



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**LAPLACIANO DE LA DENSIDAD DE ENERGÍA CINÉTICA HAMILTONIANA:
UN ESTUDIO TOPOLÓGICO**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:
Q. PABLO CARPIO MARTÍNEZ

TUTOR: Dr. FERNANDO CORTÉS GUZMÁN
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

MÉXICO, D. F., MAYO 2015



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.

A mis padres amados: Mamá y Yeyo, de quienes he recibido el más grande ejemplo de dedicación, esfuerzo y constancia. Gracias por hacer esto posible; gracias por ser luz en mi vida.

Índice general

Agradecimientos	4
Índice de figuras	8
Índice de tablas	9
1. Introducción	10
2. Antecedentes	11
2.1. La densidad electrónica como un campo escalar	13
2.1.1. Diagonalización del Hessiano y puntos críticos	16
2.1.2. Otros campos escalares	18
2.2. Sobre la densidad de energía cinética	21
2.2.1. Aproximación de la densidad de energía cinética y estudios experimentales	23
2.3. Campos escalares relacionados con la energía cinética	27
2.4. El rol de la energía cinética en la estabilidad molecular	29
3. Objetivo y metodología	32
3.1. Objetivo	32
3.2. Metodología	32
4. Resultados y discusión	34
4.1. Expresión analítica de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ para el orbital 1s del átomo de hidrógeno	34
4.2. Efecto de la base	35
4.3. Sistemas atómicos	39
4.4. Sistemas diatómicos	46
4.4.1. Molécula de hidrógeno	46
4.4.2. N ₂ , CO y LiF	51
4.4.3. Moléculas orgánicas	54

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	3
4.5. Interacciones no covalentes	58
4.5.1. Puente de hidrógeno	58
4.5.2. Sistemas $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ y $\text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{C}_6\text{H}_6$	60
5. Conclusiones	63
Superficies NCI de los dímeros de Benceno y Metano	65
Bibliografía	69

Agradecimientos

Al consejo nacional de ciencia y tecnología CONACYT por el apoyo económico otorgado a través de la beca 274012.

A DGAPA por el proyecto PAPIIT IN208113.

A DGTIC por el apoyo al proyecto SC15-1-IG-36.

A los miembros del jurado: Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué, Dr. Alberto Marcial Vela Amieva, Dr. Francisco Miguel Castro Martínez, Dr. J. Jesús Hernández Trujillo y Dr. Tomás Rocha Rinza por su apoyo en la revisión del presente escrito.

A María Magdalena Aguilar Araiza, Ing. Gladys Edith Cortés Romero, David Vázquez y L.I.A. María Citlalit Martínez Soto por el apoyo brindado en el area de cómputo.

Al Dr. Angel Martín Pendás por las sugerencias al trabajo.

Al Dr. Fernando Cortés Guzmán por proporcionar los medios para el desarrollo del presente trabajo pero sobre todo por el apoyo, la paciencia y motivación a lo largo de estos años.

Lista de acrónimos

DFT	Density Functional Theory
HF	Hartree Fock
MP2	Møller-Plesset de segundo orden
CI	Configuration Interaction
CP	Critical Points
ELF	Electron Localization Function
NCI	Non Covalent Interactions
ELI	Electron Localizability Indicator
QTAIM	Quantum Theory of Atoms and Molecules
LOL	Localized Orbital Locator
VSCC	Valence Shell Charge Concentration
OM	Orbital Molecular

Índice de figuras

2.1.	En términos generales la topología química cuántica comprende el análisis de un campo escalar o vectorial, asociado a una propiedad física, así como la interpretación y correlación de los resultados con entidades propias de la estructura molecular.	13
2.2.	a) y c) Representación gráfica de los puntos críticos (2,-2) y (2,0) asociados a un máximo y un punto de silla de una función $f : D \subset \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$. b) y d) diagramas de contorno correspondientes.	18
2.3.	Isosuperficies y contornos ELF de las moléculas $(\text{H}_2\text{C})_3\text{Bi}_2$ y $(\text{H}_2\text{Ge})_3\text{Bi}_2$ en la parte superior e inferior respectivamente. Los contornos en ambos casos muestran que no existe interacción entre cada una de las especies CH_2 y GeH_2 así como entre átomos de Bismuto.	19
2.4.	Interacciones no covalentes en dímeros de ácido fórmico. a) Gradiente reducido de la densidad en función de signo(λ_2) ρ , b) superficies NCI asociadas a la interacción atractiva entre átomos de oxígeno e hidrógeno y c) superficies NCI asociadas a la interacción de van der Waals entre átomos de hidrógeno. Figura extraída de la referencia [36].	20
2.5.	a) Interacción de puente de hidrógeno entre moléculas de agua. Para este caso la aproximación de Abramov se comporta bien en el intervalo de 0.6 a 2.2 u.a. sobre la trayectoria de enlace del átomo H_{11} y O_2 . b) De igual manera, la expresión de Abramov tiene un buen comportamiento en el intervalo de 0.6 a 2.0 u.a. a lo largo de la trayectoria de enlace de los átomos H_1 y F_2 . Para ambos casos fuera de dichos intervalos $G(\mathbf{r})$ se desvía drásticamente de los resultados <i>ab-initio</i> .	26
2.6.	Diagramas de contorno de $\nu_\sigma = t_\sigma/(1 + t_\sigma)$ para algunas moléculas. a) Sección del plano σ_d de la molécula de etano, b) vista de los hidrógenos de la molécula de Etileno en dirección al plano σ_h , c) plano σ a lo largo de los átomos de hidrógeno en la molécula de diborano; d) C_2 singulete, e) F_2 y f) LiF .	28

2.7. a) Perfil de la densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$ y b) perfil de la densidad de energía cinética $K(\mathbf{r})$. c) y d) componentes $G(\mathbf{r})$ y $L(\mathbf{r})$ para la molécula H_2 en equilibrio. La distancia internuclear es de 1.4 u.a. y los valores de las distribuciones se encuentran en unidades atómicas.	30
3.1. Diagrama de flujo de la metodología.	33
4.1. Gráfica de las expresiones analíticas (Ex) de $K(\mathbf{r})$ y $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ en función de la distancia.	35
4.2. Perfiles de $K(\mathbf{r})$ para distintas bases de Pople comparados con la solución exacta del átomo de Hidrógeno.	36
4.3. Perfiles de $K(\mathbf{r})$ para distintas bases de Dunning comparados con la solución exacta del átomo de Hidrógeno.	36
4.4. Perfiles de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ para distintas bases de Pople comparados con la solución exacta del átomo de Hidrógeno.	38
4.5. Perfiles de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ para distintas bases de Dunning comparados con la solución exacta del átomo de Hidrógeno.	38
4.6. Perfil de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ correspondiente al cálculo m06-2x/cc-pV5Z en comparación con la curva exacta dando muestra de una buena aproximación.	39
4.7. Perfil idealizado de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ mostrando la región del <i>core</i> , las intersecciones de la curva con la abscisa en la región de valencia, las capas de concentración y dilución de $K(\mathbf{r})$, así como los máximos, mínimos y sus respectivos radios.	41
4.8. Comportamiento de r_{α_i} y $\log [-\nabla^2 \rho(\mathbf{r})]$ en función de Z para a) primera capa, b) segunda y capa y c) tercera capa de concentración de $K(\mathbf{r})$	45
4.9. a), b), c) y d) Perfiles de $G(\mathbf{r})$, $K(\mathbf{r})$, $\nabla^2 G(\mathbf{r})$ y $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ respectivamente. En color azul se presentan las curvas para la distancia de equilibrio ($\Delta r = 0$) mientras que las curvas en naranja corresponden a $\Delta r = 5,67$ u.a. (3.0 \AA). Las líneas delgadas corresponden a los perfiles de las densidades con incrementos $\Delta r = 0,19$ u.a. (0.1 \AA).	46
4.10. Evolución de las densidades $G(\mathbf{r})$, $K(\mathbf{r})$, $V(\mathbf{r})$ y $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ evaluadas en el punto crítico en función de la distancia internuclear (en Å) de la molécula de hidrógeno.	48
4.11. Evolución de las densidades $\nabla^2 G(\mathbf{r})$, $\nabla^2 K(\mathbf{r})$, $\nabla^2 V(\mathbf{r})$ y $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ evaluadas en el punto crítico y en función de la distancia internuclear (en Å) de la molécula de hidrógeno.	49
4.12. Evolución de los contornos de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ en la formación de la molécula de hidrógeno. Δr corresponde al incremento en la distancia internuclear tomando como referencia la distancia de equilibrio (en Å).	50

4.13. Diagramas de contornos de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ y $\nabla^2K(\mathbf{r})$ de las moléculas a) N ₂ b) CO y c) LiF.	51
4.14. Perfiles de $\nabla^2K(\mathbf{r})$ de las moléculas a) N ₂ , b) CO y c) LiF . .	53
4.15. Perfiles de $\nabla^2K(\mathbf{r})$ a lo largo del enlace C–C de las moléculas a) etano, b) eteno y c) etino.	55
4.16. Capa externa de concentración de energía cinética $K(\mathbf{r})$ de la molécula de metano.	56
4.17. Capa externa de concentración de energía cinética $K(\mathbf{r})$ de las moléculas a) etano, b) eteno y c) etino.	57
4.18. a) y b) Perfiles de $\nabla^2K(\mathbf{r})$ a lo largo del enlace C-C de la molécula de benceno a diferentes escalas. c) y d) δ_k en en diferentes perspectivas.	58
4.19. Isosuperficies δ_k y ELF de la molécula de agua a la izquierda y derecha respectivamente.	59
4.20. a) y b) distribución espacial de δ_k en una interacción de puen- te de hidrógeno.	60
4.21. Evolución de la superficie δ_k del dímero CH ₄ ··CH ₄ en función de la distancia. Las superficies δ_k de las moléculas de metano únicamente se traslapan en la estructura de equilibrio y no hay redistribución de $K(\mathbf{r})$	61
4.22. a) Superficie δ_k del dímero C ₆ H ₆ ··C ₆ H ₆ . b) Corte de la super- ficie δ_k . Las superficies δ_k de las moléculas aisladas, además de traslaparse, sufren una redistribución en la estructura de equilibrio al formar el dímero.	62
5.1. Superficies NCI de la interacción no covalente del dímero de benceno	65
5.2. Superficies NCI de la interacción no covalente del dímero de metano	66

Índice de tablas

2.1. Comparación de valores de la densidad de energía cinética $G(r_c)$ y $G(\mathbf{r}_c)^\dagger$ en el punto crítico (3,-1) calculadas mediante Hartree-Fock y la ecuación 2.30 respectivamente. Los datos se encuentran en unidades atómicas.	24
4.1. Datos numéricos asociados a las etiquetas de la Figura 4.7 (en unidades atómicas). Con efectos comparativos se muestran los radios de van der Waals (r_{vw}). r_{α_i, α_i} y r_{β_i, β_i} denota que en la parte superior se encuentra el radio del mínimo o máximo y en la parte inferior su valor asociado.	42

Capítulo 1

Introducción

En el presente trabajo se estudió la densidad de energía cinética y su laplaciano con la finalidad de extraer información estructuralmente relevante en el marco de la química cuántica topológica y contribuir al entendimiento del rol de la energía cinética en las interacciones químicas.

Para este propósito se efectuó el cálculo de la densidad de energía cinética $K(\mathbf{r})$ y su laplaciano en diversos sistemas: átomo de hidrógeno, las moléculas H_2 , N_2 , CO_2 , LiF , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 y benceno así como en el dímero de agua, dímero de metano y dímero de benceno.

El análisis de los perfiles permitió observar un aumento en la concentración de densidad de energía cinética en la región internuclear conforme aumenta el carácter covalente. Asimismo, los diagramas de contornos y superficies permitieron establecer la existencia de una capa externa de concentración de energía cinética en cada uno de los sistemas. Se propone, como una aplicación potencial, que el campo escalar $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ sea útil en la descripción de sistemas moleculares que interactúan débilmente.

Capítulo 2

Antecedentes

El progreso de la mecánica cuántica, las nuevas herramientas de cómputo y la programación, dieron origen a la química computacional, definida como el conjunto de técnicas aplicadas a la investigación de problemas químicos por medio de la computadora. [1]

El desarrollo de algoritmos y la disponibilidad de paquetes computacionales capaces de efectuar cálculos de estructura electrónica, han hecho posible que en los trabajos experimentales tengan cabida datos numéricos o estructuras obtenidas de forma teórica: valores energéticos y termodinámicos, constantes de acoplamiento, energías de excitación, estados de transición, etc. De este modo, la labor experimental y la teórica, lejos de ser una dicotomía, se vuelven complementarias una de la otra en el sentido en el que una provee de datos que son imposibles de obtener por la otra vía. [2]

En este sentido, la capacidad con la que el científico ha indagado e interpretado la información obtenida de las aproximaciones de la función de onda Ψ , a partir de métodos *ab-initio*, ha dado lugar a un sinnúmero de publicaciones de gran relevancia en el campo de la química. De igual manera la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), como fruto de los trabajos de Hohenberg y Kohn [3] y las ecuaciones desarrolladas por Kohn y Sham, [4] han resaltado la importancia de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ como una propiedad fundamental en la descripción de sistemas moleculares. La inclusión de la correlación electrónica en los métodos DFT lograron ventaja sobre los métodos basados en Hartree-Fock (HF) y particularmente su baja demanda computacional sobre los métodos de interacción de configuraciones (CI) y Møller-Pleset de segundo orden (MP2). [5]

Asimismo, la teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (AIM por sus siglas in Inglés) desarrollada por Bader y colaboradores [6] ha adquirido una importancia relevante durante los últimos años en el estudio de la estructura

molecular, pues ésta resulta ser una teoría interpretativa de $\rho(\mathbf{r})$ en la que se aplican algunas herramientas de la topología y de sistemas dinámicos para extraer información. Posteriormente estas investigaciones se extendieron al estudio del laplaciano de la densidad electrónica ($\nabla^2\rho(\mathbf{r})$) por lo que actualmente se le considera una parte integral de AIM.[7]

En el trabajo titulado *Atomic Properties of Amino Acids: Computed Atom Types as a Guide for Future Force-Field Design*, Popelier da razón de la necesidad de introducir un concepto general, capaz de englobar los múltiples estudios de campos escalares y vectoriales inspirados en AIM, pues estrictamente hablando, la teoría cuántica de átomos en moléculas solo tiene sentido cuando se estudia la topología de la densidad electrónica. [8] Así pues, se introdujo el término Topología química cuántica (Quantum Chemical Topology, QCT por sus siglas en inglés) siendo que los científicos no solamente estaban centrados en las propiedades de $\rho(\mathbf{r})$ y su laplaciano, sino que varios grupos de investigación en todo el mundo estudiaban las propiedades de otros campos escalares y vectoriales en sistemas químicos.[9] Además de $\rho(\mathbf{r})$ y $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, algunas funciones relacionadas con este marco teórico son las siguientes:

- Potencial electrostático [10]
- Función de localización electrónica (ELF) [11]
- Campo virial [12]
- Distribuciones de corriente magnéticamente inducidas [13]
- Campo de fuerzas de Ehrenfest [14]

En términos globales el análisis topológico tiene como punto de partida una función definida en el espacio real, obtenida de forma teórica o experimental. En cuanto los estudios teóricos respecta, dicha función puede ser el resultado de un cálculo mecánico cuántico. En general, cualquier función escalar o vectorial obtenida a partir de $\rho(\mathbf{r})$ o de las matrices de densidad de primer y segundo orden, pueden considerarse ingredientes básicos del tratamiento topológico.[15] La siguiente figura resume los puntos principales de la topología química cuántica.

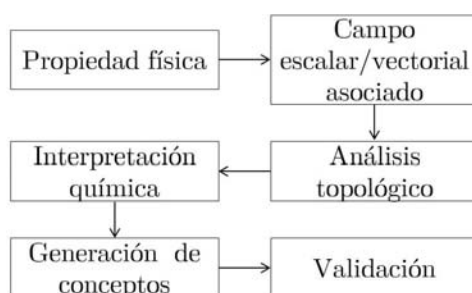


Figura 2.1: En términos generales la topología químico cuántica comprende el análisis de un campo escalar o vectorial, asociado a una propiedad física, así como la interpretación y correlación de los resultados con entidades propias de la estructura molecular.

Por otro lado, la naturaleza del enlace químico sigue siendo motivo de debate, incluso para la molécula H_2^+ , que es el caso más simple de enlace covalente. De acuerdo con Hellman, Ruedenberg y Kutzeling, un descenso en la energía cinética asociado con la deslocalización electrónica es la clave del mecanismo de estabilización molecular. En contraparte, Slater, Feynman y Bader sostienen que la fuente de estabilización es la disminución en la energía potencial, debido a la redistribución de la densidad electrónica en la región internuclear. [16]

En este orden de ideas, el objetivo del presente trabajo subyace en estudiar la topología de la densidad de energía cinética local a través de su laplaciano en diversos sistemas, no con el propósito de adoptar la postura de alguna de las escuelas mencionadas en el párrafo anterior, sino con el de extraer información estructuralmente relevante en el marco de la química cuántica topológica y contribuir al entendimiento del rol de la energía cinética en las interacciones químicas.

2.1. La densidad electrónica como un campo escalar

Matemáticamente un campo escalar se define como una función $f : D \subset \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ definida en el espacio euclidiano n-dimensional cuya imagen pertenece a \mathbb{R} . [17] Así la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ es propiamente un campo escalar y el estudio de su topología ha sido la base para el desarrollo de otros campos escalares (ver sección 2.1.2). Con el fin de presentar un panorama general del análisis topológico, se mostrarán algunos puntos básicos de este tratamiento en términos de la densidad electrónica.

