



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA
MOLECULAR MEDIANTE LA FUERZA DE
EHRENFEST

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A :

JOSÉ DARDÓN SÁNCHEZ

TUTOR

DR. J. JESÚS HERNÁNDEZ TRUJILLO



CIUDAD UNIVERSITARIA, Cd. Mx., 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

1. Datos del alumno:
Dardón
Sánchez
José
+52 962 102 4664
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
415122434
2. Datos del tutor:
Dr.
Hernández
Trujillo
J. Jesús
3. Datos del sinodal 1:
Dra.
Sánchez
Morales
Vicenta
4. Datos del sinodal 2:
Dr.
Lemus
Casillas
Renato
5. Datos del sinodal 3:
M. en C.
Cabrera
Manuel
Augusto
6. Datos del sinodal 4:
Dr.
Barrios
Vargas
José Eduardo
7. Datos de la tesis:
Análisis de la estructura electrónica molecular mediante la fuerza de Ehrenfest
98 p.
2023

A mi padre, por siempre creer en mí

Agradecimientos

A mis padres, José y Tulia, por ustedes me convertí en la persona que soy ahora. Gracias por ser mis guías en esta vida y cuidar que nunca me hiciera falta nada.

A Tio Paco (q. e. p. d.), siempre serás mi ejemplo de esfuerzo, superación y dedicación por las cosas que le apasionan a uno; me hubiera gustado que vieras la culminación de mis estudios de licenciatura, ya que esto no habría sido posible sin tu apoyo.

A tía Blanca y tío Sergio (q. e. p. d.); llegar a una nueva ciudad nunca es más fácil, pero con ustedes esta transición fue menos complicada, gracias por todas las atenciones, el cariño y apoyo.

A tía Imelda, por todo el apoyo a lo largo de mi vida y por todos los libros obsequiados a lo largo de mi etapa universitaria.

A tía Josefina, por su apoyo a lo largo de esta etapa, especialmente por solventar los gastos económicos de mi paquete de graduación.

A mis primos Humberto y Paco, por ser mis hermanos mayores.

A Alejandro, Bogar, Carlos, Eduardo Calep y José Antonio; por siempre estar ahí para mí y ser las personas con quienes compartí más momentos en esta aventura llamada universidad.

A Alan, Alexis, Elías y Marco; por todos esos momentos vividos durante y desde mucho tiempo antes de la universidad.

A Aurelio y Santiago, amigos de la preparatoria con quienes también compartí momentos en esta nueva etapa.

A Aranza, Diana Valeria, Ignacio, José David, Luis Fernando y Sandra; amistades producto de mi paso por la UNAM que atesoraré por el resto de mi vida.

Al Dr. Jesús, por aceptarme en su grupo de trabajo y su disposición a realizar todo el papeleo (por pertenecer a otra facultad) que conllevó el realizar mi servicio social y posteriormente, esta tesis de licenciatura. También, por invitarme a participar en el proceso de selección del Subprograma 121: "Formación de profesores" en la Facultad de Química, mismo que derivó en mi primera experiencia como académico de esta universidad. Gracias por todos los consejos, el apoyo y respaldo.

Al Dr. Ángel Martín Pendás (Universidad de Oviedo), por proporcionar su programa Promolden con el que fue posible realizar todos los cálculos relacionados a la fuerza de Ehrenfest.

A Dra. Vicenta Sánchez, Dr. Renato Lemus, Dr. Eduardo Barrios y M. en C. Augusto Cabrera, por tomarse el tiempo de revisar este escrito y sus valiosos comentarios y correcciones que hicieron de esta tesis un mejor trabajo.

A la DGTIC-UNAM, por los recursos de supercómputo por parte del proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-103.

Resumen

En el marco de la topología química cuántica, de la cual forma parte la teoría cuántica de átomos en moléculas, se estudió el campo de la fuerza de Ehrenfest en función de las matrices de densidad reducidas de primer y segundo orden y del tensor de esfuerzos cuántico. Se estudiaron átomos y moléculas diatómicas homonucleares de hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, flúor y cloro; observando comportamientos anómalos para la fuerza en función del tensor de esfuerzos a distancias lejanas de los núcleos, mientras que la fuerza en función de las matrices de densidad se encuentra bien definida en todo punto e induce una partición en el espacio como el campo gradiente de la densidad electrónica. Recurriendo a la fuerza de Ehrenfest en función de las matrices de densidad reducidas de primer y segundo orden, se estudiaron diversos procesos de evolución estructural, observando en la molécula de HCN durante la transición al estado CNH que la catástrofe del campo gradiente de la densidad electrónica ocurre antes que la del campo de la fuerza; mientras que la molécula de H₂S en un proceso de formación de anillo ocurre primero la catástrofe del campo de la fuerza y posteriormente la del campo gradiente de la densidad electrónica. Además, partiendo de una geometría arbitraria, se estudió un proceso de HCN donde ocurre la formación de anillo al acercar el átomo de hidrógeno a los de nitrógeno y oxígeno, observando que la catástrofe del campo de Ehrenfest se presenta a una distancia más lejana que la del campo gradiente de la densidad electrónica. Cabe destacar que, en todos los procesos, los sistemas HCN y H₂S comienzan con ambos campos siendo homeomorfos y dicho homeomorfismo se rompe al momento de la catástrofe en un campo y se recupera al suceder la catástrofe en el otro. En moléculas cíclicas planas, la molécula de ciclobutadieno en su evolución hacia un estado de transición de geometría cuadrada se observó en todas las geometrías que el campo de la fuerza es homeomorfo al campo gradiente de la densidad, caso que también se presenta en la molécula de bifenilo en su estado de transición plano. En un determinado sitio molecular de la timina, se analizó un proceso de formación de anillo tanto en el campo de la fuerza como el gradiente de la densidad electrónica, donde ocurren dos catástrofes para ambos campos en las cuales se rompe y recupera el homeomorfismo en geometrías cercanas al estado de transición.

Índice de contenido

Agradecimientos	iii
Resumen	v
1 Introducción	1
1.1 Planteamiento del problema	1
1.2 Hipótesis	2
1.3 Objetivos	2
1.3.1 Objetivo general	2
1.3.2 Objetivos particulares	2
2 Marco teórico	4
2.1 Mecánica cuántica molecular	4
2.1.1 Teoría del funcional de la densidad	6
2.1.2 Optimización de geometría	10
2.1.3 Estado de transición	11
2.1.4 Frecuencias vibracionales	11
2.2 Teoría cuántica de átomos en moléculas	13
2.2.1 Topología de la densidad electrónica	13
2.2.2 Fuerzas de Ehrenfest	18
2.2.3 Estructura molecular y teoría de catástrofes	21
3 Metodología computacional	30
3.1 Átomos	31
3.2 Moléculas	31

3.3	Transformación Estructural	32
4	Resultados	35
4.1	Átomos	35
4.1.1	Hidrógeno (H)	36
4.1.2	Nitrógeno (N)	37
4.1.3	Oxígeno (O)	38
4.1.4	Flúor (F)	39
4.1.5	Cloro (Cl)	40
4.2	Moléculas diatómicas	42
4.2.1	Perfiles de la fuerza de Ehrenfest	43
4.2.2	Líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest	49
4.3	Evolución estructural molecular	55
4.3.1	Cianuro de hidrógeno (HCN)	55
4.3.2	Sulfuro de hidrógeno (H ₂ S)	61
4.3.3	Ciclobutadieno	64
4.3.4	Bifenilo	65
4.3.5	Timina	68
5	Discusión	71
6	Conclusiones	79
	Bibliografía	82
	Apéndice A Demostración de F_E en función de ρ y ρ_2	88
	Apéndice B Herramientas teoría de catástrofes	91
	Apéndice C Frecuencias vibracionales	96

Índice de figuras

2.1	Gráfico de la molécula de agua, sobreponiendo las líneas de campo de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ (color morado), las curvas de nivel de $\rho(\mathbf{r})$ (color morado), puntos críticos de enlace (color verde) y la intersección de las superficies interatómicas con el plano molecular (color rojo) y los caminos de enlace (color negro).	15
2.2	Proceso de evolución estructural de la molécula de agua en el que se forma un anillo en el campo $\nabla\rho(\mathbf{r})$ y preserva la simetría C_{2v} (cálculos realizados mediante el funcional B3LYP y el conjunto base AUG-CC-PVDZ).	24
2.3	Desdoblamiento de la catástrofe de pliegue del campo $\rho(\mathbf{r})$ en la molécula de agua, donde $\Delta z = z - z_i$ con z_i la posición del punto de inflexión y $\Delta\rho = \rho(z) - \rho(z_i)$, ambos en unidades atómicas (ua).	25
2.4	Proceso de evolución estructural de la molécula de HCN hacia el estado CNH (cálculos realizados utilizando el funcional B3LYP y el conjunto base AUG-CC-PVDZ).	27
2.5	Gráficos moleculares del proceso de evolución estructural del HCN hacia el estado CNH.	28
2.6	Gráfico molecular de la geometría del punto de catástrofe del HCN.	29
4.1	Perfiles de los valores de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\overleftarrow{\sigma}$ en el átomo de hidrógeno a lo largo de un eje de simetría que pasa por el núcleo.	36

4.2	Perfiles logarítmicos de las magnitudes de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\langle \sigma \rangle$ en el átomo de hidrógeno a lo largo de un eje de simetría que pasa por el núcleo.	36
4.3	Perfiles de los valores de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\langle \sigma \rangle$ en el átomo de nitrógeno a lo largo de un eje de simetría que pasa por el núcleo.	37
4.4	Perfiles logarítmicos de las magnitudes de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\langle \sigma \rangle$ en el átomo de nitrógeno a lo largo de un eje de simetría que pasa por el núcleo.	37
4.5	Perfiles de los valores de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\langle \sigma \rangle$ en el átomo de oxígeno a lo largo de un eje de simetría que pasa por el núcleo.	38
4.6	Perfiles logarítmicos de las magnitudes de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\langle \sigma \rangle$ en el átomo de oxígeno a lo largo de un eje de simetría que pasa por el núcleo.	38
4.7	Perfiles de los valores de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\langle \sigma \rangle$ en el átomo de flúor a lo largo de un eje de simetría que pasa por el núcleo.	39
4.8	Perfiles logarítmicos de las magnitudes de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\langle \sigma \rangle$ en el átomo de flúor a lo largo de un eje de simetría que pasa por el núcleo.	39
4.9	Perfiles de los valores de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\langle \sigma \rangle$ en el átomo de cloro a lo largo de un eje de simetría que pasa por el núcleo.	40
4.10	Perfiles logarítmicos de las magnitudes de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\langle \sigma \rangle$ en el átomo de cloro a lo largo de un eje de simetría que pasa por el núcleo.	40
4.11	Perfiles de los valores de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\langle \sigma \rangle$ en la molécula de hidrógeno a lo largo de un eje que pasa por los núcleos.	43

4.12	Perfiles logarítmicos de las magnitudes de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\overleftarrow{\sigma}$ en la molécula de hidrógeno a lo largo de un eje que pasa por los núcleos.	43
4.13	Perfiles de los valores de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\overleftarrow{\sigma}$ en la molécula de nitrógeno a lo largo de un eje que pasa por los núcleos.	44
4.14	Perfiles logarítmicos de las magnitudes de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\overleftarrow{\sigma}$ en la molécula de nitrógeno a lo largo de un eje que pasa por los núcleos.	44
4.15	Perfiles de los valores de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\overleftarrow{\sigma}$ en la molécula de oxígeno a lo largo de un eje que pasa por los núcleos.	45
4.16	Perfiles logarítmicos de las magnitudes de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\overleftarrow{\sigma}$ en la molécula de oxígeno a lo largo de un eje que pasa por los núcleos.	45
4.17	Perfiles de los valores de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\overleftarrow{\sigma}$ en la molécula de flúor a lo largo de un eje que pasa por los núcleos. .	46
4.18	Perfiles logarítmicos de las magnitudes de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\overleftarrow{\sigma}$ en la molécula de flúor a lo largo de un eje que pasa por los núcleos.	46
4.19	Perfiles de los valores de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\overleftarrow{\sigma}$ en la molécula de cloro a lo largo de un eje que pasa por los núcleos. .	47
4.20	Perfiles logarítmicos de las magnitudes de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\overleftarrow{\sigma}$ en la molécula de cloro a lo largo de un eje que pasa por los núcleos.	47
4.21	Gráfico de la molécula de hidrógeno con las líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest calculada mediante ρ	49
4.22	Gráfico de la molécula de hidrógeno con las líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest calculada mediante $\overleftarrow{\sigma}$	49
4.23	Gráfico de la molécula de nitrógeno con las líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest calculada mediante ρ	50

4.24	Gráfico de la molécula de nitrógeno con las líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest calculada mediante $\overleftarrow{\sigma}$	50
4.25	Gráfico de la molécula de oxígeno con las líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest calculada mediante ρ	51
4.26	Gráfico de la molécula de oxígeno con las líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest calculada mediante $\overleftarrow{\sigma}$	51
4.27	Gráfico de la molécula de flúor con las líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest calculada mediante ρ	52
4.28	Gráfico de la molécula de flúor con las líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest calculada mediante $\overleftarrow{\sigma}$	52
4.29	Gráfico de la molécula de cloro con las líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest calculada mediante ρ	53
4.30	Gráfico de la molécula de cloro con las líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest calculada mediante $\overleftarrow{\sigma}$	53
4.31	Transición de la molécula de cianuro de hidrógeno HCN-CNH.	55
4.32	Gráficos de la evolución del HCN hacia el estado CNH, indicando en la parte superior de cada gráfico el ángulo de enlace (θ_{HCN}).	56
4.33	Gráficos representativos del campo de la fuerza de Ehrenfest mostrando los caminos y puntos críticos de enlace e intersección de la superficie interatómica con el plano molecular que definiría este campo.	58
4.34	Proceso arbitrario de formación de anillo de la molécula HCN.	59
4.35	Gráficos de la evolución del HCN hacia el estado CNH, indicando en la parte superior de cada gráfico el valor de r_{HCN}	59
4.36	Evolución estructural de la molécula de H ₂ S donde se redujo el ángulo de enlace.	61
4.37	Gráficos de la evolución del H ₂ S preservando la simetría C _{2v} y reduciendo el ángulo de enlace ($\theta_{\text{H}_2\text{S}}$), mismo que se indica en la parte superior de cada gráfico.	62
4.38	Transición de la molécula de ciclobutadieno.	64

4.39	Gráficos de la molécula de ciclobutadieno en (A) su estado de equilibrio y (B) de transición.	64
4.40	Molécula de bifenilo en el estado de transición plano.	65
4.41	Gráfico de la molécula de bifenilo en el estado de transición.	66
4.42	Molécula de timina en el estado base resaltando en rojo el sitio molecular de interés.	68
4.43	Transición de la molécula de timina OCNH-HOCN.	68
4.44	Gráficos de la evolución de la molécula timina del primer estado de equilibrio OCNH al segundo estado de equilibrio HOCN.	69

Capítulo 1

Introducción

1.1 Planteamiento del problema

En la mecánica cuántica molecular, tradicionalmente se han utilizado modelos orbitales para describir la estructura electrónica de átomos y moléculas, así como el análisis de cambios energéticos para estudiar los procesos de transformación química. Sin embargo, el estudio de dichos fenómenos por medio de las fuerzas involucradas no es frecuente. En un sistema cuántico, el operador fuerza es definido como el negativo del gradiente del operador de energía potencial y da lugar a las fuerzas de Hellmann-Feynman que actúan sobre los núcleos atómicos y la fuerza de Ehrenfest que actúa sobre los electrones del sistema [1]. Cabe destacar que la fuerza de Ehrenfest, a diferencia de las de Hellmann-Feynman, no ha recibido mucha atención en la literatura y conforma un campo fértil de investigación en la actualidad.

Es posible definir una densidad espacial del campo vectorial de la fuerza de Ehrenfest que puede obtenerse del tensor de esfuerzos cuántico o por medio de una integración apropiada de la matriz de densidad reducida de primer y segundo orden (a partir de este momento, sólo se le denominará matriz de densidad), encontrando que el uso del tensor de esfuerzos cuántico conduce a fuerzas que muestran un comportamiento incorrecto a grandes distancias de los núcleos [2].

Se explorará la información que el sistema dinámico de la densidad de la fuerza de Ehrenfest expresada en términos de la matriz de densidad aporta en la descripción de la estructura electrónica de átomos, moléculas y procesos selectos de transformación química. Además, la densidad electrónica molecular y sus propiedades topológicas cada vez cobran más auge en la descripción de moléculas y sólidos [3]; la información que proporciona el campo gradiente de esta propiedad se usará de manera complementaria a la que proporcionen las fuerzas. El presente trabajo consiste en un estudio de campos escalares y vectoriales con contenido físico para la descripción de átomos y moléculas dentro de la llamada topología química cuántica [4].

1.2 Hipótesis

La fuerza de Ehrenfest corresponde a la fuerza ejercida sobre la densidad electrónica y es el análogo cuántico a la fuerza definida en mecánica clásica, entonces debe ser posible estudiar y caracterizar con ella la estructura de sistemas moleculares, como ya se ha realizado por medio del campo gradiente de la densidad electrónica.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Estudiar la fuerza de Ehrenfest de diversos sistemas atómicos y moleculares para relacionarlas con el concepto de enlace químico desde un punto de vista mecánico-cuántico.

1.3.2 Objetivos particulares

- Comparar la fuerza de Ehrenfest calculada mediante la matriz de densidad y el tensor de esfuerzos cuántico.

- Estudiar la topología molecular de la fuerza de Ehrenfest determinada por la matriz de densidad.
- Analizar los mecanismos de transformación estructural en términos del sistema dinámico de la fuerza de Ehrenfest y la teoría matemática de catástrofes para contrastar con la descripción proporcionada para el campo gradiente de la densidad electrónica.

Capítulo 2

Marco teórico

En el presente capítulo, se introducirán los conceptos fundamentales utilizados para el desarrollo de este trabajo. Se divide en dos secciones: mecánica cuántica molecular y teoría cuántica de átomos en moléculas. En la primera sección, se abordarán los métodos de la mecánica cuántica molecular utilizados en la obtención de los resultados a presentar, mientras que en la segunda se recurre a los conceptos en torno a la teoría cuántica de átomos en moléculas.

2.1 Mecánica cuántica molecular

La mecánica cuántica molecular tiene como objetivo principal describir la materia a escala molecular mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger [5]:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (2.1)$$

donde \hat{H} es el operador hamiltoniano del sistema; $\Psi = \Psi(\vec{r}, t)$, la función de onda del sistema; \vec{r} , el vector de posición; \hbar , la constante de Planck reducida; i , la unidad imaginaria y $\frac{\partial}{\partial t}$ representa la derivada parcial respecto al tiempo (t).

Generalmente, mediante métodos computacionales, se busca determinar diversas propiedades de un sistema molecular a partir de la función de onda del sistema.

En este caso, se trabajará alrededor de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo o estacionaria:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

donde E representa los eigenvalores del operador hamiltoniano, el cual puede ser escrito de la forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{elec}} + \hat{H}_{\text{nuc}} \quad (2.3)$$

siendo \hat{H}_{elec} el hamiltoniano electrónico y \hat{H}_{nuc} es el hamiltoniano nuclear. En ausencia de campo magnético, el hamiltoniano electrónico está dado por:

$$\hat{H}_{\text{elec}} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i^N v(\mathbf{r}_i) \quad (2.4)$$

donde r_{ij} es la distancia entre los electrones i y j y $v(\mathbf{r}_i)$ es el potencial nuclear definido para un sistema con M -núcleos (con número atómico Z_α) como:

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_\alpha^M \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \quad (2.5)$$

Por otro lado, el hamiltoniano nuclear se define como:

$$\hat{H}_{\text{nuc}} = -\frac{1}{2M_\alpha} \sum_\alpha^M \nabla_\alpha^2 + \sum_{\alpha<\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (2.6)$$

donde $R_{\alpha\beta}$ es la distancia entre los núcleos α y β y M_α es la masa del núcleo α .

Para resolver la ecuación de Schrödinger, es necesario recurrir a la aproximación de Born-Oppenheimer [6], la cual separa la función de onda en dos componentes: electrónica y nuclear. De modo que, bajo esta aproximación, queda despreciado el hamiltoniano nuclear en (2.3) y únicamente es de interés hallar las soluciones de la ecuación de Schrödinger para la función de onda electrónica (ψ):

$$\hat{H}_{\text{elec}}\psi = E_{\text{elec}}\psi \quad (2.7)$$

2.1.1 Teoría del funcional de la densidad

Conocida por sus siglas en inglés como DFT (Density Functional Theory), este método busca resolver la ecuación de Schrödinger recurriendo a la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, que para un sistema de N -electrones [7] está dada por:

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \int \cdots \int |\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 \cdots \mathbf{x}_N \quad (2.8)$$

donde $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, s_i)$ representa las coordenadas espaciales (\mathbf{r}_i) y de espín (s_i) del electrón i -ésimo del sistema.

Esta teoría tiene sus cimientos en dos teoremas publicados y demostrados en 1964 por P. Hohenberg y W. Kohn [8]. El primer teorema establece que la densidad electrónica determina unívocamente al hamiltoniano del sistema y por tanto, todas las propiedades del mismo. Este teorema considera un sistema de N electrones que se encuentra bajo la influencia de un potencial externo (en un sistema molecular aislado, este sería el que aportan los núcleos) y establece que dicho potencial es un funcional único de la densidad electrónica del estado base, por tanto, esta densidad electrónica determina de manera unívoca al potencial externo y en consecuencia, al hamiltoniano; es decir, no pueden existir dos sistemas con distintos potenciales externos con la misma densidad electrónica del estado base. Por otro lado, el segundo teorema expresa que el funcional ($F_{HK}[\rho]$), del cual se obtiene la energía del estado base del sistema, otorga la mínima energía si y sólo si la densidad utilizada es la densidad real del estado base.

El punto central de DFT es considerar a la energía del estado base (E_0) de la forma:

$$E_0 = \underset{\psi}{\text{Min}}\{\langle \psi | \hat{H}_{\text{elec}} | \psi \rangle\} \quad (2.9)$$

es decir, minimiza (Min) al valor esperado del hamiltoniano. Al reescribir (2.9)

reagrupando los términos del hamiltoniano definido en (2.4) se obtiene:

$$E_0 = \text{Min}_{\psi} \left\{ \langle \psi | -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} | \psi \rangle + \langle \psi | v(\mathbf{r}) | \psi \rangle \right\} \quad (2.10)$$

donde:

$$v(\mathbf{r}) = \sum_i^N v(\mathbf{r}_i) \quad (2.11)$$

Luego, debido a la búsqueda restringida de Levy, (2.10) resulta en:

$$E_0 = \text{Min}_{\rho} \left\{ \text{Min}_{\psi \rightarrow \rho} \left\{ \langle \psi | -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} | \psi \rangle \right\} + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \right\} \quad (2.12)$$

definiendo al funcional $F[\rho]$ como:

$$F[\rho] = \text{Min}_{\psi \rightarrow \rho} \left\{ \langle \psi | -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} | \psi \rangle \right\} \quad (2.13)$$

la expresión (2.12) se convierte en:

$$E_0 = \text{Min}_{\rho} \left\{ F[\rho] + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \right\} \quad (2.14)$$

Debido a la necesidad de considerar el espín de los electrones, el cual puede ser α ($+1/2, \uparrow$) o β ($-1/2, \downarrow$); se introducen los términos [7] de densidades alfa (ρ^α) y beta (ρ^β), así como la densidad de espín $Q = \rho^\alpha - \rho^\beta$; donde es claro que $\rho = \rho^\alpha + \rho^\beta$. En este punto es donde entra en juego el método de Kohn-Sham [9], quienes consideraron al funcional de la densidad $F[\rho]$, mismo que al tomar en cuenta dicha densidad de espín [7], de la siguiente manera:

$$F[\rho^\alpha, \rho^\beta] = T_S[\rho^\alpha, \rho^\beta] + J[\rho^\alpha + \rho^\beta] + E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (2.15)$$

donde $T_S[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ es el funcional de Kohn-Sham de energía cinética que corresponde a un sistema de electrones no interactuantes con densidades ρ^α y ρ^β ; $J[\rho^\alpha + \rho^\beta]$, el

funcional de repulsión electrón-electrón de Coulomb y $E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ es el funcional de la energía de intercambio-correlación.

El funcional de energía cinética está dado por:

$$T_S[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \text{Min}_{\rho^\alpha, \rho^\beta} \left[\sum_{i\sigma} \int d\mathbf{r} \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \right] \quad (2.16)$$

donde $\sigma = \alpha, \beta$ y $\phi_{i\sigma}$, las componentes espaciales de las funciones auxiliares espín-orbital ($\psi_i(\mathbf{r}s) = \phi_{i\sigma}\sigma(s)$). Definiendo a $n_{i\sigma}$ como los números de ocupación, en dicho funcional, se realiza la minimización sobre el conjunto de $n_{i\sigma}$ ($0 \leq n_{i\sigma} \leq 1$) y $\phi_{i\sigma}$ bajo las restricciones:

$$\sum_i n_{i\alpha} |\phi_{i\alpha}(\mathbf{r})|^2 = \rho^\alpha(\mathbf{r}) \quad (2.17) \quad \sum_i n_{i\beta} |\phi_{i\beta}(\mathbf{r})|^2 = \rho^\beta(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

suponiendo que para ρ^α y ρ^β dadas, el mínimo en (2.16) se da en un conjunto particular $\{n_{i\sigma}, \phi_{i\sigma}\}$, la energía cinética generalizada es:

$$T_S[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \sum_{i\sigma} \int d\mathbf{r} \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

por otro lado, el funcional de repulsión electrón-electrón corresponde a:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.20)$$

Finalmente, escribiendo (2.14) considerando al espín de los electrones:

$$E_0 = \text{Min}_{\rho^\alpha, \rho^\beta} \left\{ F[\rho^\alpha, \rho^\beta] + \int d\mathbf{r} (\rho^\alpha + \rho^\beta) v(\mathbf{r}) \right\} \quad (2.21)$$

por medio de un tratamiento variacional a esta expresión y sujeta a la restricción:

$$\int \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1 \quad (2.22)$$

se obtienen las ecuaciones de Kohn-Sham dadas por:

$$\hat{h}_{\text{eff}}^{\alpha} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}^{\alpha}(\mathbf{r})\right] \phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{\epsilon'_{i\alpha}}{n_{i\alpha}} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i\alpha} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r}); \quad i = 1, \dots, N^{\alpha} \quad (2.23)$$

$$\hat{h}_{\text{eff}}^{\beta} \phi_{j\beta}(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}^{\beta}(\mathbf{r})\right] \phi_{j\beta}(\mathbf{r}) = \frac{\epsilon'_{j\beta}}{n_{j\beta}} \phi_{j\beta}(\mathbf{r}) = \epsilon_{j\beta} \phi_{j\beta}(\mathbf{r}); \quad j = 1, \dots, N^{\beta} \quad (2.24)$$

donde $\hat{h}_{\text{eff}}^{\sigma}$ corresponde al hamiltoniano efectivo para un electrón y los potenciales efectivos dependientes del espín son:

$$v_{\text{eff}}^{\alpha} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{XC}[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}]}{\delta \rho^{\alpha}(\mathbf{r})} \quad (2.25)$$

$$v_{\text{eff}}^{\beta} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{XC}[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}]}{\delta \rho^{\beta}(\mathbf{r})} \quad (2.26)$$

con $\epsilon'_{i\sigma}$, los multiplicadores de Lagrange para la restricción definida en la Ecuación (2.22). Adicionalmente, el número de electrones con espín α y β están dados por:

$$N^{\alpha} = \int d\mathbf{r} \rho^{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (2.27) \quad N^{\beta} = \int d\mathbf{r} \rho^{\beta}(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

cuando se tienen sistemas de capas abiertas, estos números son variados también en las Ecuaciones (2.23) y (2.24) para obtener la energía mínima del sistema bajo la restricción:

$$N = N^{\alpha} + N^{\beta}. \quad (2.29)$$

Además, la dependencia de la energía (E) con los números de ocupación y los eigenvalores de las ecuaciones de Kohn-Sham ($\epsilon_{i\sigma}$) está dada por:

$$\frac{\partial E}{\partial n_{i\sigma}} = \epsilon_{i\sigma} \quad (2.30)$$

esta relación es conocida como teorema de Janak.

Las ecuaciones de Kohn-Sham forman un sistema de ecuaciones integro-diferenciales y son resueltas de manera iterativa, sin embargo, la única interrogante en esta

formulación es la definición del funcional de correlación-intercambio (E_{XC} en la Ecuación (2.15)). Se han utilizado diversas definiciones para este funcional y cada una de ellas resulta exitosa hasta cierto punto; el funcional utilizado en este trabajo se presentará más adelante.

