vectorial de los dos momentos dipolos de las moléculas de agua presentes en el cúmulo.[73, 74] Al nivel MP2 se encontró que el valor de  $|\mu|$  para el cúmulo es 2.733  $D$  y que la magnitud de la suma de los momentos dipolos de las moléculas aisladas al mismo nivel de teoría es 2.172  $D$ .

Con respecto a los volúmenes que presentan los átomos dentro del cúmulo de agua  $(H_2O)_2$  los únicos que exhiben un incremento en esta propiedad con respecto a aquellos encontrados en una molécula de agua son O(1) y H(3) los cuales también tienen un incremento en el número promedio de electrones que se encuentran en sus vasijas. El otro átomo que aumenta su número promedio de electrones es O(4), pero la formación de las superficies interatómicas que presenta con H(2), H(5) y H(6) impiden que su volumen pueda crecer considerablemente. Al sumar los volúmenes de los átomos de los monómeros 1 y 2, en el nivel de teoría MP2, se encuentra que estos disminuyen 2.83 y 9.00 unidades atómicas respectivamente<sup>5</sup>. La disminución en el volumen del monómero 1 se debe principalmente a la reducción del tamaño de H(2) mientras que en el monómero 2 todos los átomos reducen su tamaño. Ambas reducciones en el tamaño de estos sistemas implican la mutua penetración que existe en los mismos en la formación del EPH.

Los cambios en la distribución de la densidad electrónica y en los volúmenes atómicos que ocurren en la formación del cúmulo  $(H_2O)_2$  sugieren que en este sistema se tiene a la vez un nucleófilo y un electrófilo más poderosos que en una molécula de agua aislada: O(1) tiene un número promedio electrones y un tamaño mayores que el oxígeno en una molécula de agua; a su vez, los hidrógenos H(5) y H(6) tienen una mayor carga positiva concentrada en un volumen menor que los hidrógenos de una molécula de agua. Este aumento simultáneo en capacidades nucleofílicas y electrofílicas explican los resultados del estudio de K. Morokuma y C. Murguruma [38] citado en el capítulo 1 de esta tesis.

En este trabajo se propone que la transferencia de densidad electrónica del monómero 2 hacia el monómero 1 junto con la comparación de los máximos locales en la concentración de carga asociados a enlaces covalentes para los sistemas  $H_2O$  y  $(H_2O)_2$  (Tabla 3.2) proporcionan una verificación del siguiente postulado del modelo RPECV [17, 106]

- Los dominios de los pares <sup>6</sup> enlazantes en la capa de valencia de un átomo central disminuyen en tamaño conforme se incrementa la electronegatividad del ligando, y aumentan cuando se incrementa la electronegatividad del átomo central.

<sup>5</sup>Para el nivel de teoría HF los volúmenes de los monómeros 1 y 2 disminuyen 5.13 y 8.08 unidades atómicas respectivamente.

<sup>6</sup>Un dominio de un par electrónico es una región del espacio ocupada por un par de electrones, esto es por la nube de carga de un par de electrones  $\alpha\beta$ . [106]

Para O(1), el ligando correspondiente al máximo de la concentración local de carga designado como O(1)-H(2) en la Tabla 3.2, posee una menor electronegatividad que un hidrógeno en una molécula de agua aislada:<sup>7</sup> esta disminución de electronegatividad se hace evidente por el flujo de densidad electrónica que llega hacia O(1) a través de este ligando y porque el PCE que une a O(1) y H(2) está más alejado del núcleo del oxígeno que el PCE del enlace O-H en una molécula de agua. Consecuentemente, el dominio de este par electrónico aumenta debido a la disminución de la electronegatividad del ligando, esto se establece a través de un valor más negativo de  $\nabla^2\rho$ . Una argumentación similar para los máximos locales designados como O(1)-H(3), O(4)-H(5) y O(4)-H(6), revela que el primero disminuye su dominio mientras que los últimos lo aumentan. Este comportamiento es el que se observa en la Tabla 3.2 y por ende en el sistema  $(H_2O)_2$  se tiene una verificación a otro postulado del modelo RPECV.

En lo que concierne a las energías para los átomos en  $(H_2O)_2$  se encontró que aquellos que se estabilizan con respecto a los de la molécula de  $H_2O$  son O(1), H(3) y O(4), los cuales adquieren una mayor densidad electrónica, mientras que los átomos H(5), H(6) y sobre todo H(2) son más inestables con respecto a los átomos de hidrógeno en una molécula de agua y todos ceden densidad electrónica al resto de los átomos en el cúmulo. En este sistema no puede establecerse una relación entre la ganancia de densidad electrónica y la disminución de energía debido a que la ganancia de densidad electrónica de O(4) es inferior a la de O(1) y H(3) y sin embargo, O(4) es el átomo con la menor energía en el cúmulo. Para finalizar con este análisis se señala que se llevaron a cabo cálculos de las propiedades atómicas de los monómeros utilizando las funciones centradas en puntos correspondientes a los otros átomos en el  $(H_2O)_2$ , observándose que el error de superposición de bases no cambia de manera apreciable las propiedades atómicas que se discutieron en esta subsección: la presencia de funciones base centrada sobre otros átomos cambiaban la energía atómica en menos de 1mH con la excepción de H(2) a nivel MP2 cuyo cambio fue de 1.49 mH.<sup>8</sup> Esta desviación es menor al 10% del cambio en energía que presenta este átomo.

El análisis cualitativo de las propiedades atómicas en la formación del EPH entre dos moléculas de agua es equivalente bajo el nivel de teoría HF y MP2, sin embargo se encontró que

- Las diferencias en cargas atómicas son más marcadas a nivel HF que a nivel MP2, esto es razonable debido a que el nivel de teoría HF considera únicamente la correlación coulombica de manera promedio y tiende a acumular una cantidad exagerada de densidad electrónica cerca de los núcleos de oxígeno. Esto es consistente con que los puntos críticos

<sup>7</sup>Puede argumentarse que esto es incorrecto, debido a que H(2) posee una carga más positiva que un H de la molécula de agua y por ende tiene que ser más electronegativo. Sin embargo lo que percibe O(1) en la dirección del máximo local O(1)-H(2) es en realidad un átomo de hidrógeno unido por un EPH a una molécula de agua (monómero 2) que le cede cierta densidad electrónica.

<sup>8</sup>M. T. Carroll y R. F. W Bader observaron lo mismo en los cálculos que llevaron a cabo para distintos sistemas unidos por EPH en los que el donador de H en el mismo era la molécula de FH [73].

a nivel HF se encuentran más cerca de los núcleos de los átomos de hidrógeno que a nivel MP2. Los cambios en las cargas de cada uno de los átomos tras la formación del cúmulo  $(H_2O)_2$  son muy similares en ambos niveles de teoría, y la transferencia de carga del monómero 2 al monómero 1 es menor al nivel HF que al nivel MP2.

- Los cambios en las energías atómicas son más notables a nivel HF que a nivel MP2.
- Puesto que la correlación coulombica aumenta la probabilidad de encontrar un electrón en regiones lejanas a otros, los volúmenes de átomos electronegativos y de los monómeros a nivel MP2 son necesariamente mayores que aquéllos obtenidos a nivel HF. En este trabajo los volúmenes de los hidrógenos son menores a nivel HF que al nivel MP2 por la exagerada cesión de densidad electrónica hacia los átomos de oxígeno en aquél nivel de teoría. En la Tabla 3.3 se puede visualizar que, con excepción de O(4), los cambios en el volumen,  $\Delta V$ , son más negativos al nivel HF que a nivel MP2.

### 3.1.4 Número promedio de pares compartidos entre átomos en $H_2O$ y $(H_2O)_2$

Los valores de  $\delta(\Omega, \Omega')$  calculados mediante la ecuación (2.110) para los pares de átomos enlazados en los sistemas  $H_2O$  y  $(H_2O)_2$  se presentan en la Tabla 3.4 para los niveles de teoría HF/aug-cc-pVDZ y MP2/aug-cc-pVDZ. Con respecto a los valores de deslocalización entre el par de átomos involucrado en el EPH, H(2) y O(4), se observa un valor de  $\delta(H(2), O(4))$  de alrededor del 10% del que presenta un enlace covalente polar como es el O-H en la molécula de agua, lo que indica que esta interacción es de tipo electrostático con una contribución covalente muy pequeña. Otro valor de  $\delta$  que ha sido propuesto para caracterizar los EPH [108] es la deslocalización entre los átomos de oxígeno involucrados, la cual es ligeramente menor<sup>9</sup> que la deslocalización  $\delta(H(2), O(4))$ . Para aquellos pares cuya densidad electrónica en el PCE es menor que en una molécula de agua aislada como son O(1)-H(2), O(4)-H(5) y O(4)-H(6) se observa una disminución en el valor de  $\delta(\Omega, \Omega')$ , mientras que para el par O(1)-H(3) se observa el efecto contrario, lo cual indica una disminución en el carácter covalente de los tres primeros enlaces y un aumento en el último. Los índices  $\delta$  a nivel MP2 para los átomos cuyos núcleos están unidos por una trayectoria de enlace son menores que a nivel HF, con la importante excepción del par entre H(2) y O(4): nuevamente se ve que un efecto de la correlación electrónica en estos sistemas es el desplazamiento de densidad electrónica de enlaces covalentes a la zona que corresponde al EPH.

<sup>9</sup>Esto es válido al nivel de teoría MP2; al nivel HF se invierte la situación.

Tabla 3.4. Valores de  $\delta(\Omega, \Omega')$  para los pares de átomos enlazados en los sistemas ( $H_2O$ )<sub>n</sub> ( $n = 1, 2$ ) a los niveles MP2/aug-cc-pVDZ y HF/aug-cc-pVDZ

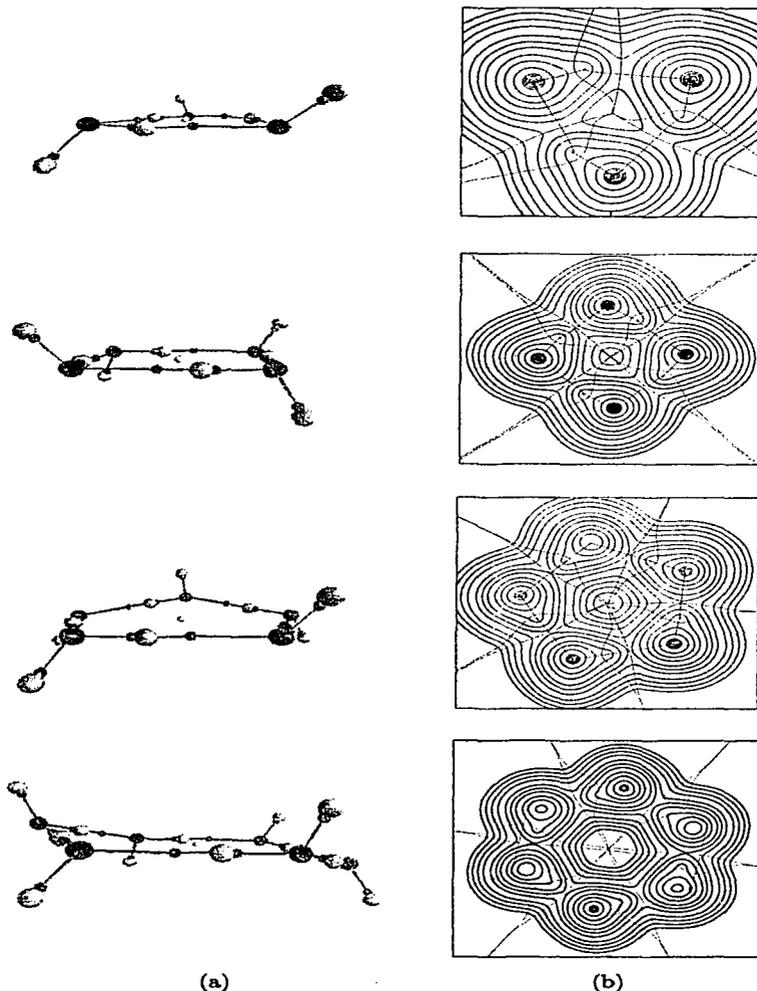
$n$	Átomo 1	Átomo 2	$\delta(\Omega, \Omega')$ (MP2/aug-cc-pVDZ)	$\delta(\Omega, \Omega')$ (HF/aug-cc-pVDZ)
1	O(1)	H(2)	0.590524	0.627047
	O(1)	H(3)	0.590524	0.627047
2	O(1)	H(2)	0.498465	0.514374
	O(1)	H(3)	0.601069	0.640785
	O(1)	O(4)	0.060146	0.060552
	H(2)	O(4)	0.067442	0.055579
	O(4)	H(5)	0.574980	0.608441
	O(4)	H(6)	0.574980	0.608439

## 3.2 Cúmulos de agua ( $H_2O$ )<sub>n</sub> ( $n = 3 - 6$ )

### 3.2.1 Efectos cooperativos del puente de hidrógeno

Los efectos cooperativos del EPH son aquellos que ejercen los EPH entre sí, como redistribución de densidad electrónica o cambios de geometrías de manera tal que la existencia de un EPH fortalece o favorece la formación de otro. Por ejemplo, cuando se tiene un EPH, AH...BH, donde A tiene un par electrónico libre, existe una cesión de densidad electrónica desde BH hacia AH, tal como se analizó en el caso de ( $H_2O$ )<sub>2</sub>. Lo anterior implica que el fragmento BH en AH...BH es un donador de protón más energético que una molécula BH aislada y que a su vez el fragmento AH dentro de AH...BH sea un aceptor de protones más fuerte que una unidad aislada de AH [21]. Estos hechos se consideraron en la racionalización de que la formación de lluvia ácida procede a través del cúmulo ( $H_2O$ )<sub>2</sub> y no mediante  $H_2O$  y también implican que la interacción BH...CH sea más fuerte en la especie trinolecular AH...BH...CH que en la binolecular BH...CH [21, 33]. Esto es de una importancia fundamental en este trabajo por que sugiere que los EPH presentes en el cúmulo ( $H_2O$ )<sub>3</sub> son más fuertes que el de ( $H_2O$ )<sub>2</sub>. Esto tiene una verificación experimental, puesto que algunos ensayos de espectroscopía FIR-VRTS han demostrado que los átomos de oxígeno están más cercanos entre sí en ( $H_2O$ )<sub>3</sub> que en ( $H_2O$ )<sub>2</sub>, confirmando que los EPH son más fuertes en aquella especie que en ésta. En el caso de los cúmulos de agua, dichos efectos, se extienden a los cúmulos ( $H_2O$ )<sub>4</sub>, ( $H_2O$ )<sub>5</sub> y ( $H_2O$ )<sub>6</sub>, donde conforme crece el tamaño del cúmulo

- Disminuye la distancia O...O.
- Disminuye la distancia O...H.
- Aumenta la longitud del enlace O-H<sub>puente</sub>



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.4. (a) Gráficas moleculares de los cúmulos de agua ( $H_2O$ )<sub>n</sub> (n = 3 - 6). (b) Contornos de densidad, intersección de las superficies interatómicas y trayectorias de enlace en el plano aproximado de los átomos de oxígeno.