Sea $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_M)$ la función de onda de un sistema estacionario, en donde \mathbf{x}_i denota las coordenadas espaciales y de espín de los N electrones y \mathbf{X}_j las coordenadas espaciales de M núcleos. Dicha función resulta ser general pues no se le ha impuesto condición alguna; no obstante buena parte de los cálculos computacionales se efectúan bajo la aproximación de Born-Oppenheimer en donde se separa el movimiento nuclear del movimiento electrónico. En tal caso, la función de onda depende de las coordenadas espaciales y de espín de los N electrones y de manera paramétrica de las coordenadas nucleares \mathbf{X} , es decir $\psi = \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{X})$. En estas condiciones, la probabilidad de encontrar a cada uno de los electrones en un elemento particular de volumen $d\tau_i = dx_i dy_i dz_i$ y coordenada de espín σ_i es

$$\psi^*(\mathbf{x}; \mathbf{X})\psi(\mathbf{x}; \mathbf{X})d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \dots, d\mathbf{x}_N \quad (2.1)$$

en donde $d\mathbf{x}_i = d\tau_i \sigma_i$. En consecuencia, la probabilidad de encontrar un electrón en cierto elemento de volumen, independientemente de la posición los electrones restantes, puede obtenerse mediante la suma de todos los espines posibles seguida de la integración de todas las coordenadas espaciales de los $N - 1$ electrones como sigue

$$\sum_{\sigma} \left[\int d\tau_2 \int d\tau_3 \cdots \int d\tau_N \psi^*(\mathbf{x}; \mathbf{X})\psi(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \right] d\tau_1. \quad (2.2)$$

Finalmente, dado que los electrones del sistema son indistinguibles, la multiplicación de esta cantidad por N resulta ser la densidad de encontrar a cualquiera de los electrones del sistema en el elemento de volumen $d\tau_1$ o bien, la probabilidad de encontrar carga electrónica en el elemento de volumen $d\tau_1$

$$\rho(\mathbf{r}; \mathbf{X}) = N \sum_{\sigma} \int d\tau_2 \int d\tau_3 \cdots \int d\tau_N \psi^*(\mathbf{x}; \mathbf{X})\psi(\mathbf{x}; \mathbf{X}). \quad (2.3)$$

Esta cantidad es en esencia la densidad electrónica o densidad electrónica de carga y se denota como $\rho(\mathbf{r}; \mathbf{X})$, siendo \mathbf{r} el vector de posición de uno de los electrones. Esta expresión puede abreviarse si se denota a $\int d\tau'$ como la integración sobre todas las coordenadas espaciales y de espín de todos los electrones excepto uno. Además, si se da por entendido que la configuración de los núcleos se encuentra fija bajo la aproximación de Born-Oppenheimer, la densidad de electrónica resulta

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int d\tau'_N \psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (2.4)$$

De esta forma, si se introduce un operador monoeléctrico y multiplicativo $\hat{O}(\mathbf{r})$ entre las funciones de onda de la ecuación 2.4, se tiene como resultado la densidad de distribución en el espacio real para dicha propiedad; sin embargo, no todas las propiedades monoeléctricas de un sistema pueden

determinarse por la densidad de carga, por ejemplo la energía cinética cuyo operador es diferencial. Por tal motivo es necesario introducir una cantidad más general; la matriz de densidad de primer orden. Esta cantidad se simboliza como $\Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ y tiene la siguiente forma¹

$$\Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = N \int d\tau' \psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \psi(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (2.5)$$

Nótese que los elementos diagonales de esta cantidad ($\mathbf{r} = \mathbf{r}'$) dan como resultado la distribución de probabilidad. Ahora, es importante saber que para obtener el valor esperado de algún operador \hat{A} mediante $\Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, es necesario tomar en cuenta que el operador \hat{A} actúa únicamente sobre las variables no primadas y una vez hecho esto, debe hacerse $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ antes de efectuar la integración. [18]

Por otro lado, si se sustituyen los espín-orbitales por un conjunto de funciones que diagonalizan la matriz de densidad, ésta puede expresarse en términos de los llamados orbitales naturales

$$\Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_i \xi_i \eta_i^*(\mathbf{r}) \eta_i(\mathbf{r}') \quad (2.6)$$

siendo $\rho(\mathbf{r})$ un caso particular de $\Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ donde $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$; es decir, la densidad electrónica es la suma de los elementos diagonales de la matriz de densidad de primer orden

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \xi_i \eta_i^*(\mathbf{r}) \eta_i(\mathbf{r}) = \sum_i \lambda_i |\eta_i|^2. \quad (2.7)$$

La función $\rho(\mathbf{r})$ exhibe un comportamiento no analítico, es decir, se cumple la condición de cúspide en las posiciones nucleares lo cual es consecuencia de la energía potencial. [19] Como resultado de las interacciones coulómbicas, es de esperarse que los electrones se encuentren en las inmediaciones de los núcleos y por lo tanto, que $\rho(\mathbf{r})$ adopte valores grandes en tales regiones. De igual forma resulta evidente que $\rho(\mathbf{r})$ muestre un comportamiento decreciente exponencial y tienda a cero a distancias muy grandes a partir de los núcleos. [19][20] En términos generales, la densidad electrónica en un sistema molecular se asemeja a la superposición de las densidades atómicas; no obstante ¿qué ocurre en las región internuclear? ¿cuál es el comportamiento de $\rho(\mathbf{r})$ en dicha región?. La respuesta a estas interrogantes en función del análisis topológico han dado lugar a un sinnúmero de aportaciones en lo que al estudio de la estructura electrónica se refiere, pues ha dejado entrever que en las regiones internucleares existe acumulación de densidad electrónica y exhibe un comportamiento particular en función de la naturaleza de

¹Se utiliza el término matriz de densidad pues \mathbf{r} y \mathbf{r}' son análogos a los subíndices de los elementos de matriz. [18]

los núcleos. El estudio de isosuperficies, contornos, trayectorias asociadas al gradiente $\nabla\rho(\mathbf{r})$ y principalmente la caracterización de los puntos críticos (PC's) son algunos de los puntos esenciales que deben cubrirse en un análisis topológico habitual. [21] [6]

2.1.1. Diagonalización del Hessiano y puntos críticos

Sea f una función escalar $f : D \subset \mathbb{R}^N \rightarrow \mathbb{R}$ continua y diferenciable y \mathbf{r} un vector en \mathbb{R}^N . El gradiente de f en el punto \mathbf{r} se define como el vector $\nabla f(\mathbf{r}) \in \mathbb{R}^N$ o bien

$$\nabla f(\mathbf{r}) = \left[\frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial x_1}, \frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial x_n} \right]. \quad (2.8)$$

En este sentido, un punto crítico de la función f se define como el punto $\mathbf{r}_{cp} \in \mathbb{R}^N$ tal que $\nabla f(\mathbf{r}_{cp}) = \mathbf{0}$. Ahora, con el fin de determinar si \mathbf{r}_{cp} corresponde a un máximo local, a un mínimo local o a un punto de silla de la función f , es necesario efectuar las segundas derivadas parciales respecto a las n variables. El arreglo ordenado de éstas corresponde a la matriz Hessiana $H_{i,j} = \partial^2 f / \partial x_i \partial x_j|_P$ y que para el caso particular de la densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$, adopta la siguiente forma

$$\nabla \nabla \rho(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial \rho}{\partial x} & \frac{\partial \rho}{\partial y} & \frac{\partial \rho}{\partial z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{bmatrix}_{\mathbf{r}} \quad (2.9)$$

siendo $\mathbf{r} = \mathbf{r}(x, y, z)$. Puesto que esta matriz es real y simétrica, se debe cumplir que $\forall \mathbf{r} \in \mathbb{R}^3$

$$\frac{\partial^2 f(\mathbf{r})}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 f(\mathbf{r})}{\partial x_j \partial x_i} \quad (2.10)$$

pues de esta forma se satisface la condición de simetría de los elementos de matriz respecto a la diagonal principal.[22] Como consecuencia de esto, es posible expresar el Hessiano en su forma diagonal mediante una transformación de similitud y obtener eigenvalores reales. Así, para el caso del Hessiano

de $\rho(\mathbf{r})$ en el punto crítico \mathbf{r}_{cp} se tiene

$$\nabla\nabla\rho(\mathbf{r}_{cp}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{bmatrix}_{\mathbf{r}_{cp}} . \quad (2.11)$$

Los eigenvectores resultantes son mutuamente ortogonales y cada uno de ellos representa un eje y, por consiguiente, el perfil de la densidad a lo largo de éste se encuentra definido localmente por el eigenvalor correspondiente. Finalmente, la traza del Hessiano dada por la suma de sus eigenvalores $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ definen al laplaciano de la densidad electrónica $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$. Esta cantidad es invariante respecto a la transformación de coordenadas y es, por lo tanto, una propiedad intrínseca de la densidad de carga.[23]

Si bien cada uno de los eigenvalores λ_i representa el perfil o la curvatura de la densidad electrónica a lo largo de uno de los ejes principales, éstas son de suma importancia para describir las propiedades de los puntos críticos de $\rho(\mathbf{r})$ y por lo tanto, de cualquier función escalar. Se define entonces el rango de un punto crítico (ω) como el número de eigenvalores no nulos de la matriz Hessiana y la firma (γ) como la suma algebraica de los signos de los eigenvalores y cuya dupla (ω, γ) resalta la naturaleza del punto crítico. Dada la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, los puntos críticos pueden clasificarse de la siguiente manera

- (3,-3) Todas las curvaturas son negativas y $\rho(\mathbf{r})$ es un máximo local en el punto \mathbf{r}_{cp} .
- (3,-1) Dos curvaturas son negativas en \mathbf{r}_{cp} y los eigenvectores asociados a éstas definen un plano en el cual $\rho(\mathbf{r})$ es máxima. Por otro lado, en el eje normal $\rho(\mathbf{r})$ es mínima \mathbf{r}_{cp} .
- (3,+1) Dos curvaturas son positivas en \mathbf{r}_{cp} y los eigenvectores asociados a éstas definen un plano en el cual $\rho(\mathbf{r})$ es mínima. Por otro lado, en el eje normal $\rho(\mathbf{r})$ es máxima en \mathbf{r}_{cp} .
- (3,+3) Todas las curvaturas son positivas y $\rho(\mathbf{r})$ es un mínimo local en el punto \mathbf{r}_{cp} . [6][24]

En la Figura 2.2 se puede observar que la superficie a) representa un máximo local ya que al efectuar la segunda derivada de las coordenadas se tendría que todas las curvaturas son negativas. Por otro lado la superficie c) ilustra

claramente un punto de silla en cuyo caso, el signo de una de las curvaturas sería distinto de la otra.

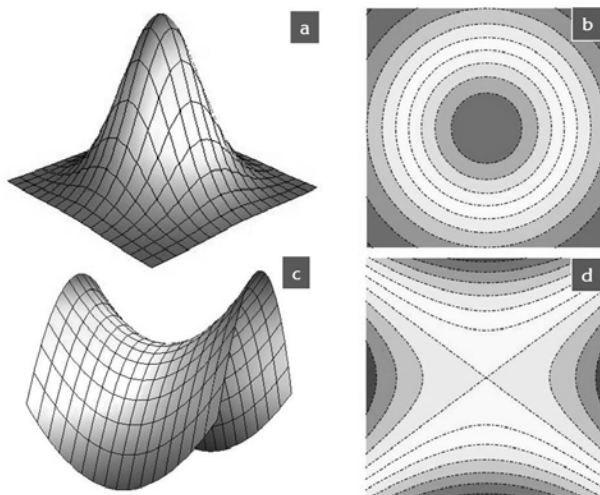


Figura 2.2: a) y c) Representación gráfica de los puntos críticos $(2,-2)$ y $(2,0)$ asociados a un máximo y un punto de silla de una función $f : D \subset \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$. b) y d) diagramas de contorno correspondientes.

2.1.2. Otros campos escalares

En razón de que los fundamentos matemáticos del análisis topológico constituyen un marco teórico independiente de cualquier campo escalar, éste no se limita al estudio de la densidad de carga. También puede aplicarse a diversas funciones escalares, incluso si éstas son n-dimensionales, como es el caso de las hiper-superficies de potencial estudiadas por Mezey[25]. En términos generales esta metodología comprende la búsqueda de los puntos críticos en términos de su rango y firma, la construcción del campo gradiente y finalmente la interpretación y correlación de los resultados con entidades propias de la estructura molecular.[26]

Como un ejemplo se encuentra la Función de Localización Electrónica (*Electron Localization Function*, ELF) desarrollada por Becke y Edgecombe cuya directriz se centra en la identificación de grupos electrónicos localizados en sistemas moleculares. Esta función está definida como $\eta(\mathbf{r}) = (1 + \chi_\sigma^2)^{-1}$ en donde $\chi_\sigma = D_\sigma/D_\sigma^0$ y D_σ es interpretada como una medida de la localización electrónica mientras que D_σ^0 corresponde al gas electrónico uniforme con densidad de espín igual al valor de $\rho_\sigma(\mathbf{r})$ que funge como referencia.[11][27]

La forma explícita de estas cantidades es la siguiente

$$D_\sigma = \sum_{i=1}^N |\nabla\phi|^2 - \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho_\sigma|^2}{\rho_\sigma} \quad (2.12a)$$

$$D_\sigma^o = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3} \rho_\sigma^{5/3} \quad (2.12b)$$

Con el fin de ejemplificar la aplicación de este campo escalar, Tsirelson y Stash [28] han estudiado una serie de arreglos moleculares mediante ELF concluyendo que los pares electrónicos no enlazantes son un factor primordial en la estructura cristalina. Asimismo Savin, Silvi y Colonna [29] efectuaron un estudio topológico de ELF enfocado a caracterizar enlaces deslocalizados. J. C. Santos y colaboradores [30] evaluaron el carácter aromático de moléculas planas y finalmente, Kirill Yu Monakhov y Gourlaouen [31] lograron obtener información estructural a partir de esta función para sustentar la ausencia de interacciones enlazantes entre átomos de bismuto y bismuto-ligante, trabajo del cual se extrajo la Figura 2.3.

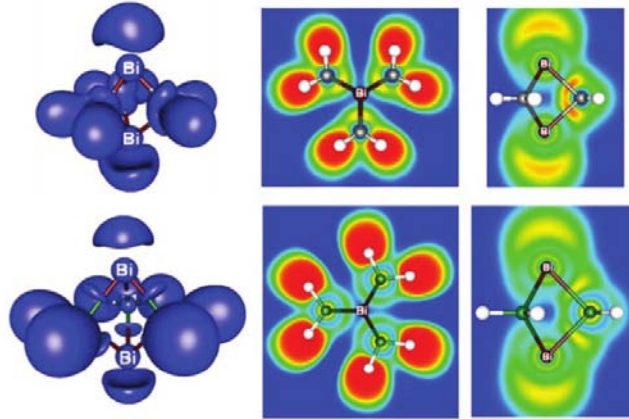


Figura 2.3: Isosuperficies y contornos ELF de las moléculas $(\text{H}_2\text{C})_3\text{Bi}_2$ y $(\text{H}_2\text{Ge})_3\text{Bi}_2$ en la parte superior e inferior respectivamente. Los contornos en ambos casos muestran que no existe interacción entre cada una de las especies CH_2 y GeH_2 así como entre átomos de Bismuto.

Por otro lado el gradiente reducido de la densidad s , cantidad adimensional definida como

$$s = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}}, \quad (2.13)$$

adquirió cierta relevancia en la teoría de funcionales de la densidad y algunas de sus propiedades fueron estudiadas por Perdew en el desarrollo de nuevos funcionales. [32] Posteriormente s en conjunto con $\rho(\mathbf{r})$ fueron utilizadas

por Weitao Yang y colaboradores en el desarrollo del campo escalar NCI (Non Covalent Interactions).[33] [34] [35] Éste campo está centrado en el mapeo e identificación de interacciones no covalentes pues ρ en conjunto con s permiten efectuar una partición del espacio físico en regiones no interactuantes, regiones de enlace covalente y regiones de interacción no covalente. Las regiones de interacción no covalente pueden clasificarse como atractivas o repulsivas, en función del signo del segundo eigenvalor del hessiano. En la Figura 2.4 se presenta un par de superficies NCI asociadas a las interacciones débiles atractivas y de van der Waals. Al mismo tiempo se muestra la gráfica del gradiente reducido en función del signo del segundo eigenvalor del Hessiano (λ_2).

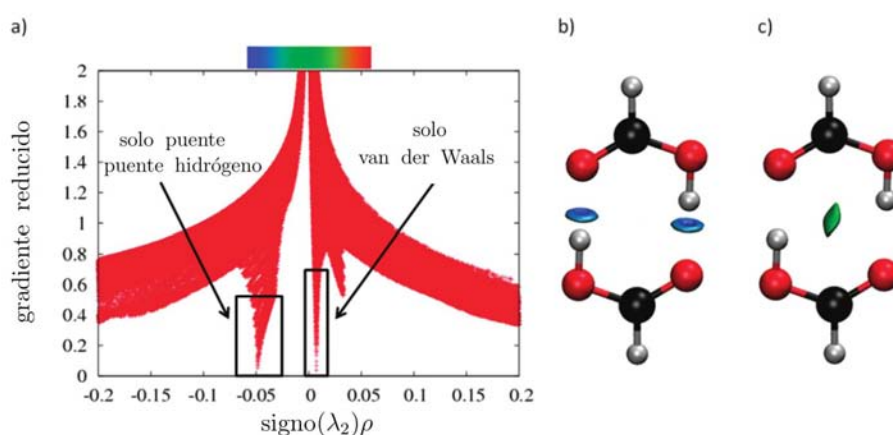


Figura 2.4: Interacciones no covalentes en dímeros de ácido fórmico. a) Gradiente reducido de la densidad en función de $\text{sign}(\lambda_2)\rho$, b) superficies NCI asociadas a la interacción atractiva entre átomos de oxígeno e hidrógeno y c) superficies NCI asociadas a la interacción de van der Waals entre átomos de hidrógeno. Figura extraída de la referencia [36].

El indicador de localizabilidad electrónica (ELI) [37], los índices de localización y deslocalización [38] y la función fuente [39], también son ejemplos de campos escalares cuyo aporte al estudio de la estructura molecular no se puede pasar por alto. Los primeros dos están fundamentados en la densidad de pares mientras que en el último se basa en la función de Green que determina la densidad electrónica. Es importante señalar que algunas funciones escalares no fueron mencionadas en esta sección pero no por ello dejan de ser importantes.[40]

2.2. Sobre la densidad de energía cinética

Entiéndase por densidad de energía cinética como la energía cinética por unidad de volumen en un punto particular. De manera clásica no existe complicación alguna en definir dicha cantidad; sin embargo de manera cuántica ésta se encuentra sujeta a ambigüedad.[41] Véase que si efectúa el desarrollo de $\nabla^2(\Psi^*\Psi)$, al aplicar el operador ∇ sobre el producto de Ψ y Ψ^* se tiene

$$\begin{aligned}\nabla^2(\Psi^*\Psi) &= \nabla \cdot (\nabla\Psi^*\Psi) \\ &= \nabla \cdot [\Psi^*(\nabla\Psi) + \Psi(\nabla\Psi^*)] \\ &= \nabla\Psi^* \cdot \nabla\Psi + \Psi^*(\nabla^2\Psi) + \nabla\Psi \cdot \nabla\Psi^* + \Psi(\nabla^2\Psi^*)\end{aligned}$$

De aquí se observa que $\nabla^2(\Psi^*\Psi) = \Psi\nabla^2\Psi^* + \Psi^*\nabla^2\Psi + 2\nabla\Psi^* \cdot \nabla\Psi$ así, al despejar el término $\Psi\nabla^2\Psi^* + \Psi^*\nabla^2\Psi$ y al multiplicar la igualdad por -1 se obtiene

$$-(\Psi\nabla^2\Psi^* + \Psi^*\nabla^2\Psi) = 2\nabla\Psi^* \cdot \nabla\Psi - \nabla^2(\Psi^*\Psi). \quad (2.14)$$

Finalmente, al dividir la ecuación 2.14 entre 2 y al integrar sobre todas las coordenadas espaciales y de espín de todos los $N - 1$ electrones se tiene

$$\begin{aligned}\frac{-\hbar^2}{4m}N \int d\tau' [\Psi^*\nabla^2\Psi + \Psi\nabla^2\Psi^*] = \\ \frac{\hbar^2}{2m}N \int d\tau' \nabla\Psi^* \cdot \nabla\Psi - \frac{\hbar^2}{4m}N \int d\tau' \nabla^2(\Psi^*\Psi)\end{aligned} \quad (2.15)$$

o bien

$$\begin{aligned}\frac{-\hbar^2}{4m} [\nabla^2 + \nabla'^2] \Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|_{r=r'} = \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla \cdot \nabla') \Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|_{r=r'} \\ - \frac{\hbar^2}{4m} \nabla^2 \rho(\mathbf{r})\end{aligned} \quad (2.16)$$

siendo la ecuación 2.16 igual a la ecuación 2.15 pero en términos de la matriz de densidad de primer orden. Con el fin de simplificar las expresiones anteriores se definen las siguientes cantidades

$$K(\mathbf{r}) = \frac{-\hbar^2}{4m}N \int d\tau' [\Psi^*\nabla^2\Psi + \Psi\nabla^2\Psi^*] \quad (2.17a)$$

$$G(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{2m}N \int d\tau' \nabla\Psi^* \cdot \nabla\Psi \quad (2.17b)$$

en donde $K(\mathbf{r})$ es la densidad de energía cinética hamiltoniana y $G(\mathbf{r})$ la densidad de energía cinética lagrangiana. Así, una expresión para $K(\mathbf{r})$ es la siguiente

$$K(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}) - \frac{\hbar^2}{4m}N \int d\tau' \nabla^2(\Psi^*\Psi). \quad (2.18)$$