2.1.2 Optimización de geometría

Cuando se habla de mecánica cuántica molecular es inevitable involucrar el concepto de geometría molecular, que consiste en la distribución en el espacio de todos los núcleos de los átomos que componen a una molécula, siendo de interés las longitudes y ángulos de enlace y dihedros en el sistema.

Para hallar la geometría deseada de algún sistema, es necesario recurrir al concepto de superficie de energía potencial [10], la cual, a partir de la aproximación de Born-Oppenheimer, se define de la siguiente manera:

$$E = f(q_1, q_2, \dots, q_N)$$

donde q_1, q_2, \dots, q_N son parámetros correspondientes a las coordenadas espaciales nucleares de los cuales depende la energía del sistema, pudiendo ser tanto las longitudes como los ángulos de enlace. Se define como punto estacionario a aquél en el que la superficie de energía potencial es un extremo respecto a uno o varios parámetros, dicho de forma matemática:

$$\frac{\partial E}{\partial q_1} = \frac{\partial E}{\partial q_2} = \dots = \frac{\partial E}{\partial q_N} = 0$$

además, un punto mínimo cumple para toda $q \in \{q_1, q_2, \dots, q_N\}$ con la condición adicional:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q^2} > 0$$

Este punto corresponde a un punto de energía mínima local o global en el sistema, es decir, un estado de equilibrio de la molécula o una especie química identificable, dicho de forma general.

2.1.3 Estado de transición

El estado de transición [11] corresponde a un punto estacionario que debe cumplir para la coordenada de reacción " q_r ":

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q_r^2} < 0$$

Mientras que para el resto de las coordenadas $q \in \{q_1, q_2, \dots, q_N\} \setminus q_r$:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q^2} > 0$$

Dicho estado es de vital importancia para el estudio del mecanismo de una reacción química y se define como la configuración crítica de un sistema situada en el punto más alto del camino o evolución de la coordenada de reacción más favorable según la superficie de energía potencial, siendo un punto silla de primer orden de esta última.

2.1.4 Frecuencias vibracionales

Las frecuencias vibracionales corresponden a los modos normales de vibración en una molécula [11], donde para una molécula conformada por N átomos, el número de modos normales de vibración corresponde a $3N - 6$, si es una molécula no lineal y $3N - 5$, si es lineal. Estas frecuencias pueden ser calculadas computacionalmente una vez determinada la geometría del sistema (punto estacionario) y este cálculo es válido únicamente si se utiliza el mismo método con el cual se optimizó la geometría.

Debido a que las moléculas bajo este concepto se modelan mediante el oscilador armónico, es necesario involucrar a las constantes de fuerza ($\{k_i\}$) del sistema,

mismas que se obtienen al diagonalizar la matriz hessiana de la superficie de energía potencial. Cuando dicha matriz se diagonaliza, se determinan las direcciones características del sistema; es decir, la forma en que los átomos se mueven alrededor de las posiciones de equilibrio y por consecuencia, también se obtienen las constantes de fuerzas para las vibraciones.

Es importante destacar que un mínimo en la superficie de energía potencial posee todas sus constantes de fuerza positivas, lo cual implica que para cada modo vibracional existe una fuerza de restitución sobre los átomos. Por otro lado, para un estado de transición existe una y sólo una constante de fuerza negativa, esto da lugar a que en uno de sus modos el movimiento de los átomos dirija al sistema hacia la geometría reactiva inicial o la de producto final no habiendo así una fuerza de restitución. Debido a que las frecuencias vibracionales en la aproximación armónica son proporcionales a la raíz cuadrada de las constantes de fuerza, se tiene en este caso una única frecuencia vibracional imaginaria.

2.2 Teoría cuántica de átomos en moléculas

La Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas o QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules) formulada por Richard Bader y expuesta en su libro "Atoms in molecules: A quantum theory" [3], del cual serán extraídos los conceptos presentados en esta sección, busca determinar una gran variedad de propiedades de diversos sistemas químicos partiendo de los fundamentos de la mecánica cuántica en torno a la densidad electrónica.

2.2.1 Topología de la densidad electrónica

La densidad electrónica representa a un continuo en el espacio, es decir, posee un valor definido para cada punto en el espacio y corresponde a un campo escalar tridimensional. Las propiedades topológicas de interés para dicho campo son aquellas que involucran puntos críticos de $\rho(\mathbf{r})$, siendo el caso de aquellos donde la primera derivada se anula, por lo que se utiliza como centro de estudio el campo gradiente de la densidad electrónica ($\nabla\rho(\mathbf{r})$), el cual indica la dirección de máximo cambio en la densidad electrónica. Cabe destacar que este campo vectorial también puede ser visualizado mediante sus líneas de flujo (campo).

Considerando la matriz hessiana de la densidad electrónica:

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

Al ser una matriz simétrica con entradas reales, ésta posee valores propios reales y puede ser diagonalizada de tal forma que todas las derivadas parciales cruzadas se anulen, dando lugar a un sistema de ejes principales de curvatura. Es decir, para el sistema de ejes principales $\mathbf{r}' = \mathbf{r}'(x', y', z')$:

$$\mathbf{\Lambda}(\mathbf{r}') = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z'^2} \end{bmatrix}$$

siendo los eigenvalores de la matriz diagonalizada ($\mathbf{\Lambda}$): $\lambda_1 = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x'^2}$, $\lambda_2 = \frac{\partial^2 \rho}{\partial y'^2}$ y $\lambda_3 = \frac{\partial^2 \rho}{\partial z'^2}$.

Se define al rango de punto crítico (ω) como el número de eigenvalores o curvaturas de ρ distintos de cero en el punto crítico ($\mathbf{r} = \mathbf{r}_c$) y firma de punto crítico (σ) a la suma algebraica de los signos de las curvaturas de ρ en el punto crítico, por lo que dicho punto se etiqueta mediante (ω, σ). Los puntos críticos de interés y que definen la topología de la densidad electrónica en un arreglo estable son aquellos cuyo rango es $\omega = 3$. Existen cuatro posibles casos:

- (3, -3) Todas las curvaturas son negativas y ρ es un máximo local en \mathbf{r} .
- (3, -1) Dos curvaturas negativas y ρ es máxima en \mathbf{r}_c en el plano definido por sus ejes correspondientes y ρ es mínima en \mathbf{r}_c a lo largo del tercer eje perpendicular a dicho plano.
- (3, +1) Dos curvaturas son positivas y ρ es mínima en \mathbf{r}_c en el plano definido por sus ejes correspondientes y ρ es máxima en \mathbf{r}_c a lo largo del tercer eje perpendicular a este plano.
- (3, +3) Todas las curvaturas son positivas y ρ es un mínimo local en \mathbf{r}_c .

Es importante destacar que la densidad electrónica muestra un máximo local en las posiciones nucleares, hecho que ha sido observado experimentalmente en estudios de difracción de rayos X en cristales; teniendo en este caso que las posiciones nucleares de los átomos se comportan topológicamente como los puntos críticos (3, -3).

Por otro lado, los puntos críticos (3, -1) corresponden a puntos silla y se localizan entre dos átomos entrelazados químicamente, por lo que estos puntos son

denominados puntos críticos de enlace. Respecto a los puntos críticos $(3, +1)$, al igual que los puntos críticos $(3, -1)$, son puntos silla; sin embargo, a éstos se les conoce como puntos críticos de anillo y pueden ser localizados en una acotación definida por al menos tres puntos críticos de enlace. Los puntos críticos de tipo $(3, +3)$, correspondientes a un mínimo local de la densidad electrónica, se denominan puntos críticos de jaula y se presentan en diversos sistemas químicos, los cuales no están involucrados en el presente trabajo.

El campo vectorial del gradiente de la densidad electrónica, como se mencionó anteriormente, puede ser representado por medio de sus trayectorias y con la finalidad de introducir gráficamente esta representación, se muestra en la Figura 2.1 el gráfico para la molécula de agua (geometría de equilibrio) en la que se incluyen las trayectorias de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ y las curvas de nivel de $\rho(\mathbf{r})$.

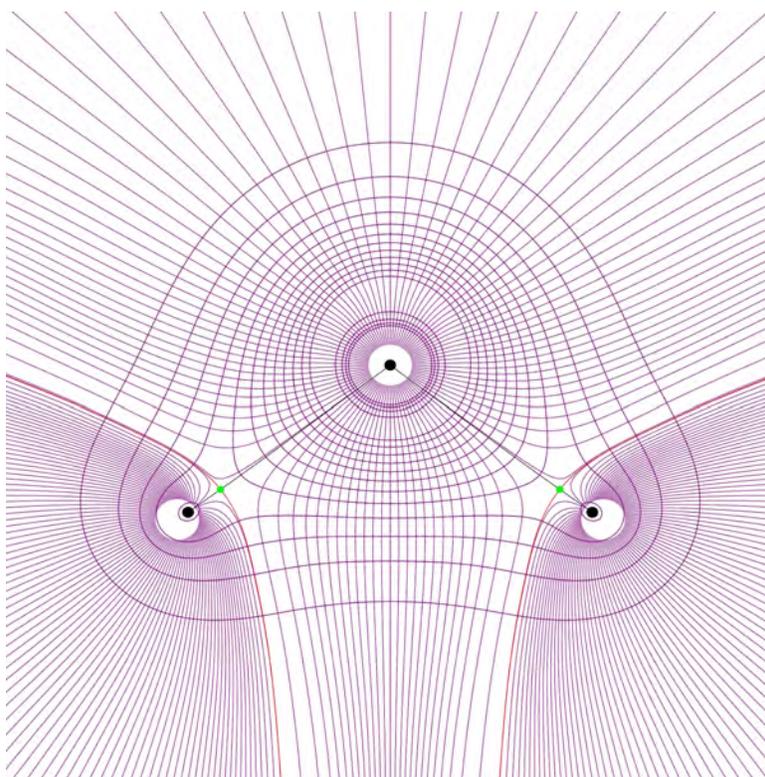


Figura 2.1: Gráfico de la molécula de agua, sobreponiendo las líneas de campo de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ (color morado), las curvas de nivel de $\rho(\mathbf{r})$ (color morado), puntos críticos de enlace (color verde) y la intersección de las superficies interatómicas con el plano molecular (color rojo) y los caminos de enlace (color negro).

En la Figura 2.1, se puede observar que todas las trayectorias convergentes a los núcleos o puntos críticos $(3, -3)$, a excepción de dos, se originan en el infinito, donde $\nabla\rho(\mathbf{r})$ se anula; mientras que dichas dos trayectorias se originan en el punto crítico $(3, -1)$ localizado entre los núcleos y conforman lo que se conoce como camino de enlace que representa la línea de máxima densidad conectando dos núcleos, por lo que la presencia de un camino de enlace entre dos átomos implica que éstos se encuentran enlazados. Las trayectorias originadas en el infinito y convergentes a los puntos críticos $(3, -3)$ serán denominadas líneas de campo de $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Por otro lado, existe otro par de trayectorias convergentes al punto crítico $(3, -1)$ y originadas en el infinito que corresponden a la separatriz entre las líneas de campo de $\nabla\rho(\mathbf{r})$, se abordará en breve el concepto asociado a dichas separatrices.

Las trayectorias de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ tienen las siguientes propiedades:

- Las trayectorias de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ son ortogonales a las curvas de contorno de $\rho(\mathbf{r})$, debido a que el campo gradiente de la densidad electrónica apunta en la dirección de máximo crecimiento del campo escalar de la densidad electrónica.
- El vector $\nabla\rho(\mathbf{r})$ es tangente a las trayectorias en cada punto del espacio.
- Cada trayectoria debe originarse o terminar en un punto donde $\nabla\rho(\mathbf{r})$ se anula, es decir, en un punto crítico de $\rho(\mathbf{r})$.
- Puesto que $\nabla\rho(\mathbf{r})$ define una única dirección en cada punto del espacio, las trayectorias jamás deben cruzarse.

Las líneas de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ convergen en los puntos críticos $(3, -3)$ correspondientes a los núcleos de los átomos e implica que los núcleos son puntos atractores en el campo gradiente de la densidad electrónica. Cabe destacar que las posiciones nucleares no son formalmente puntos críticos $(3, -3)$, debido a que el campo gradiente de la densidad es discontinuo en dichas posiciones; sin embargo, como la densidad electrónica presenta máximos locales en las posiciones nucleares, éstas se consideran

como puntos críticos (3, -3).

Es posible definir una vecindad abierta del atractor, invariante al flujo de $\nabla\rho(\mathbf{r})$, tal que cualquier trayectoria originada en la vecindad termina en el atractor y se define como cuenca aquella vecindad de mayor tamaño que cumple con lo mencionado anteriormente. Debido a que los puntos críticos (3, -3) generalmente se encuentran en las posiciones nucleares, se identifica que $\nabla\rho(\mathbf{r})$ genera una partición topológicamente densa en el espacio, donde el conjunto de cuencas da lugar a regiones ajenas y cada una posee un punto atractor o núcleo. Dicho lo anterior, se define como átomo, ya sea libre o enlazado, a la unión de un atractor y su cuenca asociada.

Mientras que la cuenca de un átomo aislado abarca todo el espacio tridimensional, un átomo en una molécula es un subconjunto abierto del espacio y la separación existente entre átomos vecinos corresponden a las denominadas superficies interatómicas. Considerando dos átomos vecinos, A y B, la superficie interatómica (S_{AB}) implica la presencia de un punto crítico (3, -1) entre estos dos átomos y dicha superficie corresponde al conjunto de trayectorias originadas en el infinito que convergen al punto crítico (3, -1). En la Figura 2.1, la intersección del plano molecular con las superficies interatómicas ($S_{H_1,O}$ y $S_{H_2,O}$) corresponde a las separatrices entre las líneas de campo.

En un sistema molecular, para un determinado átomo A se define a la frontera de su cuenca como superficie atómica (S_A); de modo que todos los átomos B vecinos de A dan lugar a un conjunto de superficies interatómicas ($\{S_{AB} \mid B \text{ es átomo vecino de A}\}$) y se tiene que $S_A \supseteq \bigcup_B S_{AB}$. Además, en este tipo de sistemas, las superficies se extienden hasta el infinito. Las superficies atómica e interatómica representan una región de flujo cero para el campo $\nabla\rho(\mathbf{r})$ y las líneas de campo son tangentes a dicha superficie en todo $\mathbf{r} \in S_A$.

Definiendo como $\hat{n}(\mathbf{r})$ al vector normal de estas superficies, dicha región de flujo cero cumple la siguiente condición:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \hat{n}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.31)$$

La importancia de que $\nabla\rho(\mathbf{r})$ induzca una partición en el espacio, teniendo regiones abiertas con fronteras que satisfacen una condición de flujo cero, da lugar a la definición de propiedades atómicas. Se define el promedio atómico de un observable \hat{A} como:

$$\mathbf{A}(\Omega) \equiv \langle \hat{A} \rangle = \int_{\Omega} d\tau \int d\tau' (N/2) (\psi^* \hat{A} \psi + (\hat{A} \psi)^* \psi) \quad (2.32)$$

donde Ω es una región del espacio acotada por una superficie que cumple con la condición de flujo cero en el campo $\nabla\rho(\mathbf{r})$, es decir, la cuenca del átomo en cuestión.

2.2.2 Fuerzas de Ehrenfest

En el marco de QTAIM existen dos fuerzas de interés dentro de un sistema: la fuerza de Feynman y la de Ehrenfest. La fuerza de Feynman es aquella fuerza ejercida sobre los núcleos del sistema y para un núcleo determinado, es la fuerza ejercida sobre éste por los demás núcleos del sistema y la nube electrónica. Por otro lado, la fuerza de Ehrenfest corresponde a la fuerza que actúa sobre los electrones del sistema y puede ser obtenida por dos medios: mediante el gradiente del potencial de Coulomb del sistema o la divergencia de un tensor de esfuerzos cuántico. El desarrollo teórico de la fuerza de Ehrenfest determinada mediante el potencial de Coulomb del sistema se muestra a continuación:

En el esquema de Heisenberg [12], la evolución temporal de un operador \hat{A} corresponde a:

$$\frac{d\langle \hat{A} \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle \quad (2.33)$$

donde $\langle \hat{A} \rangle$ es el valor de expectación del operador \hat{A} ; $\langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle$, el valor de expectación del conmutador entre el operador hamiltoniano y el operador \hat{A} y $\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \rangle$

corresponde al valor de expectación de la derivada parcial de \hat{A} respecto al tiempo.

Considerando $\hat{A} = \hat{p} = \frac{\hbar}{i}\nabla$ (el operador de momento), debido a que éste no depende explícitamente del tiempo, se tiene $\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \rangle = 0$; entonces, la ecuación de Heisenberg (2.33) se reduce a:

$$\frac{d\langle \hat{p} \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{p}] \rangle \quad (2.34)$$

Dado que $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$, siendo $\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$ el operador de energía cinética y \hat{V} el operador de energía potencial, es posible simplificar el conmutador entre los operadores hamiltoniano y de momento:

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{p}] \psi &= [\hat{T} + \hat{V}, \hat{p}] \psi \\ &= \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}, \hat{p} \right] \psi \\ &= [\hat{V}, \hat{p}] \psi \\ &= \frac{\hbar}{i} (\hat{V} \nabla \psi - \nabla (\hat{V} \psi)) \\ &= (i\hbar \nabla \hat{V}) \psi \end{aligned}$$

lo cual implica que $[\hat{H}, \hat{p}] = i\hbar \nabla \hat{V}$. Sustituyendo en la Ecuación (2.33):

$$\frac{d\langle \hat{p} \rangle}{dt} = \langle -\nabla \hat{V} \rangle \quad (2.35)$$

Cuando el gradiente se calcula para una coordenada electrónica, se define $\frac{d\langle \hat{p} \rangle}{dt} = \langle \hat{F}_E \rangle$, donde F_E es la fuerza de Ehrenfest.

La densidad de fuerza de Ehrenfest [2] para un sistema de N electrones en un punto \mathbf{r}_1 del espacio es:

$$\mathbf{F}_E(\mathbf{r}_1) = N \int ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \psi^* (-\nabla_1 V) \psi \quad (2.36)$$

Designando a las coordenadas electrónicas como \mathbf{r}_i , las coordenadas nucleares como

\mathbf{R}_α y Z_α al número atómico del núcleo α ; el potencial de Coulomb está dado por:

$$V = - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \sum_{i>j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.37)$$

De tal forma que al sustituir $\nabla_1 V$ en la Ecuación 2.24:

$$\mathbf{F}_\mathbf{E}(\mathbf{r}_1) = -\rho(\mathbf{r}_1) \sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_\alpha|^3} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_\alpha) + \int d\mathbf{r}_2 \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^3} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (2.38)$$

con ρ siendo la densidad electrónica (traza de la matriz de densidad reducida de primer orden normalizada a N) y ρ_2 correspondiente a la matriz de densidad reducida de segundo orden normalizada a $N(N - 1)$ [13]. El desarrollo correspondiente a la obtención de la Ecuación (2.38) se presenta en el Apéndice A.

Un hecho importante a mencionar en torno al método utilizado en el presente trabajo (DFT) y el método de Hatree-Fock [7] es que este último recurre al determinante de Slater de las funciones espín-orbitales de cada electrón individual para determinar una función de onda de prueba del sistema, mientras que DFT únicamente requiere de la densidad electrónica para determinar las propiedades del sistema (primer teorema de Hohenberg-Kohn). En el marco de la matriz de densidad, ambos métodos recurren a un determinante de Slater para obtener las componentes de dicha matriz; Hatree-Fock por la vía ya mencionada y en el caso de DFT, este método considera un determinante de Slater conformado por los orbitales auxiliares de Kohn-Sham. Como consecuencia, las entradas de la matriz de densidad en DFT son básicamente las mismas que resultan de Hatree-Fock, pero con funciones orbitales más refinadas ya que este método considera la correlación electrónica en su obtención, mientras que Hatree-Fock no (en sus funciones espín-orbitales). Además, sería posible utilizar otros métodos que den lugar a valores más refinados de ρ_2 sin necesidad de recurrir a determinantes de Slater tales como la teoría de matrices reducidas de la densidad [14] o métodos de función de onda como interacción de configuraciones.

Por otro lado, la fuerza de Ehrenfest puede ser obtenida mediante un tensor de esfuerzos cuántico $\overleftrightarrow{\sigma}$:

$$\mathbf{F}_E = -\nabla \cdot \overleftrightarrow{\sigma} \quad (2.39)$$

Es importante mencionar que dicho tensor de esfuerzos no es único debido a la libertad de norma que presenta y existe una gran discusión en torno a diversas aproximaciones hacia el mismo [15], [16]. Sin embargo, en el presente trabajo, se utilizará el tensor de esfuerzos cuántico desarrollado por Wolfgang Pauli [17], cuyos componentes están dados por:

$$\sigma_{lk} = \frac{\hbar^2}{4m} \left(-\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k \partial x_l} - \psi \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x_k \partial x_l} + \frac{\partial \psi}{\partial x_k} \frac{\partial \psi^*}{\partial x_l} + \frac{\partial \psi^*}{\partial x_k} \frac{\partial \psi}{\partial x_l} \right) \quad (2.40)$$

donde $k, l = 1, 2, 3$.

Se incluye en este trabajo a la fuerza de Ehrenfest en función del tensor de esfuerzos para poder destacar el comportamiento correcto que exhibe la fuerza en función de las matrices de densidad, ya que la fuerza definida en (2.39), la cual recurre al tensor mostrado en (2.40), se ha reportado [2] que exhibe un comportamiento erróneo para algunos sistemas.

2.2.3 Estructura molecular y teoría de catástrofes

En un sistema químico, la geometría es de suma importancia para caracterizar la distribución en el espacio de los componentes de dicho sistema. QTAIM recurre al concepto de estructura para caracterizar dicha distribución. Designando como \mathbf{X} al conjunto de coordenadas nucleares en un sistema, se define al espacio de configuración nuclear (R^Q) o espacio de control como el conjunto de todos los \mathbf{X} que puede adquirir el sistema. Es decir, un punto \mathbf{X} de R^Q consiste en un arreglo nuclear con coordenadas fijas y únicas para \mathbf{X} .

En una configuración \mathbf{X} dada, un gráfico molecular es la representación de las trayectorias de enlace entre dos atractores nucleares vecinos e incluyendo el respectivo punto crítico de enlace (3, -1). Los gráficos moleculares aportan información de cómo se enlazan los átomos para una geometría definida.

Dada una configuración nuclear (\mathbf{X}), el campo gradiente de la densidad asociado a ésta se representa como $\nabla\rho(\mathbf{r}; \mathbf{X})$. Luego, para hablar de estructura, es necesario introducir el concepto de relación de equivalencia: sean \mathbf{v} y \mathbf{v}' campos vectoriales en \mathbb{R}^3 , se dice que \mathbf{v} y \mathbf{v}' son equivalentes si y sólo si son homeomorfos; es decir, existe un mapeo continuo entre las trayectorias de \mathbf{v} en \mathbf{v}' y viceversa.

En el caso particular del campo $\nabla\rho(\mathbf{r})$, considerando dos configuraciones nucleares \mathbf{X} y $\mathbf{X}' \in R^Q$, se dice que estas configuraciones son equivalentes si y solo si los campos asociados $\nabla\rho(\mathbf{r}; \mathbf{X})$ y $\nabla\rho(\mathbf{r}; \mathbf{X}')$ son equivalentes. Si lo anterior es válido, entonces existe un homeomorfismo que mapea las líneas de $\nabla\rho(\mathbf{r}; \mathbf{X})$ en las de $\nabla\rho(\mathbf{r}; \mathbf{X}')$. También, todo punto crítico (ω, σ) en $\rho(\mathbf{r}; \mathbf{X})$ es mapeado a un punto crítico del mismo tipo en (ω, σ) en $\rho(\mathbf{r}; \mathbf{X}')$. Además, cualquier trayectoria conectando dos puntos críticos en $\nabla\rho(\mathbf{r}; \mathbf{X})$ también se transforma en una trayectoria en $\nabla\rho(\mathbf{r}; \mathbf{X}')$ que une a los dos puntos críticos equivalentes.

Lo anterior no se restringe al campo $\nabla\rho(\mathbf{r})$, sino que puede extenderse a otros campos vectoriales. Es posible considerar un conjunto de configuraciones nucleares equivalentes entre sí, de modo que éstas comparten las mismas trayectorias de enlace que conectan a los núcleos. En QTAIM, estas configuraciones nucleares representan la misma estructura. En el momento que el número de estos caminos de enlace cambia, ya es una estructura diferente y es en este punto en donde entra la teoría de catástrofes. Cabe destacar que la representación gráfica de las estructuras yace en los gráficos moleculares y éstos serán presentados al final de la sección.

La teoría de catástrofes fue desarrollada por el matemático René Thom y publicada

en su libro "Stabilité structurelle et morphogénèse" [18] en 1972. Esta teoría estudia el comportamiento de bifurcaciones en sistemas dinámicos, donde busca hallar y explicar cambios súbitos (discontinuidades) en sistemas que dependen de variables continuas.

En este trabajo, se estudiaron de forma cualitativa los fenómenos concernientes a la teoría de catástrofes, pero se presenta un poco más detallado el trasfondo matemático de la misma en el Apéndice B, donde todos los conceptos fueron extraídos del libro "Catastrophe Theory and its Applications" de Poston & Stewart [19]. En QTAIM, la teoría de catástrofes es de gran utilidad para estudiar la evolución de sistemas químicos, ya que los mencionados cambios súbitos pueden asociarse con la formación y ruptura de enlaces químicos; es decir, cuando se presenta un cambio en la estructura. Se ha encontrado que estos cambios en la estructura tienen de por medio la presencia de un punto crítico degenerado y han sido documentados dos tipos de catástrofes asociados a la evolución estructural: la catástrofe de pliegue y la de ombligo elíptico [20], [21].

Sea \mathbf{X}_b un punto de bifurcación en el cual la densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r}; \mathbf{X}_b)$, presenta una singularidad (punto crítico degenerado) en \mathbf{r}_c de rango $\omega < 3$ (con un valor propio del hessiano igual a cero). Considerando configuraciones $\mathbf{X} \neq \mathbf{X}_b$ en una pequeña vecindad R^Q (el espacio de configuraciones nucleares) de \mathbf{X}_b , las propiedades topológicas de la distribución de carga en la región de la singularidad varían e inducen cambios globales en todo el campo $\rho(\mathbf{r})$ y da lugar a nuevas estructuras.

Por ejemplo, para la molécula de agua [20], existe un proceso de evolución estructural al reducir gradualmente el ángulo de enlace, en el que se forma un anillo en la molécula junto con un enlace entre los átomos de hidrógeno, que surgen tras una singularidad en la densidad electrónica o punto crítico degenerado y da lugar a dos desdoblamientos de catástrofes según la forma de analizar esta degeneración: la catástrofe de pliegue,

al estudiar el valor de $\rho(\mathbf{r})$ a lo largo del eje de simetría de la molécula en el proceso y la catástrofe de ombligo elíptico, al analizar la evolución estructural determinada por los desplazamientos nucleares. Este proceso se muestra en la Figura 2.2, donde se presentan las curvas de nivel de $\rho(\mathbf{r})$, las líneas de campo de $\nabla\rho(\mathbf{r})$, las intersecciones de las superficies interatómicas con el plano molecular, los caminos de enlace y los puntos críticos de las diversas geometrías.

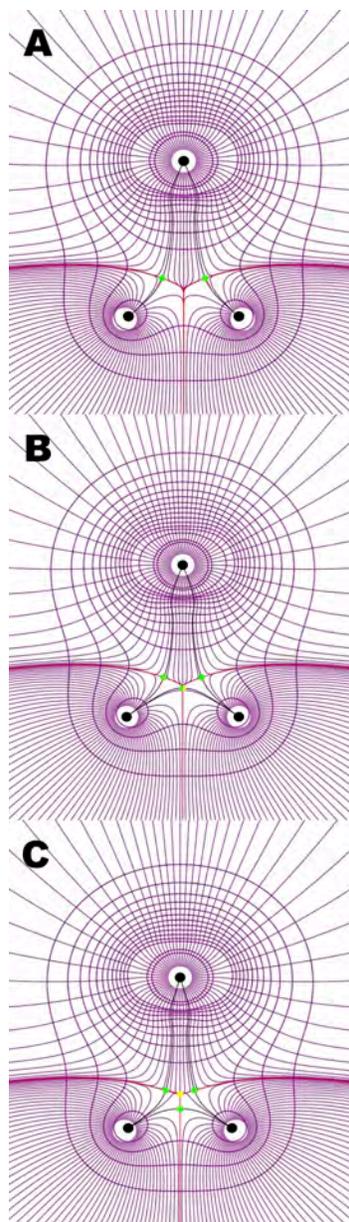


Figura 2.2: Proceso de evolución estructural de la molécula de agua en el que se forma un anillo en el campo $\nabla\rho(\mathbf{r})$ y preserva la simetría C_{2v} (cálculos realizados mediante el funcional B3LYP y el conjunto base AUG-CC-PVDZ).