El propósito de esta sección es utilizar TAEM para contribuir al entendimiento de los efectos cooperativos del EPH en los cúmulos de agua. Antes de seguir adelante conviene señalar que las propiedades de  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , atómicas y de los índices de localización para los sistemas considerados en esta sección pueden ser presentadas convenientemente si se considera que dentro de estos cúmulos existen tres tipos de átomos: átomos de oxígeno, átomos de hidrógeno involucrados en un EPH y átomos de hidrógenos que no están involucrados en un EPH. Estos átomos serán denotados como O,  $H_{\text{puente}}$  y  $H_{\text{libre}}$  respectivamente. Las tablas de esta sección presentan promedios de las propiedades para cada uno de estos sistemas y los datos referentes a EPH se distinguen con un asterisco(\*). Las desviaciones estándar observadas para las mismas son de alrededor del 1% en los cúmulos ( $H_2O$ )<sub>3</sub> y ( $H_2O$ )<sub>5</sub> y del 0.1% para los cúmulos ( $H_2O$ )<sub>4</sub> y ( $H_2O$ )<sub>6</sub>. El conjunto completo de valores para cada cúmulo ( $H_2O$ )<sub>n</sub> ( $n = 3 - 6$ ) se presenta en el Apéndice C.

### 3.2.2 Propiedades de $\rho(\mathbf{r})$ y $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$

La gráfica molecular de cada uno de los cúmulos de agua analizados en esta sección se muestra en la Figura 3.4 y algunos valores relevantes de las optimizaciones de geometría MP2/aug-cc-pVDZ se presentan en la Tabla 3.5. La operación de simetría de los cúmulos ( $H_2O$ )<sub>3</sub> y ( $H_2O$ )<sub>5</sub> forma el grupo puntual  $C_1$  mientras que las de los cúmulos ( $H_2O$ )<sub>4</sub> y ( $H_2O$ )<sub>6</sub> forman los grupos puntuales  $S_4$  y  $S_6$  respectivamente<sup>10</sup>. Un hecho importante es que el promedio de los ángulos O...H-O en el sistema ( $H_2O$ )<sub>3</sub> obtenidos al nivel MP2/aug-cc-pVDZ es considerablemente menor que en el sistema ( $H_2O$ )<sub>2</sub>. A pesar de la menor linealidad de los EPH en ( $H_2O$ )<sub>3</sub>, éstos son más fuertes que el EPH del ( $H_2O$ )<sub>2</sub> [26, 87]. Esto se evidencia en los parámetros geométricos presentados en la Tabla 3.

Tabla 3.5. Distancias y ángulos promedio concernientes a los EPH en los cúmulos ( $H_2O$ )<sub>n</sub> ( $n = 2 - 6$ ) obtenidos bajo la aproximación MP2/aug-cc-pVDZ

$n$	O...O(Å)	O...H(Å)	O- $H_{\text{puente}}$ (Å)	O...H-O(°)
2	2.91	1.94	0.97	171.6
3	2.80	1.90	0.98	150.4
4	2.74	1.77	0.98	167.8
5	2.72	1.74	0.99	175.6
6	2.72	1.74	0.99	178.9

<sup>10</sup>Aún cuando no se impuso la simetría para los cúmulos ( $H_2O$ )<sub>4</sub> y ( $H_2O$ )<sub>6</sub> en el cálculo químico cuántico, las geometrías obtenidas corresponden de manera muy cercana a estos grupos puntuales. Esto es congruente con la baja desviación estándar que se obtuvo al promediar las distintas propiedades de estos sistemas que se presentan en este capítulo.

Tabla 3.6. Propiedades de los puntos críticos de  $\rho(r)$  no nucleares en  $(H_2O)_n$  ( $n = 3 - 6$ ) obtenidos mediante las aproximaciones MP2/aug-cc-pVDZ y HF/aug-cc-pVDZ

MP2/aug-cc-pVDZ						
$n$	Enlace	$r_{O \rightarrow pc}$ (Å)	$r_{H \rightarrow pc}$ (Å)	$\rho(r)$ (u. a.)	$\nabla^2 \rho(r)$ (u. a.)	$H(r)$ (u. a.)
3	O-H <sub>libre</sub>	0.774	0.190	0.3531	-2.0594	-0.595512
	O-H <sub>puente</sub>	0.794	0.184	0.3363	-2.0748	-0.592229
	*O-H <sub>puente</sub>	1.244	0.662	0.0271	0.0964	0.001455
	Anillo			0.0081	0.0451	0.001990
4	O-H <sub>libre</sub>	0.774	0.191	0.3527	-2.0537	-0.594021
	O-H <sub>puente</sub>	0.802	0.182	0.3268	-2.0334	-0.580778
	*O-H <sub>puente</sub>	1.185	0.587	0.0365	0.1322	0.001381
	Anillo			0.0023	0.0133	0.001018
5	O-H <sub>libre</sub>	0.774	0.191	0.3529	-2.0504	-0.593498
	O-H <sub>puente</sub>	0.804	0.182	0.3246	-2.0277	-0.579001
	*O-H <sub>puente</sub>	1.169	0.567	0.0389	0.1420	0.001158
	Anillo			0.0005	0.0025	0.000233
6	O-H <sub>libre</sub>	0.774	0.191	0.3530	-2.0532	-0.594177
	O-H <sub>puente</sub>	0.805	0.181	0.3242	-2.0325	-0.580091
	*O-H <sub>puente</sub>	1.161	0.566	0.0397	0.1463	0.001116
	Anillo			0.0002	0.0005	0.000039

HF/aug-cc-pVDZ						
$n$	Enlace	$r_{O \rightarrow pc}$ (Å)	$r_{H \rightarrow pc}$ (Å)	$\rho(r)$ (u. a.)	$\nabla^2 \rho(r)$ (u. a.)	$H(r)$ (u. a.)
3	O-H <sub>libre</sub>	0.777	0.187	0.3617	-2.2548	-0.630325
	O-H <sub>puente</sub>	0.800	0.177	0.3428	-2.3463	-0.644974
	*O-H <sub>puente</sub>	1.250	0.651	0.0252	0.1039	0.003015
	Anillo			0.0074	0.0451	0.002169
4	O-H <sub>libre</sub>	0.778	0.187	0.3612	-2.2471	-0.628394
	O-H <sub>puente</sub>	0.810	0.174	0.3324	-2.3377	-0.641307
	*O-H <sub>puente</sub>	1.194	0.577	0.0341	0.1436	0.003501
	Anillo			0.0019	0.0127	0.001034
5	O-H <sub>libre</sub>	0.777	0.187	0.3615	-2.2414	-0.627343
	O-H <sub>puente</sub>	0.813	0.173	0.3297	-2.3419	-0.642019
	*O-H <sub>puente</sub>	1.165	0.559	0.0364	0.1539	0.003306
	Anillo			0.0004	0.0021	0.000213
6	O-H <sub>libre</sub>	0.777	0.187	0.3615	-2.2441	-0.627975
	O-H <sub>puente</sub>	0.813	0.173	0.3293	-2.3505	-0.644116
	*O-H <sub>puente</sub>	1.171	0.556	0.0372	0.1581	0.003237
	Anillo			0.0001	0.0003	0.000030

En lo que respecta a las propiedades topológicas de  $\rho(\mathbf{r})$ , se observa que cada uno de los sistemas  $(H_2O)_n$  ( $n = 3 - 6$ ) exhibe PCEs relacionados con los enlaces O-H dentro de cada monómero y los EPH que mantienen unidos al cúmulo. Para cada uno de estos cúmulos existe un punto crítico en  $\rho(\mathbf{r})$  del tipo (3, 1) el cual se asocia a su estructura cíclica. Esto se ilustra en las Figuras 3.4(a) y 3.4(b). Al igual que el número de agua el número y tipo de puntos críticos cumple con la relación de Poincaré-Hopf (ecuación (2.61)).

En la Tabla 3.6 se presenta un resumen de las propiedades de los puntos críticos de la densidad electrónica para cada uno de los cúmulos  $(H_2O)_n$  ( $n = 3 - 6$ ), mientras que en la Tabla 3.7 se muestra un resumen de los promedios de los mínimos de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  con  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ . En las Figuras 3.5, 3.6 y 3.7 se presentan algunas de las tendencias de  $\rho(\mathbf{r})$  y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  conforme crece el número de moléculas en el cúmulo. Los aspectos más importantes de estas tablas y figuras son:

- La densidad electrónica en los puntos críticos que se asocian con los EPH aumenta con el número de moléculas de agua para los cúmulos  $(H_2O)_n$  ( $n = 3 - 6$ ). Esto también se cumple al comparar el cúmulo  $(H_2O)_2$  con  $(H_2O)_3$ . Al aumentar el tamaño del cúmulo se observa que  $\nabla^2\rho$  en los puntos críticos del EPH son cada vez más positivos. La tendencia de  $\rho(\mathbf{r})$  indica que los efectos cooperativos del EPH en los cúmulos de agua involucran un aumento de la densidad electrónica en la zona internuclear entre los hidrogenos puente y los oxígenos aceptores en la zona del EPH. Esto es consistente con que las distancias O-O y O...H disminuyen en los cúmulos de agua  $(H_2O)_n$  ( $n = 2 - 6$ ) con el número de moléculas. Se observa una tendencia similar para los valores de la densidad de energía electrónica en los PCE del EPH: al aumentar el número de moléculas de agua en el cúmulo  $H(\mathbf{r}_c)$  se vuelve menos positivo aún cuando  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  se vuelve más positivo<sup>11</sup>. Estos resultados indican que conforme crece el tamaño del cúmulo, en dicho PCE la densidad de energía potencial se vuelve más importante con respecto a la densidad de energía cinética (por ello  $H(\mathbf{r}_c) = G(\mathbf{r}_c) + V(\mathbf{r}_c)$  disminuye), pero este efecto es moderado (y por tanto  $\hbar^2/4m\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) = 2G(\mathbf{r}_c) + V(\mathbf{r}_c)$  aumenta). El dominio de  $V(\mathbf{r}_c)$  con respecto a  $G(\mathbf{r}_c)$ ) conforme disminuye la longitud de un EPH ha sido observado en análisis energéticos en los PCEs obtenidos a partir de densidades electrónicas experimentales.[63] El resultado neto es una ganancia de estabilidad de la densidad electrónica en el PCE del EPH al aumentar el tamaño del cúmulo.
- La densidad electrónica para los enlaces covalentes O-H<sub>puente</sub> disminuye con el número de moléculas de agua para los cúmulos cíclicos  $(H_2O)_n$  ( $n = 3 - 6$ ) observándose un comportamiento similar en la comparación entre los cúmulos  $(H_2O)_3$  y  $(H_2O)_2$ . En términos de la definición de EPH de T. Steiner que se presentó en el capítulo 1, se establece que la reacción ácido-base incipiente que constituye el EPH se encuentra más desarrollada conforme crece el tamaño del cúmulo.

<sup>11</sup> Esto solamente ocurre al nivel MP2, al nivel HF el cúmulo que tiene el menor promedio en  $H(\mathbf{r}_c)$  es  $(H_2O)_3$

Tabla 3.7. Promedio de los valores mínimos de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  con  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$  para los sistemas  $(H_2O)_n$  ( $n = 3 - 6$ ) a los niveles de teoría MP2/aug-cc-pVDZ y HF/aug-cc-pVDZ. Al igual que en la Tabla 3.2 se considera que el átomo central es el átomo de oxígeno.

$n$	Átomo enlazado	MP2/aug-cc-pVDZ	HF/aug-cc-pVDZ
		$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$
3	H <sub>libre</sub>	-3.1973	-2.9852
	H <sub>puente</sub>	-3.6460	-3.4850
	—	-6.5681	-6.9450
	*H <sub>puente</sub>	-6.2753	-6.6567
4	H <sub>libre</sub>	-3.1721	-2.9532
	H <sub>puente</sub>	-3.8188	-3.6690
	—	-6.4929	-6.8548
	*H <sub>puente</sub>	-6.1474	-6.5178
5	H <sub>libre</sub>	-3.1540	-2.9310
	H <sub>puente</sub>	-3.8742	-3.7346
	—	-6.4706	-6.8271
	*H <sub>puente</sub>	-6.1316	-6.4986
6	H <sub>libre</sub>	-3.1560	-2.9318
	H <sub>puente</sub>	-3.8956	-3.7620
	—	-6.4398	-6.7922
	*H <sub>puente</sub>	-6.1397	-6.5050

- Conforme aumenta el tamaño del cúmulo los dominios de los máximos de concentración local de carga asociados con el EPH disminuyen ligeramente, indicando que con el aumento en el número de moléculas en el sistema, cada una de ellas se asemeja más a un ligando alrededor de cada átomo de oxígeno. Por otro lado, al aumentar el tamaño del cúmulo, aumenta el dominio del máximo local de carga que se asocia con el enlace covalente O-H<sub>puente</sub>. Esto implica que conforme crece el cúmulo de agua, existe un mayor desbalance de electronegatividad entre los átomos O y H<sub>puente</sub>. El análisis de las propiedades atómicas de los cúmulos de agua en la siguiente subsección es consistente con esta conclusión.
- Los PCEs correspondientes a los EPH en estos cúmulos se encuentran más cerca de los núcleos de los hidrógenos puente y se alejan de los núcleos de oxígeno conforme aumenta el número de moléculas de agua. Se observa la misma tendencia, aunque de manera más modesta, para los enlaces covalentes O-H<sub>puente</sub>.
- Los puntos críticos que corresponden a los enlaces covalentes para los hidrógenos que no están involucrados en los EPH son insensibles al cambio en el número de moléculas.