Finalmente se observa que los últimos términos de las ecuaciones 2.15 y 2.16 no son más que un cuarto del negativo del laplaciano de la densidad de carga, el cual se denotará como $L(\mathbf{r})$. En consecuencia la ecuación 2.18 adopta la siguiente forma

$$K(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}) + L(\mathbf{r}). \quad (2.19)$$

Esta expresión relaciona dos densidades de energía cinética con las propiedades de la densidad de carga. De manera particular la densidad de energía cinética $K(\mathbf{r})$ en cada punto del espacio está determinada por la distribución de densidad total además de los valores y gradientes de los orbitales naturales.[42]

Asimismo, Feinberg y Ruedenberg [41] notaron que los cambios locales en la energía cinética podrían ser de gran utilidad en la interpretación del enlace químico. Para este efecto utilizaron la siguiente expresión

$$t_+(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \frac{\nabla_i \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \cdot \nabla_i \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}{2} \right\rangle \quad (2.20)$$

haciendo notar que ésta cantidad está conformada por contribuciones positivas de todos los elementos de volumen, lo que resulta particularmente bueno para elucidar las relaciones entre los rearrreglos de la función de onda y la energía cinética. De igual manera estos autores concluyeron que la forma alterna de la expresión de Schrödinger también es aceptable

$$t_{Sch}(\mathbf{r}) = \left\langle \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \nabla_i^2 \right) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right\rangle \quad (2.21)$$

e incluso, combinaciones lineales de $t_{Sch}(\mathbf{r})$ y $t_+(\mathbf{r})$ como en la siguiente expresión

$$t_+(\mathbf{r}) = \alpha t_+(\mathbf{r}) + (1 - \alpha) t_{Sch}(\mathbf{r}). \quad (2.22)$$

Es importante señalar que la energía cinética juega un papel fundamental en la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas, pues uno de sus fundamentos exige que el valor esperado de la energía cinética de un átomo en una molécula esté bien definido, de forma que el teorema virial pueda aplicarse para estimar la energía de dicho átomo. Ciertamente es que en términos cuánticos, la densidad de energía cinética está sujeta a ambigüedad; sin embargo también se puede demostrar que siempre es posible elegir una expresión para la energía cinética local de tal forma que el teorema virial se cumpla. [43] En la formulación de Bader, un átomo dentro de una molécula se encuentra limitado por superficies de cero flujo de densidad electrónica. En tal caso el vector normal a la superficie es ortogonal al gradiente de la densidad electrónica,

por lo que la integral del laplaciano en $\rho(\mathbf{r})$ sobre una región atómica es cero [41]

$$\int_{\partial A} \nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n} dS = \int_A \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0. \quad (2.23)$$

De esta forma la familia de energías cinéticas locales de la ecuación 2.22 difieren en tal término y, por lo tanto, se debe obtener el mismo valor esperado en una región limitada por una superficie de flujo nulo, de tal modo que la ecuación 2.22 se convierte en

$$t_\alpha(\mathbf{r}) = t_+(\mathbf{r}) + \left(\frac{1-\alpha}{4} \right) \nabla^2 \rho(\mathbf{r}). \quad (2.24)$$

2.2.1. Aproximación de la densidad de energía cinética y estudios experimentales

Bajo el título *On the Possibility of Kinetic Energy Density Evaluation from the Experimental Electron-Density Distribution*, Abramov [44] propone una manera de calcular la densidad de energía cinética $G(\mathbf{r})$ a partir de la densidad electrónica experimental. Bajo esta aproximación es posible realizar una descripción cuantitativa del comportamiento de $G(\mathbf{r})$ en los puntos críticos (3,-1), tanto en moléculas de capa cerrada como en interacciones intermoleculares.

Como se ha mostrado anteriormente, la densidad de energía cinética de un sistema cuántico puede expresarse en términos de la matriz de densidad de primer orden de dos posibles formas, a saber $K(\mathbf{r})$ y $G(\mathbf{r})$, definidas por las ecuaciones 2.15 y 2.16. Por otro lado, es posible aproximar la energía cinética total mediante el modelo del gas uniforme de Tomas-Fermi y la corrección por gradiente de segundo orden de Kirzhnitz como sigue

$$T[\rho] = T_0[\rho] + T_2[\rho]. \quad (2.25)$$

De esta expresión, el término $T_2[\rho]$ es igual a 1/9 de la corrección a la energía cinética de Weizacker por lo que la forma de explícita de la ecuación 2.25 es

$$T[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} + \frac{1}{72} \int \frac{[\nabla \rho(\mathbf{r})]^2}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r}. \quad (2.26)$$

Alonso y Girifalco [45], Bader y Tal [46] así como Murphy y Parr [47] han mostrado que esta última expresión presenta serios errores a pequeñas y grandes distancias a partir del núcleo en comparación con los resultados de Hartree-Fock, no obstante, Alonso y Girifalco han sugerido que es necesario considerar la forma completa de la corrección por gradiente de Kirzhnitz para el cálculo de la densidad de energía cinética que está definida como

$$gK_2[\rho] = \frac{1}{72} \frac{[\nabla\rho(\mathbf{r})]^2}{\rho(\mathbf{r})} - \frac{1}{12} \nabla^2\rho(\mathbf{r}). \quad (2.27)$$

Al evaluar la energía cinética total, la integral del último término de la ecuación 2.27 es igual a cero; no obstante, la inclusión de este término en el cálculo de la densidad de energía cinética mejora en buena medida los resultados. Ahora, si se sabe que $K(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}) - \frac{1}{4}\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, es posible incluir el término de Kirzhnitz en la expresión de $G(\mathbf{r})$ si adicionalmente se propone que

$$K(\mathbf{r}) = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\rho(\mathbf{r})^{5/3} + \frac{1}{72} \frac{[\nabla\rho(\mathbf{r})]^2}{\rho(\mathbf{r})} - \frac{1}{12} \nabla^2\rho(\mathbf{r}). \quad (2.28)$$

Así, al sustituir $K(\mathbf{r})$ por la suma de las contribuciones de $G(\mathbf{r})$ y $L(\mathbf{r})$ se tiene

$$G(\mathbf{r}) - \frac{1}{4}\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\rho(\mathbf{r})^{5/3} + \frac{1}{72} \frac{[\nabla\rho(\mathbf{r})]^2}{\rho(\mathbf{r})} - \frac{1}{12} \nabla^2\rho(\mathbf{r}). \quad (2.29)$$

Finalmente, al despejar $G(\mathbf{r})$ se obtiene la siguiente expresión de la densidad de energía cinética en términos de $\rho(\mathbf{r})$

$$G(\mathbf{r}) = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\rho(\mathbf{r})^{5/3} + \frac{1}{72} \frac{[\nabla\rho(\mathbf{r})]^2}{\rho(\mathbf{r})} + \frac{1}{6}\nabla^2\rho(\mathbf{r}). \quad (2.30)$$

Esta ecuación es en estricto sentido una aproximación de la ecuación 2.17b basada en la partición de la densidad electrónica. Tal expresión permite aproximar $G(\mathbf{r})$ de manera cuantitativa en función de densidades electrónicas, tanto teóricas como experimentales.

M/I	R	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	$G(\mathbf{r}_c)$	$G(\mathbf{r}_c)^\dagger$
He ₂	3.000	0.0367	0.2501	0.054	0.053 (2)
Ne ₂	3.000	0.1314	1.3544	0.331	0.323 (2)
Ar ₂	4.000	0.0957	0.4455	0.127	0.132 (4)
LiCl	3.825	0.0462	0.2657	0.064	0.061 (5)
NaCl	4.461	0.0358	0.2004	0.047	0.045 (4)
NaF	3.629	0.0543	0.4655	0.105	0.100 (5)
KF	4.104	0.0554	0.3132	0.078	0.075 (4)
MgO	3.305	0.0903	0.6506	0.169	0.161 (5)

Tabla 2.1: Comparación de valores de la densidad de energía cinética $G(r_c)$ y $G(\mathbf{r}_c)^\dagger$ en el punto crítico (3,-1) calculadas mediante Hartree-Fock y la ecuación 2.30 respectivamente. Los datos se encuentran en unidades atómicas.

En la tabla 2.1 se puede observar que el error en la estimación de $G(\mathbf{r})$ mediante la aproximación de Abramov es mínimo en las inmediaciones de los puntos críticos (3,-1) para una serie de moléculas.

Con el propósito de extender la validez de la aproximación de Abramov, L. F. Pacios y colaboradores [48] estudiaron la densidad de energía cinética $G(\mathbf{r})$ en la región de interacción intermolecular de dímeros de agua y dímeros de fluoruro de hidrógeno. En la figura 2.5 se muestran algunos resultados en donde se observa que la aproximación de Abramov se comporta bien en las regiones cercanas al punto crítico pero muestra severas desviaciones lejos de éste. Tanto en a) como en b) se tiene un comportamiento totalmente opuesto en aproximadamente 0.6 u.a.

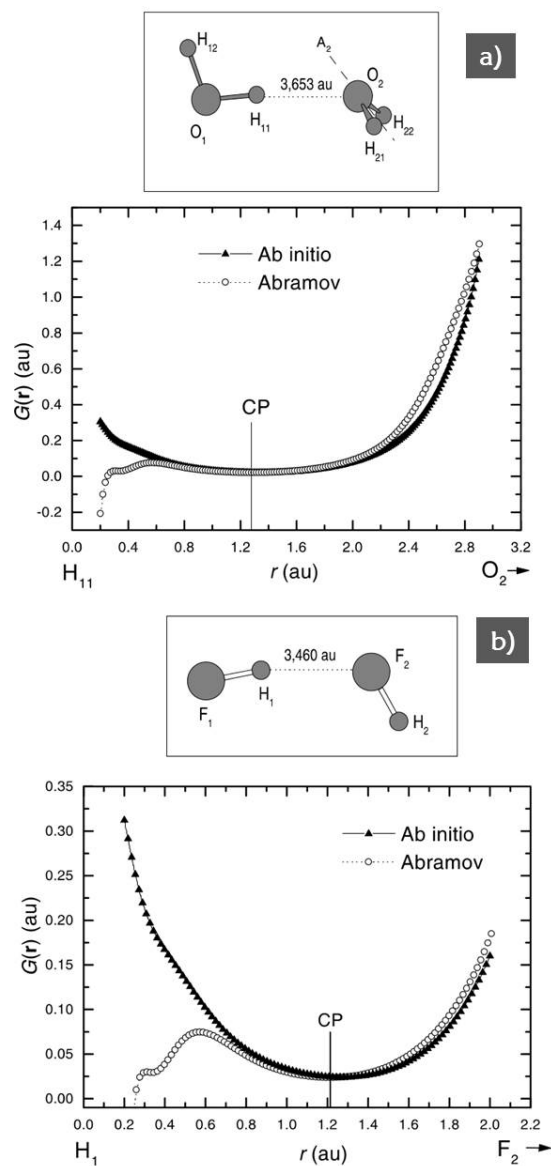


Figura 2.5: a) Interacción de puente de hidrógeno entre moléculas de agua. Para este caso la aproximación de Abramov se comporta bien en el intervalo de 0.6 a 2.2 u.a. sobre la trayectoria de enlace del átomo H_{11} y O_2 . b) De igual manera, la expresión de Abramov tiene un buen comportamiento en el intervalo de 0.6 a 2.0 u.a. a lo largo de la trayectoria de enlace de los átomos H_1 y F_2 . Para ambos casos fuera de dichos intervalos $G(r)$ se desvía drásticamente de los resultados *ab-initio*.

2.3. Campos escalares relacionados con la energía cinética

En el trabajo titulado *Chemical content of kinetic energy density*, Schmider y Becke, en un esfuerzo por modelar el carácter multicentro de agujeros de intercambio, introducen una variable adimensional definida como $t_\sigma = \tau_\sigma / \tau_\sigma^o$. En donde τ_σ representa la densidad de energía cinética basada en la aproximación local de la densidad de spin y τ_σ^o la densidad de energía cinética no interactuante de Kohn-Sham respectivamente.

Teniendo en mente que la energía cinética está íntimamente relacionada con la naturaleza del enlace químico, Schmider y Becke definieron a $\nu_\sigma = t_\sigma / (1 + t_\sigma)$ como el descriptor *localized-orbital-locator* (LOL) de una manera análoga a ELF. En dicha función el mapeo $t_\sigma \rightarrow \nu_\sigma$ preserva algunas características topológicas de t_σ así, para $t_\sigma = 1$ se tienen regiones en donde la densidad de energía cinética iguala a la del gas uniforme de electrones por lo que $\nu_\sigma = 1/2$. Valores de $\nu_\sigma < 1/2$ implican una mayor energía de los electrones que de su densidad local y finalmente cuando $\nu_\sigma > 1/2$, se tiene una región con electrones relativamente lentos.

En la figura 2.6 se muestran algunas moléculas orgánicas no polares estudiadas por Schmider y Becke. Véase por ejemplo que en la molécula de etano (a) existen tres regiones con valores relativamente altos de ν_σ , entre la región de enlace C-C y alrededor de los hidrógenos. Como un ejemplo de doble enlace se tiene a la molécula de etileno (b) en donde se observa una región cóncava que bien puede contrastarse con la molécula de diborano (c). [49]

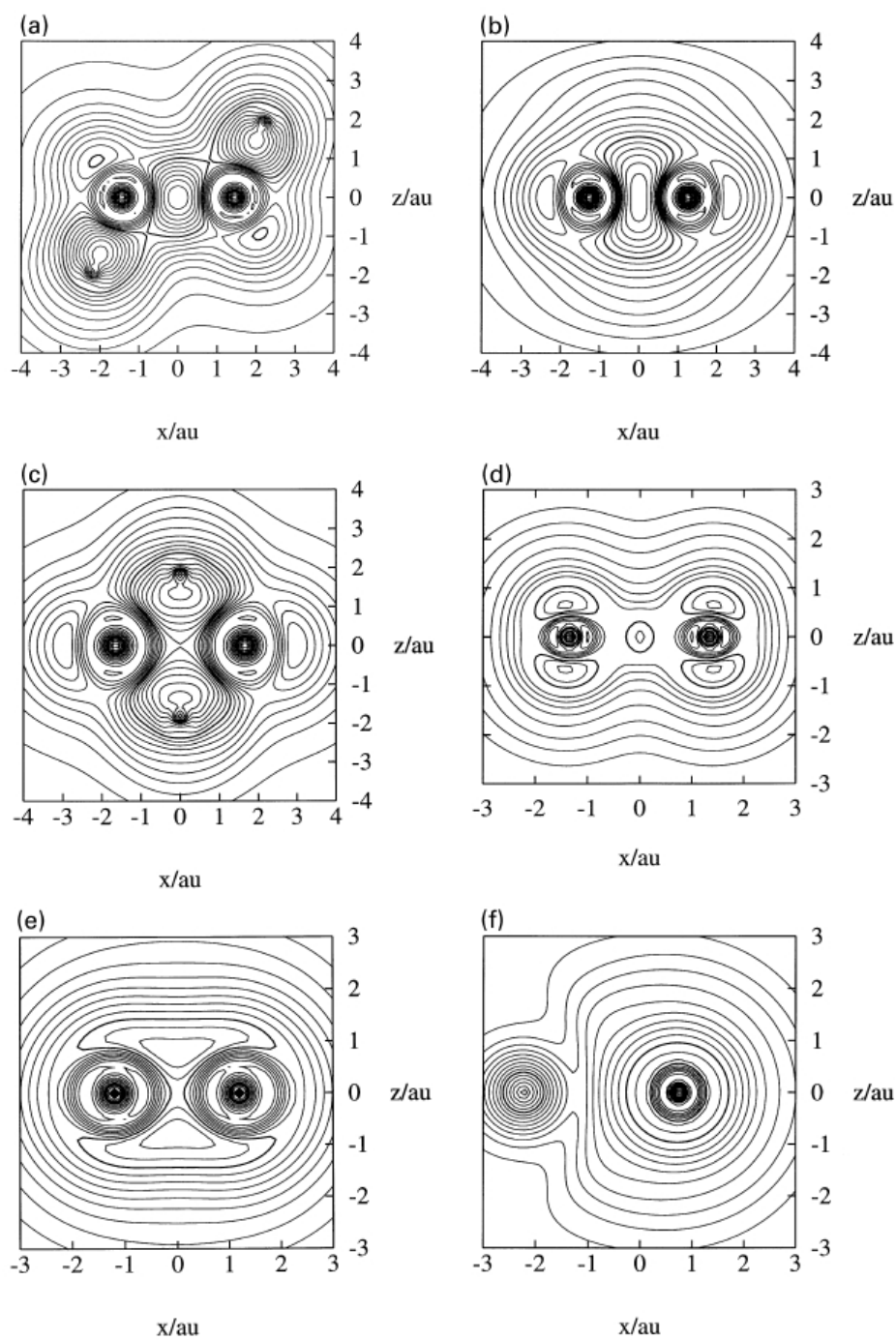


Figura 2.6: Diagramas de contorno de $\nu_\sigma = t_\sigma / (1 + t_\sigma)$ para algunas moléculas. a) Sección del plano σ_d de la molécula de etano, b) vista de los hidrógenos de la molécula de Etileno en dirección al plano σ_h , c) plano σ a lo largo de los átomos de hidrógeno en la molécula de diborano; d) C_2 singulete, e) F_2 y f) LiF.

La cantidad de energía cinética contenida en un sistema molecular y las relaciones entre ν_σ y t_σ utilizadas en LOL son similares en el sentido en que ambas son dependientes de la densidad de energía cinética; sin embargo su modo de operación es distinto pues ELF está fundamentado en la densidad de pares, mientras que LOL simplemente reconoce que los gradientes de los orbitales localizados se maximizan cuando éstos se traslapan.

En resumen, algunas de las características de ν_σ , basadas en su aportación al estudio de la estructura molecular son: un enlace covalente equivale a un máximo en ν_σ entre dos átomos, los pares libres de electrones son máximos locales en las isosuperficies con forma concava en donde $\nu_\sigma = 1/2$ y finalmente, las interacciones presentan regiones separadas con valores grandes de ν_σ en ambos centros y un punto de silla a lo largo de la trayectoria de enlace.[50][51]

2.4. El rol de la energía cinética en la estabilidad molecular

Los teoremas de Erhenfest y de Hellman-Feynmann son imprescindibles en la descripción de las fuerzas que actúan dentro de una molécula y de igual manera lo es el teorema virial, pues éste relaciona dichas fuerzas con la energía cinética y potencial del sistema. Si es cierto que la densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$ es una propiedad fundamental en la descripción de cualquier sistema molecular ¿cómo es que ésta debe distribuirse en el espacio? pues se sabe que debe existir un balance entre el aumento de la energía cinética y decremento en la energía potencial en la formación de una molécula estable. También vale la pena preguntarse si es que una región de acumulación de densidad electrónica en la región internuclear va acompañada, forzosamente, por un aumento en la energía cinética.

En general el laplaciano de una función $g(\mathbf{r})$ es negativo en aquellas regiones del espacio en donde el $g(\mathbf{r})$ es máxima. Asimismo una concentración local de $\rho(\mathbf{r})$ resulta en una curvatura negativa de $\rho(\mathbf{r})$, una curvatura positiva de $L(\mathbf{r})$ y en consecuencia, una contribución positiva a la función $K(\mathbf{r})$. Con esto en mente, cualquier disminución en la energía dada por una acumulación de $\rho(\mathbf{r})$ en regiones de bajo potencial puede darse solo a expensas de un aumento de $K(\mathbf{r})$ en dicha región.

El término $G(\mathbf{r})$ en la igualdad $K(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}) + L(\mathbf{r})$, siempre tiene valores positivos y la suma de sus contribuciones locales dan como resultado la energía cinética total del sistema. Por su parte el término $L(\mathbf{r})$ es el causante de que la función $K(\mathbf{r})$ posea valores negativos clásicamente imposibles.