En la Figura 2.2, la geometría "A" corresponde a una previa a la degeneración del punto crítico y es claro que ésta posee un ángulo de enlace considerablemente reducido respecto a la geometría de equilibrio (Figura 2.1), aunque en estas dos geometrías únicamente existen los caminos de enlace entre el oxígeno y los átomos de hidrógeno; la geometría "B" (Figura 2.2) muestra al punto crítico degenerado (color amarillo-verde) que funge tanto como el punto crítico de anillo (3, +1) y el punto crítico de enlace (3, -1) entre los átomos de hidrógeno, los cuales poseen un camino de enlace conectándolos; es decir, esta geometría corresponde al punto de catástrofe y por último, la geometría "C" (Figura 2.2) presenta una posterior a la del punto de catástrofe (un ángulo de enlace menor respecto a esa) en el que ya no se encuentra el punto crítico degenerado y existen, por separado, el punto crítico de enlace entre los átomos hidrógeno-hidrógeno y el punto crítico de anillo (color amarillo) de la molécula, donde este último se localiza en la intersección de las superficies interatómicas.

Puesto que los puntos críticos de interés se presentan a lo largo del eje de simetría de la molécula, se puede asignar la variable de control, R_0 , como la distancia del núcleo de oxígeno al punto medio entre los átomos de hidrógeno (coordenada de Jacobi). Se presenta el gráfico que relaciona el valor de la densidad electrónica en función de la posición en el eje de simetría (z), donde se puede observar el desdoblamiento de la catástrofe de pliegue y asociando las curvas "A", "B" y "C" a las geometrías con las mismas etiquetas en la Figura 2.22.

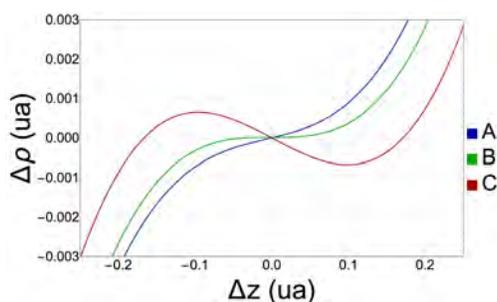


Figura 2.3: Desdoblamiento de la catástrofe de pliegue del campo $\rho(\mathbf{r})$ en la molécula de agua, donde $\Delta z = z - z_i$ con z_i la posición del punto de inflexión y $\Delta\rho = \rho(z) - \rho(z_i)$, ambos en unidades atómicas (ua).

El desdoblamiento de la catástrofe de pliegue está dado por:

$$f(\xi) = \frac{1}{3}\xi^3 + v\xi \quad (2.41)$$

donde se considera a $\xi = \xi(z)$, una variable que contiene implícitamente la tercera derivada de ρ con respecto al eje de simetría evaluada en el punto de catástrofe [20] (al desarrollar en serie alrededor de la singularidad) y v es una variable de control asociada a la distancia de los núcleos de hidrógeno al eje de simetría de la molécula. La función f permite estudiar el comportamiento de la densidad alrededor de un punto de degeneración y representa a una familia de funciones. En este caso, en f se encuentran contenidas las tres curvas mostradas en la Figura 2.3 y cada una de ellas se asocia a un valor único de la variable de control v .

En la Figura 2.3, la curva "A" ($R_0 = 2.2830$ ua) es previa a la catástrofe y no posee ningún punto crítico, mientras que la curva "B" ($R_0 = 2.2862$ ua) corresponde al punto de catástrofe, donde se halla el punto crítico degenerado en el origen y la curva "C" ($R_0 = 2.2909$ ua) es posterior a la catástrofe en la que se han formado dos puntos críticos.

También, la geometría "C" de la Figura 2.2, así como cualquier sistema de tres miembros, puede asociarse al desdoblamiento de la catástrofe de ombligo elíptico al considerar parámetros de control u y v asociados a los desplazamientos de los núcleos respecto a las simetrías de la molécula y w es un parámetro que depende de la localización del sistema en el espacio de configuración y de su naturaleza química; siendo para este proceso, en particular, $w > 0$ con el desdoblamiento (f) dado por:

$$f(x, y; u, v, w) = x^2y - \frac{1}{3}y^3 + wx^2 - ux - vy \quad (2.42)$$

una vez más, las variables x y y contienen la tercera derivada de ρ evaluada en la singularidad [20]. Además del proceso de evolución estructural del agua, se muestra el proceso de transición de la molécula de cianuro de hidrógeno en su primer estado

de equilibrio HCN hacia el segundo estado de equilibrio CNH [21], donde se presentan a continuación los gráficos de las líneas de campo de $\nabla\rho(\mathbf{r})$, los caminos de enlace, puntos críticos e intersección del plano molecular con las superficies interatómicas en algunas geometrías a lo largo del proceso.

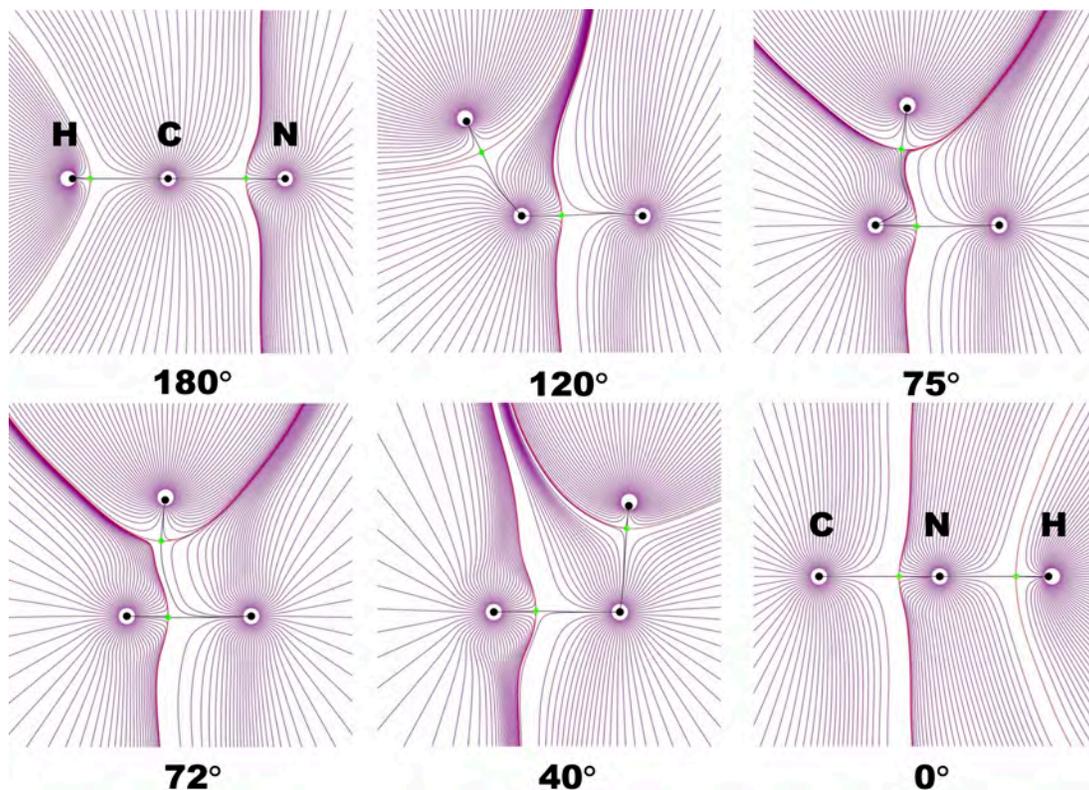


Figura 2.4: Proceso de evolución estructural de la molécula de HCN hacia el estado CNH (cálculos realizados utilizando el funcional B3LYP y el conjunto base AUG-CC-PVDZ).

Este sistema presenta también una degeneración que se debe encontrar en alguna geometría con ángulo de enlace entre 72° y 75° siguiendo el proceso en la Figura 2.4. Sin embargo, a diferencia del agua, la degeneración no se da entre un punto crítico de anillo y uno de enlace; sino que el sistema presenta un único punto crítico de enlace degenerado del cual surgen los caminos de enlace convergentes a los tres núcleos del HCN y corresponde a un punto de catástrofe de ombligo elíptico en el que previamente a esa geometría existen los enlaces hidrógeno-carbono y carbono-nitrógeno; posterior al punto de catástrofe, los enlaces hidrógeno-nitrógeno y carbono-nitrógeno, es decir,

tras la degeneración se forman dos puntos críticos de enlace (3, -1). El desdoblamiento de la catástrofe de ombligo elíptico tiene para este sistema el parámetro de control $w = 0$ y está dado por:

$$f(x, y; u, v, 0) = x^2y - \frac{1}{3}y^3 - ux - vy \quad (2.43)$$

Considerando nuevamente el parámetro w de la Ecuación (2.42), éste se puede asociar al tipo de puntos críticos que se degeneran en el sistema: cuando $w = 0$, se presenta un punto crítico degenerado que funge como dos puntos críticos de enlace (3, -1) y si $w \neq 0$, el punto crítico degenerado se comporta como uno de tipo (3, -1) y uno de anillo (3, +1).

Finalmente, tomando como referencia el proceso de la Figura 2.4, se presenta el concepto de gráfico molecular y como se mencionó previamente, ésta es la representación gráfica en QTAIM de estructura. Se presentan en la siguiente figura los gráficos moleculares del proceso del HCN hacia el estado CNH, mismos que corresponden a los caminos de enlace mostrados en la Figura 2.4, así como los puntos críticos (3, -1) y mostrando los símbolos químicos de los elementos en las posiciones nucleares correspondientes:

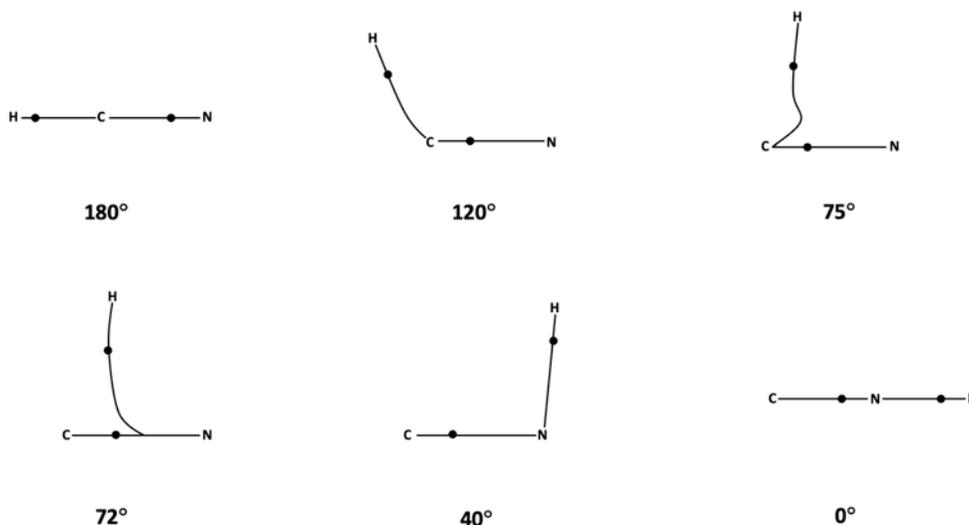


Figura 2.5: Gráficos moleculares del proceso de evolución estructural del HCN hacia el estado CNH.

En la Figura 2.5, las geometrías comprendidas entre los ángulos 180° y 75° representan la misma estructura, ya que comparten puntos críticos, así como las trayectorias que conectan estos puntos. Mientras que las geometrías entre 72° y 180° también representan la misma estructura, pero corresponden a una diferente a la de los ángulos entre 180° y 75° porque en ésta última se tiene un camino de enlace entre los átomos de carbono e hidrógeno y en ángulos menores o iguales a 72° este camino ya no existe, pero sí entre los átomos de nitrógeno e hidrógeno.

Entonces, dicho cambio en la estructura es precedido por una geometría de catástrofe o punto de conflicto. Como se mencionó previamente, dicha catástrofe se presenta cuando existe una geometría con un punto crítico degenerado que se comporta como dos puntos críticos (3, -1). El gráfico molecular de dicha geometría sería de la siguiente manera [21]:

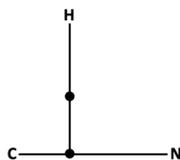


Figura 2.6: Gráfico molecular de la geometría del punto de catástrofe del HCN.

La geometría asociada a la Figura 2.6 se hallaría entre un ángulo de 75° y 72° en el proceso de evolución estructural del HCN.

Capítulo 3

Metodología computacional

El presente capítulo se divide en la metodología seguida según el tipo de sistema como se muestra a continuación:

- **Átomos:** H, N, O, F y Cl.
- **Moléculas diatómicas:** H₂, N₂, O₂, F₂ y Cl₂.
- **Transformación estructural:** HCN, H₂S, ciclobutadieno, bifenilo y timina.

Se recurrió a la teoría del funcional de la densidad, utilizando el funcional B3LYP [22] y el conjunto base AUG-CC-PVDZ para llevar a cabo los cálculos en el programa Gaussian 16 [23]. Los núcleos de los átomos de los elementos químicos incluidos en los sistemas estudiados serán gráficamente representados mediante el código de color CPK [24] mostrado en la siguiente tabla:

Átomo	Color
Hidrógeno	□
Carbono	■
Nitrógeno	■
Oxígeno	■
Flúor	■
Cloro	■
Azufre	■

Tabla 3.1: Esquema de coloración CPK de los elementos químicos de los sistemas estudiados.

Las superficies interatómicas serán gráficamente representadas como líneas de color rojo, los caminos de enlace como líneas de color negro con su respectivo punto crítico (de enlace) representado como una esfera pequeña de color verde y los puntos críticos de anillo como esferas pequeñas de color amarillo.

3.1 Átomos

Para los átomos en estado base [25] de hidrógeno (doblete), nitrógeno (cuarteto), oxígeno (tripleto), flúor (doblete) y cloro (doblete); se generaron mediante el programa Gaussian 16 los archivos tipo WFN (Wave Function File) y utilizando el programa Promolden [26], el cual requiere del archivo WFN para trabajar, se calcularon los valores de $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$ (Ecuación (2.38)) y del tensor de esfuerzos cuántico (Ecuación (2.40)) a lo largo de una línea que pasa por el núcleo del átomo. Se graficaron las fuerzas en función de la posición con el programa Wolfram Mathematica [27].

3.2 Moléculas

Utilizando el programa Gaussian 16, se optimizó la geometría y generó el archivo WFN de las moléculas diatómicas homonucleares en su estado basal singlete, correspondientes a los átomos de hidrógeno, nitrógeno, flúor y cloro; mientras que la molécula de oxígeno en su estado basal tripleto. Después, se calcularon con el programa Promolden los valores de la fuerza de Ehrenfest en función de la matriz de densidad y también del tensor de esfuerzos cuántico a lo largo de una línea que pasa por ambos núcleos de los átomos de los sistemas y se graficaron las fuerzas en función de la posición mediante el programa Wolfram Mathematica. También, mediante Promolden, se calcularon las líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest tanto en función de la matriz de densidad como del tensor de esfuerzos cuántico en el plano molecular. Utilizando los archivos WFN, los cuales contienen los orbitales

moleculares, se realizaron mediante la paquetería AIMAll [28] los cálculos respectivos a la topología de la densidad electrónica, siendo de interés las superficies interatómicas de los átomos de los sistemas, así como los caminos y puntos críticos de enlace. Se procedieron a elaborar en Wolfram Mathematica los gráficos de las líneas de campo de la fuerza tanto en función de la densidad como del tensor de esfuerzos. Se incluyeron en dichos gráficos, los caminos y puntos críticos de enlace y las intersecciones de las superficies interatómicas con los planos moleculares determinados por el campo gradiente de la densidad electrónica. Estos elementos fueron extraídos mediante scripts de shell de los archivos con terminación .mgpviz resultantes de AIMAll. También, se sobreponen en los gráficos los núcleos de los átomos en cuestión tras obtener de los archivos WFN las coordenadas cartesianas de sus posiciones.

3.3 Transformación Estructural

En los sistemas moleculares de cianuro de hidrógeno, sulfuro de hidrógeno, ciclobutadieno, bifenilo y timina; se optimizaron las geometrías del estado basal singlete con el programa Gaussian 16 y se generaron los archivos tipo WFN.

En los sistemas de cianuro de hidrógeno, ciclobutadieno y timina, se obtuvieron las geometrías del estado de transición con sus respectivas frecuencias vibracionales mediante el programa Gaussian 16 utilizando el método de Berny [29]. Tras verificar que las geometrías obtenidas para el estado de transición eran correctas al poseer solamente una frecuencia vibracional imaginaria (Tablas C.1, C.2 y C.3 en Apéndice C), se realizó un scan IRC (Intrinsic Reaction Coordinate), partiendo de la geometría de dicho estado, con la finalidad de obtener una serie de geometrías que evolucionan hacia un estado de equilibrio siguiendo la coordenada intrínseca de reacción. Posteriormente, utilizando un script de shell, se obtuvieron del archivo de salida de Gaussian 16 las geometrías de cada uno de los puntos del scan IRC plasmándolas en archivos de entrada de Gaussian y así generar los archivos WFN

correspondientes. Luego, por medio del programa Promolden se calcularon las líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest en función de las matrices de densidad.

Adicionalmente, para la molécula de cianuro de hidrógeno, se impusieron una serie de geometrías arbitrarias donde la distancia de enlace entre los núcleos de carbono y nitrógeno se mantuvo fija a 1.78 Å y se varió la distancia del núcleo de hidrógeno a éstos; una vez encontrada una geometría con anillo, fue variada la distancia del núcleo de hidrógeno a lo largo de una recta perpendicular a una que pasa por los núcleos de carbono y nitrógeno en intervalos de 0.04 Å. Posteriormente, se generaron los archivos WFN por medio de Gaussian 16 y mediante el programa Promolden se determinaron las líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest en función de la matriz de densidad.

En el caso de la molécula de sulfuro de hidrógeno, se optimizó la geometría de equilibrio con el programa Gaussian 16 y se procedió a realizar un scan rígido, el cual consiste en fijar todas las coordenadas del sistema a excepción de una; la coordenada a variar en cada paso fue la del ángulo de enlace, reduciendo un grado este ángulo en cada paso del scan partiendo de la geometría optimizada de equilibrio. Después, mediante un script de shell, se extrajeron las coordenadas de las geometrías del scan del archivo de salida de Gaussian 16 y se generaron archivos de entrada de Gaussian para obtener los archivos WFN correspondientes. Con el programa Promolden, se calcularon las líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest en función de la matriz de densidad.

Por otro lado, para la molécula de bifenilo, se obtuvieron la geometría del estado de transición y sus respectivas frecuencias vibracionales (Tabla C.4 en Apéndice C) por medio de Gaussian 16, así como el archivo WFN correspondiente. Luego, utilizando el programa Promolden, se determinaron las líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest en función de las matrices de densidad. Cabe mencionar que, en el caso de este sistema, no se estudiaron las geometrías dentro de un IRC Scan, debido a

que la molécula de bifenilo en su estado de equilibrio no es plana y es únicamente en el estado de transición que se encuentra contenida en un plano.

Para los átomos que conforman todos los sistemas moleculares mencionados, utilizando los archivos WFN, se determinaron con la paquetería AIMAll las superficies interatómicas, así como los caminos y puntos críticos del campo gradiente de la densidad. Finalmente, en el programa Wolfram Mathematica se realizaron los gráficos de las líneas de los campos de la fuerza de Ehrenfest, junto con los caminos y puntos críticos de enlace y las intersecciones de las superficies interatómicas determinadas por el campo gradiente de la densidad de los átomos de los sistemas en cuestión obtenidos, mediante scripts de shell, de los archivos con terminación .mgpviz resultantes de AIMAll y extrayendo las coordenadas cartesianas de las posiciones de los núcleos atómicos de los archivos WFN para mostrarlos en los gráficos correspondientes.

Cabe destacar que dichos elementos del campo $\nabla\rho(\mathbf{r})$ se superpusieron junto con las líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest, ya que este campo es de estudio central en QTAIM y debido a ciertas limitaciones de la versión utilizada del programa Promolden, no fue factible obtener también estos elementos para el campo de la fuerza.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Átomos

Para los átomos de hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, flúor y cloro; se presentan los gráficos de la fuerza de Ehrenfest (\mathbf{F}_E) en función de la posición (z), sobreponiendo los perfiles de la fuerza determinada tanto por las matrices de densidad ($\mathbf{F}_E(\rho, \rho_2)$) como el tensor de esfuerzos cuántico ($\mathbf{F}_E(\overleftrightarrow{\sigma})$), esto con el propósito de apreciar, de forma óptima, las diferencias y similitudes de la fuerza obtenida por ambos medios. Cabe resaltar que se indica a la posición como z , ya que los cálculos realizados en Promolden no se llevaron a cabo mediante el uso explícito de la simetría. Se optó por mostrar, para cada átomo, un gráfico con los valores de la fuerza en escala natural y otro con las magnitudes en escala logarítmica, esto último con la finalidad de apreciar mejor el comportamiento de la fuerza a distancias lejanas del núcleo. En todos los gráficos, el origen de la coordenada de posición coincide con la posición nuclear del átomo en cuestión, misma que se indica en el margen superior. Se representará en los gráficos como ρ a las matrices de densidad ρ, ρ_2 , por lo que $\mathbf{F}_E(\rho)=\mathbf{F}_E(\rho, \rho_2)$.

4.1.1 Hidrógeno (H)

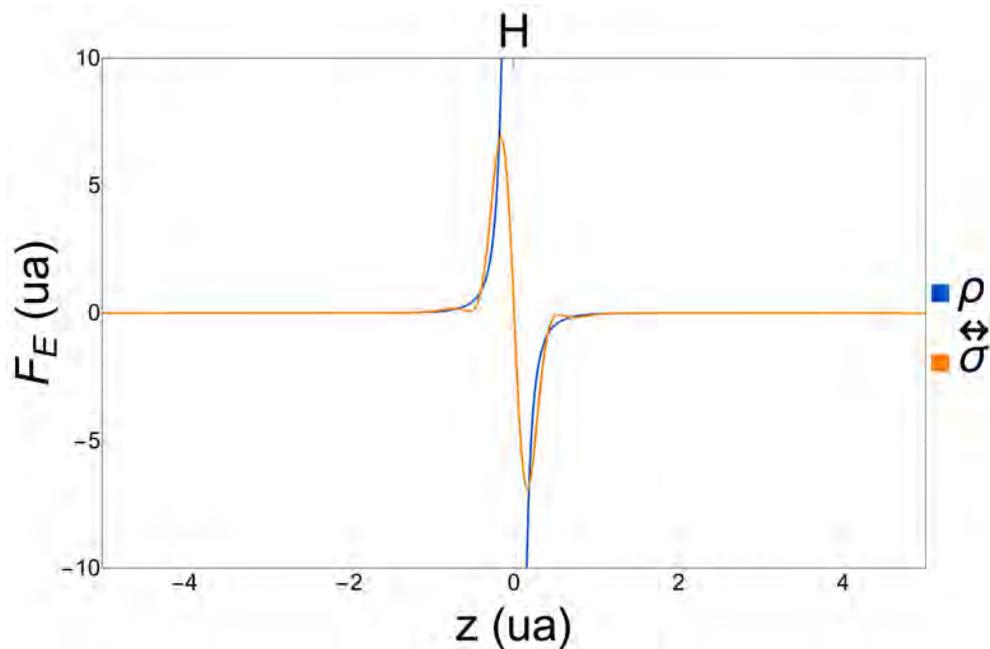


Figura 4.1: Perfiles de los valores de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y σ en el átomo de hidrógeno a lo largo de un eje de simetría que pasa por el núcleo.

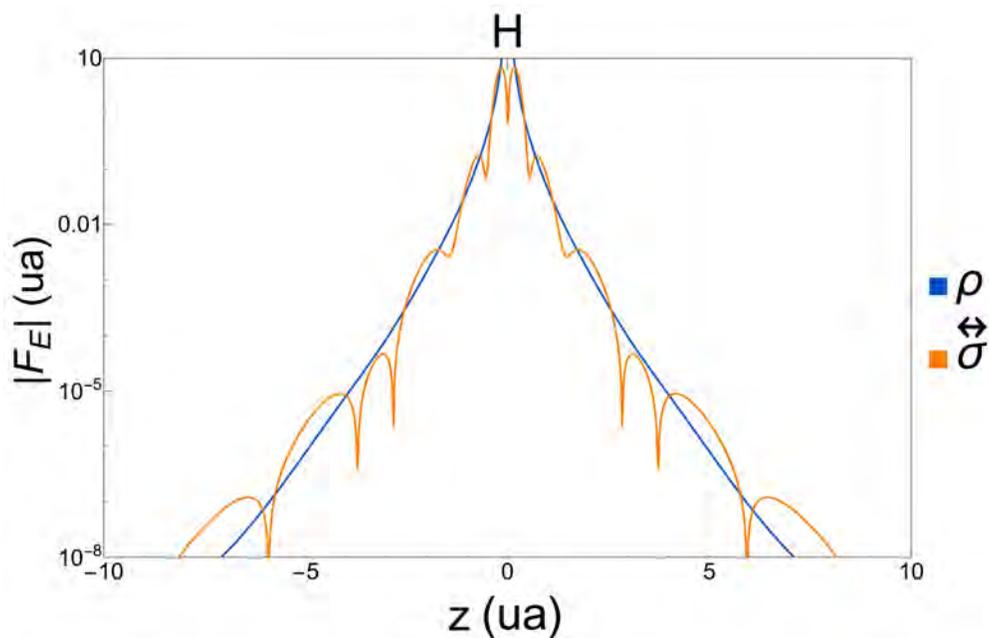


Figura 4.2: Perfiles logarítmicos de las magnitudes de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y σ en el átomo de hidrógeno a lo largo de un eje de simetría que pasa por el núcleo.

4.1.2 Nitrógeno (N)

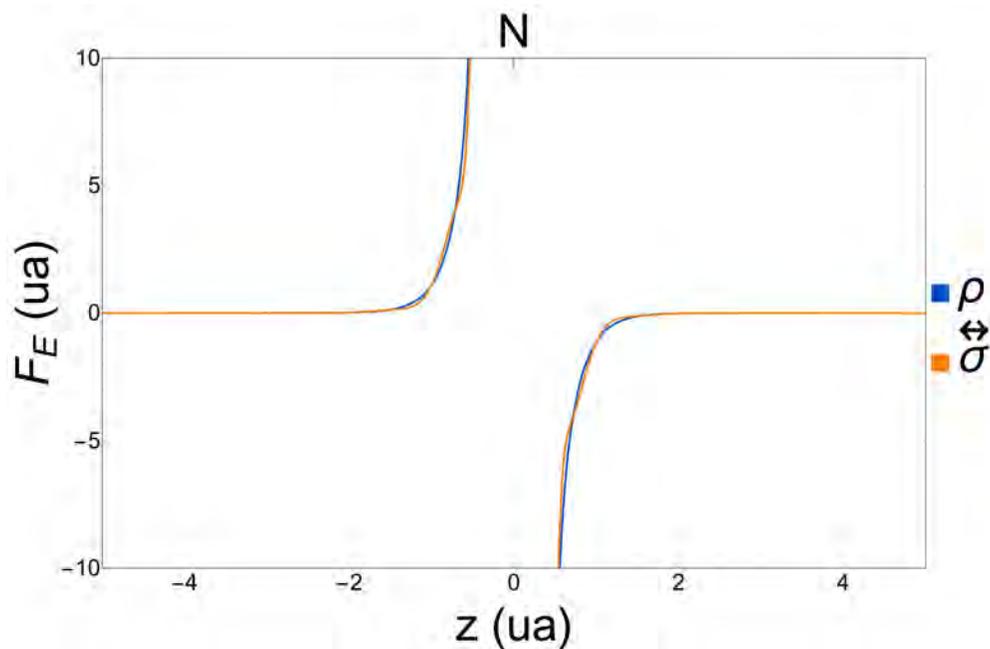


Figura 4.3: Perfiles de los valores de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\langle\sigma\rangle$ en el átomo de nitrógeno a lo largo de un eje de simetría que pasa por el núcleo.

