



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

TESIS

“ESTUDIO DE MECANISMOS DE
REACCIONES QUÍMICAS USANDO
DESCRIPTORES RELACIONADOS CON LA
DENSIDAD ELECTRÓNICA EN ESPACIO DE
MOMENTOS”

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO FARMACOBIOLOGO

PRESENTA:

CARLOS IGNACIO LEÓN FLORES

DIRECTOR DE TESIS:

MC. JACINTO SANDOVAL LIRA

DR. JULIO MANUEL HERNÁNDEZ PÉREZ

Puebla, Pue. Noviembre 2014

*“Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor,
la electricidad y la energía atómica:
la voluntad”*

Albert Einstein

Dedicatoria

El presente trabajo esta dedicado a todas aquellas personas que me brindaron su apoyo incondicional, a aquellas personas que me permitieron crecer y aprender día a día algo más que conocimientos o teoría.

Este trabajo esta dedicado a aquellas personas que con su amistad, cariño, paciencia y amor me devolvieron la voluntad de pelear por mis sueños.

El presente trabajo, se presentó en la XIII Reunión Mexicana de Físico Química Teórica 2014. La cual se llevó a cabo del 5 al 8 de noviembre de 2014, en el Auditorio del CSAM, UNAM Campus Morelia.

Agradecimientos

El desarrollo de este trabajo fue posible gracias al apoyo económico brindado por la VIEP-BUAP.

De igual forma agradezco de la forma más cordial y sincera a la comisión revisora por el invaluable tiempo y esfuerzo que dedicaron para la revisión de este trabajo de tesis.

Le doy las gracias a Lennis Hernández, Liliana Hernández, Reina López, Katia Dinora, Xadeni Burgos, Zuleyma Basilio e Iris Liliana Coria por el gran cariño y la amistad que me brindaron. A Alfredo Arellano, Enrique Hernández y Fredy Reyes que por su camaradería ya los considero como parte de mi familia.

Cabe hacer un agradecimiento especial a Irene Hernández, Brian Pavel Solís y Cintya Alejandra Romero; quienes me brindaron todo su apoyo, paciencia y cariño durante la realización de este trabajo y por lo cual estaré eternamente agradecido.

Expreso mi total admiración y gratitud al MC. Jacinto Sandoval por su inmensa paciencia y dedicación así como el apoyo incondicional que me brindó para mi formación. Le doy las gracias a mi madre Elizabeth Beristain que siempre me brindó todo su amor y depositó en mí todas sus expectativas y sueños. A mi padre Ygnacio León que desde muy pequeño me inculcó el amor por los conocimientos y la utilidad que ellos tienen para hacer un mundo mejor. A mis hermanos Juan José y Yesenia León por su compañía y amor.

Por último y más importante, estaré eternamente agradecido con un hombre que nunca dejó de confiar en mí, que nunca paró de apoyarme y de aconsejarme como solo un padre sabe hacerlo. Le brindo mis más sinceros Agradecimientos a un hombre que siempre me oriento más allá de los problemas del aula y me ayudó a ser una mejor persona. Este hombre ejemplar es el Dr. Julio Manuel Hernández Pérez, al cual estimo y respeto como a nadie. Muchas gracias por su amistad y apoyo incondicional sensei.

Contenido

1	Introducción	1
2	Hipótesis y Objetivos	5
2.1	Hipótesis	5
2.2	Objetivos	5
2.2.1	Objetivo General	5
2.2.2	Objetivos Particulares	6
3	Antecedentes	9
3.1	La ecuación dependiente del tiempo	9
3.2	La ecuación independiente del tiempo	10
3.3	La aproximación de Born-Oppenheimer	11
3.4	El método Hartree-Fock	13

3.5	Teoría de Perturbaciones	16
3.6	Conjuntos de Funciones Base	18
3.7	Conjunto de bases de Pople	20
3.7.1	Base de valencia dividida	20
3.7.2	Bases Polarizadas	20
3.7.3	Bases difusas	21
3.8	Conjunto de bases de Dunning	21
3.9	Minimización de la energía	22
3.10	El espacio de momentos	24
3.11	Conexión EP y EM	25
3.12	Propiedades de la DEM	26
3.13	Topografía de la DEM	27
4	Metodología	29
4.1	Programación de la DEM	29
4.2	DEM perteneciente a MDHN	30
4.3	DEM en reacciones químicas	32
4.4	Infraestructura	35

5 Resultados y discusión	37
5.1 DEM moléculas diatómicas	37
5.2 Reacción HCN-CNH	45
5.2.1 Método Hartree-Fock	45
5.3 Reacción HCN-CNH	57
5.3.1 Método MP2	57
5.4 Reacción C(BH) ₂	70
5.4.1 Método Hartree-Fock	70
5.5 Reacción C(BH) ₂ (Método MP2)	78
5.5.1 Método MP2	78
6 Conclusiones	91
A Apéndice	93

Índice de Figuras

3.1	Ejemplo de una coordenada intrínseca de reacción.	24
4.1	Diagrama de la metodología seguida para el análisis de la DEM correspondientes a los sistemas analizados.	34
5.1	Coordenada intrínseca de reacción perteneciente a la isomerización del cianuro de hidrógeno (HF/aug-cc-PVTZ).	48
5.2	Coordenada intrínseca de reacción perteneciente a la isomerización del cianuro de hidrógeno (Método MP2/aug-cc-PVTZ).	59
5.3	Reacción de isomerización correspondiente al cumuleno.	71
5.4	Coordenada de reacción intrínseca perteneciente a la reacción de isomerización del cumuleno.	73
5.5	Coordenada intrínseca de reacción perteneciente a la reacción de isomerización del cumuleno ($C(BH)_2$) (Método MP2/aug-cc-pVTZ).	79