En el trabajo titulado *The kinetic energy of molecular charge distribution and molecular stability*, Bader y Preston [42] analizan con detalle las ideas esbozadas en los párrafos anteriores enfocándose en las moléculas de H_2 y He_2 . En la figura 2.7 se presenta una comparación de los perfiles de $\rho(\mathbf{r})$, $K(\mathbf{r})$, $G(\mathbf{r})$ y $L(\mathbf{r})$ de la molécula H_2 . Al comparar $K(\mathbf{r})$ con $\rho(\mathbf{r})$ se observa que $K(\mathbf{r})$ tiene valores grandes en aquellas regiones en donde la densidad de carga está mayormente concentrada; en los núcleos y en la región internuclear. Esto desde luego es una consecuencia de la ecuación 2.19. Por otro lado $G(\mathbf{r})$ y $L(\mathbf{r})$ ilustran el origen de las contribuciones de la energía cinética $K(\mathbf{r})$; es decir, en base a $G(\mathbf{r})$ y $L(\mathbf{r})$ es posible saber si $K(\mathbf{r})$ proviene de un incremento de la energía cinética $G(\mathbf{r})$ o si es el resultado de la disminución extrema no clásica en la energía potencial del sistema dada por regiones en las cuales $L(\mathbf{r}) < 0$.

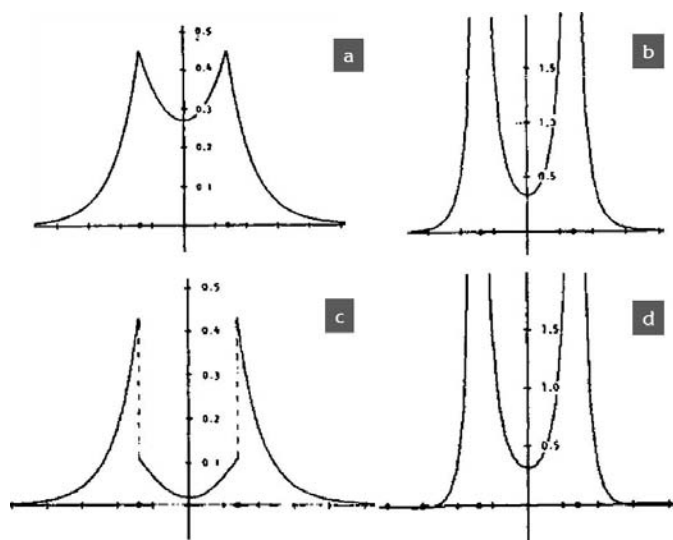


Figura 2.7: a) Perfil de la densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$ y b) perfil de la densidad de energía cinética $K(\mathbf{r})$. c) y d) componentes $G(\mathbf{r})$ y $L(\mathbf{r})$ para la molécula H_2 en equilibrio. La distancia internuclear es de 1.4 u.a. y los valores de las distribuciones se encuentran en unidades atómicas.

El teorema virial aplicado a un sistema en equilibrio demanda la disminución del potencial coulombico en base al incremento de la energía cinética. En base a esto, el enlace químico es interpretado en términos de la disminución de la energía potencial del sistema más que en el incremento de la energía cinética. Por el contrario, Ruedenberg [52] ha presentado argumentos en favor de que la energía cinética no debe menospreciarse. Resulta cierto que en la formación del enlace químico la energía total del sistema disminuye como resultado de la acumulación de densidad de carga a lo largo del eje

internuclear. Como resultado la energía potencial disminuye debido a la contracción de la función de onda hacia los núcleos; sin embargo el equilibrio energético induce un incremento en la energía cinética lo que hace que ésta contribución tenga igual importancia que la energía potencial en la formación del enlace y en la estabilidad molecular.

Capítulo 3

Objetivo y metodología

3.1. Objetivo

Estudiar la topología de la densidad de energía cinética local a través de su laplaciano en diversos sistemas por medio de perfiles, diagramas de contornos y superficies, con la finalidad de extraer información estructuralmente relevante en el marco de la química cuántica topológica y contribuir al entendimiento del rol de la energía cinética en las interacciones químicas.

3.2. Metodología

Como un primer paso se estudió el efecto de la base en el laplaciano de la densidad de energía cinética $K(\mathbf{r})$ del átomo de hidrógeno. Para tal efecto, se realizó el cálculo de $K(\mathbf{r})$ en forma analítica y posteriormente de forma computacional, utilizando el software Gaussian 09 [53] para la obtención de la función de onda y AIMALL [54] para el cálculo de los campos escalares. Los cálculos fueron realizados bajo el marco de la teoría de funcionales de la densidad, utilizando el funcional m06-2x[55]. Las bases Pople utilizadas fueron: 3-21G, 6-31G, 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) y 6-311G++(2d,2p) mientras que las de Dunning fueron: cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z y cc-pV6Z.

Posteriormente se efectuó el análisis de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ en los átomos del primer, segundo y tercer periodo. Del mismo modo se estudiaron las moléculas diatómicas N_2 , CO y LiF como ejemplos de enlazamientos del tipo covalente, covalente polar e iónico respectivamente. Asimismo se consideraron las moléculas C_2H_6 , C_2H_4 y C_2H_2 y C_6H_6 como casos representativos de moléculas orgánicas. Finalmente se estudió el campo escalar $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ en la molécula de agua, así como en los dímeros de C_6H_6 y CH_4 como ejemplos particulares de interacciones no covalentes y el dímero de H_2O como un caso

particular de interacción de puente de hidrógeno.

Los cálculos para los distintos átomos y los sistemas moleculares se efectuaron con el funcional m06-2x y las funciones de base cc-pV5Z.

Para el caso de las moléculas diatómicas y orgánicas se construyeron diagramas de contorno, perfiles e isosuperficies. Éstas últimas se graficaron con ayuda de los programas AIMALL y Paraview. [56] La Figura 3.1 muestra de manera esquemática la metodología seguida en el presente trabajo.

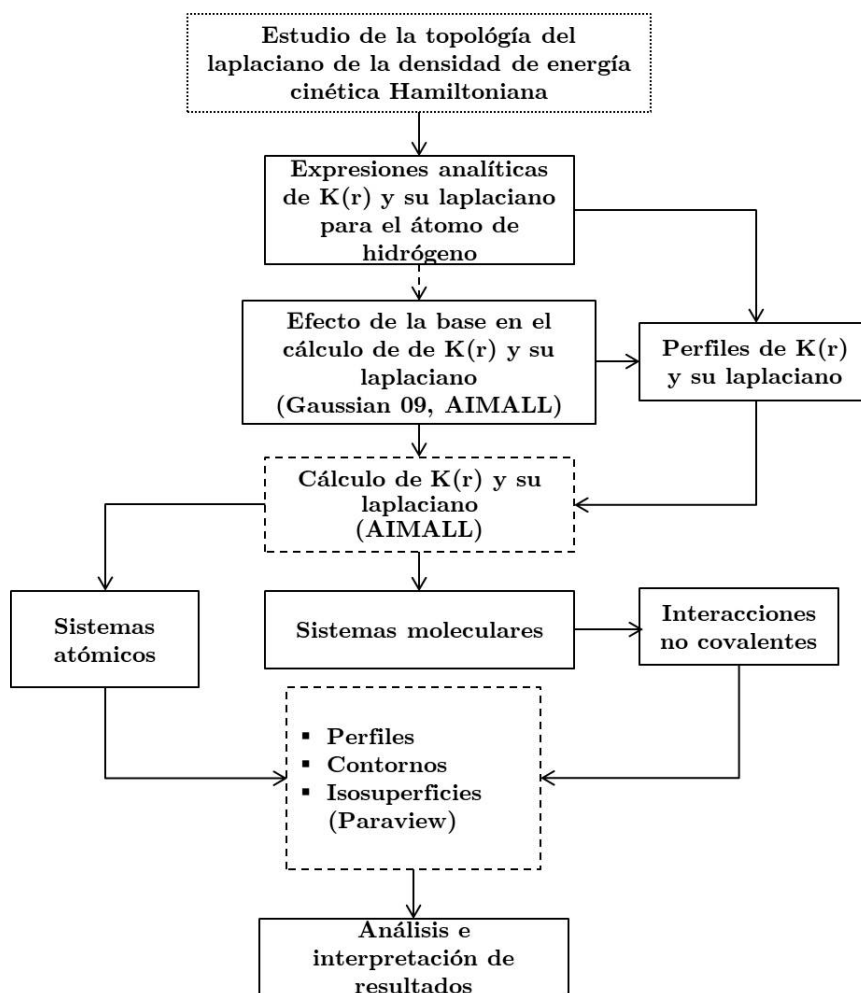


Figura 3.1: Diagrama de flujo de la metodología.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1. Expresión analítica de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ para el orbital $1s$ del átomo de hidrógeno

Partiendo de la solución exacta de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno, la expresión de $K(\mathbf{r})$ para el orbital $\psi_{1s} = (1/\sqrt{\pi})e^{-r}$ se obtiene mediante:

$$-\frac{1}{4}(\psi_{1s}^* \nabla^2 \psi_{1s} + \psi_{1s} \nabla^2 \psi_{1s}^*) = -\frac{1}{2}(\psi_{1s} \nabla^2 \psi_{1s}). \quad (4.1)$$

Esta ecuación difiere de la ecuación 2.17a en el uso de unidades atómicas¹ y adicionalmente en que ψ_{1s} es una función real; razón por la cual se ha efectuado la suma de los términos $\psi_{1s}^* \nabla^2 \psi_{1s} + \psi_{1s} \nabla^2 \psi_{1s}^*$. Si bien el operador $\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$ demanda el cálculo de las derivadas parciales de los términos angulares, el caso del hidrógeno se limita a la parte radial únicamente, pues ψ_{1s} solo depende de r , así al aplicar el operador ∇^2 sobre la función ψ_{1s} se tiene

$$\nabla^2 \psi_{1s} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r} \right) \quad (4.2)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{2}{r} \right) e^{-r}. \quad (4.3)$$

por lo que al multiplicar este resultado por $(-1/2)(\psi_{1s})$ se genera la expresión de la energía cinética $K(r)$ para dicho orbital

$$K(r) = -\frac{1}{2}(\psi_{1s} \nabla^2 \psi_{1s}) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2}{r} - 1 \right) e^{-2r}. \quad (4.4)$$

¹A lo largo del presente escrito se considera que $\rho(\mathbf{r})$, las densidades de energía y sus laplacianos tienen las siguientes dimensiones: q/L^3 , $E/L^3 \cdot \text{mol}$ y $E/L^5 \cdot \text{mol}$ respectivamente, en donde la carga, la energía y la longitud están dadas en unidades atómicas.

Finalmente, la expresión analítica del laplaciano de $K(r)$ se calcula aplicando el operador ∇^2 sobre la ecuación 4.4

$$\nabla^2 K(r) = -\frac{2}{\pi} \left(1 - \frac{3}{r}\right) e^{-2r} \quad (4.5)$$

En la figura 4.1 se presentan las gráficas de las expresiones analíticas de $K(r)$ y $\nabla^2 K(r)$ en función de la distancia. Ambas curvas parten de valores positivos y decaen drásticamente hasta un valor mínimo: -0.00021 y -0.0000834 para $K(r)$ y $\nabla^2 K(r)$ respectivamente. A partir de dichos valores ambas cantidades tienden a cero conforme la distancia se incrementa lo cual resulta evidente si se evalúa el límite de ambas expresiones cuando $r \rightarrow \infty$.

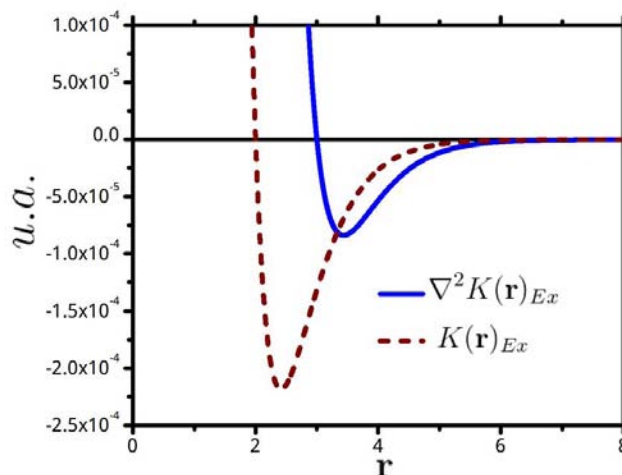


Figura 4.1: Gráfica de las expresiones analíticas (Ex) de $K(\mathbf{r})$ y $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ en función de la distancia.

4.2. Efecto de la base

Al contar con las expresiones analíticas de la energía cinética y de su laplaciano como referencia, se tiene la posibilidad de evaluar el efecto de la base sobre el cálculo aproximado de estas cantidades. Para tal propósito se utilizaron los siguientes conjuntos de base: 3-21G, 6-31G, 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311G++(d,p) y 6-311++G(2d,2p), cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z y cc-pV6Z.

En la Figura 4.2 se presentan los perfiles de $K(\mathbf{r})$ calculados con el funcional m06-2x y las bases de Pople esbozadas anteriormente. Puede notarse que las curvas tienden a aproximarse al comportamiento exacto a medida que crece la base; sin embargo, no se logra reproducir de manera aceptable el comportamiento analítico. Adicionalmente se observa que al incluir

funciones de polarización no se tiene diferencia alguna en los perfiles, véase que las curvas de las bases 6-31G y 6-31G(d,p) así como 6-311G++(d,p) y 6-311++G(2d,2p) son exactamente las mismas.

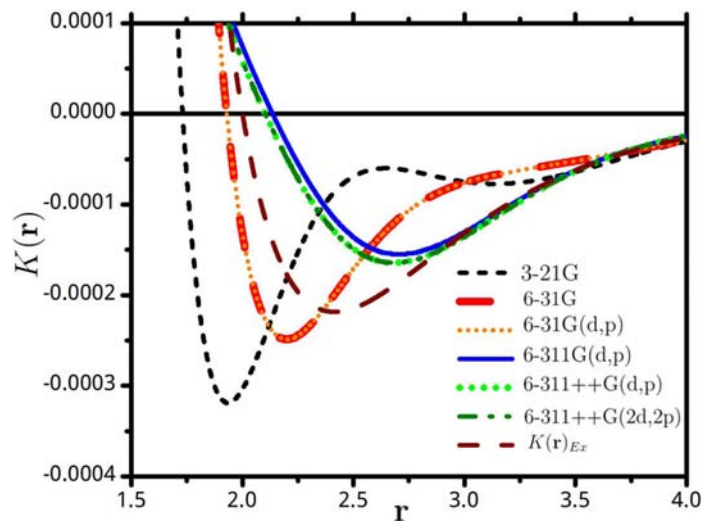


Figura 4.2: Perfiles de $K(\mathbf{r})$ para distintas bases de Pople comparados con la solución exacta del átomo de Hidrógeno.

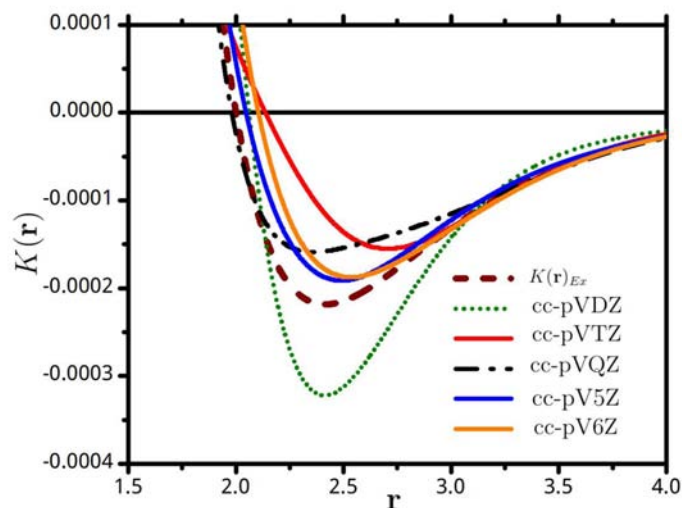


Figura 4.3: Perfiles de $K(\mathbf{r})$ para distintas bases de Dunning comparados con la solución exacta del átomo de Hidrógeno.

Para el caso de los conjuntos de base de Dunning, existe una tendencia a reproducir el comportamiento ideal conforme aumenta el exponente de la base, de modo que para las funciones cc-pV5Z y cc-pV6Z se tienen las mejores aproximaciones (ver Figura 4.3).

Análogamente, en las Figuras 4.4 y 4.5 se muestra una comparación entre los perfiles del laplaciano de la densidad de energía cinética $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ para las bases de Pople y Dunning. En cuanto a las bases de Pople respecta, las funciones pequeñas discrepan aún más del comportamiento ideal en comparación con los resultados de $K(\mathbf{r})$. En términos generales son las bases 6-311G(d,p), 6-311G++(d,p) y 6-311++G(2d,2p) las que tienden a asemejarse más a la curva ideal, no obstante aunque la magnitud de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ se encuentra muy cerca del valor exacto, es la intersección con la abscisa lo que empobrece los resultados.

En el caso de las bases de Dunning, las curvas se asemejan a la gráfica exacta conforme se incrementa el tamaño de la base. En tales términos, sería de espera que la base cc-pV6Z equiparara en buena forma el perfil ideal de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$; no obstante, existe una ligera desviación en el cruce con la abscisa. En resumen, es posible afirmar que los resultados obtenidos con la base cc-pV5Z se ajustan mejor a las soluciones exactas de $K(\mathbf{r})$ y $\nabla^2 K(\mathbf{r})$. Ahora, es importante hacer notar que las gráficas anteriores solo muestran parte de la región de valencia debido a que en la región del *core* se generan múltiples curvas en la periferia del núcleo y que en efecto, distan mucho del comportamiento ideal.

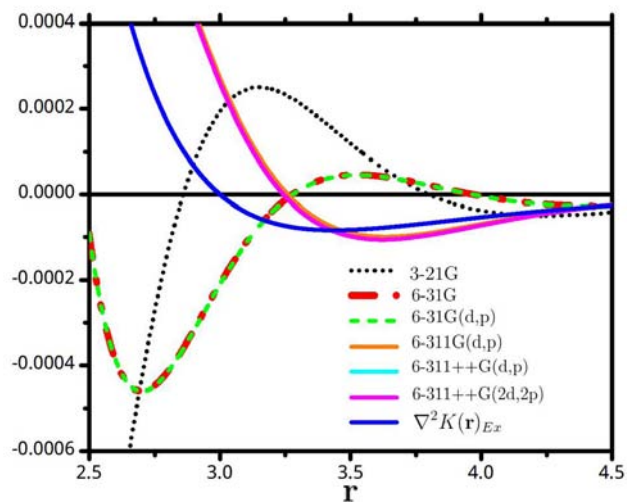


Figura 4.4: Perfiles de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ para distintas bases de Pople comparados con la solución exacta del átomo de Hidrógeno.

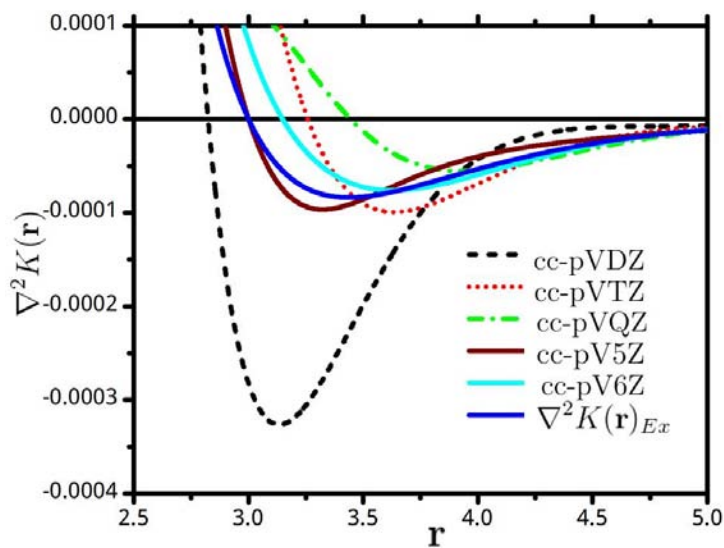


Figura 4.5: Perfiles de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ para distintas bases de Dunning comparados con la solución exacta del átomo de Hidrógeno.