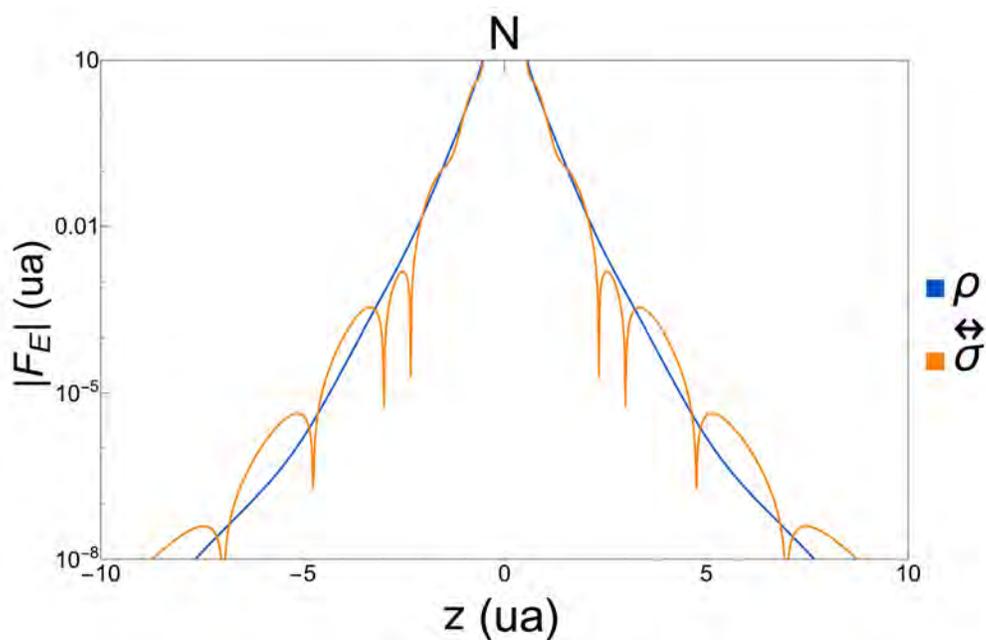


Figura 4.4: Perfiles logarítmicos de las magnitudes de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\langle\sigma\rangle$ en el átomo de nitrógeno a lo largo de un eje de simetría que pasa por el núcleo.

4.1.3 Oxígeno (O)

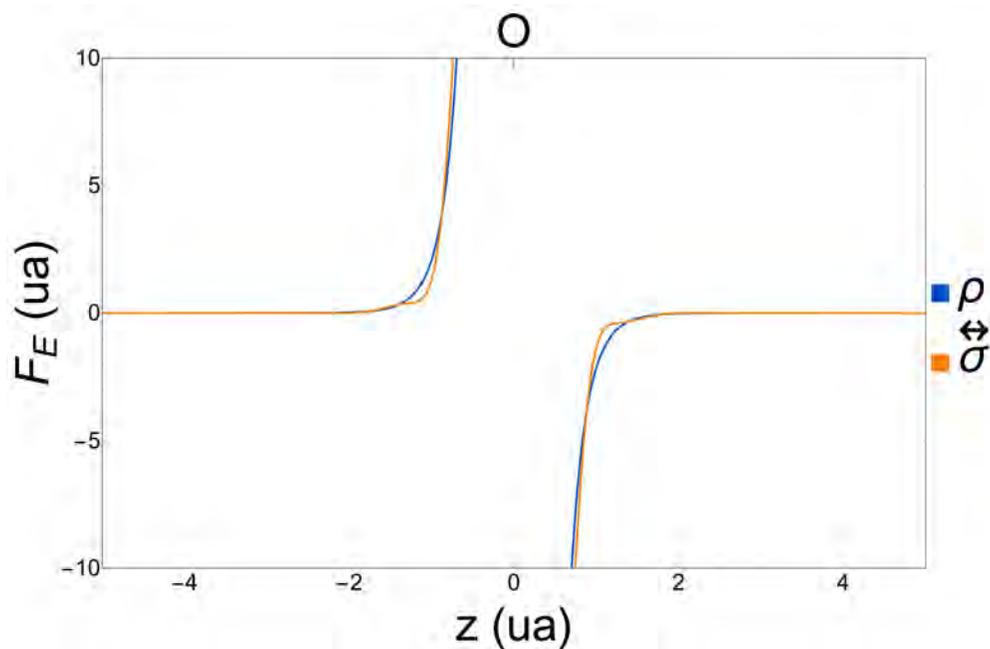


Figura 4.5: Perfiles de los valores de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\langle\sigma\rangle$ en el átomo de oxígeno a lo largo de un eje de simetría que pasa por el núcleo.

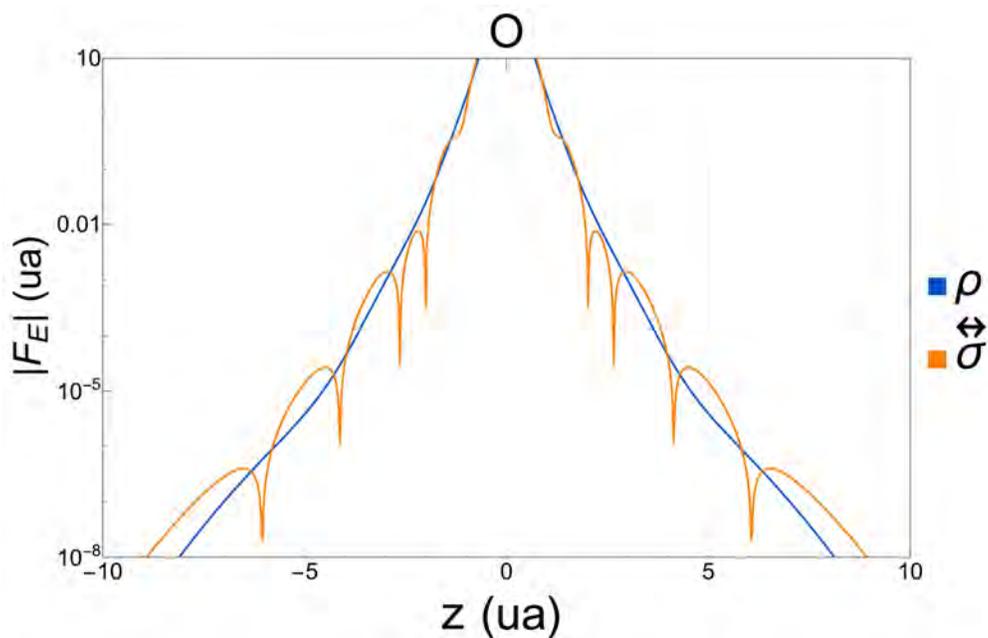


Figura 4.6: Perfiles logarítmicos de las magnitudes de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\langle\sigma\rangle$ en el átomo de oxígeno a lo largo de un eje de simetría que pasa por el núcleo.

4.1.4 Flúor (F)

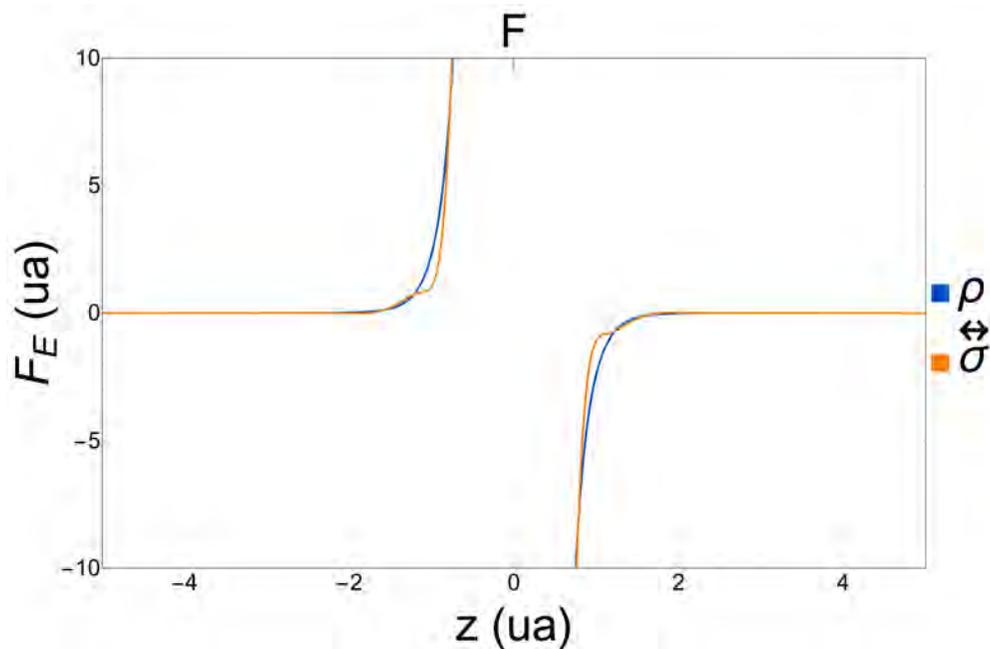


Figura 4.7: Perfiles de los valores de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\langle\sigma\rangle$ en el átomo de flúor a lo largo de un eje de simetría que pasa por el núcleo.

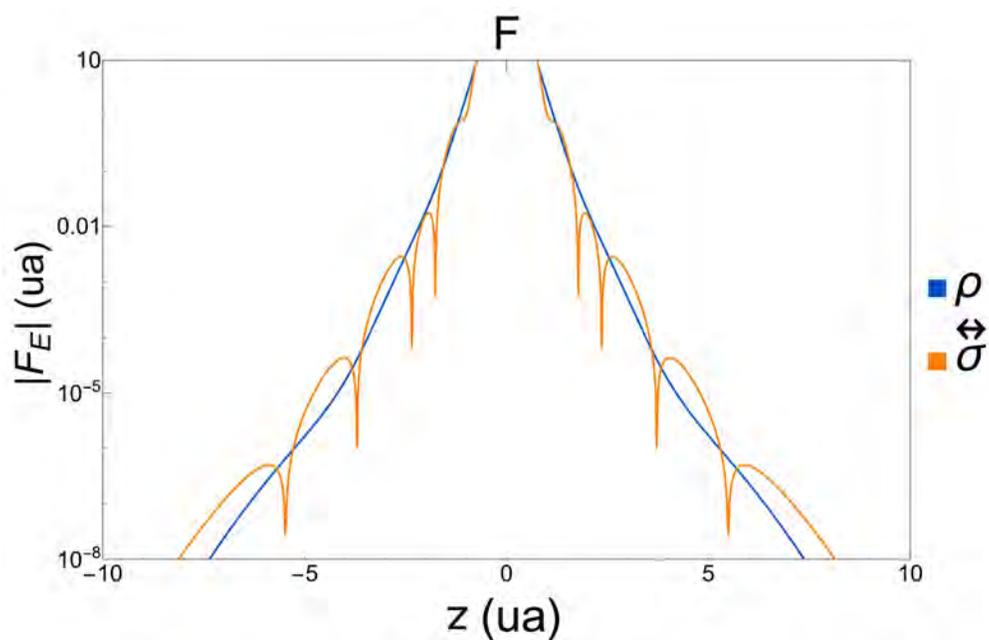


Figura 4.8: Perfiles logarítmicos de las magnitudes de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\langle\sigma\rangle$ en el átomo de flúor a lo largo de un eje de simetría que pasa por el núcleo.

4.1.5 Cloro (Cl)

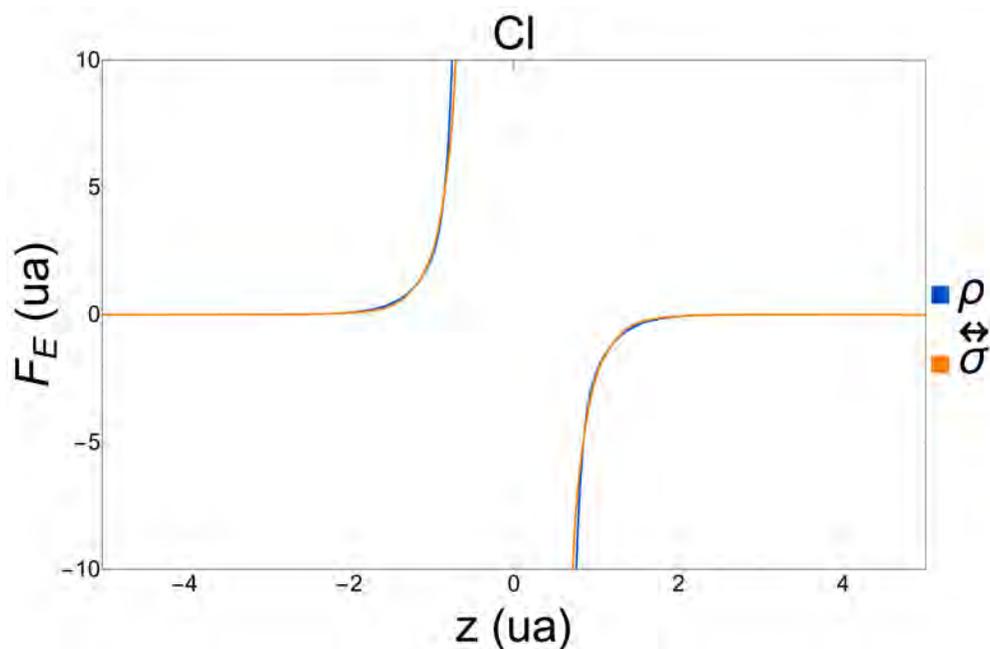


Figura 4.9: Perfiles de los valores de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y σ en el átomo de cloro a lo largo de un eje de simetría que pasa por el núcleo.

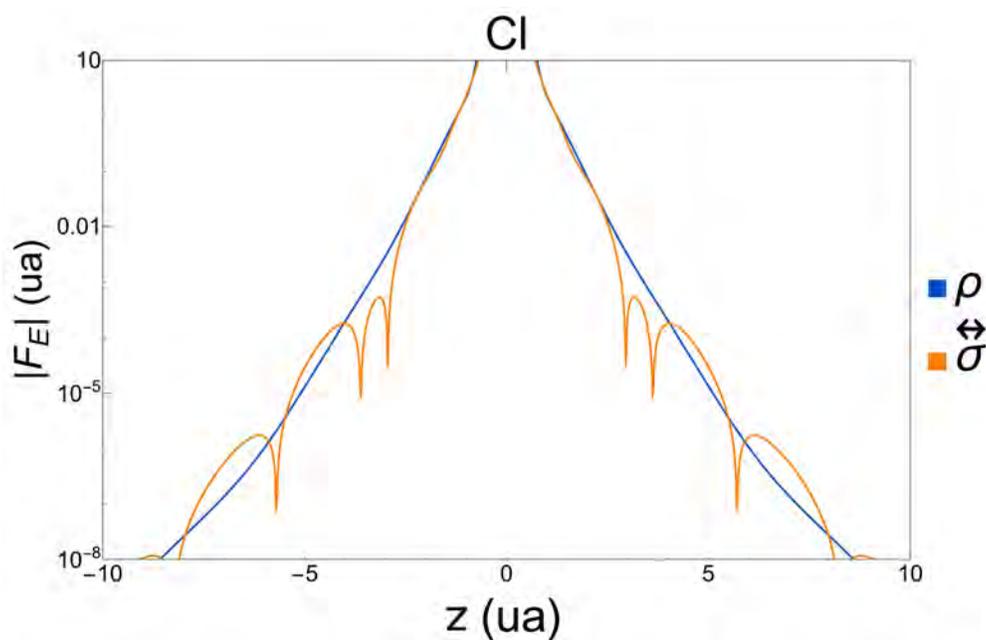


Figura 4.10: Perfiles logarítmicos de las magnitudes de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y σ en el átomo de cloro a lo largo de un eje de simetría que pasa por el núcleo.

En los átomos de hidrógeno (Figura 4.1), nitrógeno (Figura 4.3), oxígeno (Figura 4.5), cloro (Figura 4.7) y flúor (Figura 4.9); se observa que el valor de $\mathbf{F}_E(\rho, \rho_2)$ adquiere valores positivos para $z < 0$ y en $z > 0$, valores negativos. Se puede apreciar que la fuerza diverge en la posición nuclear ($z = 0$) y a distancias lejanas del núcleo tiende a cero, lo cual se reafirma en las Figuras 4.2, 4.4, 4.6, 4.8 y 4.10. Además, en todos los átomos y para todo $z \neq 0$, la curva de la fuerza posee un comportamiento monótono; es decir, sin máximos ni mínimos locales.

Para $\mathbf{F}_E(\overleftarrow{\sigma})$ en el átomo de hidrógeno, se obtienen (Figura 4.1) valores positivos para $z < 0$ y negativos en $z > 0$. Sin embargo, en la posición nuclear se tiene un valor nulo de la fuerza; además, ésta presenta un conjunto de máximos y mínimos locales en posiciones cercanas al núcleo. Respecto a los átomos de nitrógeno (Figura 4.3), oxígeno (Figura 4.5), flúor (Figura 4.7) y cloro (Figura 4.9); se observa que $\mathbf{F}_E(\overleftarrow{\sigma})$ diverge en las posiciones nucleares, mientras que a distancias cercanas al núcleo, para los átomos de nitrógeno, oxígeno y flúor, la curva del valor de la fuerza presenta puntos de inflexión y en el átomo de cloro, la fuerza es muy parecida a la determinada en función de la matriz de densidad. Por otro lado, a grandes distancias del núcleo (Figuras 4.2, 4.4, 4.6, 4.8 y 4.10), se puede apreciar en todos los átomos un comportamiento anómalo en la fuerza al tener una serie de máximos y mínimos locales.

4.2 Moléculas diatómicas

Se presentan los gráficos de la fuerza de Ehrenfest en función de la posición (z) para las moléculas homonucleares de hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, flúor y cloro; mostrando, al igual que en la sección de átomos, un perfil de los valores con escala natural y otro con las magnitudes en escala logarítmica. Al igual que los átomos, se utiliza z para la coordenada de posición, debido a que Promolden realizó los cálculos sin el uso explícito de la simetría. En todos los gráficos, el origen de la coordenada de posición coincide con el punto medio entre los núcleos que conforman a la molécula en cuestión y se indica, en el margen superior, la posición de los núcleos correspondientes.

Así mismo, se presentan los gráficos de las líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest para cada sistema molecular, mostrando en gráficos separados según el medio por el cual fue calculada la fuerza de Ehrenfest (color azul para la fuerza obtenida por medio de la densidad electrónica y naranja para la obtenida por medio del tensor de esfuerzos cuántico), sobreponiendo: núcleos, superficie interatómica, camino de enlace y punto crítico de enlace. Una vez más, señalando en los gráficos como ρ a las matrices de densidad ρ, ρ_2 .

4.2.1 Perfiles de la fuerza de Ehrenfest

4.2.1.1 Hidrógeno (H_2)

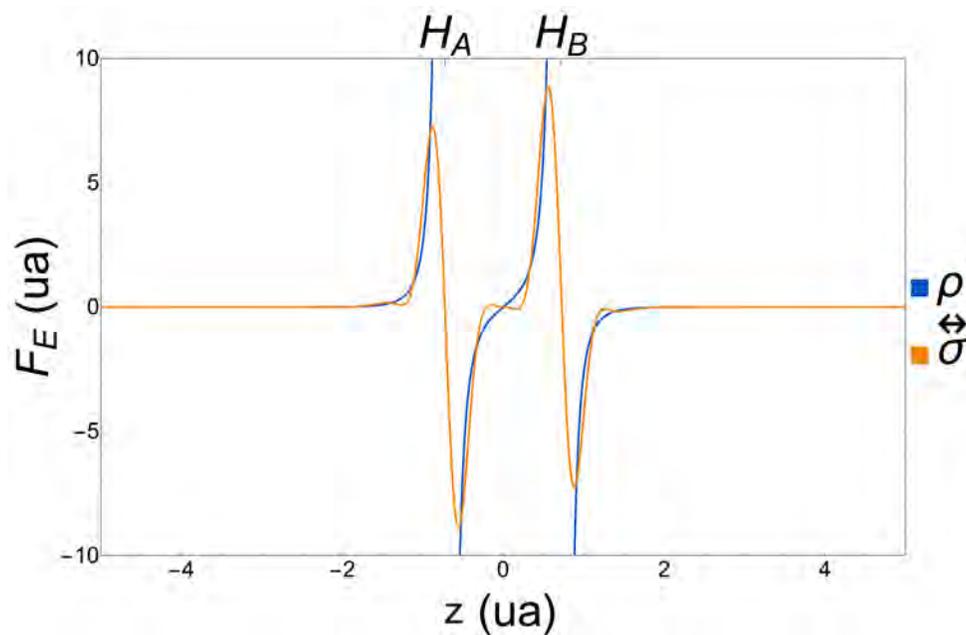


Figura 4.11: Perfiles de los valores de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y σ en la molécula de hidrógeno a lo largo de un eje que pasa por los núcleos.

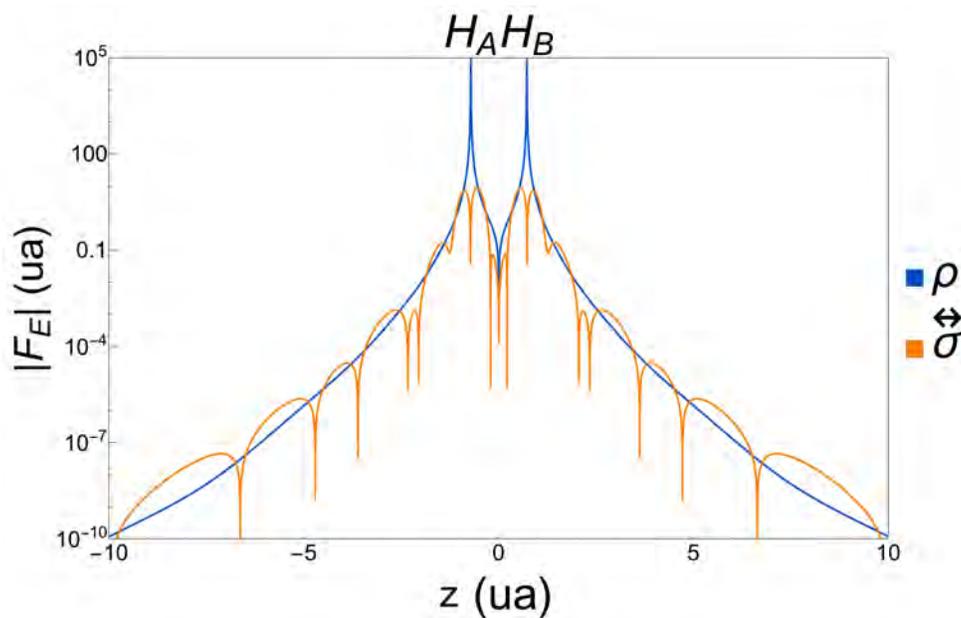


Figura 4.12: Perfiles logarítmicos de las magnitudes de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y σ en la molécula de hidrógeno a lo largo de un eje que pasa por los núcleos.

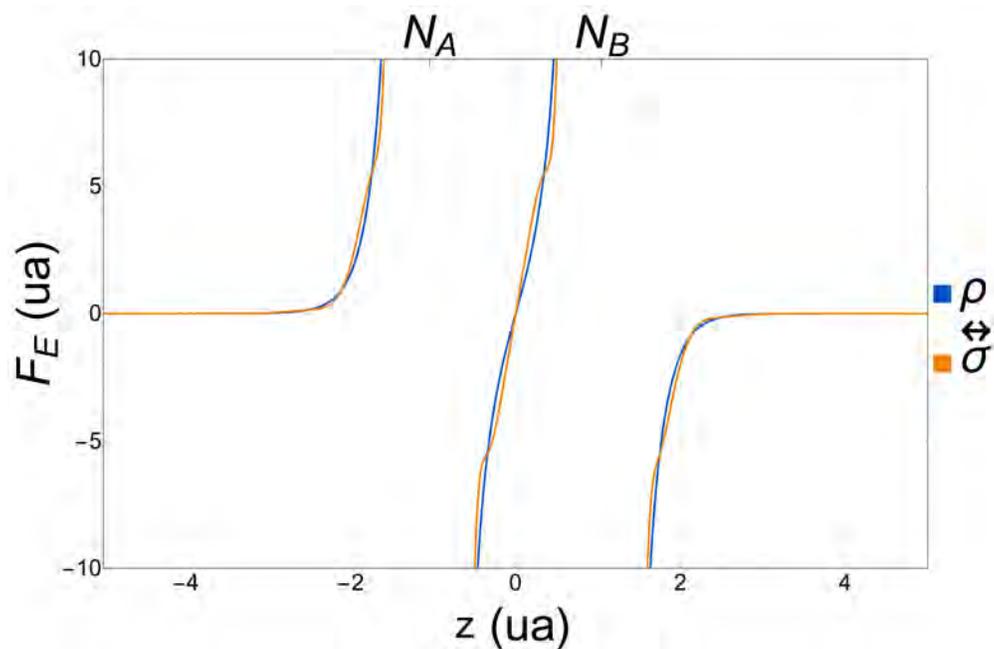
4.2.1.2 Nitrógeno (N_2)

Figura 4.13: Perfiles de los valores de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\langle \sigma \rangle$ en la molécula de nitrógeno a lo largo de un eje que pasa por los núcleos.

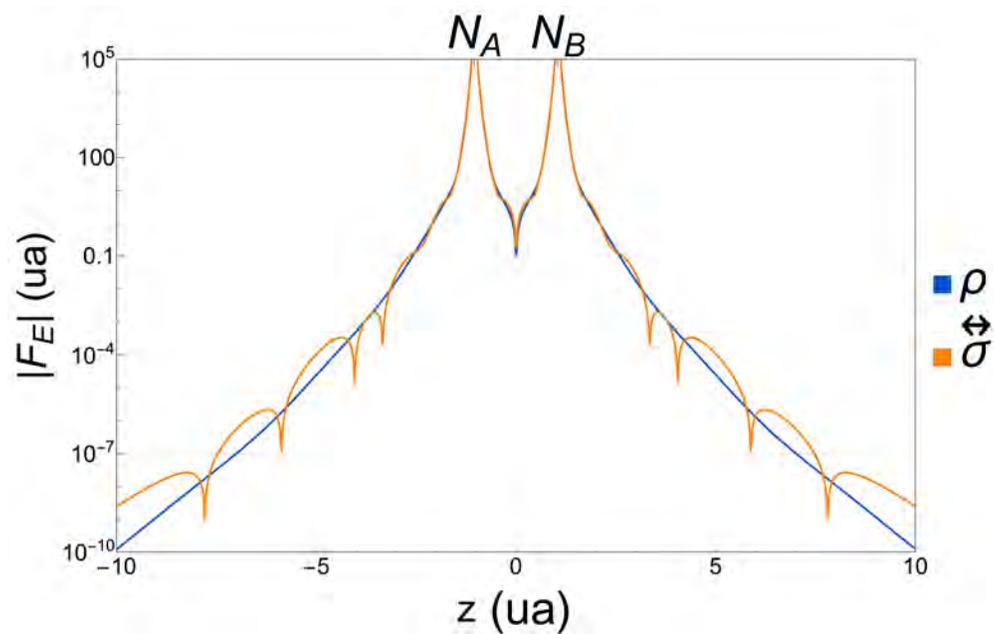


Figura 4.14: Perfiles logarítmicos de las magnitudes de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\langle \sigma \rangle$ en la molécula de nitrógeno a lo largo de un eje que pasa por los núcleos.

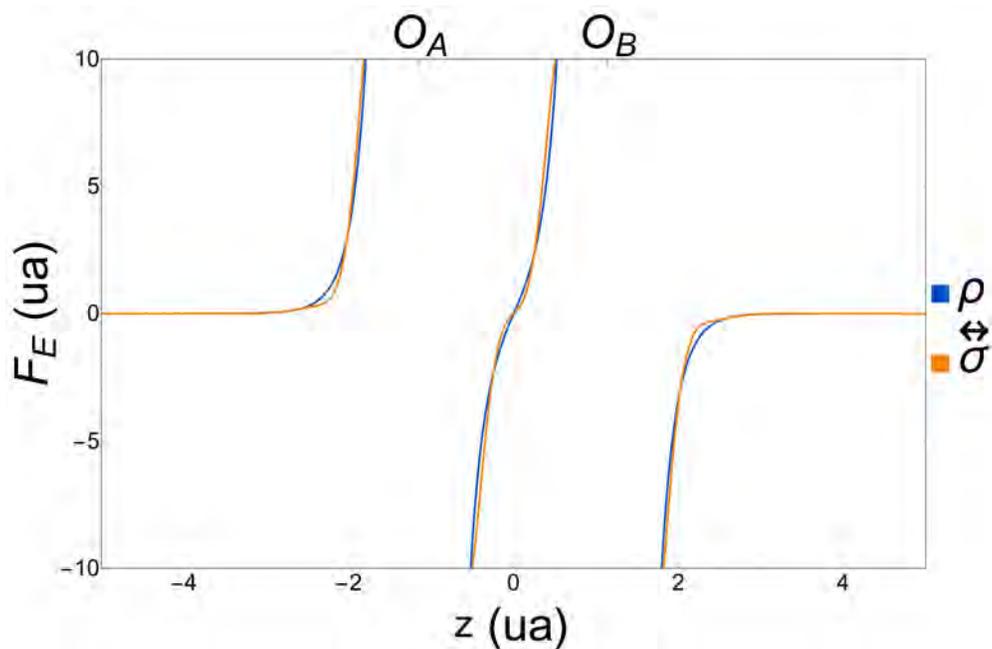
4.2.1.3 Oxígeno (O_2)

Figura 4.15: Perfiles de los valores de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\langle\sigma\rangle$ en la molécula de oxígeno a lo largo de un eje que pasa por los núcleos.