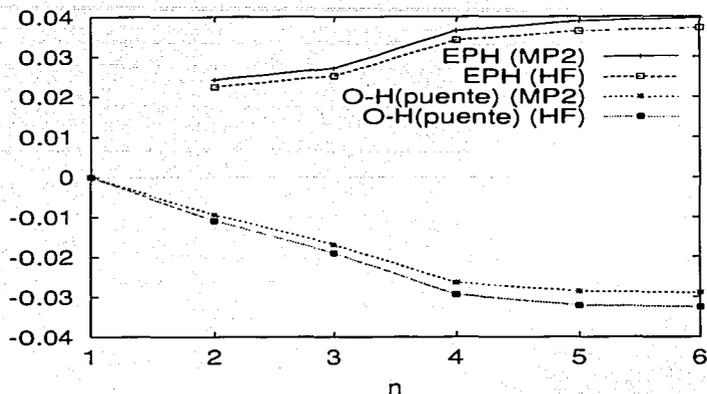


Figura 3.5.  $\rho(r_c)$  en los PCEs correspondientes a los EPHs (curvas ascendentes) y  $\Delta\rho(r_c) = \rho_{(H_2O)_n}(r_c) - \rho_{H_2O}(r_c)$  ( $n = 2 - 6$ ), para los PCEs relacionados con los enlaces covalentes O-H<sub>puente</sub> (curvas descendentes).

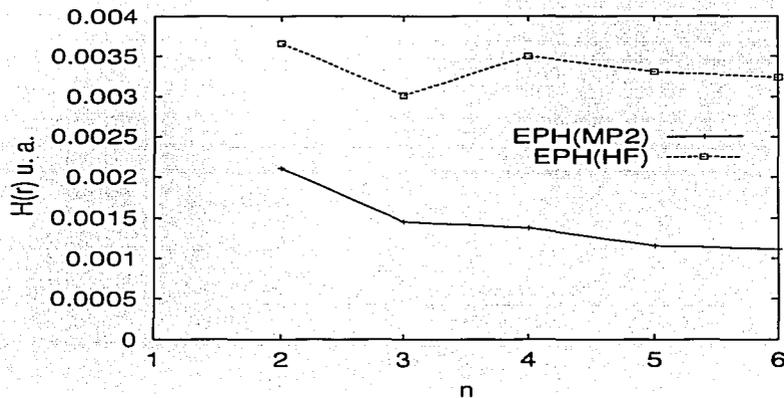


Figura 3.6. Densidad de energía,  $H(r_c)$  en los PCEs de los EPH.

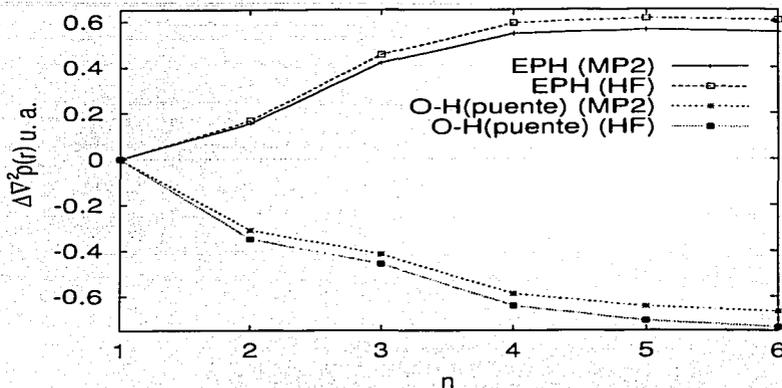


Figura 3.7.  $\Delta \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = \nabla^2 \rho(H_2O)_n - \nabla^2 \rho H_2O$  ( $n = 2 - 6$ ) para los pares electrónicos asociados con el EPH (curvas ascendentes) y los enlaces covalentes O-H<sub>puente</sub> (curvas descendentes).

La comparación entre las propiedades de  $\rho(\mathbf{r})$  y  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  en los niveles de teoría HF y MP2 para los cúmulos  $(H_2O)_n$  ( $n = 3 - 6$ ) es similar en la mayoría de los aspectos discutidos hasta este punto. Donde se observa una diferencia en las tendencias conforme aumenta el número de moléculas en el cúmulo es en las densidades de energía en los PCEs de los EPH,  $H(\mathbf{r}_c)$ , a nivel HF el cúmulo que presenta la menor densidad de energía electrónica en los PCEs del EPH es  $(H_2O)_3$ . El análisis hecho hasta el momento sugiere que el comportamiento más factible es el que se observa en el nivel de teoría MP2. Adicionalmente, los resultados obtenidos bajo estas aproximaciones presentan algunas diferencias que ya se observaron en la primera parte del capítulo, esto es, las densidades electrónicas obtenidas bajo la aproximación MP2 son mayores en la zona del EPH y menores en los puntos críticos asociados a los enlaces covalentes en cada monómero, los PCEs están más cerca de los núcleos de los átomos de oxígeno al nivel MP2 y los laplacianos en los PCEs de los enlaces covalentes son más negativos en la aproximación HF que en la aproximación MP2, teniendo la situación inversa para los EPH. Consistentemente las densidades de energía son menos negativas para los PCEs en los enlaces covalentes para la aproximación MP2, mientras que para esta misma aproximación la densidad de energía electrónica en los PCEs de los EPH es menos positiva.

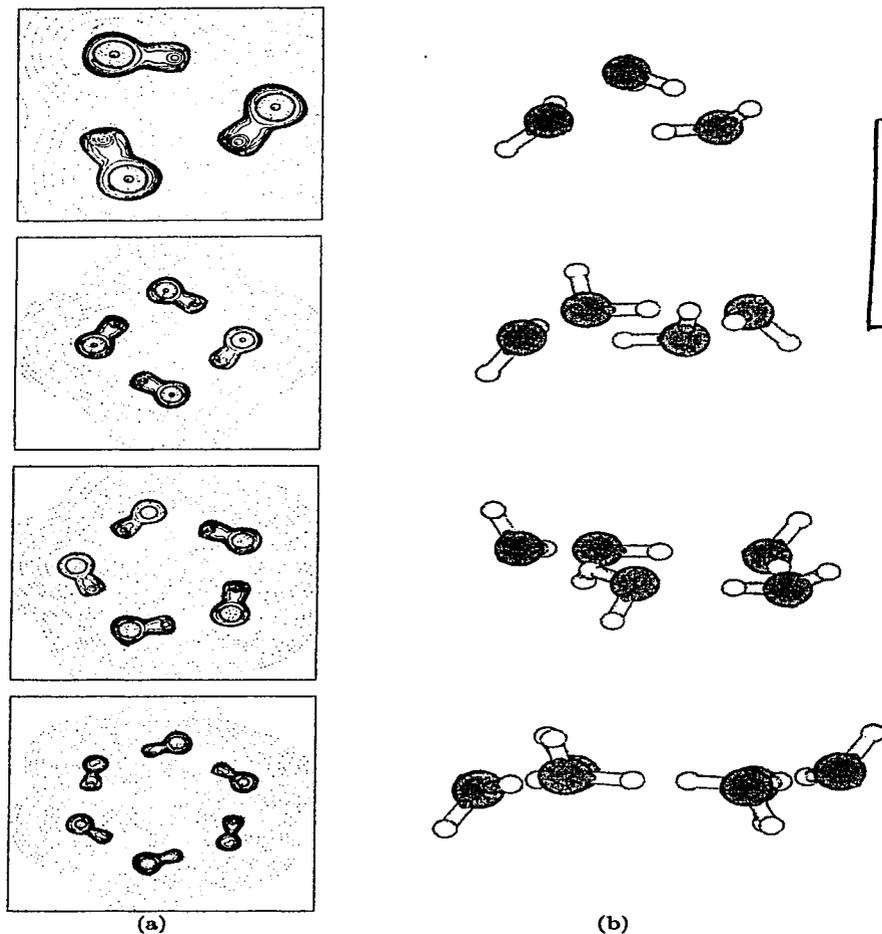


Figura 3.7. (a) Contornos de  $\nabla^2\rho$  sobre el plano aproximado de los átomos de oxígeno para los cúmulos  $(H_2O)_n$  ( $n = 3 - 6$ ). Se sigue la misma convención que en la Figura 3.3(a). (b) Estructura de los mismos sistemas en las que se muestran las posiciones de los mínimos de  $\nabla^2\rho$  con  $\nabla^2\rho < 0$ .

No obstante, es importante destacar que en ambos niveles de teoría se obtienen las mismas tendencias para casi todas las propiedades de  $\rho(\mathbf{r})$  discutidas en este trabajo con el aumento en el número de moléculas en el sistema. Esto es importante por que indica que se puede confiar, con ciertas reservas, en los resultados obtenidos a nivel HF en caso de sistemas muy grandes en los que el cálculo de la estructura electrónica correlacionada sea prohibitivo.

### 3.2.3 Propiedades atómicas en los cúmulos ( $H_2O$ )<sub>n</sub> (n = 3 - 6)

Las propiedades de los átomos en los cúmulos ( $H_2O$ )<sub>n</sub> (n = 3 - 6) se muestran en la Tabla 3.8 y en las Figuras 3.9, 3.10, 3.11 se grafican los promedios de algunos cambios de las propiedades atómicas como función del número de moléculas en el sistema. En la Figura 3.12 se grafica el promedio de la magnitud del momento dipolo de una molécula para cada uno de los cúmulos ( $H_2O$ )<sub>n</sub> (n = 1 - 6). Las características más importantes de estas tablas y figuras son

- A diferencia de ( $H_2O$ )<sub>2</sub>, en los cúmulos cíclicos de agua las moléculas que forman el sistema actúan tanto como donadoras como aceptoras de un hidrógeno en los EPH que mantienen unidos al cúmulo. Esto trae como consecuencia que la cesión neta de densidad electrónica de una molécula a otra se anule. De hecho, la simetría de los cúmulos cíclicos ( $H_2O$ )<sub>4</sub> y ( $H_2O$ )<sub>6</sub> impide que se pueda establecer una cesión neta de densidad electrónica entre las moléculas de agua. El error máximo que se tuvo en este trabajo en la cuantificación de la carga para un cúmulo de agua fue para el ( $H_2O$ )<sub>6</sub>: las sumas de las cargas de los monómeros arrojaron -0.00327 y -0.00420 electrones a nivel MP2 y HF respectivamente. En estos cúmulos se obtuvieron cargas para los monómeros cuyos valores absolutos eran inferiores a 0.0036 y 0.0028 al nivel MP2 y HF respectivamente. Puesto que estos valores caen dentro del error debido a la integración numérica, no es posible cuantificar la transferencia de densidad electrónica entre moléculas de agua, pero sí estimar que en caso de existir tal cesión en los cúmulos ( $H_2O$ )<sub>3</sub> y ( $H_2O$ )<sub>5</sub>, es de un orden de milésimas de unidades atómicas o más pequeña.
- Aún cuando no existe una cesión neta de densidad electrónica de una molécula de agua a otra en estos cúmulos existen cambios en las estructuras de las moléculas que los forman, como el alargamiento del enlace covalente O-H<sub>puente</sub> conforme aumenta el tamaño del cúmulo. Esto implica necesariamente una redistribución de densidad electrónica. En lo que respecta a las cargas atómicas es sobresaliente el hecho que los átomos de oxígeno adquieren más densidad electrónica cuando hay más moléculas de agua involucradas en el cúmulo, mientras que esto trae como consecuencia una carga más positiva en los hidrógenos puente.

Tabla 3.8. Propiedades promedio de los átomos en los cúmulos ( $H_2O$ )<sub>n</sub> ( $n = 3 - 6$ ) a los niveles MP2/aug-cc-pVDZ y HF/aug-cc-pVDZ

MP2/aug-cc-pVDZ							
$n$	átomo	$q(\Omega)/u.a.$	$E(\Omega)/u.a.$	$V(\Omega)/u.a.$	$\Delta q(\Omega)/u.a.$	$\Delta E(\Omega) / \text{mH}$	$\Delta V(\Omega)/u.a.$
3	H <sub>puente</sub>	0.64756	-0.31435	13.756	0.0510	28.834	-8.241
	H <sub>libre</sub>	0.59966	-0.34177	21.858	0.0031	1.417	-0.139
	O	-1.24771	-75.62340	143.472	-0.0546	-39.589	-7.176
4	H <sub>puente</sub>	0.66102	-0.30659	11.434	0.0645	36.601	-10.563
	H <sub>libre</sub>	0.59998	-0.34148	21.866	0.0034	1.711	-0.132
	O	-1.26124	-75.63445	142.475	-0.0681	-50.638	-8.174
5	H <sub>puente</sub>	0.66553	-0.30426	10.959	0.0690	38.929	-11.038
	H <sub>libre</sub>	0.59897	-0.34213	21.858	0.0024	1.063	-0.139
	O	-1.26452	-75.63666	142.653	-0.0714	-52.844	-7.995
6	H <sub>puente</sub>	0.66716	-0.30362	10.863	0.0706	39.564	-11.134
	H <sub>libre</sub>	0.59964	-0.34193	21.814	0.0031	1.261	-0.183
	O	-1.26735	-75.63799	142.596	-0.0742	-54.174	-8.052
HF/aug-cc-pVDZ							
3	H <sub>puente</sub>	0.68133	-0.29190	12.019	0.0623	36.379	-8.228
	H <sub>libre</sub>	0.62127	-0.32736	20.049	0.0022	0.921	-0.198
	O	-1.30331	-75.42806	138.048	-0.0652	-43.155	-6.803
4	H <sub>puente</sub>	0.69887	-0.28078	9.761	0.0798	47.499	-10.486
	H <sub>libre</sub>	0.62176	-0.32691	19.994	0.0027	1.365	-0.254
	O	-1.32096	-75.44127	137.850	-0.0828	-56.359	-7.001
5	H <sub>puente</sub>	0.70456	-0.27777	9.150	0.0855	50.509	-11.097
	H <sub>libre</sub>	0.61995	-0.32804	20.118	0.0009	0.237	-0.129
	O	-1.32467	-75.44384	137.814	-0.0865	-58.937	-7.037
6	H <sub>puente</sub>	0.70611	-0.27655	9.158	0.0870	51.732	-11.089
	H <sub>libre</sub>	0.62061	-0.32781	20.083	0.0015	0.470	-0.164
	O	-1.32742	-75.44541	137.600	-0.0893	-60.502	-7.251

$$\Delta X(\Omega) = X(\Omega)_{(H_2O)_n} - X(\Omega)_{H_2O}$$

$$1 \text{ mH} = 627.51 \text{ cal/mol}$$

- Conforme aumenta el número de moléculas de agua, los átomos de oxígeno son más estables mientras que los átomos de hidrogeno puente se desestabilizan. Es importante notar que la estabilización de los átomos de oxígeno supera en gran medida a la desestabilización de los hidrógenos puente. En la Figura 3.10 se presenta una gráfica del cambio

de energía para los átomos  $H_{\text{puente}}$  y O con respecto a los átomos en una molécula de  $H_2O$  como función del número de moléculas en el cúmulo. Nótese el comportamiento asintótico de la curva. Los resultados que se han presentado en esta subsección sugieren que en los cúmulos de agua la influencia de una molécula de agua sobre otra se manifiesta a través de un cambio en la electronegatividad de los hidrógenos puente y de los oxígenos de manera tal que conforme aumenta el número de moléculas se favorece la cesión de densidad electrónica de los hidrógenos puente hacia los átomos de oxígeno.