En la Figura 4.6 se muestran las gráficas de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ correspondientes a la expresión analítica y al resultado del cálculo m06-2x/cc-pV5Z en el intervalo de 0 a 5 u.a.

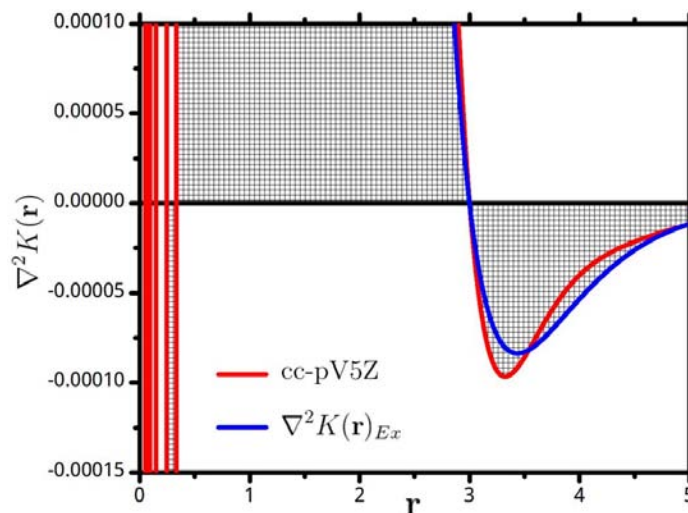


Figura 4.6: Perfil de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ correspondiente al cálculo m06-2x/cc-pV5Z en comparación con la curva exacta dando muestra de una buena aproximación.

De la curva analítica se resaltan dos regiones, una positiva y una negativa, las cuales se encuentran divididas por el corte de la curva de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ con la abscisa. Por otro lado, respecto al cálculo m06-2x/cc-pV5Z, la escala permite identificar las oscilaciones del perfil de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ en el intervalo de 0 a 0.5 u.a. debidas al efecto de la base. Desde luego, éstas últimas no están sujetas a alguna interpretación física y por ello el presente estudio estará centrado en el análisis de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ en la región de valencia únicamente.

4.3. Sistemas atómicos

Se sabe que los sistemas atómicos muestran una tendencia consistente a concentrar densidad electrónica en ciertas regiones del espacio, lo que de algún modo refleja el principio de construcción o principio Aufbau a través de la tabla periódica. Algunas funciones como la densidad radial de carga $D(\mathbf{r})$, el Laplaciano de la densidad de carga $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$, ELF y LOL muestran tal comportamiento, aunque algunas de ellas presentan inconsistencias a partir de cierto número atómico.[49]

Anteriormente se ha mostrado que en la región del *core*, las funciones escalares $K(\mathbf{r})$ y $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ salen del comportamiento exacto; sin embargo, también se ha mostrado que la región de valencia se comporta muy bien al modelarse con la base cc-pV5z. En este orden de ideas, si se ha justificado el buen comportamiento de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ del átomo de hidrógeno en la región de valencia, calculado con bases gaussianas, resulta razonable suponer que esto es válido para el resto de los átomos. Desde luego, este supuesto tendría que

corroborarse utilizando bases tipo Slater².

Para un átomo en estado basal, $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ mantiene el mismo comportamiento independientemente del plano o eje que se escoja para ser analizado, siempre y cuando éste contenga al núcleo. Con esto en mente, se ha elegido un eje arbitrario para el estudio de $K(\mathbf{r})$ y su laplaciano. Un vistazo a la curva exacta de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ del átomo de hidrógeno permite notar que éste solo contiene una capa de concentración de densidad de energía cinética, comprendida por todos los valores de $\nabla^2 K(\mathbf{r}) < 0$ a partir de la intersección con la abscisa y que se extiende hasta el infinito.

Bajo los términos del principio de construcción, podría esperarse que el átomo de helio también presentara solo una capa de concentración, pues éste se sitúa en el mismo nivel energético y bajo el mismo razonamiento, los átomos del segundo periodo muestran 2 capas, los del tercer periodo 3 capas, etc. El análisis realizado en el presente estudio muestra que efectivamente se tiene dicho comportamiento.

En la Figura 4.7 se muestra un perfil idealizado del laplaciano de $K(\mathbf{r})$ a lo largo de una coordenada arbitraria, tomando como origen la posición del núcleo. En efecto, dicho gráfico corresponde a un caso general de un átomo del tercer periodo pues se observan 3 capas de concentración de $K(\mathbf{r})$ definidas entre los intervalos (j_1, j_2) , (j_3, j_4) y (j_5, ∞) . Para H y He se tendría solo una capa definida entre (j_1, ∞) , como bien puede corroborarse en la Figura 4.6, mientras que para un átomo del segundo periodo las capas estarían comprendidas entre los intervalos (j_1, j_2) y (j_3, ∞) . Los máximos y mínimos se han etiquetado como α_i y β_i y sus respectivos radios como r_{α_i} y r_{β_i} .

²Dicho análisis ha quedado fuera del alcance de esta tesis.

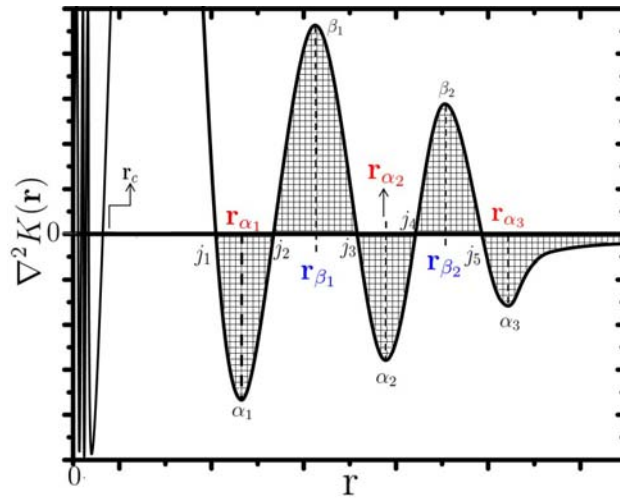


Figura 4.7: Perfil idealizado de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ mostrando la región del *core*, las intersecciones de la curva con la abscisa en la región de valencia, las capas de concentración y dilución de $K(\mathbf{r})$, así como los máximos, mínimos y sus respectivos radios.

Cierto es que el cálculo de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ para los sistemas atómicos da como resultado un comportamiento anómalo en las proximidades del núcleo; no obstante, en base al estudio analítico de esta cantidad en el átomo de hidrógeno, es posible prescindir de dicha región. Ésta habrá de interpretarse como el *core* del átomo y estará comprendida entre la posición nuclear y el punto r_c mostrado en la Figura 4.7.

Tabla 4.1: Datos numéricos asociados a las etiquetas de la Figura 4.7 (en unidades atómicas). Con efectos comparativos se muestran los radios de van der Waals (r_{vw}). r_{α_i, α_i} y r_{β_i, β_i} denota que en la parte superior se encuentra el radio del mínimo o máximo y en la parte inferior su valor asociado.

Átomo	r_{vw}	r_c	j_1	r_{α_1, α_1}	j_2	r_{β_1, β_1}	j_3	r_{α_2, α_2}	j_4	r_{β_2, β_2}	j_5	r_{α_3, α_3}
H	2.27	0.334	3	3.308 -9.6E-05								
He	2.65	0.1951	1.77	1.966 -8.4E-03								
Li	4.16	0.08	1.1	1.33 -0.123	2.94	3.42 2.8E-04	6.38	7.064 -1.4E-06				
Be	3.59	0.0592	0.8046	0.9575 -1.39	1.8523	2.2015 8.2E-03	4.41	4.92 -1.9E-05				
B	3.40	0.051	0.6304	0.717 -7.22	1.36	1.57 0.0871	3.33	3.7 -1.5E-04				
C	3.21	0.043	0.5259	0.598 -27.3	1.04	1.22 0.571	2.69	2.99 -7.1E-04				
N	2.93	0.0378	0.4343	0.486 -120	0.8341	0.962 4.19	2.84	3.124 -7.3E-04				
O	2.87	0.033	0.368	0.412 -435	0.7047	0.808 20	2.5042	2.7015 -3.0E-03				
F	2.78	0.0294	0.3265	0.3635 -943	0.602	0.7075 58.3	2.224	2.4 -0.00734				

Átomo	r_{vw}	r_c	j_1	r_{α_1, α_1}	j_2	r_{β_1, β_1}	j_3	r_{α_2, α_2}	j_4	r_{β_2, β_2}	j_5	r_{α_3, α_3}
Ne	2.91	0.0264	0.297	0.3275 -1750	0.5343	0.6275 144	1.98	2.154 -0.0166				
Na	4.54	0.0221	0.273	0.31 -2560	0.4689	0.5425 354	1.62	1.77 -0.0906	3.504	3.84 1.1E-04	7.43	7.68 -1.1E-06
Mg	4.16	0.014	0.2466	0.2875 -5620	0.4138	0.483 701	1.38	1.59 -0.208	2.74	3.132 2.3E-03	8.03	8.83 -6.8E-07
Al	3.97	0.0139	0.2243	0.254 -10900	0.378	0.4495 1520	1.2194	1.341 -0.706	2.182	2.4981 9.0E-03	4.351	4.815 -4.5E-05
Si	3.97	0.127	0.2082	0.237 -17600	0.34	0.409 2970	1.09	1.2 -1.65	1.85	2.114 0.036	3.68	4.07 -1.7E-04
P	3.69	0.0117	0.19	0.218 -31100	0.3167	0.38 5600	0.98	1.09 -4.78	1.62	1.84 0.137	4.01	4.91 -6.3E-05
S	3.40	0.0108	0.1793	0.2554 -55400	0.292	0.357 10000	0.88	0.98 -12	1.44	1.69 0.491	2.23	3.732 -0.00025
Cl	3.40	0.0101	0.16	0.184 -83300	0.27	0.33 17100	0.8	0.909 -22.7	1.49	1.49 1.17	3.18	3.42 -0.00063
Ar	3.55	0.0094	0.15	0.21 -1.2E+05	0.25	0.31 28100	0.74	0.83 -40.30	1.185	1.36 2.42	2.91	3.151 -1.4E-03

En la Tabla 4.1 se resumen los datos numéricos de cada una de las intersecciones r_c , j_i , los máximos (β_i), los mínimos (α_i) y sus respectivos radios r_{β_i} y r_{α_i} de átomos tanto del primer, segundo y tercer periodo.

En similitud con $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, las capas de concentración de $K(\mathbf{r})$ aparecen a una distancia proporcional a Z^{-m} (de este punto en adelante Z es igual al número atómico) para la primera y segunda capa pero no para la tercera³. En las Figuras 4.8 a), b) y c) se muestran las posiciones y los valores de concentración de cada una de las capas en función de Z .

Los modelos que se obtuvieron para representar el comportamiento de r_{α_i} en función de Z fueron los siguientes: $r_{\alpha_1} = 3,4Z^{-1,06}$ ($r^2 = 0,99$), $r_{\alpha_2} = 26,5Z^{-1,16}$ ($r^2 = 0,98$) y $r_{\alpha_3} = 927Z^{-1,98}$ ($r^2 = 0,83$). En base a esto se observa que los radios se contraen más rápidamente en la tercera capa en comparación con las otras, no obstante, ha de considerarse también que el ajuste resulta ser menor debido al bajo coeficiente de determinación.

Debido a la gran diferencia de los órdenes de magnitud entre los distintos α_i , la Figura 4.8 muestra las gráficas del logaritmo de $-\nabla^2K(\mathbf{r})$ para cada uno de los átomos en función de Z . Los ajustes realizados para cada uno de los casos fueron los siguientes: $\log[-\nabla^2K(\mathbf{r})] = 3,23\log(Z) - 4,24$ ($r^2 = 0,99$) para α_1 , $\log[-\nabla^2K(\mathbf{r})] = -0,01Z^2 + 0,7Z - 7,42$ ($r^2 = 0,99$) para α_2 y $\log[-\nabla^2K(\mathbf{r})] = -0,04Z^2 + 1,72Z - 19,81$ ($r^2 = 0,88$) para α_3 . Es importante hacer notar que solo la primera ecuación de ajuste modela completa y correctamente el comportamiento de $\log[-\nabla^2K(\mathbf{r})]$, mientras que las ecuaciones de la segunda y tercera capas solo son válidas para $3 \leq Z \leq 18$ y $11 \leq Z \leq 18$ respectivamente.

³En el laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$ la proporcionalidad se presenta cuando m es igual a 1.

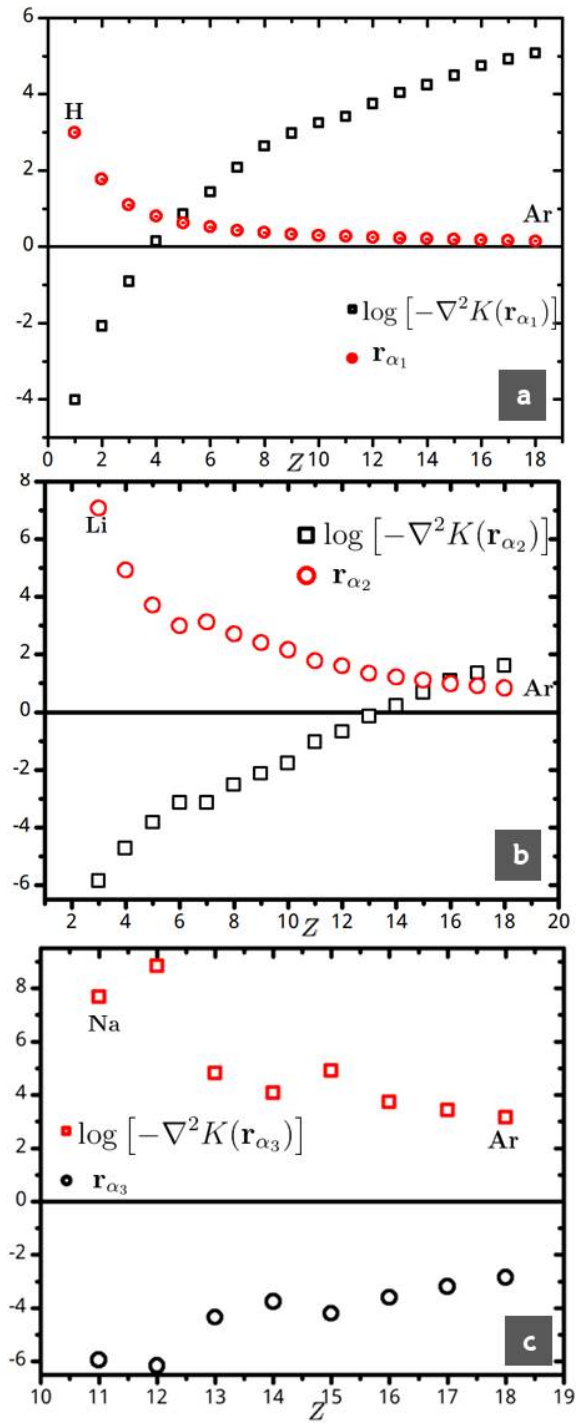


Figura 4.8: Comportamiento de r_{α_i} y $\log[-\nabla^2 \rho(\mathbf{r})]$ en función de Z para a) primera capa, b) segunda y capa y c) tercera capa de concentración de $K(\mathbf{r})$.

4.4. Sistemas diatómicos

4.4.1. Molécula de hidrógeno

Con la finalidad de estudiar el comportamiento de la densidad de energía cinética $K(\mathbf{r})$ y su laplaciano en la formación de un enlace, se ha efectuado el cálculo de dichas densidades variando la distancia internuclear de los átomos de hidrógeno en el H_2 .⁴

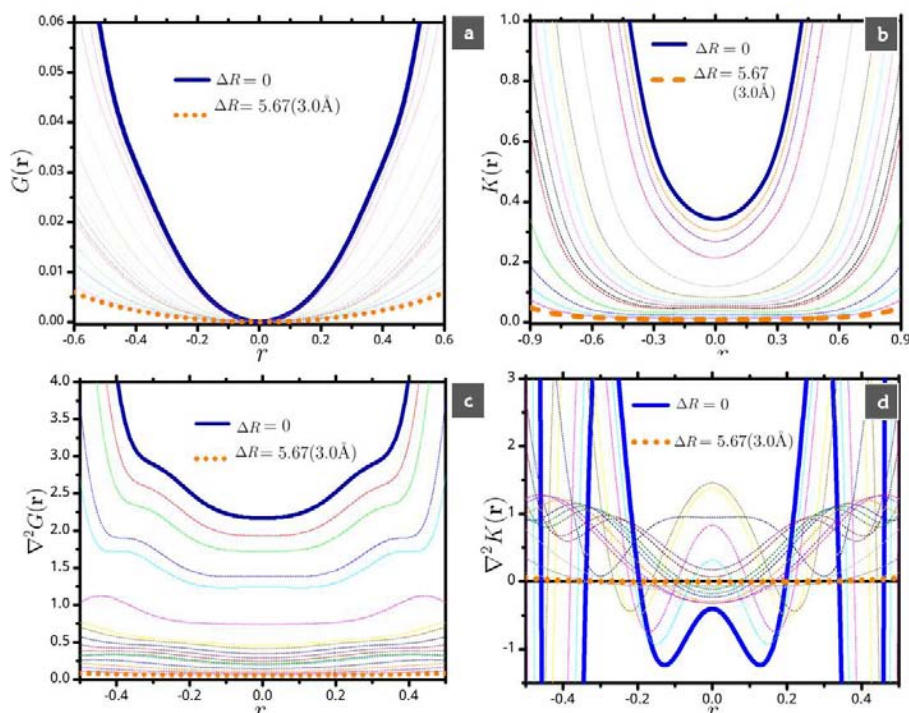


Figura 4.9: a), b), c) y d) Perfiles de $G(\mathbf{r})$, $K(\mathbf{r})$, $\nabla^2 G(\mathbf{r})$ y $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ respectivamente. En color azul se presentan las curvas para la distancia de equilibrio ($\Delta r = 0$) mientras que las curvas en naranja corresponden a $\Delta r = 5,67$ u.a. (3.0 \AA). Las líneas delgadas corresponden a los perfiles de las densidades con incrementos $\Delta r = 0,19$ u.a. (0.1 \AA).

Puesto que es en la región de valencia en donde se llevan a cabo la mayoría de las interacciones entre átomos y moléculas, resulta relevante estudiar los cambios que sufre la energía cinética conforme dos átomos se aproximan el uno al otro hasta llegar a la distancia de equilibrio. En la Figura 4.9 se muestran los perfiles de $G(\mathbf{r})$, $K(\mathbf{r})$ y sus respectivos laplacianos en función de la distancia internuclear r . Para este caso, la distancia a la cual parten los núcleos de hidrógeno es de $\Delta r = 5,67$ u.a. (3.0 \AA) en donde se ha tomado

⁴Se ha elegido esta molécula por ser uno de los sistemas más simples.

como referencia la distancia de equilibrio r_{eq} de modo que $\Delta r = r - r_{eq}$. Desde luego, ya que se trata de una molécula diatómica homonuclear, el origen puede asociarse al punto crítico (3,-1) de $\rho(\mathbf{r})$.