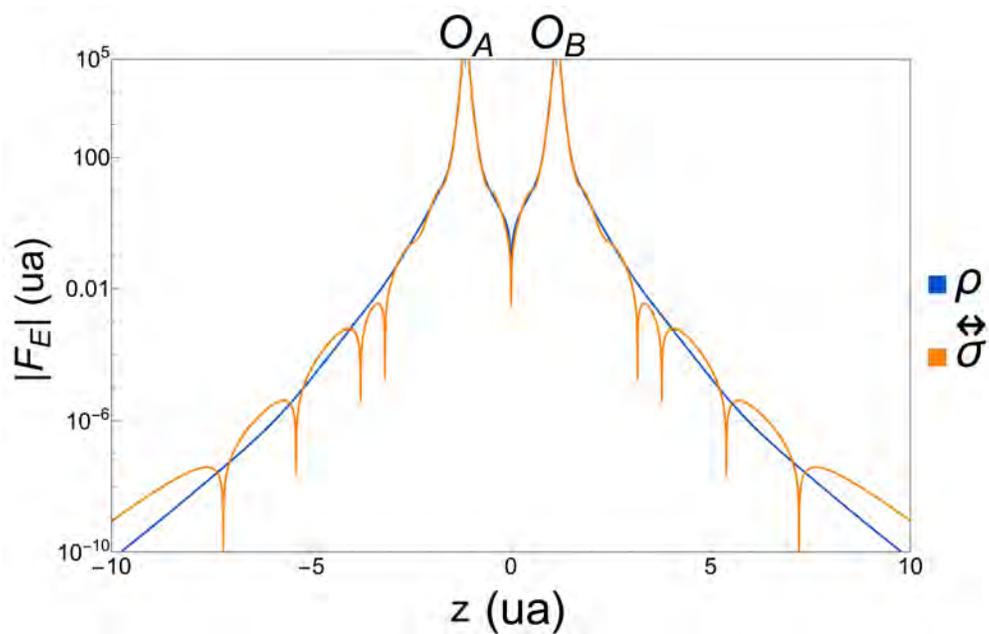


Figura 4.16: Perfiles logarítmicos de las magnitudes de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\langle\sigma\rangle$ en la molécula de oxígeno a lo largo de un eje que pasa por los núcleos.

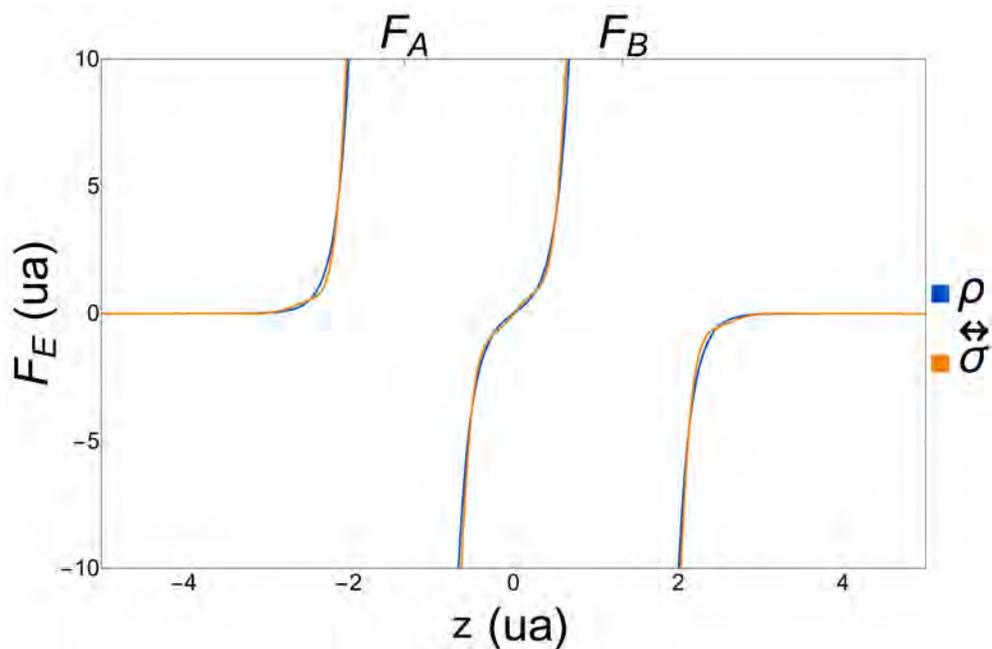
4.2.1.4 Flúor (F_2)

Figura 4.17: Perfiles de los valores de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\langle\sigma\rangle$ en la molécula de flúor a lo largo de un eje que pasa por los núcleos.

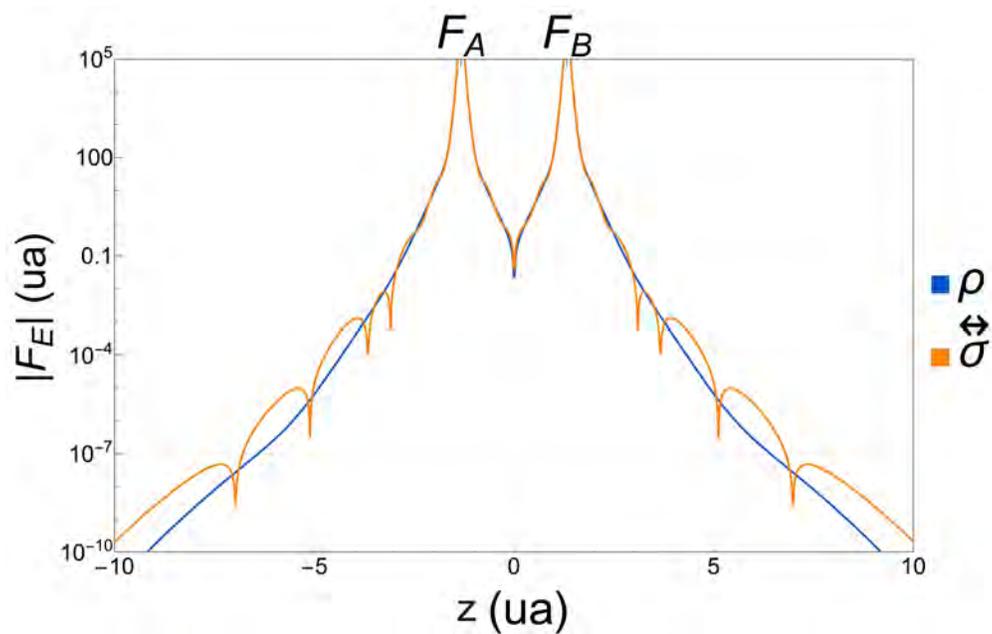


Figura 4.18: Perfiles logarítmicos de las magnitudes de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\langle\sigma\rangle$ en la molécula de flúor a lo largo de un eje que pasa por los núcleos.

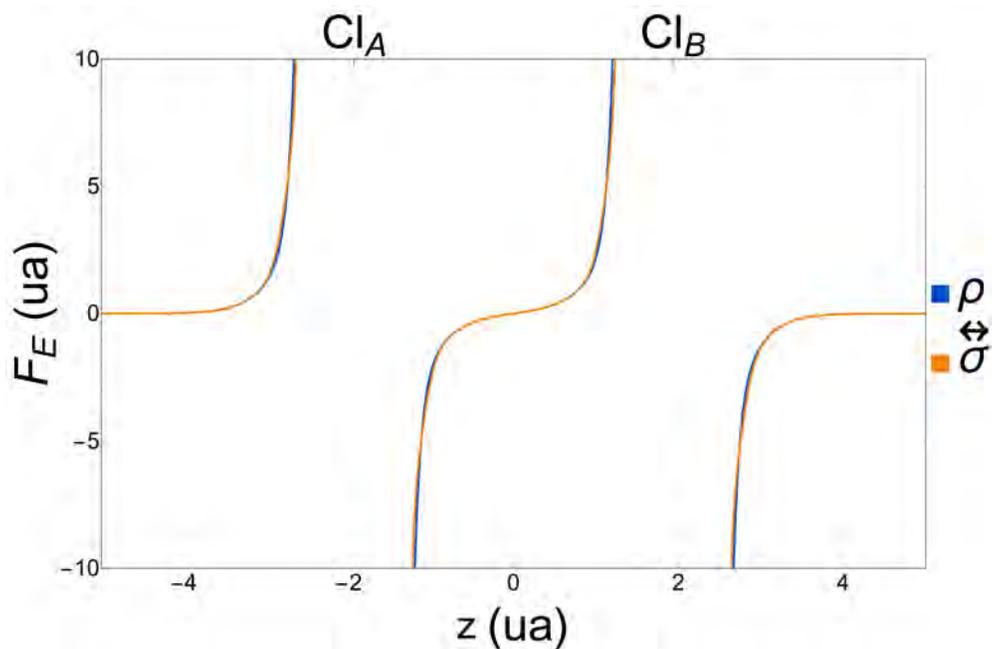
4.2.1.5 Cloro (Cl_2)

Figura 4.19: Perfiles de los valores de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\langle\sigma\rangle$ en la molécula de cloro a lo largo de un eje que pasa por los núcleos.

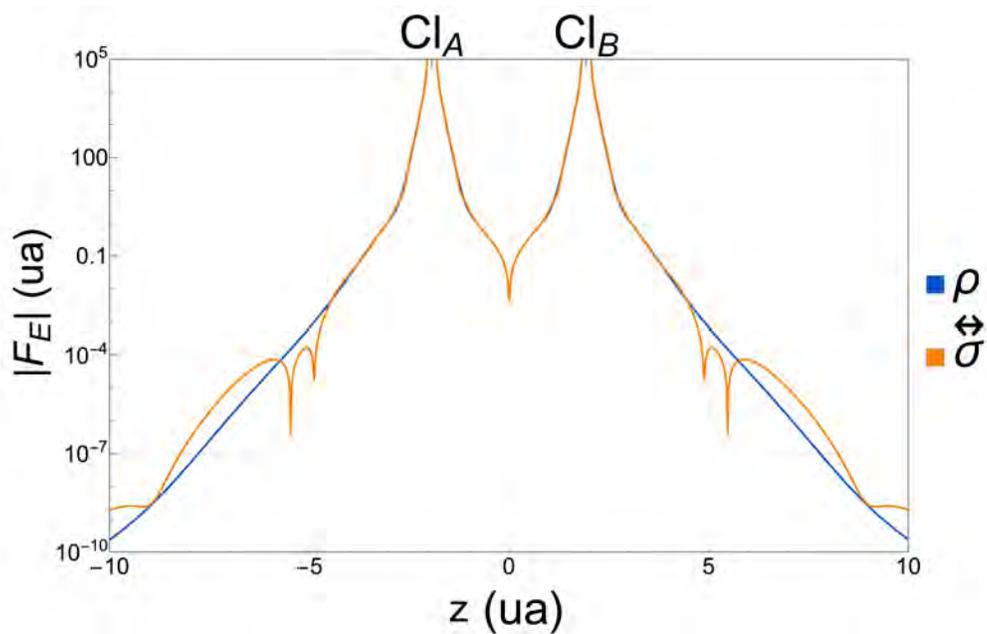


Figura 4.20: Perfiles logarítmicos de las magnitudes de la fuerza de Ehrenfest en función de ρ y $\langle\sigma\rangle$ en la molécula de cloro a lo largo de un eje que pasa por los núcleos.

Se aprecia en las moléculas de hidrógeno (Figura 4.11), nitrógeno (Figura 4.13), oxígeno (Figura 4.15), flúor (Figura 4.17) y cloro (Figura 4.19); que el valor de $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$ diverge en las posiciones nucleares tanto del átomo A (z_A) como en el átomo B (z_B) y es igual a cero en el centro molecular. Para la región $z_A < z < 0$, el valor de la fuerza es negativo y en la región $0 < z < z_B$, positivo. Así mismo, la fuerza adquiere valores positivos para $z < z_A$ y negativos para $z > z_B$, tendiendo a cero a distancias lejanas de las posiciones nucleares, como se confirma en las Figuras 4.12, 4.14, 4.16, 4.18 y 4.20. En todos los gráficos, la curva del valor de la fuerza presenta un comportamiento monótono en los intervalos $(-\infty, z_A)$, (z_A, z_B) y $(z_B, +\infty)$.

En el átomo de hidrógeno (Figura 4.11), $\mathbf{F}_E(\overleftarrow{\sigma})$ converge a cero en ambas posiciones nucleares. Respecto a la región comprendida entre los núcleos ($z_A < z < 0$), la fuerza parte del valor negativo en la posición nuclear del átomo A hasta alcanzar un máximo, de signo positivo, donde después adquiere un valor nulo en el origen de la coordenada de posición y para $0 < z < z_B$, tras el valor nulo en el origen, la fuerza presenta valores negativos hasta alcanzar un mínimo local e incrementar su valor hasta un máximo local (positivo) y finalmente alcanzar un mínimo local (negativo) en la posición nuclear del átomo B. En posiciones distantes a los átomos A y B, la magnitud de la fuerza presenta diversos máximos y mínimos locales, como se puede apreciar en la Figura 4.12. En las moléculas de nitrógeno (Figura 4.13), oxígeno (Figura 4.15), flúor (Figura 4.17) y cloro (Figura 4.19); $\mathbf{F}_E(\overleftarrow{\sigma})$ diverge en las posiciones nucleares y posee un valor nulo en el centro molecular. Para la región $z_A < z < 0$, la fuerza presenta valores negativos y en $0 < z < z_B$, valores positivos; observando en las moléculas de nitrógeno, oxígeno y flúor que la curva posee puntos de inflexión en dichas regiones, a diferencia de la molécula de cloro, donde se asemeja a $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$. Así mismo, en las regiones $z < z_A$ y $z > z_B$, la magnitud de la fuerza presenta una serie de máximos y mínimos locales, alternando signos, como se observa en las Figuras 4.14, 4.16, 4.18 y 4.20.

4.2.2 Líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest

4.2.2.1 Hidrógeno (H_2)

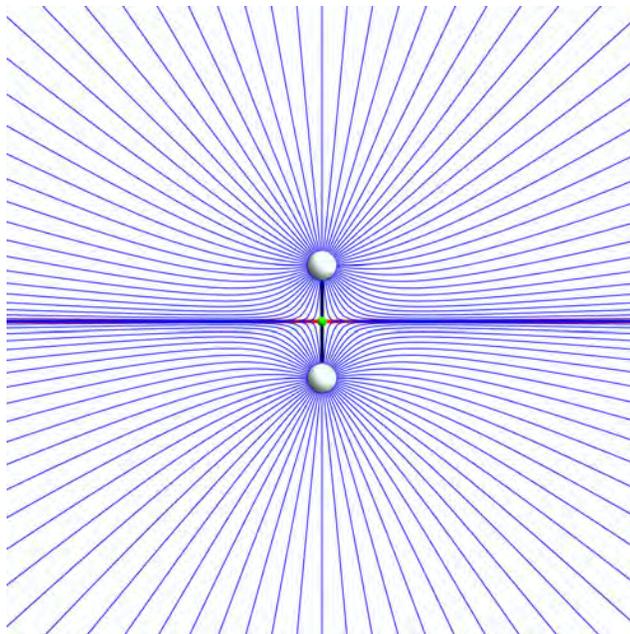


Figura 4.21: Gráfico de la molécula de hidrógeno con las líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest calculada mediante ρ .

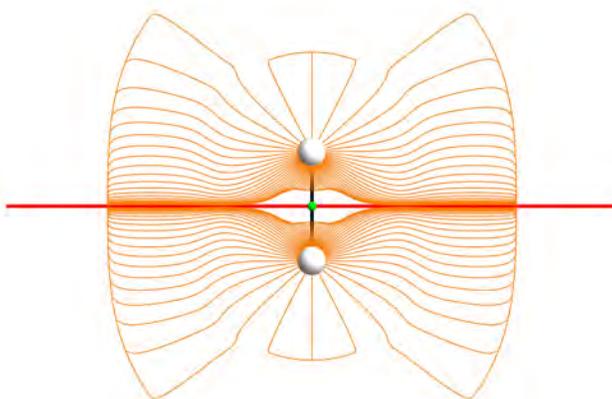


Figura 4.22: Gráfico de la molécula de hidrógeno con las líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest calculada mediante σ .

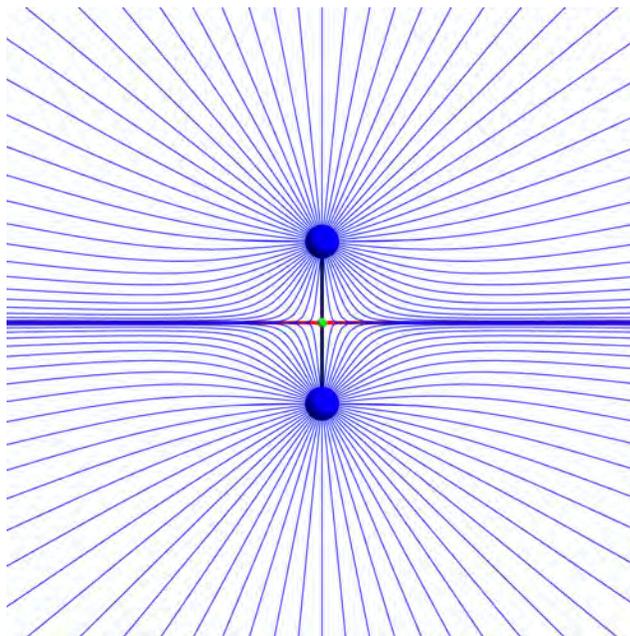
4.2.2.2 Nitrógeno (N_2)

Figura 4.23: Gráfico de la molécula de nitrógeno con las líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest calculada mediante ρ .

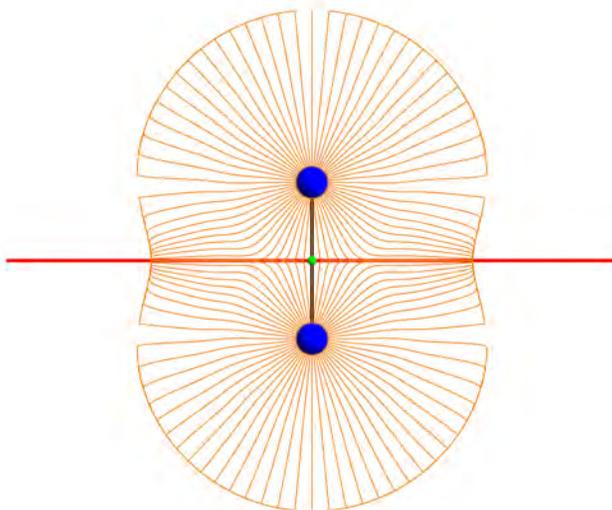


Figura 4.24: Gráfico de la molécula de nitrógeno con las líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest calculada mediante σ .

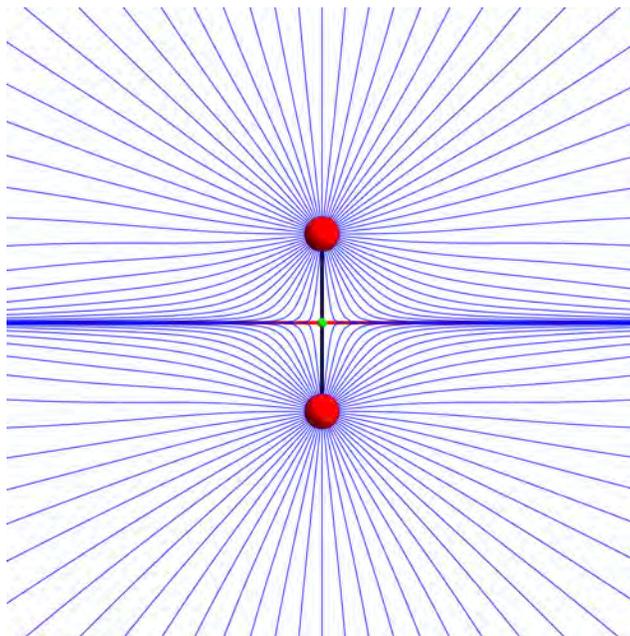
4.2.2.3 Oxígeno (O_2)

Figura 4.25: Gráfico de la molécula de oxígeno con las líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest calculada mediante ρ .

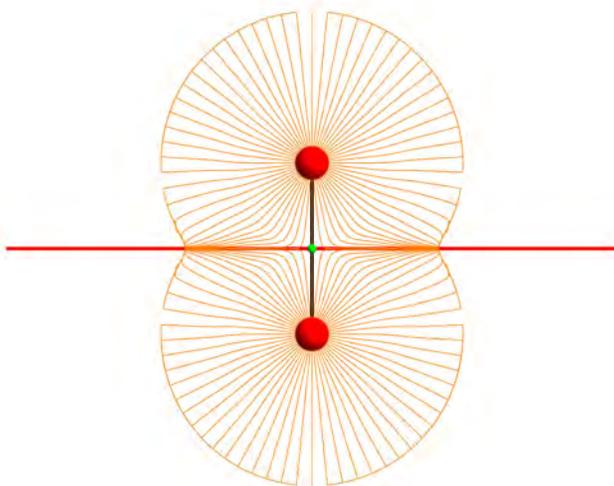


Figura 4.26: Gráfico de la molécula de oxígeno con las líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest calculada mediante $\langle \sigma \rangle$.

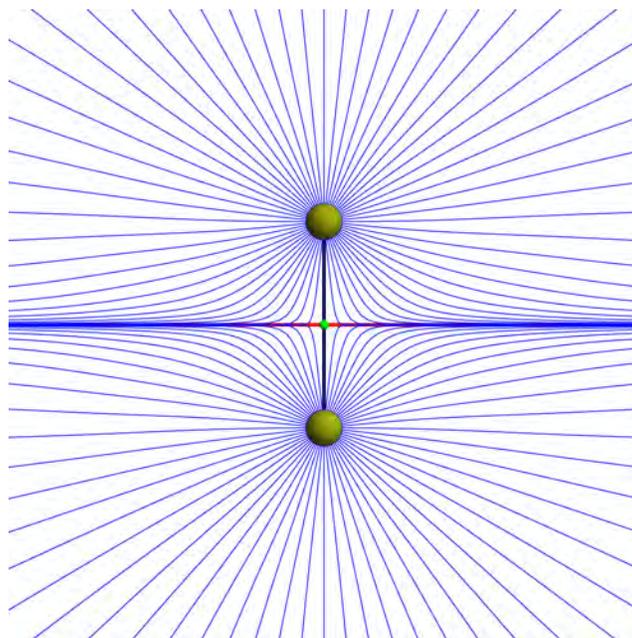
4.2.2.4 Flúor (F_2)

Figura 4.27: Gráfico de la molécula de flúor con las líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest calculada mediante ρ .

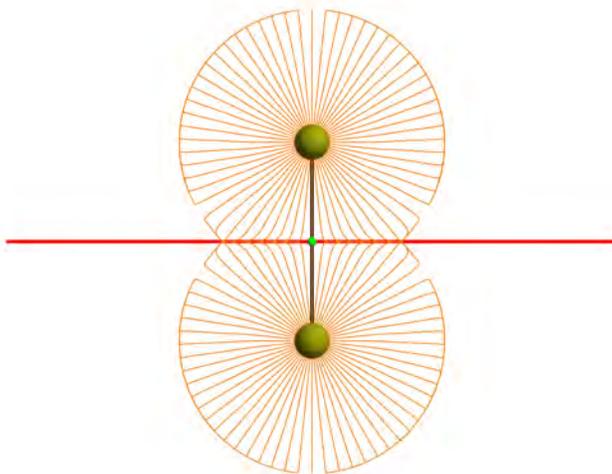


Figura 4.28: Gráfico de la molécula de flúor con las líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest calculada mediante $\overleftrightarrow{\sigma}$.

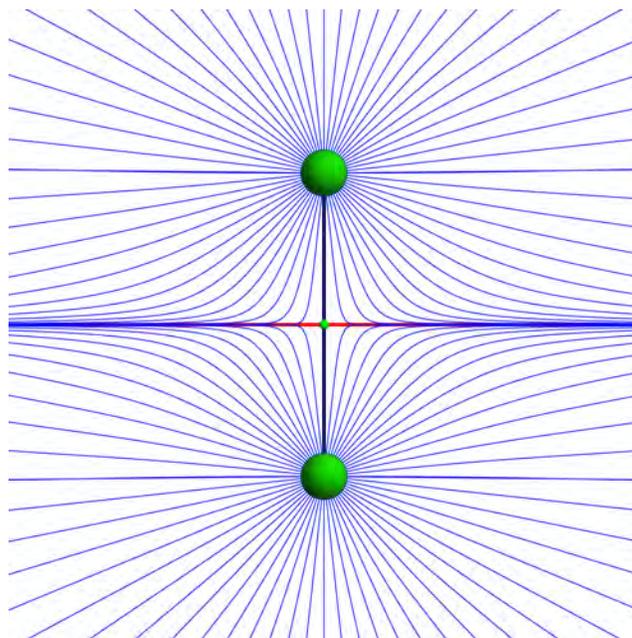
4.2.2.5 Cloro (Cl_2)

Figura 4.29: Gráfico de la molécula de cloro con las líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest calculada mediante ρ .

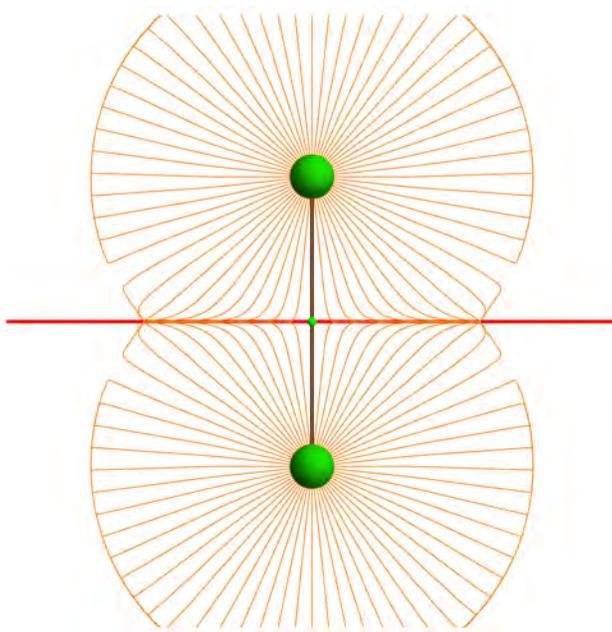


Figura 4.30: Gráfico de la molécula de cloro con las líneas de campo de la fuerza de Ehrenfest calculada mediante $\overleftarrow{\sigma}$.

Para las líneas de campo de $\mathbf{F}_E(\rho, \rho_2)$, se observa en las moléculas de hidrógeno (Figura 4.21), nitrógeno (Figura 4.23), oxígeno (Figura 4.25), flúor (Figura 4.27) y cloro (Figura 4.29) que son tangentes a una región (separatriz) y en estos casos, coincide con la superficie interatómica; dando lugar a una partición en el espacio, la cual las líneas de campo (originadas en el infinito) convergen en los núcleos de la molécula en cuestión y sin interferir las líneas de campo de un átomo con las del otro, ya que dicha separatriz representa una superficie de flujo cero, en este caso, del campo de la fuerza de Ehrenfest. Se puede apreciar en algunos casos que existe una línea trazada entre los dos núcleos, pero no es más que el camino de enlace del campo de la fuerza de Ehrenfest, ya que el programa calcula las líneas convergentes a los atractores y depende del número de entrada si determina o no dichas líneas en particular.