- A medida que aumenta el número de moléculas de agua en el cúmulo el volumen que presenta cada una de ellas disminuye. Esto implica que los efectos cooperativos del EPH en los cúmulos de agua se manifiestan a través de una mayor penetrabilidad entre las moléculas de agua. En lo que respecta a los volúmenes atómicos, el volumen de los hidrógenos puente disminuye conforme los cúmulos cíclicos aumentan su tamaño, mientras que los oxígenos disminuyen de tamaño hasta llegar al cúmulo  $(H_2O)_4$  a partir del cual prácticamente no cambia para los cúmulos  $(H_2O)_5$  y  $(H_2O)_6$ . En consecuencia, la relación  $|q|/V$  aumenta para los átomos de oxígeno en ambos niveles de teoría, observándose lo mismo para los átomos de hidrógeno puente. Debido al menor volumen del átomo de hidrógeno, dicha relación es mucho mayor para los átomos  $H_{\text{puente}}$  que para los átomos de oxígeno.
- En la Figura 3.11 se muestran los valores de  $|\mu|$  para las moléculas de agua dentro de cada uno de los cúmulos  $(H_2O)_n$  ( $n = 1 - 6$ ). Es notable el efecto de polarización que tienen las moléculas de agua entre sí. Tal polarización es consecuencia de la redistribución de densidad electrónica que se discutió en puntos anteriores. Es importante destacar que los valores para los cúmulos más grandes  $(H_2O)_5$  y  $(H_2O)_6$  se aproxima mucho al valor que presenta el agua cuando pasa de la fase gaseosa a la fase líquida. Este valor es  $2.6 D$  [74].
- Las propiedades atómicas de  $H_{\text{libre}}$  son insensibles al cambio en el número de moléculas de agua que forman un cúmulo.

Los hechos más notables de la comparación de las propiedades de estos cúmulos a los niveles MP2/aug-cc-pVDZ y HF/aug-cc-pVDZ implican que los átomos de hidrógeno puente y de oxígeno tienen una mayor capacidad de concentrar carga en volúmenes menores a nivel HF que a nivel MP2, lo que trae consigo una mayor estabilización de los átomos de oxígeno y una mayor desestabilización de los hidrógenos puente a nivel HF. El comportamiento asintótico de las propiedades de  $\rho(\mathbf{r})$  y de las propiedades atómicas sugieren que los anillos de cinco y seis miembros reflejan las propiedades de las moléculas en estado líquido, a pesar de la existencia de cúmulos mayores que no son cíclicos [54]. Por otro lado existe información teórica [43, 55]

que evidencia el predominio de estos cúmulos en el estado líquido. Claramente, la conexión de estos resultados con las propiedades de bullo del agua solo puede confirmarse mediante la aplicación de métodos de la mecánica estadística.

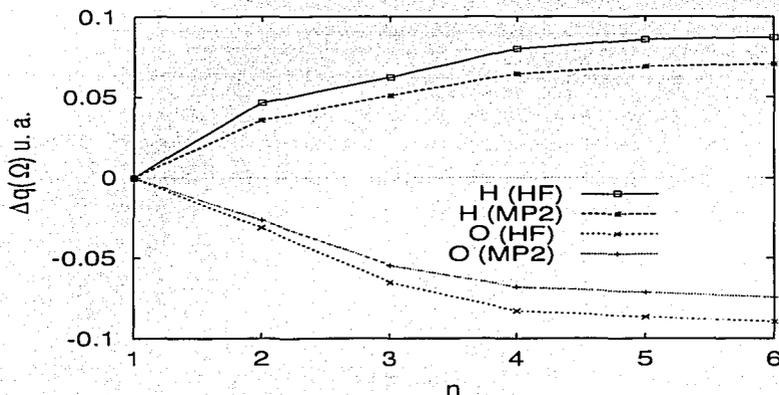


Figura 3.8.  $\Delta q(\Omega) = q(\Omega)(H_2O)_n - q(\Omega)(H_2O)$  en u.a. para los átomos  $H_{\text{puente}}$  (curvas ascendentes) y  $O$  (curvas descendentes).

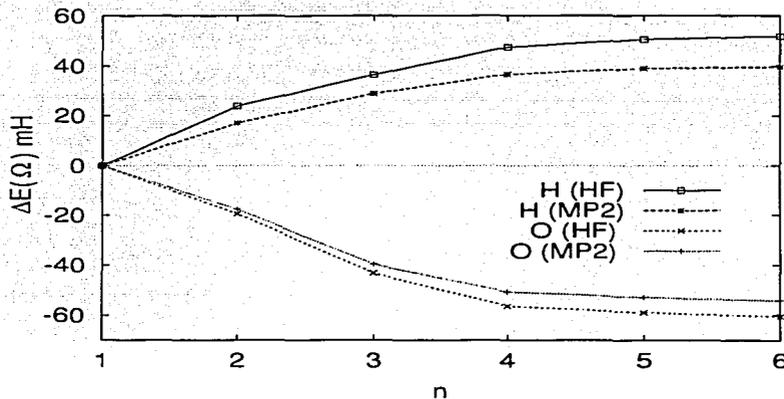


Figura 3.9.  $\Delta E(\Omega) = E(\Omega)(H_2O)_n - E(\Omega)(H_2O)$  en mH para los átomos  $H_{\text{puente}}$  (curvas ascendentes) y  $O$  (curvas descendentes).

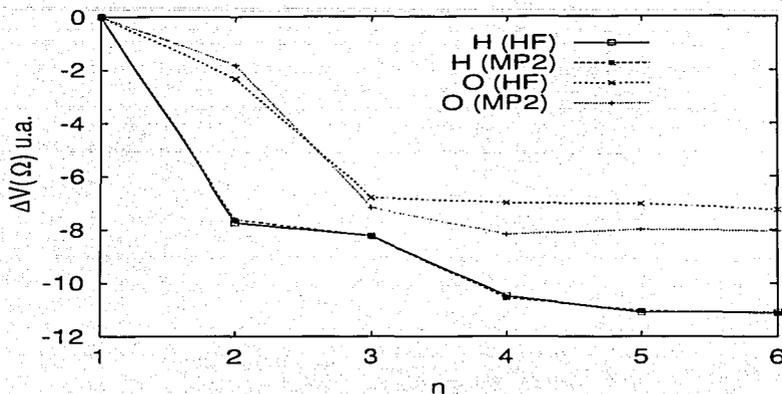


Figura 3.10.  $\Delta V(\Omega) = V(\Omega)(H_2O)_n - V(\Omega)(H_2O)$  en u.a. para los átomos  $H_{\text{puente}}$  y  $O$ .

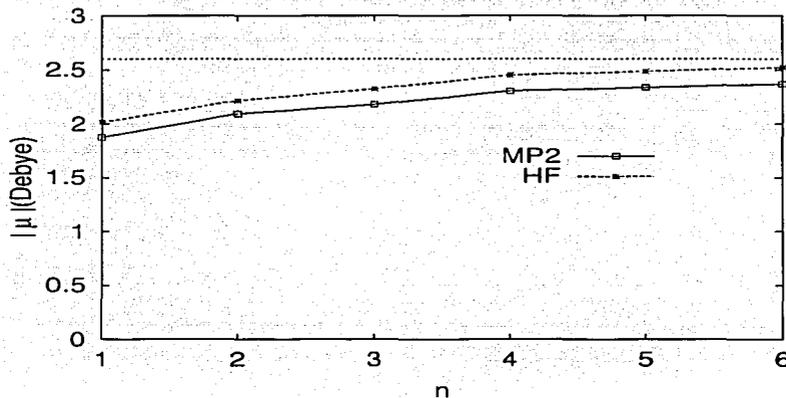


Figura 3.11.  $|\mu|$  en Debye para una molécula de agua para cada uno de los sistemas  $(H_2O)_n$  ( $n = 1 - 6$ ). La línea punteada indica el valor del momento dipolar del agua cuando se pasa de la fase gaseosa a la fase líquida,  $2.6 D$ [74].

Tabla 3.9. Valores de  $\delta(\Omega, \Omega')$  para los pares de átomos en los sistemas ( $H_2O$ )<sub>n</sub> ( $n = 3 - 6$ ) más importantes en la caracterización del EPH a los niveles HF/aug-cc-pVDZ y MP2/aug-cc-pVDZ

		$\delta(\Omega, \Omega')$	
Enlace		MP2/aug-cc-pVDZ	HF/aug-cc-pVDZ
3	O-H <sub>puente</sub>	0.475702	0.488893
	O...H <sub>puente</sub>	0.069144	0.057275
	O...O	0.066200	0.068198
4	O-H <sub>puente</sub>	0.439187	0.444117
	O...H <sub>puente</sub>	0.091463	0.077333
	O...O	0.081062	0.084759
5	O-H <sub>puente</sub>	0.429128	0.431165
	O...H <sub>puente</sub>	0.095833	0.081144
	O...O	0.084520	0.088634
6	O-H <sub>puente</sub>	0.425897	0.427330
	O...H <sub>puente</sub>	0.097158	0.082630
	O...O	0.085480	0.089777

### 3.2.4 Número promedio de pares electrónicos en los cúmulos ( $H_2O$ )<sub>n</sub> ( $n = 3 - 6$ )

Los valores de  $\delta(\Omega, \Omega')$  más relevantes para el EPH en los cúmulos de agua ( $H_2O$ )<sub>n</sub> ( $n = 3 - 6$ ) se reportan en la Tabla 3.9. En dicha tabla se ve que las deslocalizaciones entre los átomos de oxígeno y el hidrógeno de la unidad donadora del H en el EPH disminuyen mientras que los que corresponden a dos átomos de oxígeno en moléculas contiguas, y entre el oxígeno aceptor y el hidrógeno involucrado en el EPH aumentan conforme aumenta el número de moléculas en el cúmulo. Esto implica que los efectos cooperativos del EPH no son meramente electrostáticos sino que traen consigo un ligero aumento en el carácter covalente del mismo. Esto es consistente con el hecho que existe una mayor densidad electrónica en el PCE del EPH conforme crece el número de moléculas en el cúmulo.<sup>12</sup> En la Tabla 3.10 se presenta el número promedio de pares electrónicos que se comparten entre moléculas de agua a los niveles HF/aug-cc-pVDZ y MP2/aug-cc-pVDZ. Consistentemente se observa que conforme aumenta el número de moléculas de agua aumenta el número promedio de pares que se comparten entre las mismas. Es importante notar que el número promedio de pares compartidos entre moléculas de agua es mayor al nivel MP2, mostrándose nuevamente la relevancia de la correlación electrónica en

<sup>12</sup>Un estudio de P. E. Cade y W. M. Huo de sistemas con fórmula AH donde A es un elemento del segundo y tercer período, reveló que en el PCE del sistema BeH  $\rho(r)$  y  $\nabla^2\rho(r)$  son mayores que en el PCE del LiH. Lo mismo se cumple para los sistemas AlH, MgH y NaH.[110]

el estudio de los EPH.

Tabla 3.10. Promedio de pares compartidos entre moléculas de agua contiguas para los sistemas  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 2 - 6$ ) a los niveles HF/aug-cc-pVDZ y MP2/aug-cc-pVDZ

$n$	$\delta(\Omega, \Omega')/\text{HF-aug-cc-pVDZ}$	$\delta(\Omega, \Omega')/\text{MP2-aug-cc-pVDZ}$
2	0.119223	0.133208
3	0.130573	0.142111
4	0.167124	0.179532
5	0.175201	0.187491
6	0.178328	0.190345

## Capítulo 4

# Conclusiones

Las conclusiones más importantes de este trabajo son

- El flujo de densidad electrónica de una molécula de agua a otra en el sistema  $(\text{H}_2\text{O})_2$  es de alrededor de 0.02 electrones, confirmándose este valor obtenido en otros trabajos [21]. Además se estableció que dicho cesión de carga va desde los átomos de hidrógeno de la unidad aceptora del EPH hacia los átomos de oxígeno y el átomo de hidrógeno que no está involucrado en el EPH para este sistema. Esto corroboró el comportamiento observado por M. T. Carroll y R. F. W. Bader para sistemas  $\text{FH}\cdots\text{Base}$  a un nivel de teoría inferior que el empleado en este trabajo. [73] La transferencia electrónica de la cual se hace mención explica hechos como el aumento en el valor de  $\mu$  con respecto a dos moléculas de agua aisladas y resultados encontrados por K. Morokuma y C. Muguruma respecto a la reactividad de este sistema frente al  $\text{SO}_3(g)$  [38].
- Se demostró que conforme crece el número de moléculas en un cúmulo de agua, se concentra una mayor densidad de carga en la zona correspondiente al EPH y el análisis de la topología de  $\rho(r)$  presenta evidencia de que aumenta el carácter covalente del mismo. Este hecho se puede observar más claramente al nivel de teoría MP2 que en la aproximación HF.
- Se estableció que el mecanismo que conduce a la estabilización de  $n$  moléculas de agua al formar un cúmulo  $(\text{H}_2\text{O})_n$  es la cesión de densidad electrónica por parte de los átomos  $\text{H}_{\text{puente}}$  hacia los átomos de O. Aunque esto trae consigo una disminución en la estabilidad de los átomos  $\text{H}_{\text{puente}}$  la estabilidad adquirida por los átomos de oxígeno compensa dicha ganancia en energía. Estos efectos de estabilización de los átomos de oxígeno y desestabilización de los hidrógenos puente son más notables conforme aumenta el número de moléculas en los sistemas  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 2 - 6$ ).