En a) se observa que las curvas de $G(\mathbf{r})$ no muestran cambios significativos a medida que los núcleos se aproximan, puede notarse que justo en el punto crítico (3,-1), el valor $G(\mathbf{r})$ se encuentra muy cercano a cero y comienza a crecer en dirección a los núcleos. De forma general, $G(\mathbf{r})$ mantiene cierta similitud con $\rho(r)$ respecto a su comportamiento; no obstante, las diferencias entre ambos campos escalares pueden hacerse visibles al observar sus respectivos laplacianos. Los valores de $\nabla^2 G(\mathbf{r})$ permiten apreciar que en el punto crítico (3,-1), $G(\mathbf{r})$ se diluye (ver figura 4.9 c)) lo cual resulta consistente dada la concentración de densidad de carga en dicha región, como se esperaría en base a la expresión del virial local $-(1/4)\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = 2G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})$. Por otro lado se observa que los valores de $K(\mathbf{r})$ son más grandes que los de $G(\mathbf{r})$ y adicionalmente que $K(\mathbf{r})$ se incrementa conforme se tiende a la estructura de equilibrio. En el mismo sentido, los perfiles de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ mostrados en d) permiten notar que en el intervalo de $-0,2$ a $0,2$ u.a. $K(\mathbf{r})$ se concentra conforme se alcanza la distancia de equilibrio dando lugar a dos mínimos unidos por un punto de silla.

Estos diagramas ofrecen un panorama general del comportamiento de $K(\mathbf{r})$ y $G(\mathbf{r})$ a lo largo de la región internuclear; específicamente en las cercanías del punto crítico pero ¿realmente qué ocurre en este punto? Con la finalidad de dar respuesta a esta pregunta, se obtuvieron los gráficos de la energía cinética $K(\mathbf{r})$ y su laplaciano evaluadas en el punto crítico (3,-1) en función de la distancia internuclear. Con un fin comparativo, también se muestran $G(\mathbf{r})$, $V(\mathbf{r})$ y sus respectivos laplacianos.

En la Figura 4.10 se observa que la energía cinética $K(\mathbf{r})$ se incrementa conforme el potencial disminuye; o bien, conforme la densidad de carga se concentra. Desde luego, la energía cinética $G(\mathbf{r})$ también va en aumento conforme los núcleos se aproximan, sin embargo, la escala utilizada no permite apreciar dicha tendencia y lo que es más, ésta parece ser constante a cualquier distancia. De igual forma se puede apreciar que, para este caso, las contribuciones a la energía cinética $K(\mathbf{r})$ dadas por la ecuación 2.19 están determinadas en mayor medida por el laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$ que por $G(\mathbf{r})$.

Por otro lado, en base a los estudios realizados de la Concentración de Carga de la Capa de Valencia (VSCC), se sugiere que en la formación de un enlace covalente, la densidad se redistribuye mediante la creación y fusión de regiones de concentración de densidad de carga. Dicho de otro modo la VSCC de los átomos, antes de formar una molécula, posee una distribución esférica y a medida que éstos se aproximan se forma una región enlazan-

te de acumulación de densidad a lo largo del eje internuclear y una región antienlazante en los extremos.[57] Como puede observarse en el la Figura 4.10 la concentración de densidad de carga en la región enlazante comienza a partir de $\Delta r \approx 0,2 \text{ \AA}$ pues a distancias más grandes $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$. Ahora, resulta interesante el hecho de que la energía cinética $K(\mathbf{r})$ comience a adoptar valores positivos a partir del punto en el que la carga se concentra o dicho de otra manera, que la carga comienza a concentrarse cuando $K(\mathbf{r})$ adopta valores positivos.

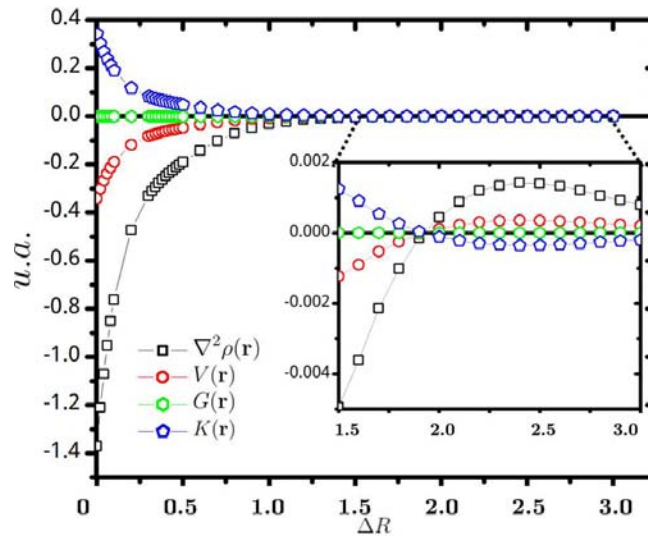


Figura 4.10: Evolución de las densidades $G(\mathbf{r})$, $K(\mathbf{r})$, $V(\mathbf{r})$ y $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ evaluadas en el punto crítico en función de la distancia internuclear (en \AA) de la molécula de hidrógeno.

Un análisis más a detalle de las curvas de $K(\mathbf{r})$ y $V(\mathbf{r})$ deja entrever que existe una relación proporcional entre $-K(\mathbf{r})$ y $V(\mathbf{r})$, es decir, que al aumentar la energía cinética la energía potencial disminuye hasta llegar a sus valores extremos en la estructura de equilibrio.

Si se retoma el cuestionamiento ¿cómo es que debe distribuirse la densidad de energía cinética para que un sistema molecular alcance su estabilidad? El comportamiento de $\nabla^2 G(\mathbf{r})$, $\nabla^2 K(\mathbf{r})$, $\nabla^2 V(\mathbf{r})$ y $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ en el punto crítico, mostrado en la Figura 4.11 sugiere que, en general $K(\mathbf{r})$ y $V(\mathbf{r})$ se concentran conforme los átomos tienden a la distancia de equilibrio mientras que la densidad de energía cinética $G(\mathbf{r})$ tiende a diluirse en el mismo proceso. De manera cualitativa puede observarse que el laplaciano de $K(\mathbf{r})$ tiene el mismo comportamiento que $V(\mathbf{r})$ pero de signo contrario. Las curvas de estas cantidades se intersectan en $\approx 0.3 \text{ \AA}$ y alcanzan su valor extremo en $\approx 0.01 \text{ \AA}$.

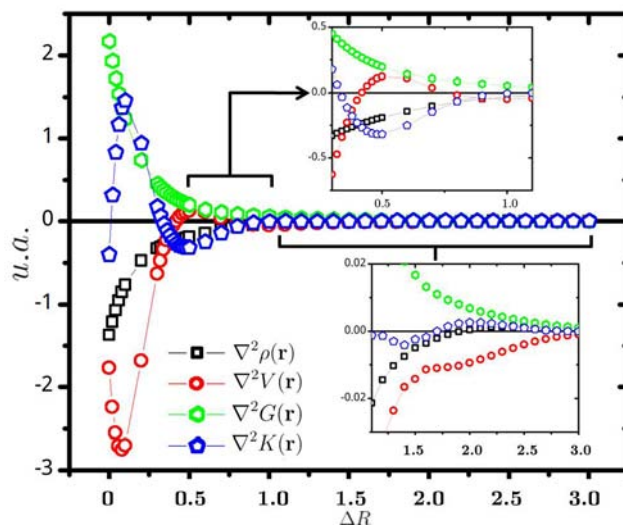


Figura 4.11: Evolución de las densidades $\nabla^2 G(\mathbf{r})$, $\nabla^2 K(\mathbf{r})$, $\nabla^2 V(\mathbf{r})$ y $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ evaluadas en el punto crítico y en función de la distancia internuclear (en Å) de la molécula de hidrógeno.

Por otro lado, en la figura 4.12 se muestra la evolución de los contornos de concentración y dilución de $K(\mathbf{r})$ en la formación de la molécula H_2 . Los cambios Δr están asociados a la distancia internuclear medida en Å, siendo $\Delta r = 0$ la distancia H-H en el equilibrio.⁵

Cuando $\Delta r = 3,5$ Å los contornos de los átomos se mantienen prácticamente esféricos, tanto en la región del *core* como en la región de dilución de $K(\mathbf{r})$, no obstante, la capa externa de concentración comienza a polarizarse. En $\Delta r = 3,0$ Å éstas últimas se fusionan y al mismo tiempo la región intermedia de dilución se contrae ligeramente en dirección a los núcleos. En $\Delta r = 2,5$ Å se observa que la capa de concentración comienza a dividirse permitiendo la interacción de las capas de dilución. A esta distancia también se observa la formación de regiones de concentración de $K(\mathbf{r})$ a lo largo del eje internuclear, las cuales se fusionan a medida que se forma el enlace. Nótese que en $\Delta r = 2,0$ Å los contornos externos de concentración se han fusionado una vez más formando una región envolvente que se compacta conforme se llega a la distancia de equilibrio. Véase también que en la región interatómica, entre $\Delta r = 0,2$ Å y $\Delta r = 0$, $K(\mathbf{r})$ pasa de estar localmente diluida a localmente concentrada.

⁵Los contornos se obtuvieron en intervalos de $0,1$ Å; no obstante solo se eligieron aquellos cuyos cambios resultan más relevantes. En esta y en figuras posteriores, los contornos azules denotan dilución de $K(\mathbf{r})$ mientras que los contornos rojos denotan concentración de $K(\mathbf{r})$.

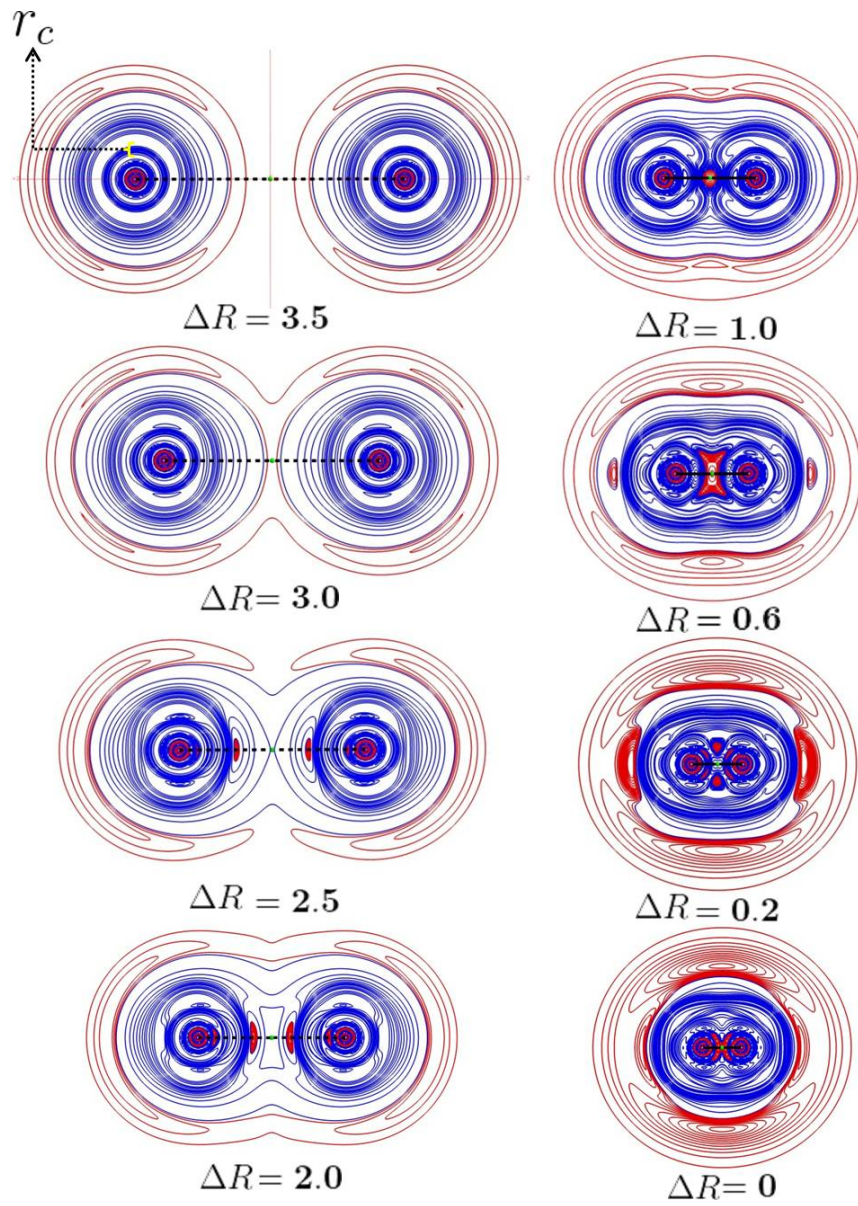


Figura 4.12: Evolución de los contornos de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ en la formación de la molécula de hidrógeno. Δr corresponde al incremento en la distancia internuclear tomando como referencia la distancia de equilibrio (en Å).

Contrario a lo que sucede en la región internuclear, la capa externa no sufre cambios respecto a la concentración y dilución local de energía cinética, de hecho, ésta termina siendo una región envolvente para ambos átomos una vez que se ha formado la molécula.

4.4.2. N₂, CO y LiF

Con el objeto de extender las ideas anteriormente esbozadas respecto al comportamiento de la densidad de energía cinética, a continuación se analizarán los diagramas de contornos de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ de las moléculas N₂, CO y LiF como casos particulares de enlazamientos del tipo covalente, covalente polar y iónico respectivamente. Con fines comparativos se han colocado los respectivos diagramas de contornos de $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ (ver Figura 4.13).

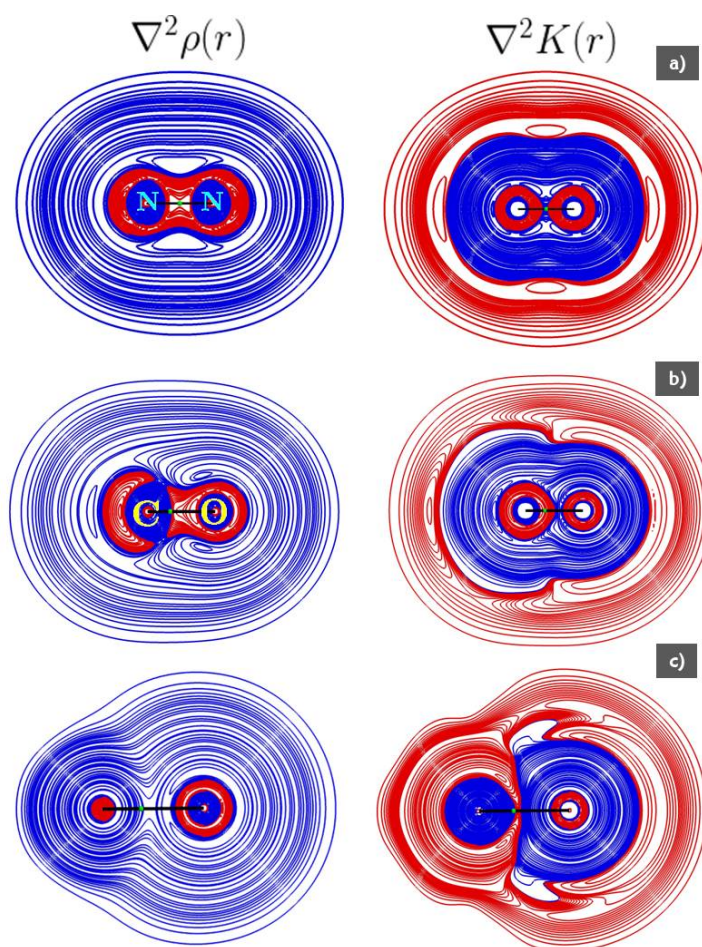


Figura 4.13: Diagramas de contornos de $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ y $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ de las moléculas a) N₂ b) CO y c) LiF.

De la tabla 4.1 se sabe que los átomos de nitrógeno están provistos de 2 capas de concentración de $K(\mathbf{r})$. En la figura 4.13 a) se observa que las capas externas de los átomos se han fundido entre sí dando origen a una sola capa que envuelve a ambos átomos. Contrario a esto, las primeras capas se encuentran separadas una de la otra y entre ellas existe una región de

dilución de $K(\mathbf{r})$ en la cual se sitúa el punto crítico (3,-1). De manera cualitativa, parece ser que las regiones concentración de densidad de carga y las regiones de concentración de $K(\mathbf{r})$ se excluyen una de la otra, pues como puede notarse, la primera capa de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ empata con la región de dilución de $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$, la capa de dilución de $K(\mathbf{r})$ con la VSCC y finalmente la capa externa de concentración de $K(\mathbf{r})$ con los contornos de deficiencia de densidad de carga. Este hecho podría tener sentido si se piensa que el incremento de la energía cinética, necesario para la estabilidad molecular según Ruedenberg, está asociado con la redistribución de la densidad de carga en la formación de una molécula, de modo que la energía cinética se redistribuye a la par de la densidad de carga a medida que se forma una molécula. Desde luego, habrá de considerarse también el efecto de las contribuciones de la densidad de energía cinética $G(\mathbf{r})$ para dar validez a esta relación.

Como un caso particular de un enlace covalente polarizado, se tiene a la molécula de CO.⁶ En la figura 4.13 b) se aprecia nuevamente que las primeras capas de concentración de los átomos de C y O se encuentran separadas una de la otra, pero a diferencia del punto crítico (3,-1) de la molécula de N-N, el punto crítico del CO se encuentra inmerso en la primera capa de concentración de energía cinética del átomo de carbono. Ahora bien, si en términos cualitativos las capas de $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ y $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ son excluyentes una de la otra, sería de esperar que dado el valor positivo de $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ en el punto crítico, éste se encontrara una región de concentración de $K(\mathbf{r})$. De igual manera, para esta molécula las capas externas de concentración de $K(\mathbf{r})$ se encuentran fusionadas dando lugar a una sola capa externa.

⁶En estricto sentido, bajo el análisis topológico de $\rho(\mathbf{r})$ éste enlazamiento está catalogado como uno de capa cerrada.

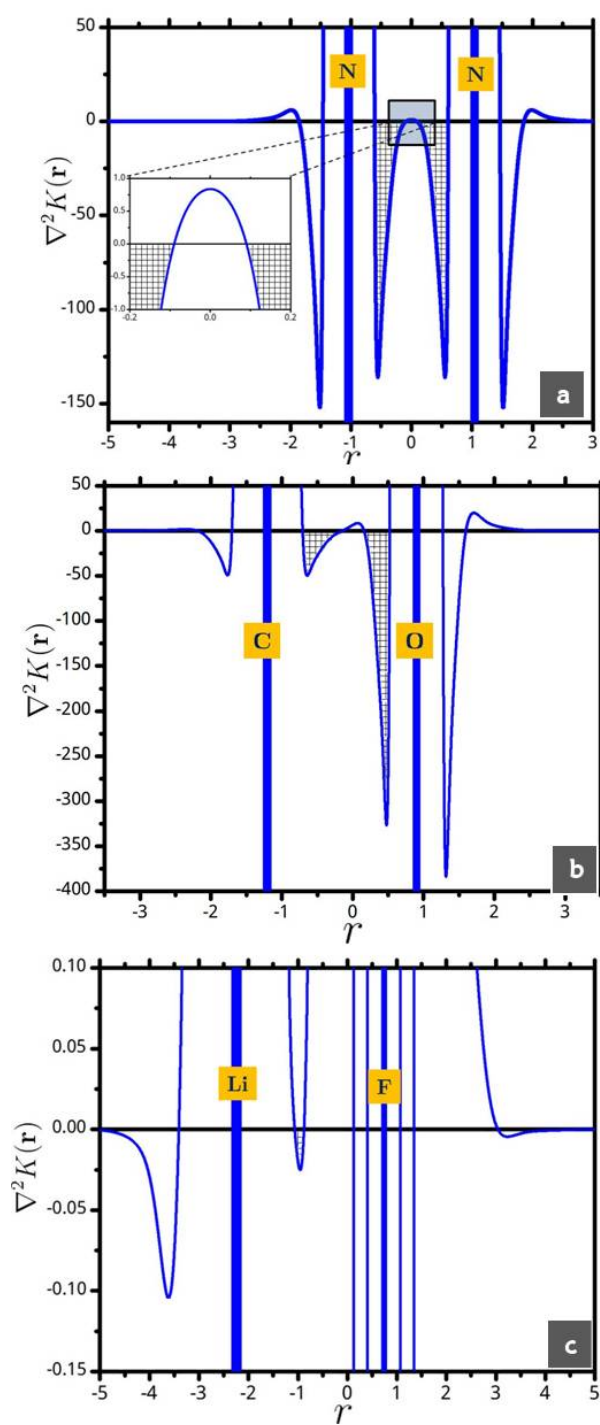


Figura 4.14: Perfiles de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ de las moléculas a) N_2 , b) CO y c) LiF

Por otro lado en un enlace iónico la densidad electrónica se encuentra ma-

yormente localizada en uno de los átomos. En el marco de la topología de $\rho(\mathbf{r})$ esta unión se cataloga como una interacción de capa cerrada debido a que $L(\mathbf{r}) < 0$ en el punto crítico (3,-1). De esto puede deducirse que la energía cinética es más grande que la contribución de la energía potencial. En los diagramas de contorno puede notarse que el punto crítico de enlace está inmerso en una región deficiente de densidad electrónica y a su vez de energía cinética. Se sabe que la pérdida de la segunda capa de concentración de $\rho(\mathbf{r})$ del átomo del Li en el LiF no está presente, pues en este tipo de enlace la densidad de carga presente en dicha capa se ha transferido al átomo de flúor. Contrario a esto, las capas de concentración de $K(\mathbf{r})$ del Li siguen presentes y lo que es más, existen contornos de concentración que separan a ambos átomos.