En la Figura 4.22, se puede ver en la molécula de hidrógeno que las líneas de campo de $\mathbf{F}_E(\overleftarrow{\sigma})$ presentan un comportamiento anómalo; ya que, a pesar de converger en los núcleos de la molécula, éstas no se originan en el infinito, sino que provienen de regiones que no distan mucho de los núcleos. Se observa que no existen líneas de campo en una zona alrededor del punto crítico de enlace y que, entre los átomos, las líneas forman una separatriz que en parte coincide con la superficie interatómica. Respecto a las moléculas de nitrógeno (Figura 4.24), oxígeno (Figura 4.26), flúor (Figura 4.28) y cloro (Figura 4.30); se aprecia que las líneas de campo de $\mathbf{F}_E(\overleftarrow{\sigma})$ convergen en los núcleos, pero se encuentran acotadas, ya que no se originan en el infinito. Se puede observar que las líneas entre los átomos dan lugar a una separatriz que coincide, hasta el acotamiento, con la superficie interatómica. Cabe resaltar que el comportamiento anómalo de la fuerza de Ehrenfest en función del tensor de esfuerzos concuerda con los resultados reportados en [2] y es por ello que los sistemas de evolución estructural, presentados en la siguiente subsección, se estudiaron con la fuerza en función de las matrices de densidad.

4.3 Evolución estructural molecular

Se muestran los gráficos de las líneas de campo de $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$ para diversos sistemas que presentan una evolución estructural, sobreponiendo en todos los gráficos: núcleos, superficies interatómicas, caminos y puntos críticos de enlace y de anillo, cuando estos últimos se presentan. En las moléculas de cianuro de hidrógeno y ciclobutadieno, se lleva a cabo la transición entre dos estados de equilibrio, junto con las moléculas de bifenilo y timina, donde también está presente un proceso de formación de anillo en estas últimas. Además, en la molécula de cianuro de hidrógeno, se muestra una serie de geometrías arbitrarias en la que se puede apreciar la formación de un anillo. En la molécula de sulfuro de hidrógeno, se llevó a cabo un proceso hasta el punto donde se forma un anillo en ambos campos.

4.3.1 Cianuro de hidrógeno (HCN)

El proceso de evolución estructural efectuado en el scan IRC es el siguiente:

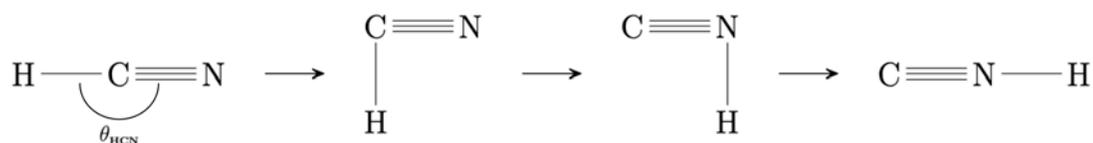


Figura 4.31: Transición de la molécula de cianuro de hidrógeno HCN-CN_H.

Se presentan los gráficos moleculares de los estados de equilibrio HCN y CNH, transición y geometrías previas y posteriores a las catástrofes tanto de la densidad electrónica como del campo de la fuerza de Ehrenfest a lo largo de dicho scan, expresando al ángulo de enlace de la molécula como θ_{HCN} .

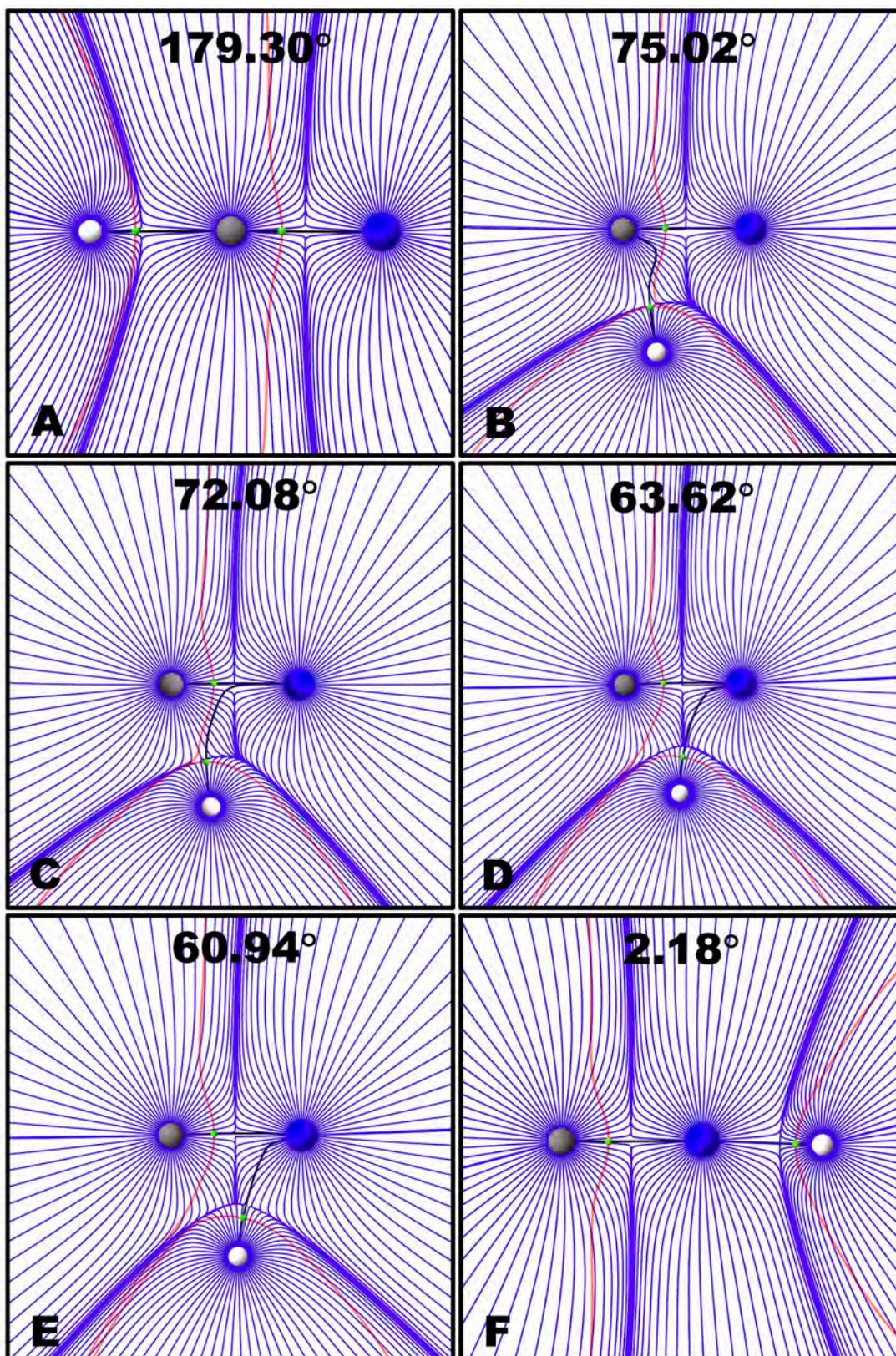


Figura 4.32: Gráficos de la evolución del HCN hacia el estado CNH, indicando en la parte superior de cada gráfico el ángulo de enlace (θ_{HCN}).

Las Figuras 4.32-A y 4.32-B correspondientes a la molécula de HCN en estado de equilibrio y en una geometría con ángulo de enlace de 75.02° , el campo de $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$ presenta separatrices entre los átomos hidrógeno-carbono y carbono-nitrógeno, así como una aparente abertura entre las líneas de campo donde se localizaría el punto crítico (3, -1) de la fuerza. Por otro lado, se aprecia que $\nabla\rho(\mathbf{r})$ presenta superficies interatómicas entre estos pares de átomos, así como caminos y puntos críticos de enlace de tipo (3, -1).

Posteriormente, en la molécula de HCN en el estado de transición (Figura 4.32-C), la cual posee un ángulo de enlace de 72.08° ; se observa que ya no existe un camino de enlace entre los átomos carbono-hidrógeno y se ha formado uno entre los átomos nitrógeno-hidrógeno con su respectivo punto crítico de enlace. Esto implica que en alguna geometría comprendida entre los ángulos 75.02° y 72.02° ocurre la catástrofe en $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Por otro lado, en el campo de $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$, se puede ver que aún existe la aparente abertura, donde se encontraría el punto (3, -1) de la fuerza, entre las líneas de campo de los átomos carbono-hidrógeno, por lo que en este campo aún no ocurre la catástrofe y se mantiene válido hasta una geometría con ángulo de enlace de 63.62° (Figura 4.32-D).

En una geometría de la molécula de HCN con ángulo de enlace de 60.94° (Figura 4.32-E), se puede ver que la aparente abertura entre los átomos carbono-hidrógeno ha desaparecido y se ha aparecido una entre los átomos nitrógeno-hidrógeno, lo cual implica que en alguna geometría comprendida entre los ángulos 63.62° y 60.94° ocurre la catástrofe en el campo de la fuerza de Ehrenfest. Además, es a partir de esta geometría que los campos gradiente de la densidad electrónica y el de la fuerza de Ehrenfest poseen puntos críticos de tipo (3, -1) entre los mismos pares de átomos, es decir, entre los átomos carbono-nitrógeno y nitrógeno-hidrógeno; caso que se preserva hasta la geometría del segundo estado de equilibrio CNH (Figura 4.32-F).

Cabe resaltar que los caminos y puntos críticos de enlace, así como las superficies

interatómicas mostradas en los gráficos corresponden a los que determina el campo $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Dichos elementos asociados a $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$ no se muestran debido a ciertas limitaciones de la versión utilizada del programa Promolden. Sin embargo, en la siguiente figura, se muestra de manera ilustrativa cómo se verían las superficies interatómicas junto con los caminos y puntos críticos de enlace del campo de la fuerza de Ehrenfest, los cuales fueron trazados manualmente en un editor de imágenes, siguiendo la coloración utilizada para estos mismos elementos en el campo $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Se tomaron las geometrías asociadas a las Figuras 4.32-D y 4.32-E, correspondientes a las figuras 4.33-A y 4.33-B, respectivamente.

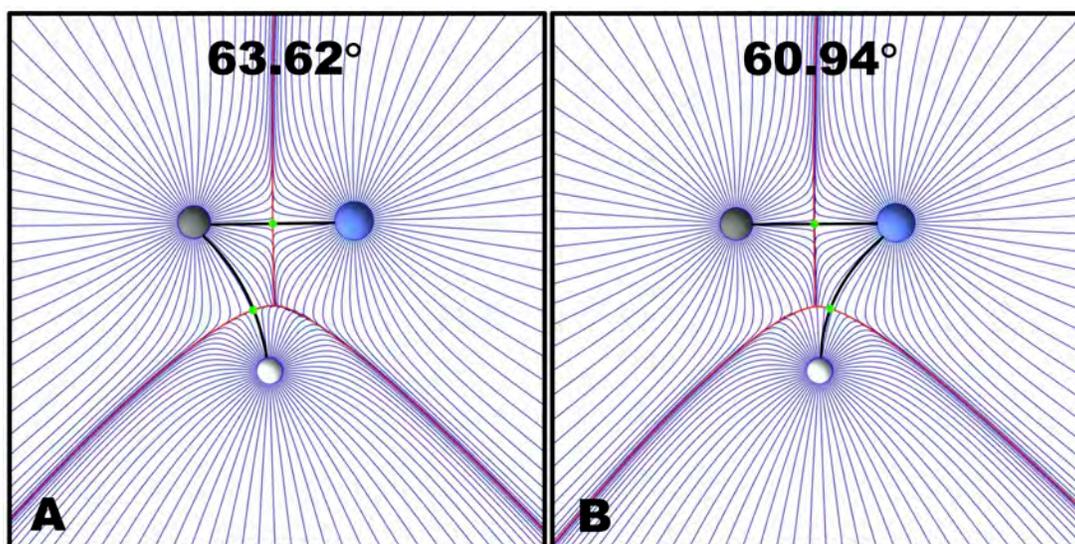


Figura 4.33: Gráficos representativos del campo de la fuerza de Ehrenfest mostrando los caminos y puntos críticos de enlace e intersección de la superficie interatómica con el plano molecular que definiría este campo.

Finalmente, a lo largo de todo el proceso resultante del scan IRC, se puede observar que la partición inducida en el espacio por el campo de $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$ da lugar a cuencas atómicas de mayor tamaño para los átomos de carbono e hidrógeno respecto a las originadas por $\nabla\rho(\mathbf{r})$; mientras que en el proceso de formación de anillo, la cuenca del átomo de hidrógeno es muy similar en ambos campos (ligeramente de mayor tamaño en el campo de la fuerza) y en el átomo de carbono también se tiene una de mayor tamaño en el campo de $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$ respecto a la que posee en el campo $\nabla\rho(\mathbf{r})$.

Por otro lado, se muestran a continuación los gráficos de la molécula de HCN donde se presenta la formación de anillo, expresando a la distancia del núcleo de hidrógeno a la recta que pasa por los núcleos de carbono y nitrógeno como r_{HCN} . Dicho proceso queda representado en el siguiente diagrama:

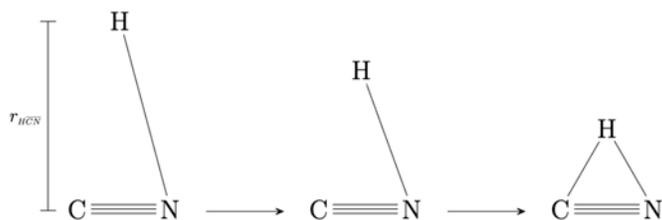


Figura 4.34: Proceso arbitrario de formación de anillo de la molécula HCN.

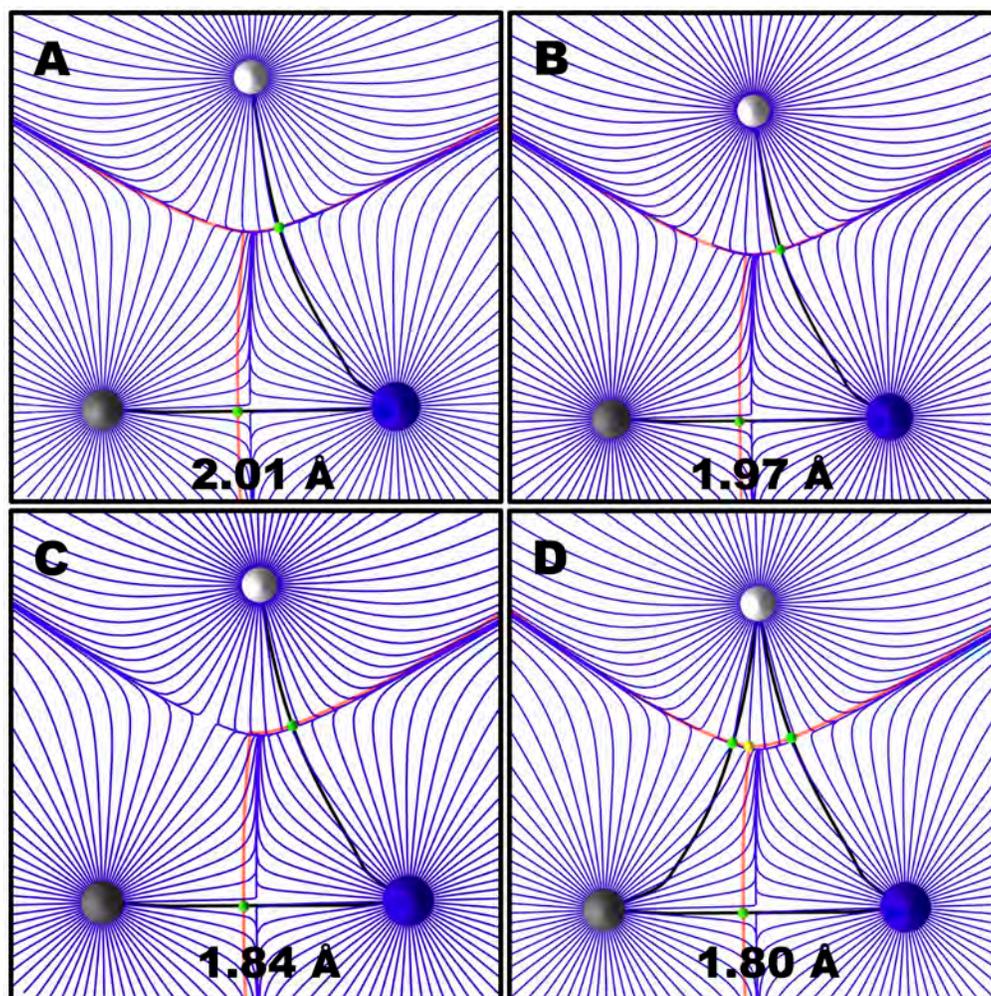


Figura 4.35: Gráficos de la evolución del HCN hacia el estado CNH, indicando en la parte superior de cada gráfico el valor de r_{HCN} .

Respecto al proceso de formación de anillo, se tiene en la Figura 4.35-A al átomo de hidrógeno con una distancia a la recta que pasa por los núcleos de C y N de $r_{H\overline{CN}} = 2.01 \text{ \AA}$ exhibiendo un camino de enlace con el átomo de nitrógeno, mientras que en el campo de la fuerza de Ehrenfest se presenta una aparente abertura en las líneas de campo del átomo de hidrógeno con el átomo de carbono y no con el de nitrógeno. Además, las separatrices de la fuerza de Ehrenfest en el átomo de hidrógeno coinciden en gran parte con la intersección de sus superficies interatómicas con el plano molecular.

Por otra parte, en la Figura 4.35-B, teniendo al átomo de hidrógeno con $r_{H\overline{CN}} = 1.97 \text{ \AA}$, se puede apreciar que ya existe la aparente abertura en las líneas de campo entre los átomos hidrógeno-nitrógeno, por lo que ya se ha formado el anillo y ha ocurrido la catástrofe en el campo de la fuerza de Ehrenfest, es decir, la catástrofe del campo de la fuerza debe ocurrir en algún valor de $r_{H\overline{CN}}$ entre 2.01 \AA y 1.97 \AA . Sin embargo, ésta aún no ocurre en $\nabla\rho(\mathbf{r})$, ya que aún no se presenta un camino de enlace entre los átomos hidrógeno-carbono y esto se preserva hasta un valor de $r_{H\overline{CN}} = 1.84 \text{ \AA}$ (Figura 4.35-C).

Posteriormente, en la Figura 4.35-D se tiene al átomo de hidrógeno con $r_{H\overline{CN}} = 1.80 \text{ \AA}$ y es posible notar la presencia de un camino de enlace entre los átomos hidrógeno-carbono, así como un punto crítico de anillo en la molécula; con lo cual ya ha ocurrido la catástrofe en el campo gradiente de la densidad electrónica, la cual debe ocurrir en alguna geometría con un valor de $r_{H\overline{CN}}$ entre 1.84 \AA y 1.80 \AA . A partir de esta geometría se presenta la existencia de tres puntos críticos de tipo (3, -1) y uno (3, +1) tanto en dicho campo como en el de la fuerza de Ehrenfest.

Cabe destacar que en la Figura 4.35-C no se muestra la intersección de la superficie interatómica con el plano molecular de los átomos hidrógeno-carbono y esto se debe a un error computacional por parte de AIMAll, pero se puede asumir el comportamiento de dicha superficie considerando la tendencia mostrada en las otras geometrías bajo

este proceso de formación de anillo.

4.3.2 Sulfuro de hidrógeno (H_2S)

Se presentan los gráficos de las líneas de campo de $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$ para la molécula de H_2S en su estado de equilibrio y las geometrías previas y posteriores a las catástrofes de los campos gradiente de la densidad electrónica y el de la fuerza de Ehrenfest dentro del proceso de evolución estructural en el que se disminuyó, a partir del estado de equilibrio, el ángulo de enlace en la molécula hasta formarse un anillo entre sus átomos para ambos campos, como se muestra a continuación:

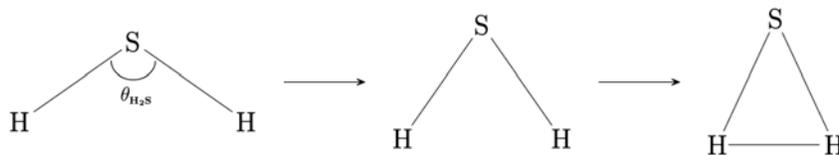


Figura 4.36: Evolución estructural de la molécula de H_2S donde se redujo el ángulo de enlace.

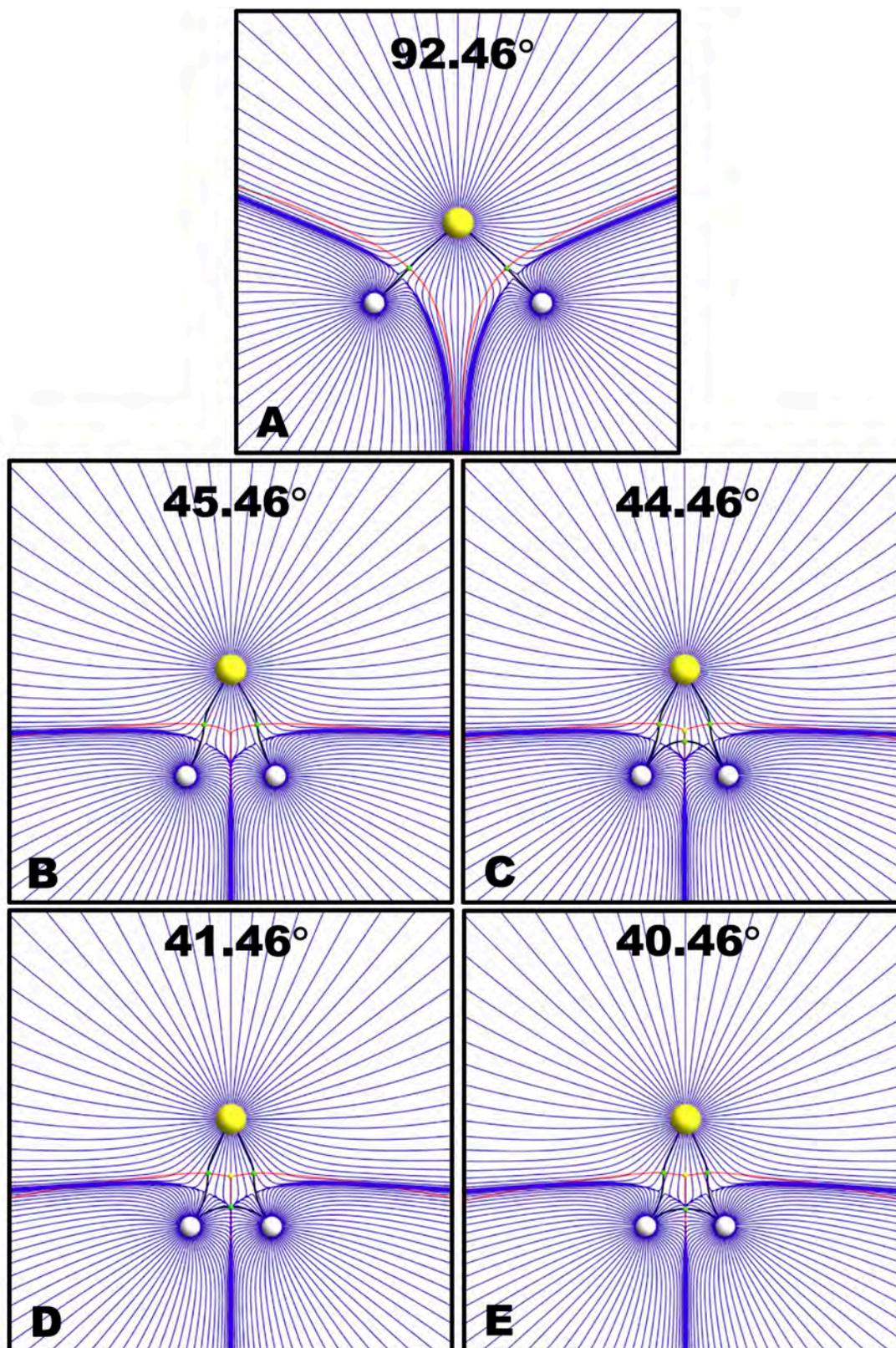


Figura 4.37: Gráficos de la evolución del H₂S preservando la simetría C_{2v} y reduciendo el ángulo de enlace ($\theta_{\text{H}_2\text{S}}$), mismo que se indica en la parte superior de cada gráfico.

Desde la geometría de equilibrio del sulfuro de hidrógeno (Figura 4.37-A), la cual posee un ángulo de enlace de 92.46° , hasta una geometría con ángulo de enlace de 45.46° (Figura 4.37-B), se tiene que las separatrices de las líneas de campo de $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$ del átomo de azufre con los dos de hidrógeno presentan una aparente abertura, así como los dos caminos de enlace y su respectivo punto crítico de tipo $(3, -1)$ por parte del campo $\nabla\rho(\mathbf{r})$.

Luego, en la Figura 4.37-C, se observa que se ha formado un camino de enlace entre los átomos de hidrógeno con su respectivo punto crítico $(3, -1)$ y por consecuencia, también ha surgido un punto crítico de tipo $(3, +1)$ de anillo en la molécula; lo cual significa que en alguna geometría con ángulo de enlace entre 45.46° y 44.46° ha ocurrido la catástrofe en el campo $\nabla\rho(\mathbf{r})$, a diferencia del campo de $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$ en donde aún no se forma la aparente abertura en la separatriz de los átomos de hidrógeno y esto prevalece hasta una geometría con ángulo de enlace de 41.46° (Figura 4.37-D).

En la Figura 4.37-E, se tiene una geometría con ángulo de enlace de 40.46° en la que se puede notar una aparente abertura en las líneas de campo entre los átomos de hidrógeno; lo cual implica que en alguna geometría con ángulo de enlace entre 41.46° y 40.46° ocurre la catástrofe del campo de $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$ y es a partir de esta geometría que en ambos campos se ha formado un anillo, en la que se presentan tres puntos críticos de tipo $(3, -1)$ y uno $(3, +1)$.

Por último, se puede ver que a lo largo de todo el proceso de evolución estructural de la molécula de sulfuro de hidrógeno, la partición en el espacio que induce el campo de $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$ da lugar a cuencas más pequeñas para los átomos de hidrógeno que las determinadas por $\nabla\rho(\mathbf{r})$ que son delimitadas por las superficies interatómicas y por consecuencia, una cuenca más grande para el átomo de azufre en el campo de la fuerza de Ehrenfest.

4.3.3 Ciclobutadieno

Partiendo del ciclobutadieno en su estado de equilibrio, cuya geometría es rectangular, es posible alcanzar una geometría de transición donde la longitud de enlace es la misma para todos los átomos de carbono (geometría cuadrada). Cabe destacar que, de manera formal, el estado de transición del ciclobutadieno debe estudiarse mediante métodos multirreferenciales, pero para los fines de este trabajo, únicamente se requiere de la geometría del mismo sin importar otras propiedades y dicha geometría se mantiene correcta utilizando DFT [31]. El mecanismo de transición se muestra en la siguiente figura:

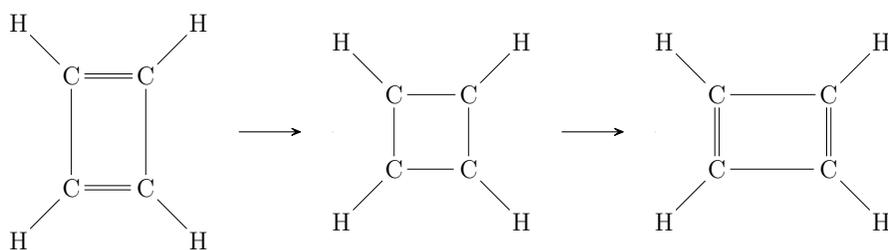


Figura 4.38: Transición de la molécula de ciclobutadieno.

Debido a que el segundo estado de equilibrio es análogo al primero, únicamente se presentan los gráficos de dicho estado y el de transición.

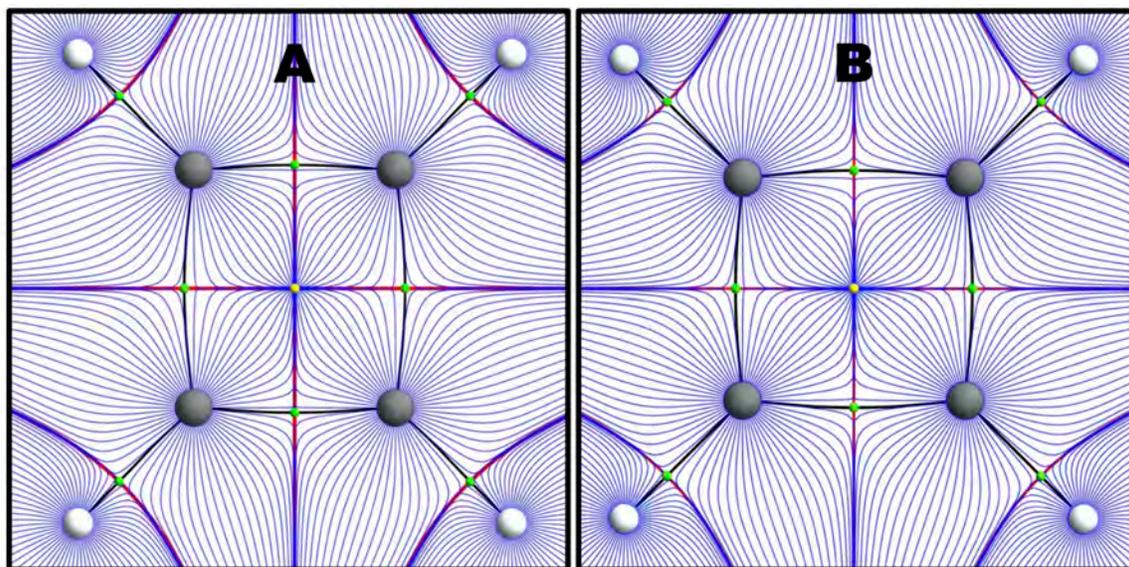


Figura 4.39: Gráficos de la molécula de ciclobutadieno en (A) su estado de equilibrio y (B) de transición.