- Las propiedades de  $\rho(\mathbf{r})$  y las propiedades atómicas presentan un comportamiento asintótico con el número de moléculas que forman el cúmulo.
- Desde un punto de vista, metodológico la inclusión de correlación electrónica sugiere una mayor fortaleza de los EPH en los sistemas  $(\text{H}_2\text{O})_n$  a expensas de los enlaces covalentes. Por otro lado, las tendencias en las propiedades atómicas y de la densidad electrónica conforme aumenta el número de moléculas en un cúmulo de agua son paralelas en el mayor número de casos para estas aproximaciones. Esto indica que se puede utilizar la aproximación de Hartree-Fock, de manera cuidadosa, en un estudio de cúmulos de agua mas grandes que aquellos examinados en esta tesis donde el uso de cálculos químico cuánticos correlacionados sea prohibitivo.
- La consistencia en los resultados obtenidos tanto a nivel HF/aug-cc-pVDZ como a nivel MP2/aug-cc-pVDZ sugiere que la metodología utilizada en esta tesis puede usarse en trabajos futuros acerca de los siguientes sistemas
  - Hexámeros de agua con una geometría distinta a la cíclica. Esta es la continuación mas obvia de este trabajo. El análisis de la topología de  $\rho(\mathbf{r})$  mediante TAEM, de las geometrías encontradas en trabajos teóricos de C. J. Tsai *et. al.*[52] y K. S. Kim *et. al.* [54] y la experimental determinada por K. Liu *et. al.* [88] podría revelar aspectos interesantes acerca del hecho que domina la disposición de moléculas en sistemas unidos por EPH: la competencia entre la maximización del número de EPH presentes y la minimización del aumento de energía relacionadas con restricciones geométricas.
  - Clatratos. Un estudio de clatratos mediante TAEM podría esclarecer hechos acerca de la estabilidad de estos sistemas y de la naturaleza de los enlaces químicos que los mantienen unidos.
  - Cúmulos de agua encontrados en cristales de proteínas y ácidos nucleicos. Los trabajos de M. M. Teeter [41] y S. Neidle *et. al.* [42] son prueba de la importancia de los cúmulos de cinco miembros en la solvatación de especies hidrofóbicas. La naturaleza de los EPH entre cúmulos formados por arreglos de cinco moléculas de agua y de las interacciones entre estos y especies hidrofóbicas puede ser analizada mediante TAEM.
  - Un electrón solvatado por seis moléculas de agua. El exceso de densidad electrónica en este sistema hace pensar que es posible observar máximos en la densidad electrónica que no correspondan a posiciones nucleares y un análisis de las propiedades topológicas de  $\rho(\mathbf{r})$  podría revelar hechos acerca de la transferencia de electrones que ocurren en reacciones de oxidación-reducción en medio acuoso.

## Apéndice A

### $K(\mathbf{r})$ y $G(\mathbf{r})$ como diferentes expresiones de $\rho_T(\mathbf{r})$

La densidad de la energía cinética,  $\rho_T(\mathbf{r})$ , es una función de las coordenadas espaciales que se caracteriza por que el valor promedio de la energía cinética equivale a la integral en todo el espacio de dicha densidad

$$\langle T \rangle = \int \rho_T(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{A.1})$$

Se tiene que el valor promedio de la energía cinética para un sistema electrónico para el cual se utilice la aproximación de Born-Oppenheimer está dado por

$$\langle T \rangle = N \int \underbrace{\int \dots \int}_{(N-1) \text{ posiciones}} \underbrace{\int \dots \int}_{\text{espines}} \Psi_{el}^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 \Psi_{el} \right) \Big|_{\mathbf{r}_j=\mathbf{r}} d\omega_1 d\omega_2 \dots d\omega_N d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{j-1} d\mathbf{r}_{j+1} \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{r}$$

Al llevar a cabo un cambio en el orden de integración seguido por una integración por partes se obtiene

$$\begin{aligned} \langle T \rangle = & -\frac{N\hbar^2}{2m} \sum_{k=1}^3 \int \dots \int \underbrace{\int \dots \int}_{(N-1) \text{ posiciones}} \underbrace{\int \dots \int}_{\text{espines}} \Psi_{el}^* \frac{\partial \Psi_{el}}{\partial x_{jk}} \Big|_{x_{jk}=-\infty}^{x_{jk}=\infty} dx_{j1} dx_{jm} d\omega_1 \dots d\omega_N d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N + \\ & \underbrace{\int \frac{N\hbar^2}{2m} \int \dots \int \int \dots \int \nabla_j \Psi_{el} \cdot \nabla_j \Psi_{el} d\omega_1 d\omega_2 \dots d\omega_N d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{j-1} d\mathbf{r}_{j+1} \dots d\mathbf{r}_N}_{(N-1) \text{ posiciones espines}} \Big|_{\mathbf{r}_j=\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ & \rho_T = G(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

donde  $x_{jk}$  denota a la  $k$ -ésima coordenada cartesiana de la partícula  $j$  y además  $k \neq l \neq m$ . La sumatoria del lado derecho de la expresión anterior es igual a cero por que

$$\lim_{x_{ji} \rightarrow \pm\infty} \Psi_{el}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = 0 \quad \text{consecuentemente} \quad \lim_{x_{ji} \rightarrow \pm\infty} \frac{\partial \Psi_{el}}{\partial x_i} = 0$$

de ahí es claro que  $G(\mathbf{r})$  es una expresión de la densidad de energía cinética. Un análisis similar para el caso unidimensional es presentado en la referencia [101].

Por otro lado,  $K(\mathbf{r})$  es un caso particular de (2.65): en ese caso  $\hat{a}$  es el operador correspondiente a la energía cinética de un electrón,  $-\hbar^2/2m\nabla_j^2$ . Luego, las ecuaciones (2.66) y (2.68) implican que

$$\langle T \rangle = \int K(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

de donde  $K(\mathbf{r})$  es otra expresión de  $\rho_T(\mathbf{r})$ .

## Apéndice B

# Interpretación del laplaciano de un campo escalar

El laplaciano de la densidad electrónica,  $\nabla^2\rho$ , es una cantidad relacionada con la concentración local de carga en un punto. Para ilustrar qué es lo que se quiere decir con concentración local considérese un desarrollo en series de Taylor hasta segundo orden de una función real de variable real,  $f(x)$

$$f(x+h) = f(x) + hf'(x) + \frac{1}{2}h^2f''(x) + \dots \quad (\text{B.1})$$

De igual manera se tiene que

$$f(x-h) = f(x) - hf'(x) + \frac{1}{2}h^2f''(x) + \dots \quad (\text{B.2})$$

sumando las dos expresiones anteriores y dividiendo entre dos se concluye que

$$\frac{f(x+h) + f(x-h)}{2} = f(x) + \frac{1}{2}h^2f''(x) + \dots \quad (\text{B.3})$$

En el límite en que  $h \rightarrow 0$  los términos de tercer orden y superiores pueden ser despreciados en las expresiones (B.1), (B.2) y (B.3). De ahí que cuando  $f''$  es positiva en un punto  $x$ , entonces  $f(x)$  es menor que el promedio de  $f(x+h)$  y  $f(x-h)$ , teniendo la situación inversa cuando  $f''(x) < 0$ . Consecuentemente, se puede establecer que si  $f''(x) < 0$  entonces en el intervalo  $I = (x-h, x+h)$  lo suficientemente pequeño para despreciar los términos de tercer orden y superiores,  $f(x)$  es mayor que el promedio de  $f$  a lo largo de tal intervalo. Tras un cambio de variable y una integración de ambos lados de la expresión (B.3) se obtiene

$$\frac{\int_{-h}^h [f(x+u) + f(x-u)] du}{4h} = f(x) + \frac{1}{6}f''(x)h^2 \quad (\text{B.4})$$

debido a que

$$\int_{-h}^h f(x+u) du = - \int_h^{-h} f(x-u) du = \int_{-h}^h f(x-u) du$$

$$\int_{-h}^h f(x)du = 2hf(x) \quad \text{y} \quad \int_{-h}^h \frac{u^2 f''(x)}{2} du = \frac{h^3}{3} f''(x)$$

Puesto que la longitud del intervalo  $I = (x - h, x + h)$  es  $2h$ , el lado izquierdo de la expresión (B.4) equivale al promedio de la función  $f$  en el intervalo  $I$ .

Con base en lo anterior, se dice que  $f$  está localmente concentrada en regiones donde  $f''$  es negativa y localmente disminuida en regiones donde  $f''(x) > 0$ . Consecuentemente, en los valores mínimos de  $f''(x)$  tales que  $f''(x) < 0$  se dice que  $f$  tiene una concentración máxima local en dicho punto.

La extensión de estas ideas a campos escalares en  $R^3$  tomando como base la expresión (B.4) se presenta a continuación. A partir del desarrollo en series de Taylor para un campo escalar  $f : R^3 \rightarrow R$  se obtiene<sup>1</sup>

$$f(\mathbf{y} + \mathbf{h}) + f(\mathbf{y} - \mathbf{h}) = 2f(\mathbf{y}) + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 h_i h_j \frac{\partial^2 f(\mathbf{y})}{\partial y_i \partial y_j} + \dots \quad (\text{B.5})$$

Como se había establecido anteriormente la diagonalización de la matriz hessiana equivale a una rotación de los ejes coordenados asociándolos con los ejes principales de la curvatura. Tras dicha rotación se tiene

$$f(\mathbf{y} + \mathbf{h}) + f(\mathbf{y} - \mathbf{h}) = 2f(\mathbf{y}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 h_i^2 \frac{\partial^2 f(\mathbf{y})}{\partial y_i^2} + \dots \quad (\text{B.6})$$

donde  $y'_i$  y  $h'_i$  denotan las variables y las coordenadas del vector  $\mathbf{h}$  en el sistema de coordenadas que se obtuvo tras la rotación, respectivamente. Haciendo  $\mathbf{h} \rightarrow \mathbf{0}$  se pueden descartar los términos de tercer orden y superiores. Tras dicha eliminación y considerando la siguiente transformación en coordenadas esféricas

$$h'_1 = r \sin \theta \cos \phi$$

$$h'_2 = r \sin \theta \sin \phi$$

$$h'_3 = r \cos \theta$$

se procede a realizar una integración en el volumen de una esfera de radio  $R$  en ambos lados de la ecuación (B.6) como se muestra a continuación<sup>2</sup>

$$\int_0^R \int_0^{2\pi} \int_0^\pi f(\mathbf{y} + \mathbf{h}(r, \theta, \phi)) + f(\mathbf{y} - \mathbf{h}(r, \theta, \phi)) r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr = 2 \int_0^R \int_0^{2\pi} \int_0^\pi f(\mathbf{y}) r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr$$

<sup>1</sup>Se utiliza la variable  $y$  en lugar de  $\mathbf{x}$  para evitar la confusión de coordenadas en  $R^3$  con coordenadas espaciales y de espín.

<sup>2</sup>Es necesario que la esfera sobre la cual se esta realizando la integración sea lo suficientemente pequeña para que se puedan desprestigiar los términos de tercer orden y superiores.

$$\begin{aligned}
 & + \int_0^R \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \underbrace{r^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi}_{h_1^2(r, \theta, \phi)} \frac{\partial^2 f(\mathbf{y})}{\partial y_1^2} r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr + \int_0^R \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \underbrace{r^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi}_{h_2^2(r, \theta, \phi)} \frac{\partial^2 f(\mathbf{y})}{\partial y_2^2} r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr \\
 & \quad + \int_0^R \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \underbrace{r^2 \cos^2 \theta}_{h_3^2(r, \theta, \phi)} \frac{\partial^2 f(\mathbf{y})}{\partial y_3^2} r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr
 \end{aligned} \tag{B.7}$$

Tras realizar la integración se concluye que el lado derecho de la expresión anterior equivale a

$$2 \frac{4\pi R^3}{3} f(\mathbf{y}) + \frac{4\pi R^5}{15} \left( \frac{\partial^2 f(\mathbf{y})}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 f(\mathbf{y})}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2 f(\mathbf{y})}{\partial y_3^2} \right) = 2 \frac{4\pi R^3}{3} \left( f(\mathbf{y}) + \frac{R^2}{10} \nabla^2 f(\mathbf{y}) \right)$$

Sustituyendo en (B.7) y dividiendo entre  $8\pi R^3/3$  se tiene

$$\frac{\int_0^R \int_0^{2\pi} \int_0^\pi f(\mathbf{y} + \mathbf{h}(r, \theta, \phi)) + f(\mathbf{y} - \mathbf{h}(r, \theta, \phi)) r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr}{2 \frac{4\pi R^3}{3}} = f(\mathbf{y}) + \frac{R^2}{10} \nabla^2 f(\mathbf{y}) \tag{B.8}$$

Tomando como caso particular de  $f(\mathbf{y})$  a  $\rho(\mathbf{r})$ , la ecuación (B.8) indica que cuando  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_0)$  es negativo (positivo), entonces la densidad electrónica en  $\mathbf{r}_0$  es mayor (menor) que el promedio de dicho campo escalar sobre una esfera de radio infinitesimal centrada en  $\mathbf{r}_0$ .