En la Figura 4.14 se muestran los perfiles de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ de las moléculas N_2 , CO y LiF en donde se hace notar que existe un cambio en la concentración de densidad de energía cinética en la región internuclear en función del tipo de enlace pues $K(\mathbf{r})$ se encuentra concentrada en mayor grado en el N_2 , después en el CO y en menor grado en el LiF.

4.4.3. Moléculas orgánicas

A fin de extender estas observaciones a otros sistemas, se eligieron algunas moléculas orgánicas para su estudio: metano, etano, eteno, etino y benceno. Esto con el fin de observar las diferencias en la distribución de $K(\mathbf{r})$ respecto a un enlace sencillo, doble y triple respectivamente.

En la Figura 4.15 a) se tiene el perfil de la molécula de etano, nótese que en el intervalo de -1 a 1 u.a. entre los átomos de carbono $K(\mathbf{r})$ se encuentra localmente concentrada. Adicionalmente, entre -0.5 y 0.5 u.a. se observan dos máximos locales separados por un punto de silla. Éste último coincide con el punto crítico (3,-1).

Para las moléculas eteno y etino, la región de concentración de $K(\mathbf{r})$ se reduce, para ambos casos se tiene un máximo local entre -1 y 1 u.a. pero a diferencia del eteno, el máximo local del etino resulta ser positivo. En general, puede decirse que a medida que la densidad de carga se concentra a lo largo del eje internuclear, la densidad de energía cinética tiende a diluirse.

Por otro lado, una mirada a los contornos de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ de los sistemas diatómicos sugiere que las moléculas están provistas de una capa externa de concentración de densidad de energía cinética $K(\mathbf{r})$ y que ésta es el resultado de la fusión de la última capa de acumulación de los átomos aislados; de este punto en adelante, dicha región será denotada como δ_k .

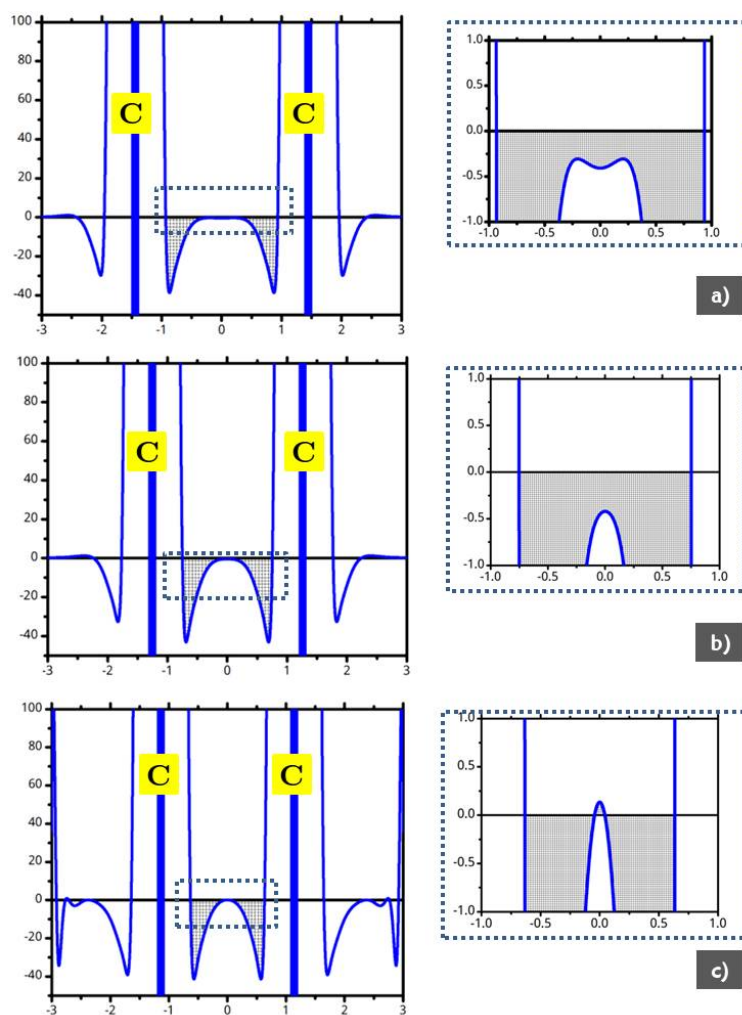


Figura 4.15: Perfiles de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ a lo largo del enlace C–C de las moléculas a) etano, b) eteno y c) etino.

Para estas moléculas se ha prescindido del análisis de sus diagramas de contorno y se han graficado las superficies δ_k en su lugar. El isovalor considerado para todos los casos fue el mínimo de la capa externa de concentración de $K(\mathbf{r})$ del átomo de carbono ($\alpha_2 = -0,00071$).

En la Figura 4.16 se muestra la superficie δ_k de la molécula de metano. Puede observarse que se trata de una superficie no cerrada que envuelve parcialmente a los átomos, pues a lo largo de los ejes C_3 y en la periferia de los átomos de hidrógeno existen huecos. Se ha dicho anteriormente que δ_k es el resultado de la fusión de las capas de los átomos aislados, en tal caso, los huecos son una consecuencia de la superficie δ_k de los átomos de hidrógeno

pues el radio se encuentra muy próximo al del átomo de carbono pero la magnitud de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ es distinta.

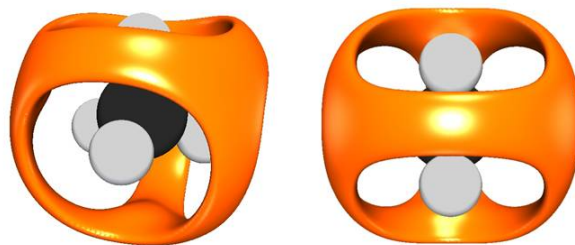


Figura 4.16: Capa externa de concentración de energía cinética $K(\mathbf{r})$ de la molécula de metano.

Del mismo modo, en la Figura 4.17 se muestran las superficies δ_k de las moléculas etano, eteno y etino. En a) se puede observar que la superficie de la molécula de etano parece ser la unión de dos superficies δ_k de metano pues cualitativamente son muy similares, y lo que es más, los huecos asociados a los átomos de hidrógeno son prácticamente los mismos.

Por otro lado, si se comparan estas superficies respecto a las del eteno y etino, se pueden identificar características particulares que pueden atribuirse a la forma en que se distribuye la densidad de carga en cada una de las uniones, estando más concentrada en enlace C-C del etino y menos concentrada en el eteno. Nótese que en b) se tienen huecos por encima del plano σ_v y específicamente sobre los átomos de carbono, desde luego, a diferencia de los que se tienen en la molécula de etano, no son consecuencia de los átomos de hidrógeno sino de la dilución de densidad de energía cinética provocada por una concentración local de $\rho(\mathbf{r})$ en la región.

Ahora, si la concentración de densidad de carga a lo largo del enlace C-C es aún más grande en una triple ligadura, es de esperar que la energía cinética se encuentre localmente diluida en dicha región y que por lo tanto δ_k sobre los átomos de carbono disminuya. En este orden de ideas, la densidad de energía cinética se redistribuye y se concentra en los átomos de hidrógeno de tal modo que en el etino, ya no existen huecos en la periferia de los átomos de hidrógeno pero sí en la de los carbonos.

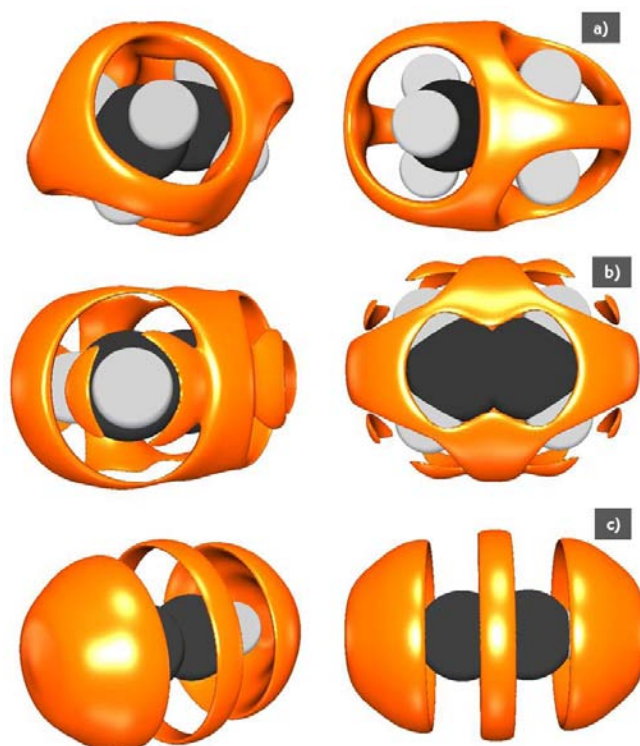


Figura 4.17: Capa externa de concentración de energía cinética $K(\mathbf{r})$ de las moléculas a) etano, b) eteno y c) etino.

Para el caso de la molécula de benceno (ver Figura 4.18), la densidad de carga entre los átomos de carbono es mayor que en la molécula de eteno, esto como resultado de la aromaticidad. Nótese que para esta molécula, el perfil de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ se muy similar al del eteno, con la diferencia de que el benceno parece tener un valor constante en el intervalo de -0.25 a 0.25 u.a. lo cual se traduce en una meseta en el perfil de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ en dicho intervalo. En base a esto, sería de esperar que en la periferia de los átomos de carbono de la molécula de benceno, δ_k tuviera una forma muy similar a la de la molécula de eteno; sin embargo esto no ocurre sobre los enlaces C-C pues lo que se observa es que $K(\mathbf{r})$ se encuentra concentrada en mayor grado. Por otro lado, lo que sí puede corroborarse es que a medida que $\rho(\mathbf{r})$ se concentra en el enlace C–C, $K(\mathbf{r})$ se distribuye hacia los átomos de hidrógeno.

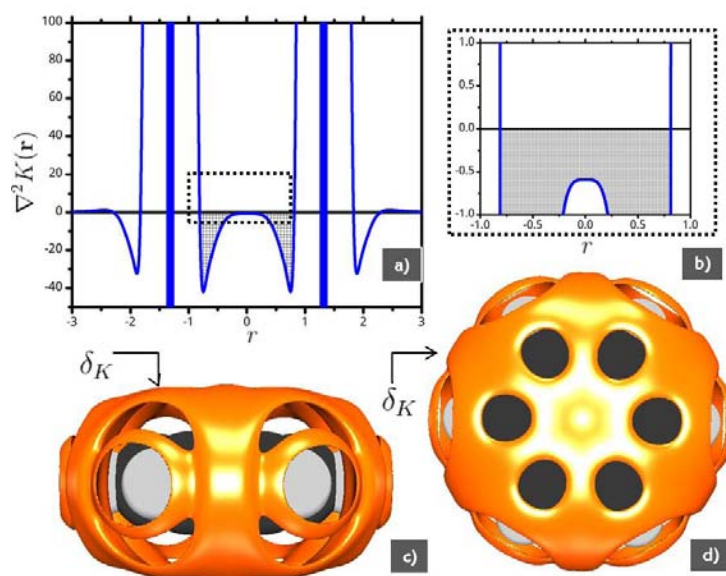


Figura 4.18: a) y b) Perfiles de $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ a lo largo del enlace C-C de la molécula de benceno a diferentes escalas. c) y d) δ_k en diferentes perspectivas.

4.5. Interacciones no covalentes

4.5.1. Puente de hidrógeno

Se sabe que las interacciones no covalentes juegan un papel muy importante en la estructura así como en la reactividad de diversos sistemas químicos. [58]

Como puede observarse en la tabla 4.1, para algunos átomos el radio de la capa externa de concentración δ_k tiene un valor relativamente cercano al radio de van der Waals. Con esto en mente y considerando que un gran número de interacciones no covalentes tienen lugar en este rango de distancias, se plantea la posibilidad de que δ_k sea un campo escalar útil en la descripción de sistemas que interactúan débilmente.

Una de las interacciones no covalentes más estudiadas es el puente de hidrógeno. Dentro del marco de la topología del $\rho(\mathbf{r})$, Koch y Popelier [59] han establecido 8 condiciones necesarias para definir unívocamente esta interacción, dentro de las cuales se encuentra la existencia de un punto crítico (3,-1) entre el átomo de hidrógeno donador y el átomo electronegativo aceptor, $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$ y el decremento del volumen atómico. En el mismo sentido, ELF permite definir un puente de hidrógeno en términos de cuencas de valencia

monosinápticas a las que es posible asignar un valor de fuerza de interacción [60].

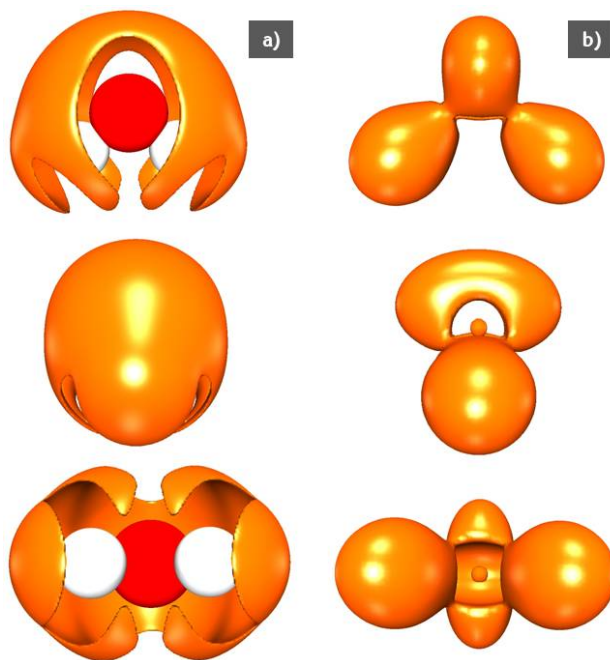


Figura 4.19: Isosuperficies δ_k y ELF de la molécula de agua a la izquierda y derecha respectivamente.

En cuanto al campo escalar $\nabla^2 K(\mathbf{r})$ se refiere, se efectuó el cálculo de las superficies δ_k del sistema $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$ con el propósito de estudiar el cambio que sufre δ_k al pasar de una molécula de H_2O a dos moléculas que interactúan mediante un puente de hidrógeno.

En la figura 4.19 se muestra la isosuperficie δ_k de la molécula de agua en comparación con una isosuperficie del campo escalar ELF (isolvalor 0.83). En la parte superior izquierda se observa a la molécula en dirección perpendicular al plano σ_v en donde se aprecia que la superficie δ_k envuelve parcialmente a los átomos de hidrógeno y oxígeno. En las perspectivas posteriores puede notarse con mayor detalle las regiones en las cuales δ_k no cubre a los átomos. Las superficies del campo escalar ELF, mostradas a la derecha, se han colocado con fines comparativos pues están relacionadas con un exceso local de densidad de energía cinética, pero en este caso de la densidad de energía cinética positiva definida.

Se tiene conocimiento de la tendencia que ciertos tratamientos teóricos tienen en plasmar la esencia de los pares electrónicos no enlazaste provistos

por las teorías de Lewis y OM. En lo que a ELF respecta, la isosuperficie mostrada en la Figura 4.19 permite identificar tales entidades, pues pueden asociarse a un lóbulo: el que se ubica en la periferia del átomo de oxígeno propiamente. Por otro lado, para el campo escalar $\nabla^2 K(\mathbf{r})$, esta tarea no resulta del todo fácil pues la superficie δ_k es conexas y además no se encuentra centrada en el átomo de oxígeno únicamente.

En la figura 4.20 se tienen dos perspectivas que muestran la superficie δ_k en la interacción de puente hidrógeno del dímero de agua. En a) puede observarse que, en referencia a la superficie de la molécula aislada, la densidad de energía cinética se redistribuye dejando vacancias en la vecindad del átomo de oxígeno y concentrándose en la región de interacción O \cdots H. Ahora, ha de notarse que a lo largo de este eje, se tiene un hueco en la superficie δ_k . Por otro lado resulta interesante ver que la capa de concentración en la periferia de los átomos de hidrógeno se ha reducido de forma desigual, siendo menor en los hidrógenos de la molécula donadora que en los hidrógenos de la molécula aceptora.

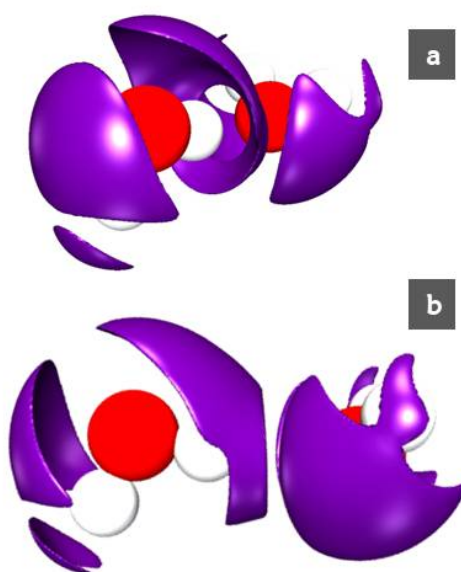


Figura 4.20: a) y b) distribución espacial de δ_k en una interacción de puente de hidrógeno.

4.5.2. Sistemas $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ y $\text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{C}_6\text{H}_6$

Las interacciones intermoleculares de los dímeros $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ y $\text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{C}_6\text{H}_6$ ya han sido estudiadas anteriormente bajo diversos marcos teóricos, entre

los cuales se encuentra el campo escalar NCI. [61][36] Este campo considera dichas interacciones como de Van der Waals y las justifica mediante los valores bajos del gradiente reducido y el segundo eigenvalor del hessiano cercano a cero.