En las Figuras 4.39-A y 4.39-B, se puede ver que, tanto en la molécula de ciclobutadieno en equilibrio como en el estado de transición, el campo de $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$ da lugar a una partición en el espacio, teniendo separatrices entre las líneas de campo de fuerza convergentes a las posiciones nucleares, donde las cuencas atómicas determinadas por $\nabla\rho(\mathbf{r})$ son iguales a las provistas por el campo de $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$. Se observa que la molécula de ciclobutadieno no presenta cambio alguno en su estructura (en el contexto de los campos) entre la geometría de equilibrio y la de transición. Además, los campos de la fuerza de Ehrenfest en función de la matriz de densidad y gradiente de la densidad electrónica comparten las posiciones de las separatrices entre los átomos con las superficies interatómicas, por lo que también los puntos críticos de enlace de tipo (3, -1) y el punto crítico de anillo de tipo (3, +1) en el centro de la molécula.

4.3.4 Bifenilo

La molécula de bifenilo [32] es de gran interés en la actualidad tanto en química como en ciencia de materiales: por un lado, debido al estudio del porqué de su conformación entre sus diversos estados y por el otro, en el diseño de cristales líquidos, particularmente en su ferroelectricidad, que depende del ángulo dihedro de la misma. Además, existe gran discusión en la actualidad en torno a dos pares de átomos de hidrógeno particulares de la molécula respecto a su interacción en el estado de transición plano, mismos que se remarcarán a continuación. En este trabajo, sólo se estudia este estado de transición plano y se encuentra conformado de la siguiente manera, resaltando los mencionados pares de átomos de hidrógenos adyacentes de interés en color rojo:

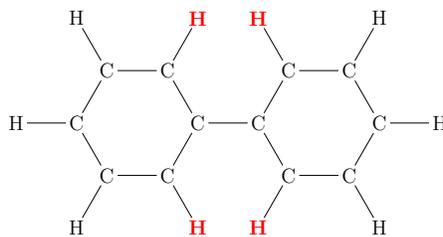


Figura 4.40: Molécula de bifenilo en el estado de transición plano.

A continuación, se presenta el gráfico obtenido de la molécula de bifenilo en su estado de transición plano:

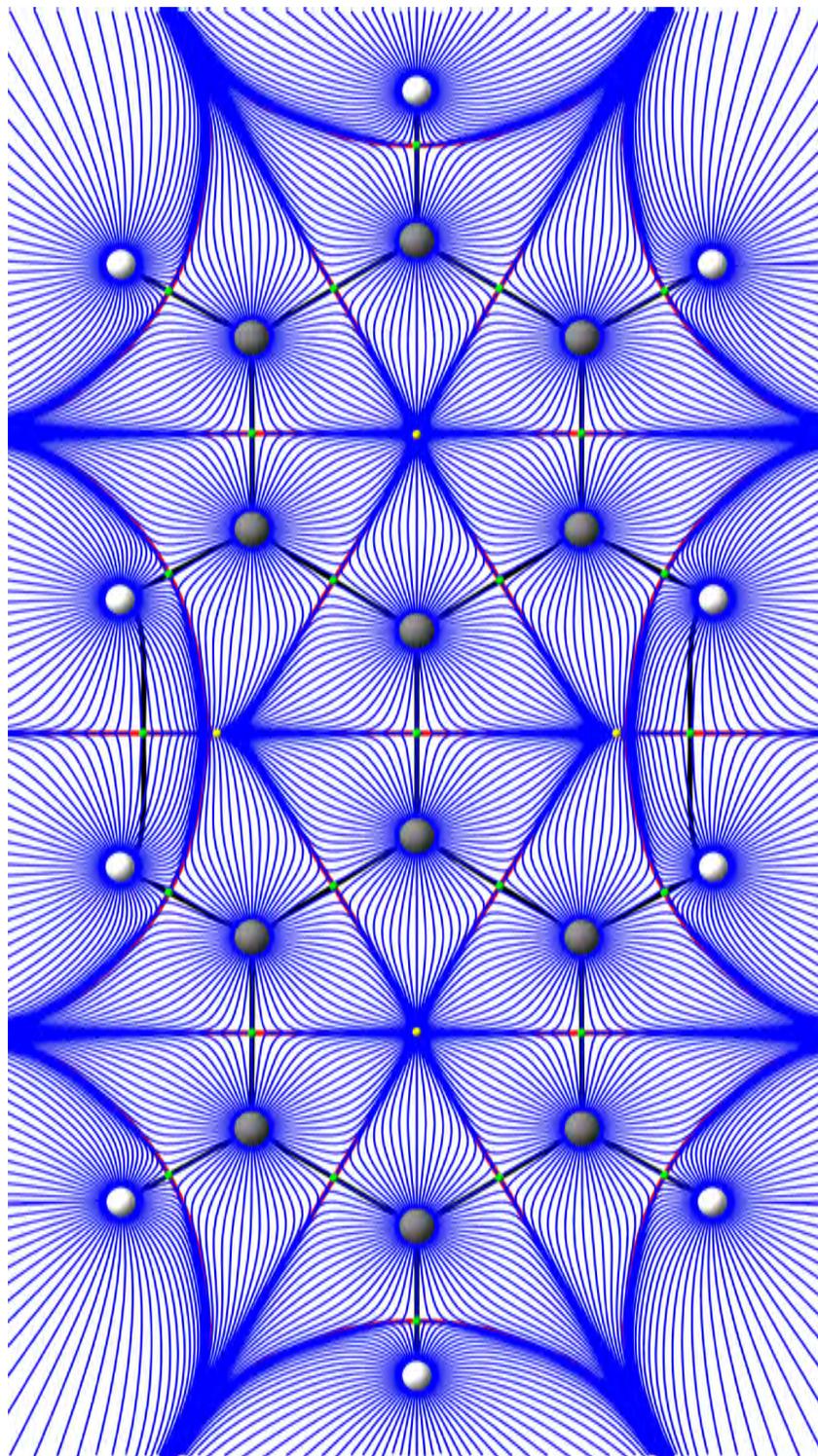


Figura 4.41: Gráfico de la molécula de bifenilo en el estado de transición.

En la Figura 4.41, se puede apreciar que, para la molécula de bifenilo en el estado de transición, el campo de la fuerza de Ehrenfest en función de la matriz de densidad también induce una partición en el espacio, ya que las líneas de campo de la fuerza convergen a los núcleos y presentan separatrices correspondientes a las superficies de flujo cero entre los núcleos de la molécula. Se observa que el campo de $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$ comparte la posición de sus separatrices con las superficies interatómicas de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ entre los átomos del sistema, así como los puntos críticos de enlace de tipo (3, -1) y los puntos críticos de anillo de tipo (3, +1); dando lugar a cuencas atómicas de igual tamaño determinadas por ambos campos. En este estado de transición, ocurre la formación de dos anillos entre los pares de átomos de hidrógeno adyacentes de los grupos fenilo que conforman al bifenilo y en este caso, sucede tanto en $\nabla\rho(\mathbf{r})$ como el de $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$. Cabe destacar que los enlaces hidrógeno-hidrógeno para el campo $\nabla\rho(\mathbf{r})$ ya se habían reportado previamente en [30] y conforman un campo de discusión actual en QTAIM.

4.3.5 Timina

En la molécula de timina, únicamente se presentan los gráficos de los átomos resaltados en la siguiente figura:

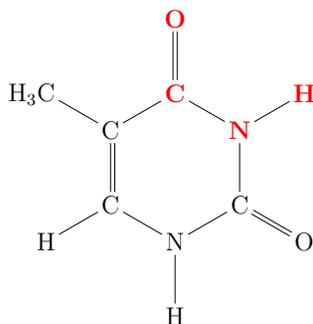


Figura 4.42: Molécula de timina en el estado base resaltando en rojo el sitio molecular de interés.

El proceso de evolución estructural corresponde a un proceso de tautomería ceto-enol, mostrado en la Figura 4.43. Se parte del primer estado de equilibrio ceto, el cual será denominado "estado OCNH"; hacia el segundo estado de equilibrio enol y este será llamado "estado HOCN". Cabe mencionar que el resto de átomos pertenecientes a la molécula no presenta cambios significativos en su geometría en dicho proceso, el cual es mostrado en la siguiente figura:

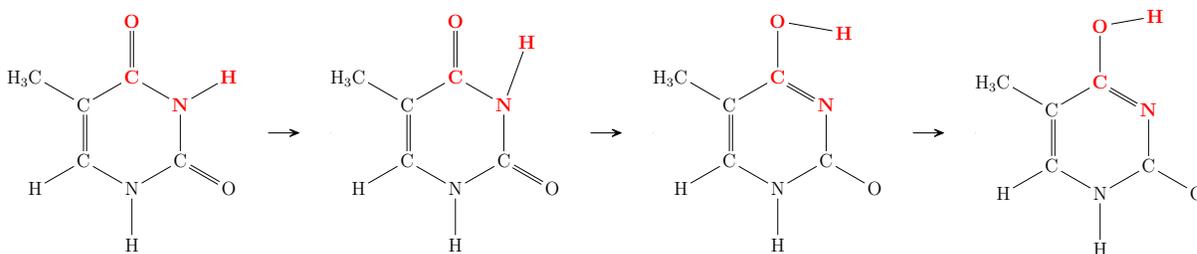


Figura 4.43: Transición de la molécula de timina OCNH-HOCN.

Se procede a incluir los gráficos de la molécula de timina partiendo del primer estado de equilibrio OCNH hacia el estado de transición y concluyendo en el segundo estado de equilibrio HOCN, mostrando también las geometrías previas y posteriores de las catástrofes tanto del campo gradiente de la densidad electrónica como de la fuerza de Ehrenfest.

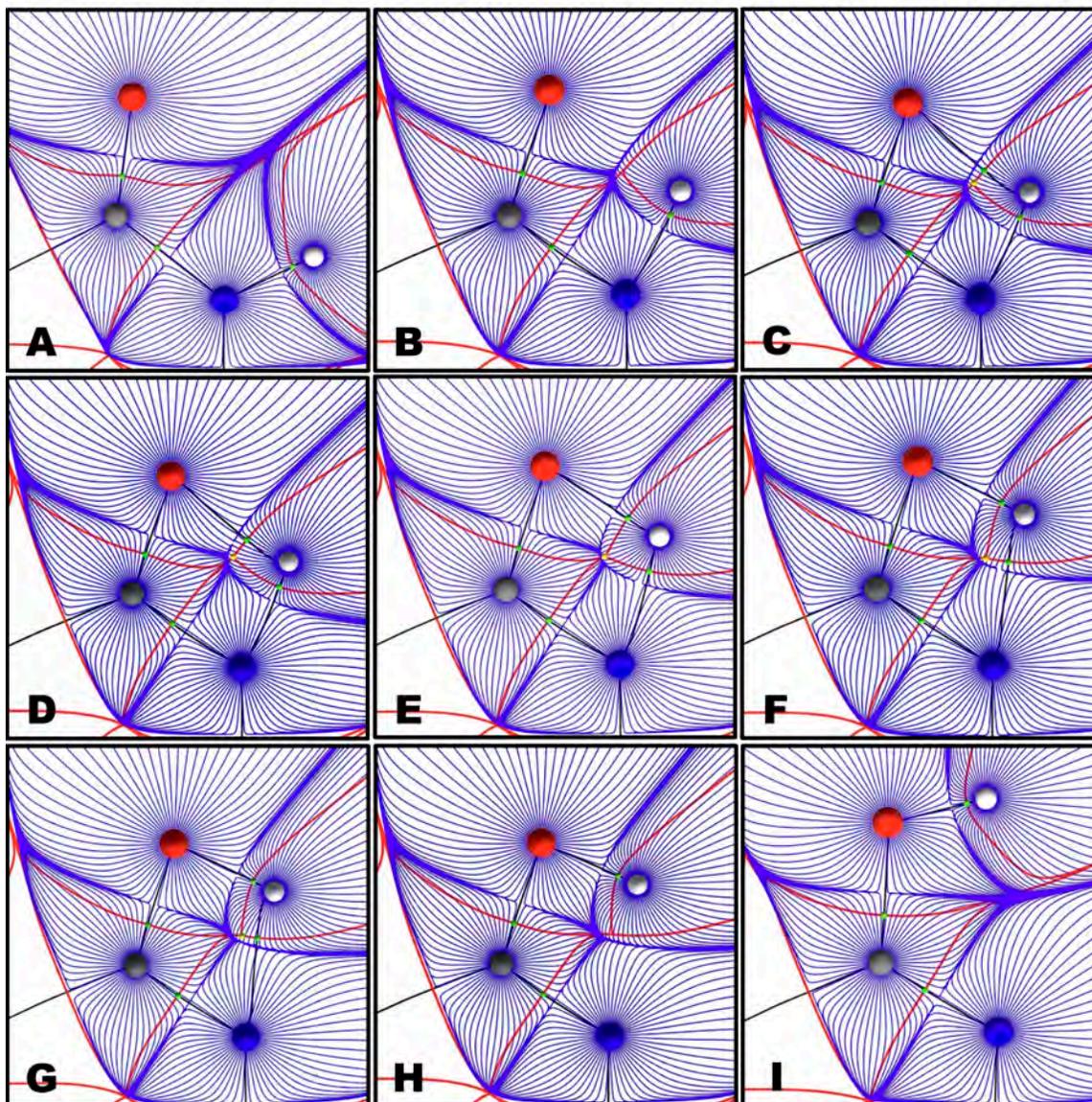


Figura 4.44: Gráficos de la evolución de la molécula timina del primer estado de equilibrio OCNH al segundo estado de equilibrio HOCN.

En el sitio de interés de la timina en el estado de equilibrio OCNH (Figura 4.44-A), se observa que para las líneas de campo de $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$ existen separatrices, con sus respectivas aparentes aberturas, entre los átomos oxígeno-carbono, carbono-nitrógeno y nitrógeno-hidrógeno; así como en el campo $\nabla\rho(\mathbf{r})$ donde también existen caminos y puntos críticos de enlace y superficies interatómicas entre los pares de átomos mencionados y esto es válido hasta la geometría mostrada en la Figura 4.44-B. Luego, se tiene la Figura 4.44-C en la cual se puede apreciar que ya

se ha formado un camino de enlace adicional entre los átomos oxígeno-hidrógeno con lo cual se ha formado un anillo y ha ocurrido la primera catástrofe en el campo $\nabla\rho(\mathbf{r})$; aunque en el campo de $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$ aún no ocurre la primera catástrofe ni se forma la aparente abertura en las líneas de campo entre los átomos ya mencionados, sino que esto sucede un paso después en el IRC cuya geometría se muestra en la Figura 4.44-D. Es a partir de esta geometría que se cuenta con un anillo formado en ambos campos dentro del sitio de interés y esto prevalece hasta la geometría mostrada en la Figura 4.44-F, donde en un paso intermedio, se encuentra el estado de transición (Figura 4.44-E).

Posteriormente, se tiene en la Figura 4.44-G que la separatriz en las líneas de campo de $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$ ya no presenta la aparente abertura, por lo que es entre estas dos geometrías que ocurre la segunda catástrofe del campo de la fuerza que da lugar a la ruptura de anillo en este campo. Después, en el paso siguiente del IRC, se muestra la geometría del sitio de interés en la Figura 4.44-H y se puede observar que ha desaparecido el camino de enlace entre los átomos hidrógeno-nitrógeno junto con el punto crítico de anillo de tipo (3,+1); por lo que ha ocurrido la segunda catástrofe en el campo $\nabla\rho(\mathbf{r})$ y es a partir de esta geometría que ya no existe un anillo en el sitio de interés hasta terminar el IRC en el segundo estado de equilibrio HOCN presentado en la Figura 4.44-I.

Además, se puede observar que, a lo largo de todo el proceso, en los átomos de hidrógeno y carbono de este sitio de interés se presentan cuencas atómicas de mayor tamaño en el campo de $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$ respecto a las que determina $\nabla\rho(\mathbf{r})$ con las superficies interatómicas, dando lugar a cuencas de menor tamaño para los átomos de oxígeno y nitrógeno.

Capítulo 5

Discusión

En el caso de los átomos de **H**, **N**, **O**, **F** y **Cl**, donde el núcleo se localiza en el origen; para $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$, se obtienen valores positivos en $z < 0$ y negativos para $z > 0$, los cuales implican que el núcleo ejerce una fuerza de atracción sobre la densidad electrónica en ambas regiones. Se puede apreciar que el valor de la fuerza tiende a cero a distancias lejanas del núcleo, como era de esperarse debido al comportamiento cuando $z \rightarrow \pm\infty$ en los términos $\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha|^3}$ y $\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_2|^3}$ de la Ecuación (2.38), así como el valor que diverge en la posición nuclear ($z \rightarrow 0$), debido a la naturaleza de los términos previamente mencionados. Además, sin considerar la posición nuclear, la curva presenta un comportamiento monótono y sin anomalías al no tener máximos o mínimos en posiciones inesperadas.

En el átomo de **H**, se observa un comportamiento anómalo en los valores de $\mathbf{F}_E(\overleftarrow{\sigma})$ teniendo, en principio, que el valor de la fuerza se anula en la posición nuclear, cosa que no tiene sentido alguno al ser el núcleo el único, en este átomo, contribuyente a la fuerza de Ehrenfest. Si existieran más núcleos en el sistema, podría explicarse dicha anulación por el carácter vectorial de la fuerza siempre y cuando ésta no ocurriera en el núcleo, pero no es el caso. Además, al ser el núcleo el único contribuyente a la fuerza sobre la densidad electrónica, no hace sentido el conjunto de máximos y mínimos locales que se presentan a lo largo de todos los gráficos, esto también aplica para los átomos de **N**, **O**, **F** y **Cl**; donde se presentan diversos

máximos y mínimos locales a distancias lejanas de los núcleos. Por otro lado, a posiciones cercanas a los núcleos, los puntos de inflexión observados en la curva de valores de la fuerza en función del tensor de esfuerzos para los átomos de **N**, **O** y **F** tampoco hacen sentido, ya que la magnitud de la fuerza posee un ritmo acelerado en su cambio hasta estos puntos, a medida que se acerca al núcleo, y desacelera ese crecimiento en la magnitud tras superar la posición de estos puntos para después diverger a infinito en la posición nuclear; es decir, estos puntos de inflexión suponen un amortiguamiento en la fuerza. En el caso del átomo de **Cl**, éste posee un comportamiento similar respecto a la fuerza cerca de la posición nuclear; pero, como ya se mencionó, es a distancias lejanas del núcleo donde la fuerza en función del tensor de esfuerzos cuántico presenta anomalías que carecen de sentido físico.

En las moléculas diatómicas homonucleares de **H₂**, **N₂**, **O₂**, **F₂** y **Cl₂**; para $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$, se obtuvieron valores positivos en la región antienlazante del núcleo del átomo A, lo cual implica que en esa región la densidad electrónica sufre una fuerza de atracción hacia ese núcleo; mientras que en la región enlazante se tienen valores negativos entre la posición del núcleo del átomo A y el centro molecular, por lo que en esa región el núcleo del átomo A ejerce una fuerza de atracción sobre la densidad electrónica. Por otro lado, en la región comprendida entre el centro molecular y la posición del núcleo del átomo B, se tienen valores positivos de la fuerza; por lo que el átomo B ejerce, en esa región enlazante, una fuerza de atracción sobre la densidad electrónica. En la región antienlazante del núcleo del átomo B, se tienen valores negativos de la fuerza y esto implica que la densidad electrónica sufre una fuerza de atracción hacia el núcleo del átomo B en esa región. Además, la fuerza diverge en las posiciones nucleares debido a la naturaleza de la Ecuación (2.38) mencionada anteriormente, así como a posiciones lejanas de los núcleos tiende a cero. En el caso de los centros moleculares, la fuerza se anula debido al carácter vectorial que posee y por el hecho que ambos núcleos son atractores de la fuerza de Ehrenfest; se tiene que, al ser sistemas diatómicos homonucleares, los centros moleculares distan igual de ambos núcleos y éstos ejercen la misma magnitud de la fuerza en ese punto. Por

otra parte, dejando a un lado las posiciones nucleares y el centro molecular, la curva de la fuerza presenta un comportamiento monótono en el que no se presentan máximos ni mínimos inesperados lejos de las posiciones nucleares. Este comportamiento correcto en el valor de la fuerza queda confirmado con las líneas de campo, en el cual se observa, en las moléculas mencionadas, que $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$ da lugar a una partición en el espacio, como sucede con $\nabla\rho(\mathbf{r})$ y en donde quedan definidas separatrices entre las líneas de campo que definen una superficie de flujo cero, coincidentes con la superficie interatómica. Debido a la simetría por ser sistemas diatómicos homonucleares, los puntos críticos de tipo (3, -1), para ambos campos, se localizan en el centro molecular; por lo que al poseer un punto crítico de tipo (3, -1) y los dos atractores nucleares correspondientes a los puntos críticos de tipo (3, -3) en ambos sistemas, se tiene que el campo de $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$ es homeomorfo al campo gradiente de la densidad electrónica e isométrico, en ese caso, ya que preserva las distancias entre dichos puntos críticos.

Respecto a la molécula de \mathbf{H}_2 , $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\overleftarrow{\sigma})$ presenta un comportamiento anómalo, debido a que existen diversos máximos y mínimos locales que no tienen sentido físico alguno. En el caso de las posiciones nucleares, se tiene que la fuerza converge a dos valores mínimos (negativos) de diferente magnitud para cada átomo y esto significaría que los núcleos, en la región próxima anterior a su posición, repelen la densidad electrónica y en la región próxima superior, la atraen; cosa que no hace sentido. Además, tampoco hace sentido en el centro molecular donde, a pesar de tener un valor nulo de la fuerza, se tienen un máximo local (positivo) en una posición cercana anterior y un mínimo local (negativo) en una posición cercana superior, lo que implicaría que el centro molecular es un atractor de la fuerza de Ehrenfest. Todas estas irregularidades en el valor de la fuerza se ven reflejadas en el comportamiento de las líneas de campo, donde no se encuentran definidas en todo el espacio, sino que están acotadas, poseen curvaturas extrañas y cerca del punto crítico de enlace se forma una región de flujo cero de tamaño considerable.

En las moléculas de N_2 , O_2 , F_2 y Cl_2 ; se observa que $\mathbf{F}_E(\overleftarrow{\sigma})$ diverge en las posiciones nucleares y el comportamiento es similar al de $\mathbf{F}_E(\rho, \rho_2)$ cerca de éstas. Sin embargo, es a distancias lejanas del núcleo donde la fuerza en función del tensor de esfuerzos no es de fiar, debido a que se presentan diversos máximos y mínimos locales que no presentan sentido alguno. Lo anterior da lugar al comportamiento que presentan las líneas de campo de la fuerza en función del tensor de esfuerzos, cerca de los núcleos existen líneas bien definidas que convergen a los núcleos e incluso definen una separatriz de flujo cero que coincide con la superficie interatómica; el problema de estas líneas es que están acotadas, es decir, no se originan desde el infinito y esto puede deberse al algoritmo que calcula las líneas de campo y la serie de puntos críticos anómalos que se presentan. Es a causa de todo lo mencionado anteriormente que se optó únicamente recurrir a $\mathbf{F}_E(\rho, \rho_2)$ para estudiar los sistemas de evolución estructural, obteniendo en todos los casos estudiados, una partición del espacio por parte del campo de la fuerza, como sucede con el campo gradiente de la densidad de electrónica. Además, como se mencionó previamente, dicho comportamiento anómalo ya había sido observado en otros sistemas en [2].

En la molécula de HCN , se tiene que el campo de $\mathbf{F}_E(\rho, \rho_2)$ es homeomorfo al campo $\nabla\rho(\mathbf{r})$ en las geometrías comprendidas entre $75.02^\circ \leq \theta_{\text{HCN}} \leq 179.30^\circ$, mientras que la próxima geometría analizada fue la del estado de transición ($\theta_{\text{HCN}} = 72.08^\circ$) y en ella, ya había desaparecido el camino de enlace entre los átomos hidrógeno-carbono y se había formado un nuevo camino entre los átomos hidrógeno-nitrógeno, lo que implica que en alguna geometría comprendida entre $72.08^\circ < \theta_{\text{HCN}} < 75.02^\circ$ ocurre la catástrofe de ombligo elíptico en $\nabla\rho(\mathbf{r})$, donde se forma una estructura de conflicto en la que el punto crítico de enlace (3, -1) entre los átomos carbono-nitrógeno se degenera, dando lugar a un sólo punto crítico (3, -1) del cual se originan caminos de enlace que convergen en los atractores (3, -3) de dicho campo, correspondientes a los átomos que conforman a la molécula de HCN . Posteriormente, es hasta un ángulo de enlace de 60.94° en donde se aprecia una aparente abertura en las líneas de campo de $\mathbf{F}_E(\rho, \rho_2)$ entre los átomos

hidrógeno-nitrógeno. Como en la geometría previa con ángulo de 63.63° aún no se forma dicha aparente abertura y se mantiene la de la separatriz entre los átomos hidrógeno-carbono, se tiene que la catástrofe de ombligo elíptico del campo de la fuerza de Ehrenfest ocurre en alguna geometría entre $60.94^\circ < \theta_{\text{HCN}} < 63.62^\circ$; en la que, al igual que $\nabla\rho(\mathbf{r})$, se tendría un único punto crítico (3, -1) degenerado en el campo de la fuerza y es a partir de esta catástrofe que vuelven a ser homeomorfos los campos gradiente de la densidad y el de la fuerza de Ehrenfest, concluyendo en el segundo estado de equilibrio CNH, es decir, los campos son nuevamente homeomorfos para geometrías con ángulos en el intervalo $2.18^\circ \leq \theta_{\text{HCN}} \leq 60.94^\circ$.

Por otra parte, en el proceso de formación de anillo en la molécula de **HCN**, se observa que $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$ es homeomorfo al campo $\nabla\rho(\mathbf{r})$ cuando el átomo de hidrógeno está a una distancia $r_{\text{HCN}} = 1.80 \text{ \AA}$, tras haber ocurrido la catástrofe de ombligo elíptico en el campo de la densidad electrónica cuando el átomo de hidrógeno se encontrara a una distancia $1.80 \text{ \AA} < r_{\text{HCN}} < 1.84 \text{ \AA}$; cabe mencionar que la degeneración de los puntos críticos de anillo y el de enlace entre los átomos hidrógeno-carbono debe encontrarse a un valor de r_{HCN} próximo a 1.80 \AA , ya que estos dos puntos críticos se encuentran muy próximos en esta geometría con la distancia ya mencionada. Por otro lado, en el campo de la fuerza, la catástrofe ocurre en alguna geometría con la distancia del átomo de hidrógeno entre $1.97 \text{ \AA} < r_{\text{HCN}} < 2.01 \text{ \AA}$ al momento en que se forma una aparente abertura en las líneas de campo de la fuerza entre los átomos hidrógeno-nitrógeno. Un hecho importante a destacar es que a una distancia $r_{\text{HCN}} = 1.80 \text{ \AA}$ no se dice que los campos sean homeomorfos ya que claramente se puede ver que en el campo de la densidad el átomo de hidrógeno está enlazado al de nitrógeno y no al de carbono, mientras que en el campo de la fuerza se da el caso contrario, es decir, a pesar de que se cuente con la misma cantidad y tipo de puntos críticos, no existe un camino de enlace conectando específicamente dos atractores (3, -3) con un punto crítico (3, -1) de por medio, siendo dichos atractores el átomo de hidrógeno y el átomo de carbono o nitrógeno.