## Apéndice C

# Propiedades de $\rho(r)$ y de los átomos en los cúmulos $(\text{H}_2\text{O})_n$ ( $n = 3 - 6$ )

En este apéndice se presentan las propiedades de cada uno de los PCEs y los mínimos de  $\nabla^2\rho(r) < 0$ , así como todos los máximos de concentración local, las propiedades de todos los átomos en los cúmulos, los valores de  $\delta(\Omega, \Omega')$  entre los pares de átomos relevantes para el estudio del EPH y las deslocalizaciones entre moléculas de agua, para los sistemas  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 3 - 6$ ). La numeración de los átomos para cada uno de los cúmulos que se utiliza en este apéndice se presenta a continuación

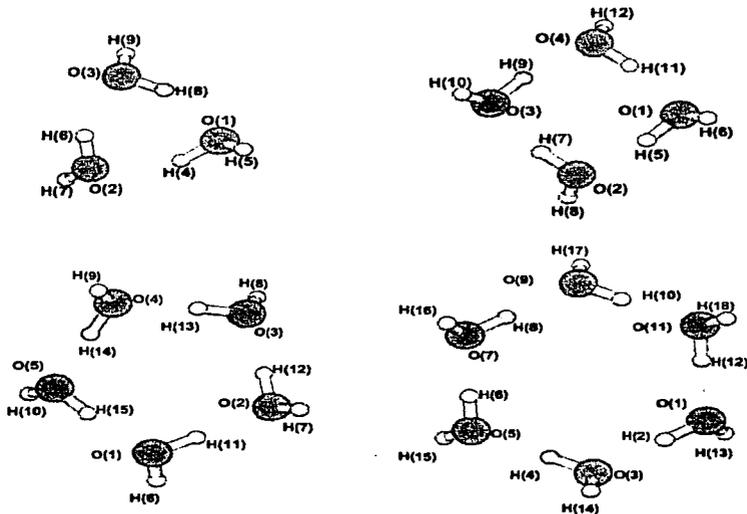


Tabla C.1. Propiedades de los PCEs de  $\rho(r)$  en  $(H_2O)_n$  ( $n = 3 - 6$ ) obtenidos bajo la aproximación MP2/aug-cc-pVDZ y HF/aug-cc-pVDZ

$n$	Enlace	$r_{O \rightarrow PC}$ (Å)	$r_{H \rightarrow PC}$ (Å)	$\rho(r)$ (u. a.)	$\nabla^2 \rho(r)$ (u. a.)	$H(r)$ (u. a.)
3	O(1)-II(5)	0.774	0.190	0.3529	-2.0594	-0.595275
	O(2)-II(7)	0.774	0.190	0.3533	-2.0608	-0.595898
	O(3)-II(9)	0.774	0.190	0.3532	-2.0581	-0.595362
	O(1)-II(4)	0.794	0.184	0.3363	-2.0755	-0.592459
	O(2)-II(6)	0.793	0.184	0.3367	-2.0785	-0.593025
	O(3)-II(8)	0.794	0.184	0.3358	-2.0703	-0.591203
	O(1)-II(8)	1.243	0.657	0.0277	0.0978	0.001395
	O(2)-II(4)	1.240	0.660	0.0274	0.0980	0.001513
	O(3)-II(6)	1.249	0.670	0.0262	0.0934	0.001457
	O(1)-II(6)	0.774	0.191	0.3527	-2.0537	-0.594018
	O(2)-II(8)	0.774	0.191	0.3527	-2.0536	-0.593997
	O(3)-II(10)	0.774	0.191	0.3527	-2.0538	-0.594028
4	O(4)-II(12)	0.774	0.191	0.3528	-2.0538	-0.594041
	O(1)-II(5)	0.802	0.182	0.3268	-2.0333	-0.580752
	O(2)-II(7)	0.802	0.182	0.3268	-2.0334	-0.580767
	O(3)-II(9)	0.802	0.182	0.3268	-2.0335	-0.580811
	O(4)-II(11)	0.802	0.182	0.3268	-2.0334	-0.580782
	O(1)-II(11)	1.185	0.586	0.0365	0.1322	0.001381
	O(2)-II(5)	1.185	0.586	0.0365	0.1322	0.001381
	O(3)-II(7)	1.185	0.587	0.0365	0.1322	0.001382
	O(4)-II(9)	1.185	0.587	0.0365	0.1322	0.001382
	O(1)-II(6)	0.773	0.191	0.3531	-2.0477	-0.593187
	O(2)-II(7)	0.774	0.191	0.3527	-2.0494	-0.593120
	O(3)-II(8)	0.774	0.191	0.3529	-2.0531	-0.594058
5	O(4)-II(9)	0.774	0.191	0.3528	-2.0535	-0.594022
	O(5)-II(10)	0.773	0.191	0.3531	-2.0481	-0.593102
	O(1)-II(11)	0.805	0.182	0.3242	-2.0225	-0.577810
	O(2)-II(12)	0.804	0.182	0.3244	-2.0259	-0.578618
	O(3)-II(13)	0.805	0.182	0.3243	-2.0260	-0.578650
	O(4)-II(14)	0.804	0.182	0.3244	-2.0254	-0.578556
	O(5)-II(15)	0.804	0.182	0.3255	-2.0388	-0.581372
	O(1)-II(15)	1.174	0.561	0.0373	0.1384	0.001612
	O(2)-II(11)	1.169	0.569	0.0392	0.1421	0.001014
	O(3)-II(12)	1.166	0.569	0.0392	0.1433	0.001106
	O(4)-II(13)	1.166	0.568	0.0394	0.1435	0.001039
	O(5)-II(14)	1.168	0.569	0.0393	0.1427	0.001018
6	O(1)-II(13)	0.774	0.191	0.3530	-2.0532	-0.594181
	O(3)-II(14)	0.774	0.191	0.3530	-2.0532	-0.594186
	O(5)-II(15)	0.774	0.191	0.3530	-2.0532	-0.594181
	O(7)-II(16)	0.774	0.191	0.3530	-2.0531	-0.594160
	O(9)-II(17)	0.774	0.191	0.3530	-2.0531	-0.594164
	O(11)-II(18)	0.774	0.191	0.3530	-2.0532	-0.594192
	O(1)-II(2)	0.805	0.181	0.3242	-2.0325	-0.580106
	O(3)-II(4)	0.805	0.181	0.3242	-2.0324	-0.580079
	O(5)-II(6)	0.805	0.181	0.3242	-2.0324	-0.580085
	O(7)-II(8)	0.805	0.181	0.3242	-2.0324	-0.580074
	O(9)-II(10)	0.805	0.181	0.3242	-2.0325	-0.580105
	O(11)-II(12)	0.805	0.181	0.3242	-2.0325	-0.580097
O(1)-II(12)	0.566	1.161	0.0397	0.1463	0.001116	
O(3)-II(2)	0.566	1.161	0.0397	0.1463	0.001114	
O(5)-II(4)	0.566	1.161	0.0397	0.1463	0.001117	
O(7)-II(6)	0.566	1.161	0.0397	0.1463	0.001116	
O(9)-II(8)	0.566	1.161	0.0397	0.1463	0.001115	
O(11)-II(10)	0.566	1.161	0.0397	0.1463	0.001119	

$n$	Enlace	HF/aug-cc-pVDZ				
		$r_{\text{O} \rightarrow \text{pc}}$ (Å)	$r_{\text{H} \rightarrow \text{pc}}$ (Å)	$\rho(\mathbf{r})$ (u. a.)	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ (u. a.)	$H(\mathbf{r})$ (u. a.)
3	O(1)-II(5)	0.778	0.187	0.3614	-2.2551	-0.630181
	O(2)-II(7)	0.777	0.187	0.3619	-2.2558	-0.630646
	O(3)-II(9)	0.777	0.187	0.3618	-2.2534	-0.630149
	O(1)-II(4)	0.800	0.177	0.3428	-2.3484	-0.645406
	O(2)-II(6)	0.800	0.177	0.3433	-2.3475	-0.645225
	O(3)-II(8)	0.801	0.177	0.3424	-2.3431	-0.644200
	O(1)-II(8)	1.251	0.650	0.0258	0.1057	0.003018
	O(2)-II(4)	1.248	0.652	0.0255	0.1056	0.003093
	O(3)-II(6)	1.250	0.651	0.0244	0.1005	0.002935
	4	O(1)-II(6)	0.778	0.187	0.3612	-2.2471
O(2)-II(8)		0.778	0.187	0.3612	-2.2470	-0.628369
O(3)-II(10)		0.778	0.187	0.3612	-2.2472	-0.628402
O(4)-II(12)		0.778	0.187	0.3612	-2.2472	-0.628416
O(1)-II(5)		0.810	0.174	0.3324	-2.3376	-0.641280
O(2)-II(7)		0.810	0.174	0.3324	-2.3376	-0.641297
O(3)-II(9)		0.810	0.174	0.3324	-2.3378	-0.641342
O(4)-II(11)		0.810	0.174	0.3324	-2.3377	-0.641310
O(1)-II(11)		1.194	0.577	0.0341	0.1436	0.003501
O(2)-II(5)		1.194	0.577	0.0341	0.1436	0.003500
5	O(3)-II(7)	1.194	0.577	0.0341	0.1436	0.003500
	O(4)-II(9)	1.194	0.577	0.0341	0.1436	0.003501
	O(1)-II(6)	0.777	0.188	0.3618	-2.2383	-0.626908
	O(2)-II(7)	0.777	0.187	0.3612	-2.2409	-0.627051
	O(3)-II(8)	0.777	0.187	0.3614	-2.2447	-0.628032
	O(4)-II(9)	0.777	0.187	0.3612	-2.2457	-0.628142
	O(5)-II(10)	0.777	0.188	0.3617	-2.2376	-0.626580
	O(1)-II(11)	0.813	0.173	0.3294	-2.3370	-0.640868
	O(2)-II(12)	0.813	0.173	0.3296	-2.3410	-0.641837
	O(3)-II(13)	0.813	0.173	0.3294	-2.3414	-0.641935
6	O(4)-II(14)	0.813	0.173	0.3296	-2.3400	-0.641642
	O(5)-II(15)	0.812	0.173	0.3307	-2.3501	-0.643815
	O(1)-II(15)	1.117	0.559	0.0350	0.1497	0.003669
	O(2)-II(11)	1.179	0.559	0.0367	0.1542	0.003196
	O(3)-II(12)	1.176	0.559	0.0367	0.1552	0.003261
	O(4)-II(13)	1.176	0.558	0.0369	0.1556	0.003207
	O(5)-II(14)	1.178	0.559	0.0368	0.1548	0.003198
	O(1)-II(13)	0.777	0.187	0.3615	-2.2440	-0.627978
	O(3)-II(14)	0.777	0.187	0.3615	-2.2441	-0.627983
	O(5)-II(15)	0.777	0.187	0.3615	-2.2441	-0.627979
6	O(7)-II(16)	0.777	0.187	0.3615	-2.2440	-0.627957
	O(9)-II(17)	0.777	0.187	0.3615	-2.2440	-0.627960
	O(11)-II(18)	0.777	0.187	0.3615	-2.2441	-0.627991
	O(1)-II(2)	0.813	0.173	0.3293	-2.3506	-0.644135
	O(3)-II(4)	0.813	0.173	0.3293	-2.3505	-0.644110
	O(5)-II(6)	0.813	0.173	0.3293	-2.3504	-0.644104
	O(7)-II(8)	0.813	0.173	0.3293	-2.3504	-0.644099
	O(9)-II(10)	0.813	0.173	0.3293	-2.3505	-0.644128
	O(11)-II(12)	0.813	0.173	0.3293	-2.3505	-0.644122
	O(1)-II(12)	1.171	0.556	0.0372	0.1581	0.003237
6	O(3)-II(2)	1.171	0.556	0.0372	0.1581	0.003236
	O(5)-II(4)	1.171	0.556	0.0372	0.1581	0.003238
	O(7)-II(6)	1.171	0.556	0.0372	0.1581	0.003237
	O(9)-II(8)	1.171	0.556	0.0372	0.1581	0.003236
	O(11)-II(10)	1.171	0.556	0.0372	0.1581	0.003240

Tabla C.2. Valores mínimos de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  con  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ 

$n$	Átomo central	Átomo enlazado	MP2	HF	$n$	Átomo central	Átomo enlazado	MP2	HF
			aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVDZ				aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVDZ
			$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$				$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$
3	O(1)	-	-6.5642	-6.9416	5	O(3)	-	-6.4562	-6.8113
	*O(1)	II(8)	-6.2678	-6.6484		*O(3)	II(12)	-6.1293	-6.4954
	O(1)	II(4)	-3.6492	-3.4895		O(3)	II(13)	-3.8810	-3.7411
	O(1)	II(5)	-3.2015	-2.9882		O(3)	II(8)	-3.1605	-2.9380
	O(2)	-	-6.5797	-6.9571		O(4)	-	-6.4564	-6.8118
	*O(2)	II(4)	-6.2874	-6.6706		*O(4)	II(13)	-6.1308	-6.4975
	O(2)	II(6)	-3.6346	-3.4729		O(4)	II(14)	-3.8779	-3.7368
	O(2)	II(7)	-3.1996	-2.9876		O(4)	II(9)	-3.1629	-2.9412
	O(3)	-	-6.5604	-6.9363		O(5)	-	-6.5019	-6.8598
	*O(3)	II(6)	-6.2707	-6.6512		*O(5)	II(14)	-6.1405	-6.5108
	O(3)	II(8)	-3.6542	-3.4926		O(5)	II(15)	-3.8593	-3.7209
	O(3)	II(9)	-3.1908	-2.9797		O(5)	II(10)	-3.1467	-2.9213
4	O(1)	-	-6.4929	-6.8548	O(1)	-	-6.4397	-6.7922	
	*O(1)	II(11)	-6.1474	-6.5178	*O(1)	II(12)	-6.1397	-6.5050	
	O(1)	II(5)	-3.8187	-3.6690	O(1)	II(2)	-3.8957	-3.7621	
	O(1)	II(6)	-3.1721	-2.9532	O(1)	II(13)	-3.1560	-2.9317	
	O(2)	-	-6.4929	-6.8548	O(3)	-	-6.4398	-6.7923	
	*O(2)	II(5)	-6.1474	-6.5178	*O(3)	II(2)	-6.1397	-6.5049	
	O(2)	II(7)	-3.8188	-3.6690	O(3)	II(4)	-3.8956	-3.7620	
	O(2)	II(8)	-3.1721	-2.9531	O(3)	II(14)	-3.1560	-2.9318	
	O(3)	-	-6.4929	-6.8548	O(5)	-	-6.4397	-6.7922	
	*O(3)	II(7)	-6.1474	-6.5178	*O(5)	II(4)	-6.1397	-6.5050	
	O(3)	II(9)	-3.8188	-3.6690	O(5)	II(6)	-3.8956	-3.7620	
	O(3)	II(10)	-3.1721	-2.9532	O(5)	II(15)	-3.1560	-2.9318	
5	O(4)	-	-6.4929	-6.8548	O(7)	-	-6.4397	-6.7922	
	*O(4)	II(9)	-6.1474	-6.5178	*O(7)	II(6)	-6.1397	-6.5050	
	O(4)	II(11)	-3.8187	-3.6690	O(7)	II(8)	-3.8956	-3.7620	
	O(4)	II(12)	-3.1721	-2.9532	O(7)	II(16)	-3.1560	-2.9317	
	O(1)	-	-6.4729	-6.8309	O(9)	-	-6.4399	-6.7924	
	*O(1)	II(15)	-6.1302	-6.4955	*O(9)	II(8)	-6.1397	-6.5050	
	O(1)	II(11)	-3.8763	-3.7366	O(9)	II(10)	-3.8956	-3.7620	
	O(1)	II(6)	-3.1424	-2.9209	O(9)	II(17)	-3.1560	-2.9317	
	O(2)	-	-6.4656	-6.8216	O(11)	-	-6.4397	-6.7921	
	*O(2)	II(11)	-6.1272	-6.4938	*O(11)	II(10)	-6.1398	-6.5051	
	O(2)	II(12)	-3.8767	-3.7374	O(11)	II(12)	-3.8956	-3.7620	
	O(2)	II(7)	-3.1573	-2.9336	O(11)	II(18)	-3.1561	-2.9318	