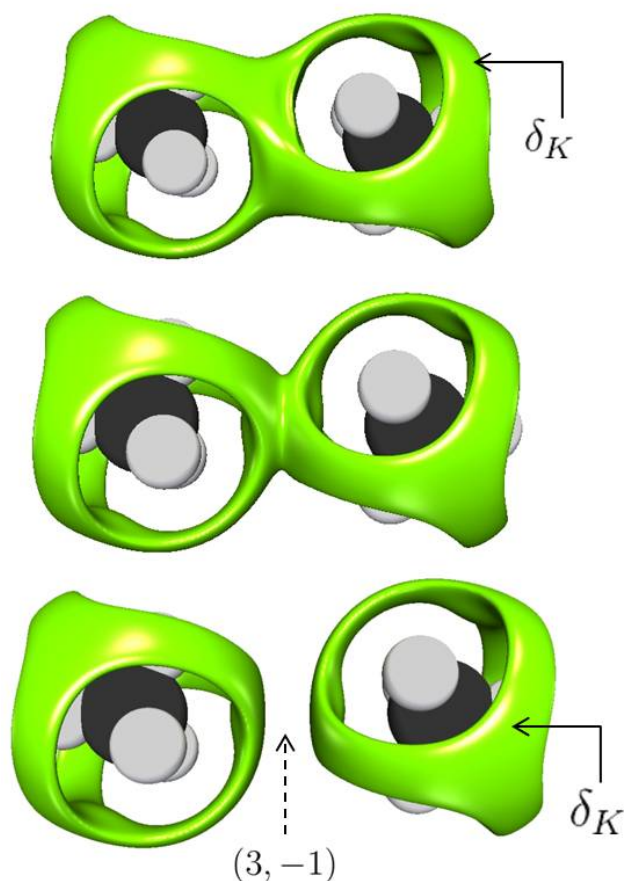


Figura 4.21: Evolución de la superficie δ_k del dímero $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ en función de la distancia. Las superficies δ_k de las moléculas de metano únicamente se traslapan en la estructura de equilibrio y no hay redistribución de $K(\mathbf{r})$.

Para caso de la interacción $\text{CH}_4\text{--CH}_4$ se han obtenido las superficies δ_k a tres distancias diferentes como puede apreciarse en la figura 4.21. Nótese que conforme se aproximan las moléculas a la distancia de equilibrio, la superficie δ_k no sufre cambio alguno salvo el traslape; es decir, no se da una redistribución de $K(\mathbf{r})$ hacia otras regiones como en el caso del dímero de agua. El hecho de que no se haya dado dicha redistribución puede asociarse

a la naturaleza de la interacción, pues para este caso no existen fenómenos electrónicos relevantes. Resulta ser que el traslape de las superficies δ_k de las moléculas CH_4 en la estructura de equilibrio coincide en buena forma con la superficie NCI (ver Apéndice A).

De las posibles interacciones del dímero $\text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{C}_6\text{H}_6$ se analizó la interacción $\pi - \pi$ entre ambos anillos. En la Figura 4.22 a) se observa que también existe un traslape de las superficies δ_k respecto a las moléculas aisladas pero a diferencia del sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, δ_k sufre cambios adicionales al traslape de las superficies. Para este caso puede apreciarse que δ_k alrededor de los átomos de hidrógeno se ha reducido, lo cual puede asociarse a una reorganización de la densidad de energía cinética. En la Figura 4.22 b) puede apreciarse un corte de la superficie δ_k en donde se muestra con mayor detalle la forma del traslape mismo que, al igual que en el $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, empata en buena medida con la superficie NCI (ver Apéndice A).

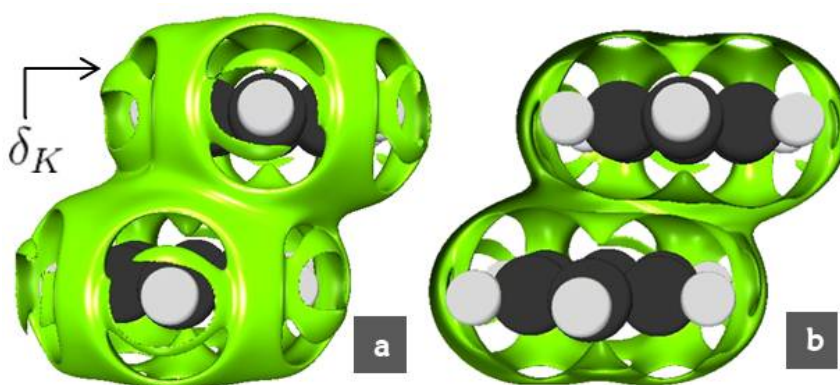


Figura 4.22: a) Superficie δ_k del dímero $\text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{C}_6\text{H}_6$. b) Corte de la superficie δ_k . Las superficies δ_k de las moléculas aisladas, además de traslaparse, sufren una redistribución en la estructura de equilibrio al formar el dímero.

Capítulo 5

Conclusiones

Del estudio de $K(\mathbf{r})$ y su laplaciano se pueden concluir los siguientes puntos.

Al utilizar funciones de onda aproximadas para el cálculo de los campos escalares $K(\mathbf{r})$ y $\nabla^2 K(\mathbf{r})$, se generan curvas que salen del comportamiento exacto en la región del *core*.

En un enlace covalente $K(\mathbf{r})$ y $V(\mathbf{r})$ se concentran en la región internuclear conforme los átomos tienden a la distancia de equilibrio mientras que la densidad de energía cinética $G(\mathbf{r})$ tiende a diluirse en el mismo proceso.

La densidad de energía cinética $K(\mathbf{r})$ tiende a diluirse conforme aumenta la densidad de carga en los enlaces sencillo, doble y triple. En este proceso, la densidad de energía cinética tiende a concentrarse en los átomos de hidrógeno de dichas moléculas.

Las moléculas están provistas de una capa externa de concentración de densidad de energía cinética $K(\mathbf{r})$ como resultado de la fusión de la última capa de acumulación de los átomos aislados.

La capa externa de concentración de densidad de energía cinética puede ser un campo escalar útil para la descripción de moléculas que interactúan débilmente. En una interacción de van der Waals las capas externas de concentración de las moléculas interactuantes se translapan únicamente. En una interacción $\pi - \pi$ además del traslape, la densidad de energía cinética se redistribuye mientras que en una interacción de puente de hidrógeno existe un hueco en la superficie de traslape y paralelamente la densidad de energía cinética se redistribuye.

Algunas perspectivas que se plantean a partir del presente trabajo es el uso de funciones tipo Slater, el estudio de la energía cinética y su laplaciano

en otros sistemas y condiciones, así como el análisis del comportamiento de estos campos escalares en algunos mecanismos de reacción.

Ápndice A

Superficies NCI de los dímeros de Benceno y Metano

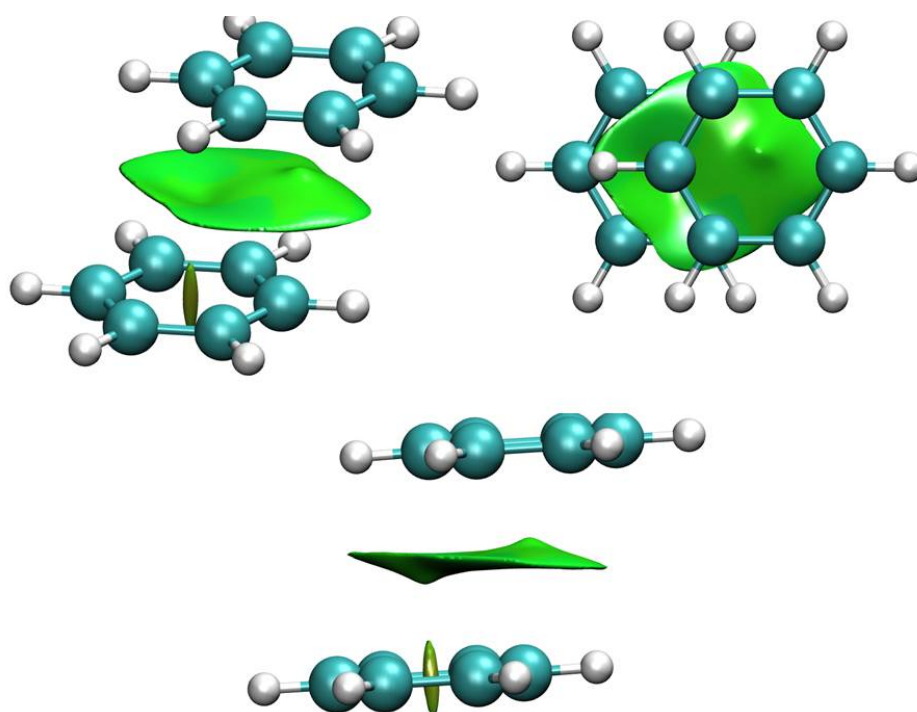


Figura 5.1: Superficies NCI de la interacción no covalente del dímero de benceno

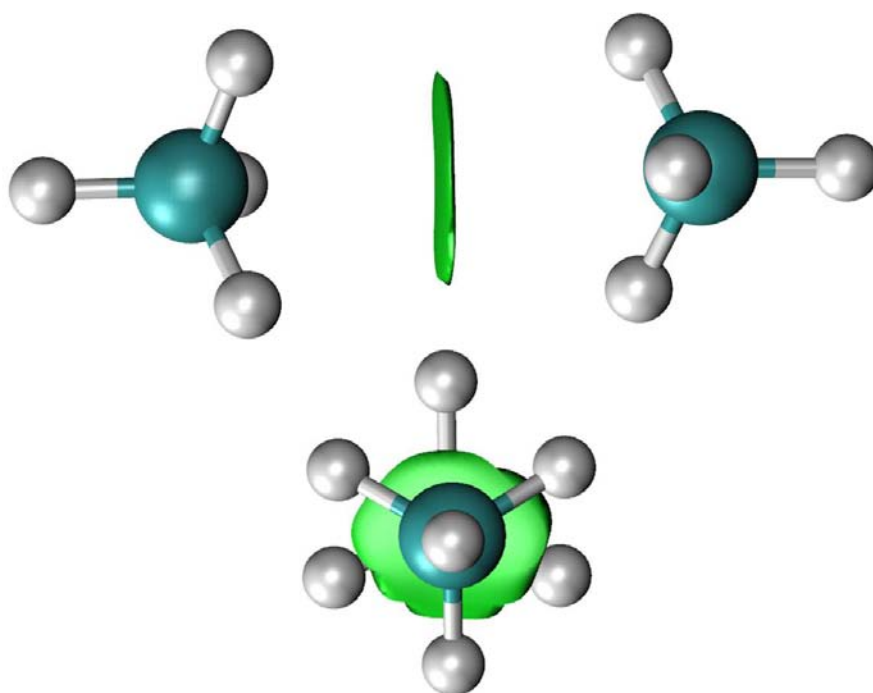


Figura 5.2: Superficies NCI de la interacción no covalente del dímero de metano

Bibliografía

- [1] Grabowski, S., Leszczynski J., Practical Aspects of Computational Chemistry: Methods, Concepts and Applications, Springer, (2009).
- [2] Wilson, S., Chemistry by computer: An overview of the Applications of computers in chemistry. Plenum Press, New York, (1986).
- [3] Hohenberg, P., Kohn, W., Inhomogeneous electron gas, Phys. Rev. 155:B864–B871, (1964).
- [4] Kohn, W., Sham, L., Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Phys. Rev. 140:1133–1138, (1965).
- [5] Atkins, P., Friedman, R., Molecular quantum mechanics, Fourth edition, Oxford, New York, (2005).
- [6] Bader, R. F. W., Atoms in Molecules: A Quantum Theory, USA, Oxford University Press, (1994).
- [7] Bader, R. F. W., Gillespie, R. J., MacDougall, P. J., A physical basis for the VSEPR model of molecular geometry. J. Am. Chem. Soc. 110:7329–7336, (1988).
- [8] Popelier, P. L., Aicken, F. M., Atomic properties of amino acids: computed atom types as a guide for future force-field design. Chemphyschem 4:824–9, (2003).
- [9] Popelier, P., Quantum chemical topology: on bonds and potentials. Intermol. Forces Clust. I:1–56, (2005).
- [10] Naray-Szabo. G., Ferenczy, G., Molecular electrostatics. Chem. Rev. 829–847, (1995).
- [11] Becke, A. D., Edgecombe, K. E., A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. J. Chem. Phys. 92:5397, (1990).
- [12] Keith, T., Bader, R., Aray Y, Structural homeomorphism between the electron density and the virial field. Int. J. Quantum Chem. 57:183–198, (1996).

- [13] Keith, T., Bader, R. F. W., Topological analysis of magnetically induced molecular current distributions. *J. Chem. Phys.* 99:3669, (1993).
- [14] Martín Pendás, Hernández-Trujillo J, The Ehrenfest force field: Topology and consequences for the definition of an atom in a molecule. *J. Chem. Phys.* 137:134101 (2012).
- [15] Popelier, P. L. A. in (Gatti, C. & Macchi, P.) (Springer Netherlands, 2012).
- [16] Bacskay, G., Nordholm, S., Covalent Bonding: The Fundamental Role of the Kinetic Energy. *J. Phys. Chem. A*, (2013).
- [17] Pandey, R. K., Vector analysis. First edition. Dheli Discovery Publishing House. 63-65, (2007).
- [18] Pilar, F. L., Elementary quantum chemistry, 2nd Edition, Dover, 289-290, (2011).
- [19] Piel, L., Ideas of quantum chemistry, 1st Edition, Elsevier Science, (2006).
- [20] Parr, R. G., Yang, W., Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, (1989).
- [21] Balanarayan, P., Gadre, S. R., Topography of molecular scalar fields. I. Algorithm and Poincaré–Hopf relation. *J. Chem. Phys.* 119:5037, (2003).
- [22] Levine, I. N., Química cuántica, Pearson Educación, (2001).
- [23] Popelier, L. P., Atoms in Molecules: An Introduction. Manchester, Prentice Hall, (2000).
- [24] Matta, C. F., Boyd, R. J., The Quantum Theory of Atoms in Molecules From Solid State to DNA and Drug Design, Wiley-VCH, (2007).
- [25] Mezey, P. G., Catchment region partitioning of energy hypersurfaces, I. *Theor. Chim. Acta.* 58:309–330, (1981).
- [26] Nasertayob, P., Shahbazian, S., The topological analysis of electronic charge densities: A reassessment of foundations. *J Mol Struct THEOCHEM* 869:53–58, (2008).
- [27] Savin, A., Nesper, R., Wengert, S., Fassler, T. E., ELF: The electron localization function. *Angew. Chem. Int. Ed Engl* 36:1808–1832, (1997).
- [28] Tsirelson, V., Stash, A., Determination of the electron localization function from electron density. *Chem. Phys. Lett.* 351:142–148, (2002).

- [29] Savin, A., Silvi, B., Coionna F., Topological analysis of the electron localization function applied to delocalized bonds. *Can. J. Chem.* 74:1088–1096, (1996).
- [30] Santos, J., et al. Sigma–pi separation of the electron localization function and aromaticity. *J. Chem. Phys.* 1670:2–6, (2004).
- [31] Gourlaouen, C., Kirill Yu, M., On the insertion of ML₂ (M=Ni,Pd,Pt; L=PH₃) into the E-Bi Bond (E=C,Si,Ge,Sn,Pb) of a Bicyclo[1.1.1]Pentane Motif: A case for a Carbenoid-Stabilized Bi(0) Species. *Organometallics* 2:4415–4428 (2012).
- [32] Zupan, A., Burke, K., Ernzerhof, M., Perdew, J. Distributions and averages of electron density parameters: Explaining the effects of gradient corrections. *J. Chem. Phys.* 106:10184–10193 (1997).
- [33] Yang, J., Waller, M. P., Revealing noncovalent interactions in quantum crystallography: taurine revisited. *J. Comput. Chem.* 34:466–70, (2013).
- [34] Otero-de-la-Roza, A., Johnson, E. R., Contreras-García, J., Revealing non-covalent interactions in solids: NCI plots revisited. *Phys Chem. Chem. Phys.* 14:12165–72, (2012).
- [35] Johnson, E., Keinan, S., Morisa, P., Contreras-garcía, J., Cohen, A. J., Yang, W., Revealing Noncovalent Interactions, 19:6498–6506, (2010).
- [36] Contreras-García, J., Johnson, E. R., Keinan, S., et al, NCIPLOT: a program for plotting non-covalent interaction regions. *J. Chem. Theory Comput.* 7:625–632, (2011).
- [37] Kohout, M., A measure of electron localizability. *Int J. Quantum. Chem.* 97:651–658. (2004).
- [38] Fradera, X., et al. Electron-pairing analysis from localization and delocalization indices in the framework of the atoms-in-molecules theory. *Theor. Chem. Accounts Theory, Comput Model (Theoretica Chim Acta)* 108:214–224. (2002).
- [39] Gatti, C., Cargnoni, F., Bertini, L., Chemical information from the source function. *J. Comput. Chem.* 24:422–36, (2003).
- [40] Lu, T., Chen, F., Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer., *J. Comput. Chem.* 33 580–92, (2012).
- [41] Anderson, J. S. M., Ayers, P. W., Hernandez, J. I. R., How Ambiguous Is the Local Kinetic Energy?†. *J. Phys. Chem.* 8884–8895. (2010).

- [42] Bader, R. F. W., Preston, H. J. T., The Kinetic Energy. *Int. J. Quantum Chem.* 3:327–347. (1969).
- [43] Cohen, L., Local virial and tensor theorems. *J. Phys. Chem. A* 115:12919–23. (2011).
- [44] Abramov, Y., On the Possibility of Kinetic Energy Density Evaluation from the Experimental Electron-Density Distribution. *Acta Crystallographica Section A*, 53:264–272. (1997).
- [45] Alonso, J. A., Girifalco, L. A., Nonlocal approximation to the exchange potential and kinetic energy of an inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B*, 17:3735–3743, (1978).
- [46] Tal, Y., Bader, R. F. W., Studies of the Energy Density Functional Approach. I. Kinetic Energy, *Int. J. Quantum Chem.* 168:153–168, (1978).
- [47] Murphy, D., Parr, R., Gradient expansion of the kinetic energy density functional: Local behavior of the kinetic energy density. *Chem. Phys. Lett.* 60:377–379 (1979).
- [48] Pacios, L. F., Approximate kinetic energy density for intermolecular regions in hydrogen bond dimers, *Chem. Phys. Lett.* 337:263–268. (2001).
- [49] Schmider, H. L., Becke A. D., Chemical content of the kinetic energy density. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 527:51–61, (2000).
- [50] Jacobsen, H., Topology maps of bond descriptors based on the kinetic energy density and the essence of chemical bonding. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15:5057–66, (2013).
- [51] Jacobsen, H., Chemical Bonding in View of Electron Charge Density and Kinetic Energy Density Descriptors. *J. Comput. Chem.* 30:1093–1102, (2008).
- [52] Feinberg, M.J., Ruedenberg, K., Paradoxical Role of the Kinetic-Energy Operator in the Formation of the Covalent Bond. *J. Chem. Phys.* 54:1495, (1971).
- [53] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J.

- Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).
- [54] AIMAll (Version 14.04.17), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, (2014).
- [55] Zhao, Y., Truhlar, D. G., The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function. *Theor. Chem. Acc.* 120:215–241, (2007).
- [56] The ParaView Guide, by Amy Henderson, Jim Ahrens, and Charles Law. Published by Kitware Inc. in 2004, Clifton Park, NY.
- [57] Cortés-Guzmán, F., Gómez, R. M., Rocha-Rinza, T., et al. Valence shell charge concentration (VSCC) evolution: a tool to investigate the transformations within a VSCC throughout a chemical reaction. *J. Phys. Chem. A* 115:12924–32, (2007).
- [58] Cerný, J., Hobza, P., Non-covalent interactions in biomacromolecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9(39):5291–303, (2007).
- [59] Koch, U., Popelier, P. L., Characterization of C-H-O Hydrogen Bonds on the Basis of the Charge Density. *J. Phys. Chem.* 99:9747–9754, (1995).
- [60] Alikhani, M. E., Fuster, F., Silvi, B., What Can Tell the Topological Analysis of ELF on Hydrogen Bonding? *Struct. Chem.* 16:203–210, (2005).
- [61] Tsuzuki, S., Honda, K., Uchamaru, T., Mikami, M., Tanabe, K., Origin of attraction and directionality of the pi/pi interaction: model chemistry calculations of benzene dimer interaction. *J. Am. Chem. Soc.* 124(1):104–12, (2002).