Respecto a la molécula de H_2S , el campo de $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$ es homeomorfo al campo $\nabla\rho(\mathbf{r})$ para geometrías con ángulo de enlace en el rango $45.46^\circ \leq \theta_{\text{H}_2\text{S}} \leq 92.46^\circ$. En este sistema, el punto de catástrofe de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ se encuentra en una geometría distinta a la de $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$, observando que el punto de catástrofe de ombligo elíptico de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ está en alguna geometría con ángulo de enlace en el intervalo $44.46^\circ < \theta_{\text{H}_2\text{S}} < 45.46^\circ$, donde existe una estructura de conflicto que posee un punto crítico degenerado que topológicamente se comporta como los puntos críticos (3, -1) y (3, +1) que aparecen posteriormente. El homeomorfismo entre los campos se recupera en una geometría con ángulo de enlace entre $40.46^\circ < \theta_{\text{H}_2\text{S}} < 41.46^\circ$, al hallarse el punto de catástrofe de ombligo elíptico para el campo $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$ en alguna geometría con un ángulo de enlace en dicho intervalo.

En la molécula de **ciclobutadieno**, no se observaron cambios en los campos tanto de $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$ como de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ y a lo largo de todo el proceso de evolución estructural, se preservan los puntos críticos de enlace y anillo, así como las aparentes aberturas en las líneas de campo de fuerza. Además, en todo el proceso, ambos campos son homeomorfos e incluso podría tratarse de una isometría al compartir la posición y por tanto, distancias entre todos los puntos críticos; sin embargo, para afirmar esto último es necesario determinar la posición de los puntos críticos y caminos de enlace en el campo de la fuerza.

Por otro lado, en la molécula de **bifenilo**, se obtuvo un ángulo dihedral entre los dos radicales fenilo de 45° en la geometría de equilibrio optimizada; mientras que la molécula posee dos estados de transición: uno en el que el ángulo dihedral es de 90° y otro en el que tiene un valor de 0° , es decir, la molécula es plana y fue en dicha geometría que se estudió el comportamiento de la fuerza al tener la formación de anillo entre los dos pares de hidrógenos adyacentes de los radicales fenilo. En esta geometría de transición plana, se observó que, al igual que el ciclobutadieno, el campo de $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$ es homeomorfo al campo $\nabla\rho(\mathbf{r})$ e igual podría ser isométrico. También, se forman anillos en el campo de la fuerza entre los dos pares de

hidrógenos adyacentes de los radicales fenilo, como sucede con el campo $\nabla\rho(\mathbf{r})$, debido a la presencia de enlaces hidrógeno-hidrógeno [30].

En el proceso de formación de anillo del sitio de interés de la molécula de **timina**, se observa también que en el campo de $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$ existe un anillo en el estado de transición, por lo que el campo es homeomorfo a $\nabla\rho(\mathbf{r})$ en esa geometría, además de serlo en ambas geometrías de equilibrio OCHN y HOCN. Sin embargo, este homeomorfismo se ve interrumpido en dos ocasiones dentro del proceso. La primera, cuando se parte del estado OCNH y se presenta la primera catástrofe de la densidad electrónica, recuperándose una vez ocurrida la catástrofe del campo de la fuerza de Ehrenfest en una geometría muy próxima y posterior a la del campo $\nabla\rho(\mathbf{r})$; en este caso, se preserva el homeomorfismo pasando por el estado de transición del sitio de interés y una vez más se rompe el homeomorfismo en la segunda catástrofe del campo de la fuerza y se recupera tras la segunda catástrofe del campo de la densidad electrónica hasta concluir en el segundo estado de equilibrio HOCN. Se presentan dos catástrofes para cada campo de tipo ombligo elíptico donde se degenera un punto crítico de enlace con el punto crítico de anillo del sitio de interés. Partiendo del estado de equilibrio OCHN hacia el estado de transición, se degenera el punto crítico del enlace hidrógeno-oxígeno (primera catástrofe) y tras el estado de transición hacia el segundo estado de equilibrio HOCN, se degenera el punto crítico del enlace hidrógeno-nitrógeno (segunda catástrofe).

Finalmente, derivado de la partición en el espacio que el campo $\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$ presenta, a excepción de las moléculas bifenilo y ciclobutadieno, se presentan cuencas atómicas de mayor tamaño, respecto a las determinadas por $\nabla\rho(\mathbf{r})$, para los átomos de carbono e hidrógeno, mientras que las de los átomos nitrógeno y oxígeno son de menor tamaño dentro de los procesos entre dos estados de equilibrio para el HCN y la timina, así como en el proceso arbitrario de formación de anillo del HCN. Mientras que en el proceso de formación de anillo del H_2S se presenta un caso inverso: las cuencas de los átomos de hidrógeno son de menor tamaño en el campo

$\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2)$ respecto a las de $\nabla\rho(\mathbf{r})$, por lo que la cuenca del átomo de azufre es más grande en el campo de la fuerza y menor en el campo de la densidad electrónica. Esta diferencia en el tamaño de las cuencas daría lugar a diferentes valores de las propiedades físicas de los átomos según la cuenca sobre la que se realicen las integraciones de la densidad de la propiedad y sería interesante hacer una comparación entre las propiedades físicas en un sistema dado según la cuenca atómica utilizada en cuestión para las integraciones.

Capítulo 6

Conclusiones

El campo de la fuerza de Ehrenfest en función de las matrices de densidad induce, al igual que el campo gradiente de la densidad electrónica, una partición en el espacio; con separatrices correspondientes a superficies de flujo cero entre las líneas de campo de los átomos análogas a las superficies interatómicas definidas por el campo gradiente de la densidad electrónica y que se extienden hasta el infinito, siendo generadas en un punto crítico tipo $(3, -1)$, por lo que sería posible definir caminos de enlace determinados por el campo de fuerza originados en los puntos críticos $(3, -1)$ y convergentes a los núcleos de los átomos que corresponden a puntos críticos de tipo $(3, -3)$ atractores de la fuerza. Dicha partición en el espacio por parte del campo de la fuerza de Ehrenfest da lugar a cuencas atómicas que no necesariamente coinciden en tamaño, por lo que abre la puerta a calcular propiedades atómicas, realizando las integraciones sobre las cuencas que define el campo de la fuerza y hacer las comparaciones pertinentes con las obtenidas al utilizar las cuencas dadas por el campo gradiente de la densidad electrónica.

Se corroboró que la fuerza de Ehrenfest en función del tensor de esfuerzos cuántico de Pauli presenta una serie de anomalías tanto en los valores de la fuerza y por consiguiente, en las líneas de campo; como ya había sido reportado para algunos sistemas particulares en la literatura. Se observó que las líneas de campo no dan lugar a particiones en el espacio, como sucede con la fuerza en función de la matriz de densidad; mientras que las anomalías más destacadas de los valores de la fuerza fueron el conjunto de máximos y mínimos locales que se presentan a distancias lejanas de los núcleos. Considerando que en las moléculas diatómicas homonucleares, a excepción de la molécula de hidrógeno, las líneas de campo en la región comprendida entre los núcleos se comportan de forma muy similar, sin anomalías considerables, como las líneas de la fuerza en función de la matriz de densidad; se podría estudiar únicamente el comportamiento de la fuerza en dicha región intermedia, pero en sistemas moleculares de más de dos átomos sería de consideración el error que introduce este comportamiento erróneo a distancias lejanas de los átomos.

Los sistemas de evolución estructural de las moléculas sulfuro, cianuro de hidrógeno y timina cuentan con un homeomorfismo entre los campos gradiente de la densidad electrónica y el de la fuerza de Ehrenfest en función de las matrices de densidad hasta el punto en que se presenta una geometría correspondiente al punto de catástrofe de ombligo elíptico en alguno de los dos campos, ya que dichos puntos de catástrofe no coinciden, es decir, las catástrofes ocurren en diferentes valores del espacio de control para para ambos campos. Sin embargo, los mecanismos de transformación estructural estudiados que ya son conocidos en el campo gradiente de la densidad electrónica también se presentan en el campo de la fuerza de Ehrenfest, dando lugar a la posibilidad de estudiar más sistemas y mecanismos utilizando el campo de la fuerza.

Dentro del proceso de IRC en la transición HCN-CNH en la molécula de cianuro de hidrógeno, existe una degeneración en el campo de la fuerza de un punto crítico de

enlace (3, -1), donde surgen caminos de enlace convergentes a los tres núcleos del sistema en el punto de catástrofe de ombligo elíptico, como ya se estaba reportado para el campo gradiente de la densidad. La catástrofe del campo gradiente de la densidad electrónica se presentó previa y muy cercanamente al estado de transición, rompiéndose en este punto el homeomorfismo entre ambos campos, y más adelante en el IRC, este homeomorfismo se recupera una vez ocurrida la catástrofe en el campo de la fuerza de Ehrenfest. De igual manera, para una geometría arbitraria de esta molécula, se observó la formación de anillo en ambos campos tras la degeneración de un punto crítico que se comporta como el punto crítico (3, +1) del sistema y uno (3, -1) de enlace, presentándose primero la catástrofe en el campo de la fuerza y después la del campo gradiente de la densidad electrónica. Este mismo fenómeno también se observó en la molécula de sulfuro de hidrógeno, donde el homeomorfismo entre ambos campos se rompe al ocurrir la catástrofe del campo gradiente de la densidad electrónica y posteriormente, se recupera al presentarse la catástrofe del campo de la fuerza de Ehrenfest en el momento que se ha formado un anillo en ambos campos.

Se observó en las moléculas cíclicas planas de ciclobutadieno y bifenilo (estados de transición) que el campo gradiente de la densidad electrónica es homeomorfo al campo de la fuerza de Ehrenfest en función de la matriz de densidad y teniendo cuencas atómicas de aparente igual tamaño entre ambos campos; además, para la molécula de ciclobutadieno esto es válido en todo momento del proceso de evolución estructural, donde se partió de una geometría rectangular hacia un estado de transición que presenta una geometría cuadrada. Además, para la molécula de bifenilo, se observó en el campo de la fuerza de Ehrenfest la formación de anillo al presentarse nuevos enlaces hidrógeno-hidrógeno, como ya se había reportado que sucedía con el campo gradiente de la densidad.

Por último, en el proceso IRC de la timina, se observó en el sitio de interés una formación de anillo donde ocurren dos catástrofes tanto en el campo de la densidad

electrónica como en el de la fuerza de Ehrenfest, siendo este último campo con dichas catástrofes ocurriendo más cerca a la geometría del estado de transición, por lo que ambos campos son homeomorfos en ambos estados de equilibrio OCNH y HOCN hasta el momento que se presentan las catástrofes del campo gradiente de la densidad electrónica y el homeomorfismo se recupera una vez ocurridas las catástrofes en el campo de la fuerza de Ehrenfest con el estado de transición de por medio.

La fuerza de Ehrenfest presentó mecanismos similares a los reportados por la densidad electrónica y también fue posible estudiar y caracterizar con ella la estructura de diversos sistemas, siendo la propiedad más importante el conocer cuándo un átomo se encuentra enlazado con otro. Entonces, sería conveniente recurrir a métodos que utilicen una expresión concreta para la matriz de densidad reducida de segundo orden como la teoría de matrices reducidas de la densidad o métodos de interacción de configuraciones y así, obtener resultados más precisos de la fuerza de Ehrenfest, además de recurrir a funciones base más apropiadas.

Bibliografía

- [1] Hernández-Trujillo, J., Cortés-Guzmán, F., Fang, D. C., & Bader, R. F. W. (2007). Forces in molecules. *Faraday Discuss* 135, 79. <https://doi.org/10.1039/B604996F>
- [2] Pendás, A. M., & Hernández-Trujillo, J. (2012). The Ehrenfest force field: Topology and consequences for the definition of an atom in a molecule. *J. Chem. Phys.* 132, 134101. <https://doi.org/10.1063/1.4755326>
- [3] Bader, Richard F. W. (1990). *Atoms in molecules: a quantum theory*. Ontario, Canada: Oxford University Press.
- [4] Chauvin, R., Lepetit, C., Silvi, B., & Alikhani, E. (2016). *Applications of topological methods in molecular chemistry*. Switzerland: Springer International Publishing.
- [5] Schrödinger, E. (1926). An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Phys. Rev.* 28, 1049. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>
- [6] Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.* 84, 475. <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>
- [7] Parr, R., & Yang, W. (1989). *Density functional theory of atoms and molecules*. New, York, U. S. A. : Oxford University Press.
- [8] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* 136, B864. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>

- [9] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* 140, A1133. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [10] Lewars, E. (2003). *Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. New York, U. S. A. : Kluwer Academic Publishers.
- [11] Fueno, T. (1999). *The transition state: a theoretical approach*. Tokyo, Japan: Kodansha LTD. ; Amsterdam, The Netherlands: Gordon and breach science publishers.
- [12] Heisenberg, W. (1925). Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen. *Z. Physik* 33, 879-893. <https://doi.org/10.1007/BF01328377>
- [13] McWeeny, R. (1992). *Methods of molecular quantum mechanics* (2nd. Edition). Pisa, Italy: Academic Press.
- [14] Schade, R., Kamil, E. & Blöchl, P. Reduced density-matrix functionals from many-particle theory. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 226, 2677-2692 (2017). <https://doi.org/10.1140/epjst/e2017-70046-0>
- [15] Maranganti, R., Sharma, P., & Wheeler L. (2007). Quantum notions of stress. *J. Aerosp. Eng.* 20, 22-37. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0893-1321\(2007\)20:1\(22\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0893-1321(2007)20:1(22))
- [16] Maranganti, R., & Sharma, P. (2010). Revisiting quantum notions of stress. *Proc. R. Soc. A* 466, 2097-2116. <https://doi.org/10.1098/rspa.2009.0636>
- [17] Pauli, W. (1980). *General Principles of Quantum Mechanics*. Springer-Verlag.
- [18] Thom, René (1972). *Stabilité structurelle et morphogénèse*. Paris, France: Inter Editions S. A.

- [19] Poston, T., & Stewart, I. N. (1978). *Catastrophe theory and its applications*. London, England: Pitman Publishing.
- [20] Bader, R. F. W., Nguyen-Dang, T. T., & Tal, Y. (1979). Quantum topology of molecular charge distributions. II. Molecular structure and its change. *J. Chem. Phys.* 70, 4316. <https://doi.org/10.1063/1.438006>
- [21] Bader R. F. W., Nguyen-Dang T. T., & Tal, Y. (1981). A topological theory of molecular structure. *Rep. Prog. Phys.* 44 893. <https://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/44/8/002>
- [22] Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F., & Frisch, M. J. (1994). Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 45, 1162311627. <https://doi.org/10.1021/j100096a001>
- [23] Gaussian 16, Revision C.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

- [24] Koltun, W. L. (1965). Space filling atomic units and connectors for molecular models. U. S. Patent No. 3170246. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [25] Martin, W. C., Musgrove, A., Kotochigova, & Sansonetti, J. E. (2013), Ground Levels and Ionization Energies for the Neutral Atoms. National Institute of Standards and Technology. <https://www.nist.gov/pml/ground-levels-and-ionization-energies-neutral-atoms>
- [26] Martín Pendás, A., Francisco, E.: Promolden: a QTAIM/IQA code (Available from the authors upon request by writing to ampendas@uniovi.es). Version 1.81 (2017).
- [27] Wolfram Research, Inc., Mathematica, Version 12.0, Champaign, IL (2019)
- [28] AIMAll (Version 17.11.14), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2019 (aim.tkgristmill.com)
- [29] Peng, C., Ayala, P. Y., Schlegel, H. B., & Frisch, M. J. (1996). Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states. *J. Comp. Chem.* 17(1), 49-56. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(19960115\)17:1<49::AID-JCC5>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19960115)17:1<49::AID-JCC5>3.0.CO;2-0)
- [30] Matta, C. F., Hernández-Trujillo, J. J., Tang, Ting-Hua, & Bader, R. F. W. (2003). Hydrogen-Hydrogen Bonding: A Stabilizing Interaction in Molecules and Crystals. *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 1940-1951. <https://doi.org/10.1002/chem.200204626>
- [31] Sancho-García, J. C., Pérez-Jiménez, A. J., & Moscardó, F. (2000). A comparison between DFT and other ab initio schemes on the activation energy in the automerization of cyclobutadiene. *Chem. Phys. Lett.* 317, 35, 245-251. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)01399-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)01399-8)

- [32] Landeros-Rivera, B., Hernández-Trujillo, J. J. (2022). Control of Molecular Conformation and Crystal Packing of Biphenyl Derivatives. *ChemPlusChem* 2022, 87, 1. <https://doi.org/10.1002/cplu.202100492>

Apéndice A

Demostración de F_E en función de ρ y ρ_2

Partiendo de la Ecuación (2.36):

$$\mathbf{F}_E(\mathbf{r}_1) = N \int ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \psi^* (-\nabla_1 V) \psi$$

donde V es el potencial coulombico dado por:

$$V = - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \sum_{i>j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

desarrollando $\nabla_1 V$:

$$\begin{aligned} \nabla_1 V &= \nabla_1 \left(- \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \sum_{i>j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \\ &= - \nabla_1 \left(\sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \right) + \nabla_1 \left(\sum_{i>j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \end{aligned}$$

pero ∇_1 sólo actúa sobre la coordenada electrónica r_1 , entonces únicamente quedan los términos en los que $i = 1$:

$$\begin{aligned}\nabla_1 V &= - \sum_{\alpha} \nabla_1 \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \sum_{j=2} \nabla_1 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j|} \\ &= \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{\alpha}|^3} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{\alpha}) - \sum_{j=2} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j|^3} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j)\end{aligned}$$

sustituyendo $\nabla_1 V$ en la Ecuación 2.24:

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\mathbf{r}_1) &= N \int ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \psi^* \left(- \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{\alpha}|^3} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{\alpha}) + \sum_{j=2} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j|^3} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j) \right) \psi \\ &= - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{\alpha}|^3} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{\alpha}) \left(N \int ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \psi^* \psi \right) \\ &\quad + N \int ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \psi^* \sum_{j=2} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j|^3} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j) \psi\end{aligned}$$

por definición, la densidad electrónica es:

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \psi^* \psi$$

entonces:

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\mathbf{r}_1) &= -\rho(\mathbf{r}_1) \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{\alpha}|^3} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{\alpha}) \\ &\quad + N \int ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \psi^* \sum_{j=2} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j|^3} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j) \psi \\ &= -\rho(\mathbf{r}_1) \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{\alpha}|^3} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{\alpha}) \\ &\quad + N \int ds_1 \left(\int d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \psi^* \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^3} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \psi \right. \\ &\quad \quad \quad \left. + \int d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \psi^* \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|^3} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) \psi + \dots \right. \\ &\quad \quad \quad \left. + \int d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \psi^* \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_N|^3} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_N) \psi \right)\end{aligned}$$

debido a que los electrones son indistinguibles, se tienen $N-1$ términos iguales:

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \psi^* \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^3} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \psi &= \int d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \psi^* \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|^3} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) \psi \\ &= \dots \\ &= \int d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \psi^* \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_N|^3} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_N) \psi \end{aligned}$$

por lo que:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_E(\mathbf{r}_1) &= -\rho(\mathbf{r}_1) \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{\alpha}|^3} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{\alpha}) \\ &\quad + N(N-1) \int ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \psi^* \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^3} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \psi \end{aligned}$$

reagrupando el segundo término:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_E(\mathbf{r}_1) &= -\rho(\mathbf{r}_1) \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{\alpha}|^3} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{\alpha}) \\ &\quad + \int d\mathbf{r}_2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^3} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) (N(N-1) \int ds_1 ds_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \psi^* \psi) \end{aligned}$$

la matriz de densidad reducida de segundo orden normalizada a $N(N-1)$ se define como:

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N-1) \int ds_1 ds_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \psi^* \psi$$

obteniendo así la Ecuación (2.38):

$$\mathbf{F}_E(\mathbf{r}_1) = -\rho(\mathbf{r}_1) \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{\alpha}|^3} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{\alpha}) + \int d\mathbf{r}_2 \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^3} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$$

Apéndice B

Herramientas teoría de catástrofes

- Sea $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ una función suave, un punto $u \in \mathbb{R}^n$ es un punto crítico de f si $\nabla f|_u = 0$, es decir, $\frac{\partial f}{\partial x_1}\Big|_u = \frac{\partial f}{\partial x_2}\Big|_u = \dots = \frac{\partial f}{\partial x_n}\Big|_u$. Se dice que f posee un punto crítico no degenerado en u si $Df|_u = 0$ y si la matriz Hessiana en ese punto es no singular ($\det(Hf|_u) \neq 0$).

Esto es análogo a que QTAIM considera como degenerado un punto crítico de rango $w < 3$ ya que al tener una matriz diagonalizada (Sección 2.21), su determinante únicamente es la multiplicación de cada uno de estos elementos y al ser $w < 3$ implica que uno de estos componentes de su diagonal sea cero.

- Sean U, V conjuntos abiertos en \mathbb{R}^n y $f : U \rightarrow \mathbb{R}^n$ tales que $f(U) = V$. f es un difeomorfismo si:
 - f es suave
 - f posee una función inversa $g : V \rightarrow \mathbb{R}^n$ tal que $f \circ g = \mathbb{I}_V$ y $g \circ f = \mathbb{I}_U$
 - g es suave
- Sean $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ y $g : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ funciones suaves. Se dice que f y g son equivalentes alrededor del 0 si existen un difeomorfismo local $y : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$

alrededor de cero y una constante γ tales que:

$$g(x) = f(y(x)) + \gamma; x \in \mathbb{R}^n$$

Se puede ver a y como un cambio suave y reversible de coordenadas y que γ ajusta el valor de la función en 0, es decir, traslada la función al origen.

Lo anterior da lugar a poder estudiar localmente las geometrías cerca de un punto de catástrofe, debido a que un proceso de evolución estructural, en su totalidad, se lleva a cabo en un sistema coordenado definido y el cual, es obvio que no está centrado o comienza en una geometría de catástrofe. Sin embargo, esto sólo nos garantiza el cambio de coordenadas para geometrías cercanas, más no correspondientes a la del punto de catástrofe; entonces, las siguientes definiciones son las que involucran dicha geometría de degeneración.

- *Lema de Morse:* Sea u un punto crítico no degenerado de una función $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$. Existe un sistema coordenado local (y_1, \dots, y_n) en una vecindad U de u , con $y_i(u) = 0$ para toda i tal que:

$$f = f(u) - y_1^2 - \dots - y_l^2 + y_{l+1} + \dots + y_n^2$$

para toda $y \in U$.

Existe una versión alterna del lema de Morse, llamado el lema de separación, que permite descomponer una función alrededor de un punto crítico degenerado:

- Sea $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ una función suave con $\nabla f(0) = 0$ cuyo Hessiano en 0 posee rango r (co-rango $n - r$), entonces f es equivalente alrededor del 0 a una función de la forma:

$$\pm x_1^2 \pm \dots \pm x_r^2 + \hat{f}(x_{r+1}, \dots, x_n)$$

donde $\hat{f}(x_{r+1}, \dots, x_n)$ es suave.

Como se mencionó previamente, esto es lo que permite poder estudiar en su totalidad una geometría de catástrofe y geometrías cercanas a ella, ya que se aísla la singularidad.

- Sean $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ y $p : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ funciones suaves con p de valores suficientemente pequeños. Se dice que f es estructuralmente estable si, para toda función p lo suficientemente pequeña, los puntos críticos de f y $f + p$ son del mismo tipo.

En la Sección 2.2.3 se presentó el concepto de estructura en el marco de QTAIM, el cual es análogo al concepto definido matemáticamente al considerar que una configuración nuclear es estructuralmente estable siempre y cuando no se presenten puntos críticos degenerados, teniendo una cantidad finita de los mismos. Por ejemplo, en la Figura 2.5, las geometrías mostradas en ella son estructuralmente estables, pero en el momento que se da la geometría de catástrofe (Figura 2.6) ésta no lo es.

- Un r -desdoblamiento de una función $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ es una función $F : \mathbb{R}^{n+r} \rightarrow \mathbb{R}$ tal que:

$$F(x_1, \dots, x_n, 0, \dots, 0) = f(x_1, \dots, x_n)$$

Se puede considerar $F(x_1, \dots, x_n, t_1, \dots, t_r)$ como una familia de funciones $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ parametrizada por t . Se llaman variables internas a x_1, \dots, x_n ; mientras que a t_1, \dots, t_r , variables de desdoblamiento con r siendo la dimensión de desdoblamiento y \mathbb{R} es el espacio de desdoblamiento o de control.

En este caso, el desdoblamiento de una catástrofe en QTAIM corresponde a los valores del campo ρ (o cualquier otro campo) dado un conjunto de configuraciones nucleares alrededor de una geometría de catástrofe o una vez observado un cambio en la estructura. Es decir, los valores de la densidad

electrónica específicos para cada punto del espacio y únicos en cada configuración nuclear del espacio de control.

- *Teorema de Thom:* Para toda $r \leq 5$, una familia r -parametrizada de funciones suaves $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ es estructuralmente estable y equivalente alrededor de un punto que puede ser:
 - No crítico: u_1
 - Crítico no degenerado o de Morse: $u_1^2 + \dots + u_i^2 - u_{i+1} - \dots - u_n^2$; con $(0 \leq i \leq n)$
- Sea $V : \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^r \rightarrow \mathbb{R}$ una familia de funciones, la variedad de catástrofe M es el subconjunto de $\mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^r$ dada por:

$$\nabla V_c(x) = 0$$

donde $V_c(x) = V(x, c)$; este es el conjunto de todos los puntos críticos de todos los potenciales V_c en la familia V que es un desdoblamiento.

En este caso, la variedad de catástrofe definida previamente corresponde al campo $\rho(\mathbf{r}; \mathbf{X})$ o al de la fuerza de Ehrenfest para una configuración nuclear dada $(\mathbf{F}_{\mathbf{E}}(\rho, \rho_2; \mathbf{X}))$.

Originalmente, Thom presentó siete catástrofes elementales, pero únicamente son de interés las siguientes dos:

- Catástrofe de pliegue: $u_1^3 + t_1 u_1$
- Catástrofe de ombligo elíptico: $u_1^2 u_2 - u_2^3 + t_3 u_1^2 + t_2 u_2 + t_1 u_1$

donde $(u_1, \dots, u_n) \in \mathbb{R}^n$, $(t_1, \dots, t_r) \in \mathbb{R}^r$.

Gracias al teorema de Thom y su clasificación de catástrofes, se puede englobar en una sola expresión una serie de configuraciones nucleares al momento de observar la creación o destrucción de caminos de enlace en un sistema dinámico donde cambian las posiciones de los núcleos de forma continua. Una vez obtenido el desdoblamiento de una catástrofe, es posible obtener analíticamente los valores de las variables de control y sus puntos críticos asociados a dicho sistema, ya sean degenerados o no.

Apéndice C

Frecuencias vibracionales

Frecuencia vibracional (cm^{-1})		
1122.9366 <i>i</i>	2050.5364	2592.0085

Tabla C.1: Frecuencias vibracionales de la molécula de cianuro de hidrógeno en el estado de transición.

Frecuencia vibracional (cm^{-1})		
347.9827 <i>i</i>	457.9398	523.4898
544.2278	544.2300	633.0448
908.9498	908.9517	940.3032
1068.5294	1182.7171	1271.8923
1315.1675	1315.1689	3218.1623
3234.0594	3234.0595	3256.8336

Tabla C.2: Frecuencias vibracionales de la molécula de ciclobutadieno en el estado de transición.

Frecuencia vibracional (cm^{-1})		
1879.0079 <i>i</i>	116.7828	147.4771
172.5631	261.2468	296.5676
401.4833	415.1993	477.5624
606.2627	620.9468	633.0274
734.9863	755.8521	760.0716
810.0126	933.1853	1000.8037
1031.6891	1061.0469	1099.3547
1186.4576	1220.5161	1335.6370
1350.9393	1406.2315	1417.8978
1452.7795	1476.1408	1509.9381
1581.1388	1674.2218	1785.8888
2112.3961	3034.8216	3094.6381
3118.4469	3198.4006	3614.4441

Tabla C.3: Frecuencias vibracionales de la molécula de timina en el estado de transición.

Frecuencia vibracional (cm^{-1})		
43.5307 <i>i</i>	100.4242	189.2406
240.0008	334.4267	413.5570
415.5190	420.3176	454.3422
581.6938	619.0216	621.9807
640.0596	703.0866	717.7159
749.4707	754.3265	826.1637
851.4624	855.2743	929.2828
965.3136	1001.7929	1005.4021
1011.5849	1017.7559	1018.6057
1023.4644	1041.5563	1060.5048
1061.4413	1102.6432	1114.3020
1170.5738	1179.0106	1198.1313
1228.4812	1284.2086	1305.4164
1338.4065	1342.9418	1373.9534
1446.5593	1478.9473	1507.1514
1542.1430	1611.8724	1626.3333
1639.4924	1647.6405	3170.0338
3170.5992	3178.2185	3179.6065
3192.9803	3195.4033	3202.3982
3205.2536	3217.4815	3218.6782

Tabla C.4: Frecuencias vibracionales de la molécula de bifenilo en el estado de transición.