Tabla C.3. Propiedades de los átomos en los cúmulos  $(H_2O)_n$  ( $n = 3 - 6$ )

n	átomo	MP2/ aug-cc-pVDZ					
		$q(\Omega)/u.a.$	$E(\Omega)/u.a.$	$V(\Omega)/u.a.$	$\Delta q(\Omega)/u.a.$	$\Delta E(\Omega)/mH$	$\Delta V(\Omega)/u.a.$
3	O(1)	-1.24756	-75.62349	143.272	-0.0544	-39.679	-7.376
	O(2)	-1.24628	-75.62316	143.246	-0.0532	-39.347	-7.402
	O(3)	-1.24930	-75.62355	143.899	-0.0562	-39.740	-6.749
	H(4)	0.64763	-0.31437	13.707	0.0511	28.821	-8.290
	H(5)	0.60033	-0.34132	21.800	0.0038	1.872	-0.197
	H(6)	0.64671	-0.31430	14.031	0.0502	28.884	-7.966
	H(7)	0.59964	-0.34188	21.859	0.0031	1.308	-0.138
	H(8)	0.64834	-0.31439	13.530	0.0518	28.797	-8.467
	H(9)	0.59901	-0.34212	21.915	0.0025	1.070	-0.082
4	O(1)	-1.26124	-75.63443	142.489	-0.0681	-50.620	-8.159
	O(2)	-1.26124	-75.63445	142.460	-0.0681	-50.637	-8.188
	O(3)	-1.26124	-75.63446	142.487	-0.0681	-50.646	-8.161
	O(4)	-1.26124	-75.63446	142.462	-0.0681	-50.650	-8.186
	H(5)	0.66067	-0.30651	11.542	0.0641	36.677	-10.455
	H(6)	0.59998	-0.34147	21.903	0.0034	1.713	-0.094
	H(7)	0.66132	-0.30668	11.350	0.0648	36.505	-10.647
	H(8)	0.59998	-0.34148	21.824	0.0034	1.709	-0.173
	H(9)	0.66106	-0.30655	11.429	0.0645	36.635	-10.568
	H(10)	0.59998	-0.34147	21.913	0.0034	1.714	-0.084
	H(11)	0.66104	-0.30660	11.416	0.0645	36.687	-10.581
	H(12)	0.59999	-0.34148	21.822	0.0034	1.707	-0.175
5	O(1)	-1.26581	-75.63604	143.110	-0.0727	-52.233	-7.538
	O(2)	-1.26435	-75.63650	142.510	-0.0712	-52.687	-8.138
	O(3)	-1.26591	-75.63760	142.683	-0.0728	-53.789	-7.965
	O(4)	-1.26566	-75.63753	142.617	-0.0725	-53.723	-8.031
	O(5)	-1.26089	-75.63560	142.346	-0.0678	-51.787	-8.302
	H(6)	0.59764	-0.34296	21.969	0.0011	0.228	-0.028
	H(7)	0.59929	-0.34192	21.780	0.0027	1.265	-0.217
	H(8)	0.59970	-0.34177	21.808	0.0031	1.419	-0.189
	H(9)	0.60030	-0.34139	21.833	0.0037	1.798	-0.164
	H(10)	0.59793	-0.34258	21.902	0.0014	0.603	-0.095
	H(11)	0.66463	-0.30430	11.092	0.0681	38.888	-10.905
	H(12)	0.66600	-0.30452	10.780	0.0694	38.664	-11.217
	H(13)	0.66594	-0.30424	10.860	0.0694	38.948	-11.137
	H(14)	0.66603	-0.30460	10.756	0.0695	38.584	-11.241
	H(15)	0.66503	-0.30363	11.306	0.0685	39.561	-10.691
6	O(1)	-1.26736	-75.63799	142.649	-0.0742	-54.174	-7.999
	H(2)	0.66728	-0.30491	10.761	0.0707	38.281	-11.236
	O(3)	-1.26739	-75.63800	142.619	-0.0743	-54.188	-8.029
	H(4)	0.66702	-0.30345	10.830	0.0705	39.742	-11.167
	O(5)	-1.26736	-75.63799	142.620	-0.0742	-54.179	-8.028
	H(6)	0.66721	-0.30323	10.907	0.0706	39.958	-11.090
	O(7)	-1.26727	-75.63792	142.455	-0.0741	-54.103	-8.193
	H(8)	0.66722	-0.30350	10.945	0.0707	39.690	-11.052
	O(9)	-1.26733	-75.63802	142.615	-0.0742	-54.211	-8.033
	H(10)	0.66702	-0.30345	10.831	0.0705	39.741	-11.166
	O(11)	-1.26737	-75.63800	142.618	-0.0742	-54.188	-8.030
	H(12)	0.66719	-0.30322	10.902	0.0706	39.972	-11.095
	H(13)	0.59964	-0.34192	21.806	0.0031	1.266	-0.191
	H(14)	0.59964	-0.34193	21.830	0.0031	1.257	-0.167
	H(15)	0.59965	-0.34193	21.823	0.0031	1.258	-0.174
	H(16)	0.59965	-0.34192	21.833	0.0031	1.269	-0.164
	H(17)	0.59964	-0.34193	21.798	0.0031	1.260	-0.199
	H(18)	0.59965	-0.34193	21.791	0.0031	1.258	-0.206

n	átomo	IIF/aug-cc-pVDZ					
		$q(\Omega)/\text{u.a.}$	$E(\Omega)/\text{u.a.}$	$V(\Omega)/\text{u.a.}$	$\Delta q(\Omega)/\text{u.a.}$	$\Delta E(\Omega)/\text{mh}$	$\Delta V(\Omega)/\text{u.a.}$
3	O(1)	-1.30389	-75.42835	137.803	-0.0657	-43.440	-7.048
	O(2)	-1.30149	-75.42785	137.903	-0.0633	-42.940	-6.948
	O(3)	-1.30456	-75.42799	138.437	-0.0664	-43.084	-6.414
	H(4)	0.68159	-0.29188	11.914	0.0625	36.397	-8.333
	H(5)	0.62213	-0.32674	19.991	0.0031	1.540	-0.256
	H(6)	0.68083	-0.29205	12.233	0.0618	36.226	-8.014
	H(7)	0.62110	-0.32756	20.039	0.0020	0.724	-0.208
	H(8)	0.68157	-0.29177	11.909	0.0625	36.514	-8.338
	H(9)	0.62057	-0.32778	20.116	0.0015	0.500	-0.131
4	O(1)	-1.32096	-75.44124	137.853	-0.0828	-56.338	-6.998
	O(2)	-1.32095	-75.44126	137.846	-0.0828	-56.358	-7.005
	O(3)	-1.32095	-75.44128	137.848	-0.0828	-56.370	-7.003
	O(4)	-1.32096	-75.44128	137.852	-0.0828	-56.370	-6.999
	H(5)	0.69866	-0.28078	9.814	0.0796	47.500	-10.433
	H(6)	0.62186	-0.32688	19.993	0.0028	1.399	-0.254
	H(7)	0.69872	-0.28053	9.856	0.0796	47.749	-10.391
	H(8)	0.62187	-0.32683	19.992	0.0028	1.445	-0.255
	H(9)	0.69952	-0.28095	9.583	0.0805	47.329	-10.664
	H(10)	0.62143	-0.32710	19.998	0.0024	1.176	-0.249
	H(11)	0.69858	-0.28086	9.790	0.0795	47.418	-10.457
	H(12)	0.62188	-0.32684	19.991	0.0028	1.442	-0.256
5	O(1)	-1.32531	-75.44305	138.154	-0.0872	-58.148	-6.697
	O(2)	-1.32501	-75.44374	137.750	-0.0869	-58.835	-7.101
	O(3)	-1.32621	-75.44498	137.787	-0.0881	-60.072	-7.064
	O(4)	-1.32612	-75.44489	137.744	-0.0880	-59.984	-7.107
	O(5)	-1.32068	-75.44255	137.636	-0.0825	-57.646	-7.215
	H(6)	0.61858	-0.32898	20.165	-0.0005	-0.698	-0.082
	H(7)	0.62048	-0.32768	20.050	0.0014	0.600	-0.197
	H(8)	0.62082	-0.32757	20.116	0.0018	0.711	-0.131
	H(9)	0.62152	-0.32713	20.040	0.0024	1.151	-0.207
	H(10)	0.61836	-0.32886	20.218	-0.0007	-0.581	-0.029
	H(11)	0.70391	-0.27766	9.348	0.0848	50.621	-10.899
	H(12)	0.70515	-0.27792	8.939	0.0861	50.355	-11.308
	H(13)	0.70517	-0.27769	8.975	0.0861	50.586	-11.272
	H(14)	0.70472	-0.27795	9.016	0.0857	50.332	-11.231
	H(15)	0.70383	-0.27763	9.472	0.0848	50.649	-10.775
6	O(1)	-1.32736	-75.44538	137.373	-0.0892	-60.471	-7.478
	H(2)	0.70626	-0.27649	9.149	0.0872	51.786	-11.098
	O(3)	-1.32745	-75.44544	137.705	-0.0893	-60.536	-7.146
	H(4)	0.70585	-0.27669	9.178	0.0868	51.592	-11.069
	O(5)	-1.32747	-75.44541	137.714	-0.0893	-60.506	-7.137
	H(6)	0.70629	-0.27648	9.145	0.0872	51.798	-11.102
	O(7)	-1.32734	-75.44536	137.387	-0.0892	-60.457	-7.464
	H(8)	0.70608	-0.27645	9.165	0.0870	51.830	-11.082
	O(9)	-1.32744	-75.44543	137.703	-0.0893	-60.528	-7.148
	H(10)	0.70584	-0.27669	9.172	0.0868	51.590	-11.075
	O(11)	-1.32747	-75.44542	137.720	-0.0893	-60.515	-7.131
	H(12)	0.70635	-0.27648	9.137	0.0873	51.795	-11.110
	H(13)	0.62060	-0.32781	20.110	0.0015	0.471	-0.137
	H(14)	0.62061	-0.32781	20.085	0.0015	0.470	-0.162
	H(15)	0.62062	-0.32781	20.063	0.0015	0.468	-0.184
	H(16)	0.62060	-0.32781	20.104	0.0015	0.470	-0.143
	H(17)	0.62061	-0.32781	20.074	0.0015	0.472	-0.173
	H(18)	0.62062	-0.32781	20.063	0.0015	0.467	-0.184

Tabla C.4. Valores de  $\delta(\Omega, \Omega')$  relevantes en los EPH de los cúmulos  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 3 - 6$ ) 92

n	Enlace	$\delta(\Omega, \Omega')$ MP2/aug-cc-pVDZ	$\delta(\Omega, \Omega')$ HF/aug-cc-pVDZ
3	O(1)-H(4)	0.475015	0.487472
	O(2)-H(4)	0.069904	0.057714
	O(1)-O(2)	0.066314	0.068453
	O(2)-H(6)	0.478656	0.491674
	O(3)-H(6)	0.067122	0.055209
	O(2)-O(3)	0.064981	0.066801
	O(3)-H(8)	0.473436	0.487532
	O(1)-H(8)	0.070407	0.058903
	O(1)-O(3)	0.067304	0.069340
	4	O(1)-H(5)	0.439420
O(2)-H(5)		0.091943	0.077705
O(1)-O(2)		0.081098	0.084773
O(2)-H(7)		0.438936	0.444111
O(3)-H(7)		0.091196	0.077487
O(2)-O(3)		0.081039	0.084778
O(3)-H(9)		0.439170	0.443423
O(4)-H(9)		0.091321	0.076614
O(3)-O(4)		0.081083	0.084759
O(4)-H(11)		0.439221	0.444598
5	O(1)-H(11)	0.091392	0.077527
	O(1)-O(4)	0.081029	0.084725
	O(1)-H(11)	0.429454	0.431488
	O(2)-H(11)	0.097447	0.082637
	O(1)-O(2)	0.085266	0.089357
	O(2)-H(12)	0.428000	0.430075
	O(3)-H(12)	0.096147	0.081325
	O(2)-O(3)	0.084921	0.089226
	O(3)-H(13)	0.427944	0.429561
	O(4)-H(13)	0.096373	0.081723
6	O(3)-O(4)	0.085178	0.089463
	O(4)-H(14)	0.428210	0.430471
	O(5)-H(14)	0.096192	0.081477
	O(4)-O(5)	0.085004	0.089085
	O(5)-H(15)	0.432033	0.434232
	O(1)-H(15)	0.093007	0.078560
	O(1)-O(5)	0.082231	0.086038
	O(1)-H(2)	0.425625	0.426824
	H(2)-O(3)	0.097512	0.082716
	O(1)-O(3)	0.085435	0.089772
6	O(3)-H(4)	0.426231	0.428003
	H(4)-O(5)	0.097220	0.082807
	O(3)-O(5)	0.085499	0.089767
	O(5)-H(6)	0.425844	0.427109
	H(6)-O(7)	0.097168	0.082457
	O(5)-O(7)	0.085495	0.089781
	O(7)-H(8)	0.426044	0.427314
	H(8)-O(9)	0.096638	0.082546
	O(7)-O(9)	0.085453	0.089779
	O(9)-H(10)	0.426242	0.428029
6	H(10)-O(11)	0.097210	0.082801
	O(9)-O(11)	0.085514	0.089772
	O(11)-H(12)	0.425397	0.426702
	O(1)-H(12)	0.097200	0.082452
	O(1)-O(11)	0.085482	0.089792

Tabla C.5. Valores de  $\delta(\Omega, \Omega')$  entre moléculas de aguas contiguas para los cúmulos  $(H_2O)_n$  ( $n = 3 - 6$ ).

$n$	Molécula de agua $\Omega$	Molécula de agua $\Omega'$	$\delta(\Omega, \Omega')$	
			MP2/aug-cc-pVDZ	HF/aug-cc-pVDZ
3	H(5)-O(1)-H(4)	H(7)-O(2)-H(6)	0.143196	0.131398
	H(5)-O(1)-H(4)	H(9)-O(3)-H(8)	0.144439	0.133104
	H(7)-O(2)-H(6)	H(9)-O(3)-H(8)	0.138699	0.127218
4	H(6)-O(1)-H(5)	H(8)-O(2)-H(7)	0.180068	0.167610
	H(6)-O(1)-H(5)	H(12)-O(4)-H(11)	0.179609	0.167307
	H(8)-O(2)-H(7)	H(10)-O(3)-H(9)	0.179077	0.166936
	H(10)-O(3)-H(9)	H(12)-O(4)-H(11)	0.179374	0.166643
5	H(6)-O(1)-H(11)	H(7)-O(2)-H(12)	0.189797	0.177391
	H(6)-O(1)-H(11)	H(10)-O(5)-H(15)	0.182585	0.170268
	H(7)-O(2)-H(12)	H(8)-O(3)-H(13)	0.188132	0.176081
	H(8)-O(3)-H(13)	H(9)-O(4)-H(14)	0.188730	0.176744
	H(9)-O(4)-H(14)	H(10)-O(5)-H(15)	0.188208	0.175518
6	H(13)-O(1)-H(2)	H(14)-O(3)-H(4)	0.190712	0.178399
	H(13)-O(1)-H(2)	H(18)-O(11)-H(12)	0.190368	0.178252
	H(14)-O(3)-H(4)	H(15)-O(5)-H(6)	0.190455	0.178436
	H(15)-O(5)-H(6)	H(16)-O(7)-H(8)	0.190269	0.178234
	H(16)-O(7)-H(8)	H(17)-O(9)-H(10)	0.189809	0.178247
	H(17)-O(9)-H(10)	H(18)-O(11)-H(12)	0.190454	0.178401

# Bibliografía

- [1] F. H. Stillinger *Science* **209**, 451 (1980)
- [2] P. G. Debenedetti, H. E. Stanley *Physics Today* **56**, 40 (2003)
- [3] C. Lobban, J. L. Finney, W. F. Kuhs *Nature* **391**, 268 (1998)
- [4] P. W. Atkins *Physical Chemistry* Sixth Edition Ed. W. H. Freeman and Company, 1999 pp. 144, 150, 157
- [5] F. L. Pilar *Elementary Quantum Chemistry* Second Edition Dover Publications Inc. 1990 pp. 309-314
- [6] <http://www-library.desy.de/preparch/quant-ph/9803/9803013.ps.gz>
- [7] R. Chang *Chemistry* Fifth Edition Ed. Mc-Graw-Hill Inc. 1994 pp. 433, 434, 465, 605.
- [8] D.G. Voet J. Voet *Biochemistry* Second Edition Ed. John Wiley and Sons 1995 pp.29
- [9] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity* Fourth Edition Ed. HarperCollins College Publishers 1993 pp. 359
- [10] D. Halliday, R. Resnick, K. S. Krane, *Physics Volume Two* Fourth Edition Ed. John Wiley and Sons 1992 pp. 686
- [11] K. Nakanishi *Infrared Absorption Spectroscopy* Second Edition Holden-Day, Inc. 1977 4,8, 10, 25-27
- [12] [http://www.jpl.nasa.gov/solar\\_system/water/water\\_index.html](http://www.jpl.nasa.gov/solar_system/water/water_index.html)
- [13] T. D. Brock, M. T. Madigan *Biology of microorganisms* Sixth Edition Ed. Prentice Hall, Inc. 1991 pp. 322, 325, 326
- [14] [http://lectura.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/111/htm/sec\\_11.htm](http://lectura.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/111/htm/sec_11.htm)
- [15] <http://www.insnucleus.org/membership/html/k-6/wc/pdf/wc1wa.PDF>

- [16] D. L. Nelson, M. M. Cox *Lehrünger: Principles of Biochemistry* Third Edition Worth Publishers 2000 pp. 95
- [17] R. F. W. Bader *Atoms in Molecules* Oxford University Press 1995 pp. 3, 14, 39, 43,44, 58-64 85, 86
- [18] A. Szabo, N. S. Ostlund *Modern Quantum Chemistry* First Edition Revised McGraw-Hill Publishing Company 1989 pp. 54, 108, 112, 113, 115, 131-149, 261, 320-325, 350-353
- [19] P. A. M. Dirac *The principles of Quantum Mechanics* Fourth Edition Revised Oxford University Press 1967 pp. 18-22, 26-29
- [20] I. N. Levine *Quantum Chemistry* Fifth Edition Prentice Hall 2000 pp. 190-194, 208-210, 246, 308-312, 366-370, 421-423
- [21] S. Scheiner *Hydrogen Bonding: a theoretical perspective* Oxford University Press 1997 pp.1-45, 230-232
- [22] P. R. Bergethon *The physical basis of Biochemistry* Springer-Verlag 1998 pp. 288
- [23] R. T. Morrison, R. N. Boyd *Química Orgánica* Addison-Wesley-Iberoamericana, 1990 pp.28
- [24] K. Nauta, R. E. Miller *Science* **283**, 1895 (1999)
- [25] K. Nauta, R. E. Miller *Science* **287**, 293 (2000)
- [26] F. N. Keutsch, J. D. Cruzan, R. J. Saykally *Chem. Rev.* **103**, 2533 (2003)
- [27] P. Coppens, Y. Abramov, M. Carducci, B. Korjov, I. Novozhilova, C. Allambra, M. R. Pressprich *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 2585 (1999)
- [28] T. S. Koritsanszky, P. Coppens *Chem. Rev.* **101** 1583 (2001)
- [29] [http://www.diederich.chem.ethz.ch/teach/oc7/ex03\\_02.pdf](http://www.diederich.chem.ethz.ch/teach/oc7/ex03_02.pdf)
- [30] <http://www.wordreference.com/english/definition.asp?en=ionophore>
- [31] M. van Thiel, E. D. Becker, G. C. Pimentel *J. Chem. Phys.* **27**, 486 (1957)
- [32] L. Pauling *The Nature of the chemical bond* Cornell University Press, 1959 pp.456-460
- [33] T. Steiner *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 48 (2002).
- [34] J. D. Watson, F. H. Crick *Nature* **171**, 737 (1953)
- [35] K. M. Dethlefs, P. Hobza *Chem. Rev.* **100**, 143 (2000)

- [36] J. I. Brauman *Science* **271**, 889 (1996)
- [37] C. E. Kolb, J. T. Jayne, D. R. Wornsnop, M. J. Molina, R. T. Meads, A. A. Viggiano *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 10314 (1994)
- [38] K. Morokuma, C. Muguruma *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 10316 (1994)
- [39] H. R. Carlon *Journal of Applied Physics* **17**, 1221 (1984)
- [40] K. Liu, J. D. Cruzan, R. J. Saykally *Science* **271** 929 (1996)
- [41] M. M. Teeter *Proc. Natl. Acad. Sci USA* **81** 6014 (1984)
- [42] S. Neidle, H. M. Berman, H. S. Shieh *Nature* **288** 129 (1980)
- [43] T. Head-Gordon *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **92** 8308 (1995)
- [44] K. S. Kim, S. Lee, J. Kim, J. Y. Lee *J. Am. Chem. Soc.* **119** 9329 (1997) y referencias en dicho artículo.
- [45] G. Stein, J. Jortner *Nature* **175**, 893 (1955)
- [46] E. J. Hart, J. W. Boag *J. Am. Chem. Soc.* **84** 4090 (1962)
- [47] L. G. Wade *Organic Chemistry* 3rd. Edition 1995 Prentice-Hall Inc. pp.645
- [48] M. Arnbruster, H. Haberland, H.-G. Schlinder *Phys. Rev. Lett.* **47** 323 (1981)
- [49] H. Haberland, H. Langosch, H.-G. Schlinder D. R. Wornsnop *J. Phys. Chem.* **88** 3903 (1984)
- [50] L. Kevan *Acc. Chem. Res.* **14** 138 (1981)
- [51] K. S. Kim, I. Park, S. Lee, K. Cho, J. Y. Lee, J. Kim, J. D. Joannopoulos *Phys. Rev. Lett.* **76** 956 (1996)
- [52] C. J. Tsai, K. D. Jordan *Chem. Phys. Lett.* **213** 181 (1993)
- [53] C. G. Bailey, J. Kim, M. A. Johnson *J. Phys. Chem.* **100** 16782 (1996)
- [54] K. S. Kim, J. Kim *J. Chem. Phys.* **109** 5886 (1998)
- [55] A. Rahnan, F. H. Stillinger, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7943 (1973)
- [56] T. Head-Gordon, G. Hura *Chem. Rev* **102**, 2651 (2002)
- [57] W. M. Latimer, W. H. Rodebush *J. Am. Chem. Soc.* **42** 1419(1920)

- [58] G. R. Desiraju *Acc. Chem. Res.* **24** 290 (1991)
- [59] [http://www.solvay-fluor.com/product/datasheet/0,5874,-\\_EN-1000223,00.html](http://www.solvay-fluor.com/product/datasheet/0,5874,-_EN-1000223,00.html)
- [60] S. Gronert *J. Am. Chem. Soc.* **115** 10258 (1993)
- [61] J. E. Del Bene, M. J. Frisch, J. A. Pople *J. Phys. Chem.* **89** 3669 (1985)
- [62] J. A. K. Howard, V. J. Hoy, D. O'Hagan, G. T. Smith *Tetrahedron* **252** 12613 (1996)
- [63] E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte *Chem. Phys. Lett.* **285** 170 (1998)
- [64] E. Espinosa, M. Souhassou, H. Lachekar, C. Lecomte *Act. Cryst* **B55** 563
- [65] R. J. Saykally, G. A. Blake *Science* **259** 1570 (1993)
- [66] <http://ethomas.web.wesleyan.edu/ees123/clathrate.htm>
- [67] T. Appenzeller *Science* **252** 1790 (1991)
- [68] C. K. Paull, W. Ussler, W. C. Dillon *Geoph. Res. Lett.* **18** 432 (1991)
- [69] D. Blake, L. Allamandola, S. Sandford, D. Hudgins, F. Freund *Science* **254** 548 (1991)
- [70] S. N. Smirnov, N. S. Golubev, G. S. Denisov, H. Benedict, P. Schah-Mohammadi, H-H. Linbach *J. Am. Chem. Soc.* **118** 4094 (1996)
- [71] R. J. Saykally *Acc. Chem. Res.* **22** 295 (1989)
- [72] M. T. Carroll, C. Chang, R. F. W. Bader *Mol. Phys.* **63** 387 (1988)
- [73] M. T. Carroll, R. F. W. Bader *Mol. Phys.* **65** 695 (1988)
- [74] J. K. Gregory, D. C. Clary, K. Liu, M. G. Brown, R. J. Saykally *Science* **275** 814 (1997)
- [75] J. J. Novoa, F. Mota *Chem. Phys. Lett.* **63** 345 (2000)
- [76] M. J. Frisch, J. E. Del Bene, J. S. Binkley, H. F. Schaefer III *J. Chem. Phys.* **84** 2279 (1986)
- [77] A. K. Rappé, E. R. Bernstein *J. Phys. Chem. A* **104** 6117 (2000)
- [78] S. S. Xantheas, T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **99** 8774 (1993)
- [79] K. Szalewicz, S. J. Cole, W. Kolos, R. J. Bartlett *J. Chem. Phys.* **89** 3662 (1988)
- [80] D. Feller, *J. Chem. Phys.* **96** 6104 (1992)

- [81] G. Arfken *Mathematical Methods for Physicists* Third Edition Academic Press 1985 pp. 315
- [82] J. J. Hernández Trujillo *Momentos eléctricos de moléculas aromáticas y la formación de complejos en sus mezclas* Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas, UNAM, (1997) pp. 23-25
- [83] C. F. Matta *Applications of the Quantum theory of atoms in molecules to chemical and biochemical problems* Ph. D. Thesis McMaster University (2002) pp. 2, 3, 28-38
- [84] S. S. Xantheas *J. Chem. Phys.* **104** 8821 (1996)
- [85] M. Schütz, W. Klopper, H. P. Lüthi, S. Leutwyler *J. Chem. Phys.* **103** 6114 (1995)
- [86] A. Halkier, H. Koch, P. Jørgensen, O. Christiansen, I. M. B. Nielsen, T. Helgaker *Theor. Chem. Acc.* **97** 150 (1997)
- [87] I. M. B. Nielsen, E. T. Seidl, C. L. Janssen *J. Chem. Phys.* **110** 9435 (1999)
- [88] K. Liu, M. G. Brown, C. Carter, R. J. Saykally, J. K. Gregory, D. C. Clary *Nature*, **381**, 501 (1996)
- [89] K. Liu, M. G. Brown, R. J. Saykally, *J. Phys. Chem A*, **101**, 8995 (1997).
- [90] F. W. Biegler König, R. F. W. Bader, T. Tang *J. Comp. Chem.* Vol. 13, No. 2 (1982)
- [91] R. F. W. Bader *J. Phys. Chem. A* **102** 7314 (1998)
- [92] G. N. Lewis *J. Am. Chem. Soc.* **38** 762 (1916)
- [93] W. Koch, M. C. Holthausen *A Chemist's guide to density functional theory* Second Edition Wiley-VCH 2001 pp. 14
- [94] F. W. Biegler-König, R. F. W. Bader, T. Tang *J. Comp Chem.* **3** 317 (1982)
- [95] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery *J. Comput. Chem.* **14** 1347 (1993)
- [96] T. H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [97] <http://www.emsl.pnl.gov:2080/forms/basisform.html>
- [98] F. Biegler-König, J. Schönbohm, D. Bayley *J. Comp. Chem.* **22**, 545 (2001)
- [99] D. A. McQuarrie, J. D. Simon *Physical Chemistry: A molecular approach* University Science books 1997 pp. 658-665

- [100] D. A. McQuarrie *Statistical Mechanics* Harper & Row Publishers 1976 pp. 224-233
- [101] R. W. Robinett *Quantum Mechanics: Classical Results, Modern Systems and Visualized Examples* Oxford University Press 1997 pp. 90.
- [102] S. F. Boys, F. Bernardi *Mol. Phys.* **19** 553 (1970)
- [103] R. McWeeny *Rev. Mod. Phys.* **32** 335 (1960)
- [104] X. Fradera, M. A. Austen, R. F. W. Bader *J. Phys. Chem. A* **103** 304 (1999)
- [105] R. F. W. Bader, R. J. Gillespie, P. J. MacDougall *J. Am. Chem. Soc.* **110** 7329 (1988)
- [106] R. J. Gillespie, P. L. A. Popelier *Chemical bonding and molecular geometry: from Lewis to electron densities* Oxford University Press 2001 pp. 94, 163-180
- [107] J. C. Owicki, L. L. Shipman, H. A. Scheraga *J. Phys. Chem.* **79**, 1794 (1975)
- [108] J. Poater, X. Fradera, M Solà, M Duran, S. Simon *Chem. Phys. Lett.* **369** 248 (2003)
- [109] C. F. Matta, J. Hernandez-Trujillo, T.-H. Tang, R. F. W. Bader *Chem. Eur. J.* **9**, 1940 (2003)
- [110] P. E. Cade, W. M. Huo *At. Data nucl. Data Tables* **12** 415 1973