Índice de Tablas

3.1	Diferentes tipos de orbitales empleados en conjuntos de base	19
3.2	Tipos de notación para bases polarizadas	21
3.3	Tipos de funciones base de correlación.	22
3.4	Tipos de PC no degenerados.	28
4.1	Transformadas de Fourier-Dirac correspondientes a orbitales normalizados de tipo gaussianas en una dimensión.	30
5.1	Análisis de la densidad en espacio de momentos correspondiente a moléculas diatómicas.	39
5.2	Análisis de la densidad en espacio de momentos correspondiente a moléculas diatómicas.	42
5.3	Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción del cianuro de hidrógeno (Método Hartree-Fock.)	50

5.4	Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción del cianuro de hidrógeno (Método Hartree-Fock.	52
5.5	Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción del cianuro de hidrógeno (Método Hartree-Fock.	54
5.6	Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción del cianuro de hidrógeno (Método Hartree-Fock).	56
5.7	Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción del cianuro de hidrógeno (Método MP2/aug-cc-PVTZ).	61
5.8	Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción del cianuro de hidrógeno (Método MP2/aug-cc-PVTZ).	65
5.9	Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción del cianuro de hidrógeno (Método MP2/aug-cc-PVTZ).	67
5.10	Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción del cianuro de hidrógeno (Método MP2/aug-cc-PVTZ)	69
5.11	Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción del carbeno (Método Hf/aug-cc-PVTZ).	75
5.12	Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción del carbeno (Método Hartree-Fock)	77
5.13	Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción de C(BH) ₂ (Método MP2/aug-cc-pVTZ).	81
5.14	Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción de C(BH) ₂ (Método MP2/aug-cc-pVTZ).	83

5.15 Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción de $C(BH)_2$ (Método MP2/aug-cc-pVTZ).	85
5.16 Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción de $C(BH)_2$ (Método MP2/aug-cc-pVTZ).	87
5.17 Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción de $C(BH)_2$ (Método MP2).	89

Introducción

La química cuántica es una rama de la química teórica que aplica la teoría cuántica en el estudio y caracterización de las estructuras atómicas y moleculares, así como de la energía. Por otro lado, si a esto se le suma el auge tecnológico, la potencia de los nuevos ordenadores, el desarrollo de las matemáticas, la física y la química (que proveen métodos numéricos y analíticos más eficientes), el desarrollo de modelos teóricos basados en conceptos revolucionarios y su posterior incorporación ó traducción a algoritmos programables; podemos ser testigos del florecimiento de la llamada química computacional, una nueva ciencia que se encuentra entre los límites de la química, la física y la computación.

La química teórica se manifiesta en todas las ramas de la química: se emplea para el cálculo de las propiedades termodinámicas (capacidad calorífica, entropías y entalpías), interpretación de espectros moleculares, barreras de rotación interna, diferencias de energía entre isómeros conformacionales, para el estudio de enlaces en los sólidos y para el cálculo de propiedades de los estados de transición de una reacción química.

El estudio teórico de las reacciones químicas, se puede realizar mediante el análisis de la superficie de energía potencial. En esta superficie se localiza el camino de reacción, que a su vez se encuentra formado por numerosas estructuras moleculares, que pueden ser empleadas para el monitoreo del progreso de la reacción química de interés.

Aparte de los métodos convencionales que emplean la energía electrónica total, otra poderosa herramienta es el estudio de la topología de la densidad electrónica propuesta por Bader [1] y colaboradores. En este estudio, los puntos críticos de un campo escalar en tres dimensiones son aislados y caracterizados para cada una de las estructuras moleculares. De esta forma es posible realizar la búsqueda y reconocimiento de la formación o ruptura de enlaces durante una reacción química [2].

Una perspectiva diferente la brinda la densidad electrónica en espacio de momentos (DEM, $\pi(\mathbf{p})$), que nos indica la probabilidad de encontrar a un electrón con un determinado momento lineal $\mathbf{p}$.

El estudio del espacio de momentos da inicio con los estudios de Pauling y Podolsky en 1929 [3], quienes tras aplicar la transformada de Fourier-Dirac a los orbitales pertenecientes a la molécula de hidrógeno, logran obtener la función de onda en espacio de momentos y posteriormente calcular DEM (Densidad electrónica en Espacio de Momentos) correspondiente a este sistema.

De forma análoga al análisis de la topología de la densidad electrónica en espacio de posiciones, el análisis de la topología de la densidad electrónica en espacio de momentos se basa en la caracterización de los puntos críticos que diferencian a cada estructura y busca además las posibles implicaciones físicas que la definen a lo largo de una reacción.

Dadas estas condiciones, se espera que el estudio del espacio de momentos brinde una alternativa diferente que permita entender y determinar las propiedades de los sistemas químicos, así como de las reacciones en donde se encuentren involucrados.

En este contexto se enmarca el presente trabajo, que consiste en estudiar el comportamiento y la caracterización de la densidad en espacio de momentos perteneciente a las moléculas diatómicas homonucleares así como el estudio de los mecanismos de reacción correspondientes a la isomerización del cianuro de hidrógeno (HCN) y la isomerización del cumuleno $\text{C}(\text{BH})_2$ usando a la densidad electrónica en espacio de momentos como descriptor.

Para su presentación, este trabajo se encuentra dividido en 6 capítulos, en este primer capítulo llamado Introducción, se presenta un bosquejo general de los puntos que se tratarán a lo largo del texto. Enseguida se muestra el capítulo Objetivos, el cual contiene la hipótesis y los objetivos que justifican la realización de este trabajo de investigación.

El siguiente capítulo llamado Antecedentes, ofrece las bases conceptuales y matemáticas en que se sustenta el presente trabajo, realizando una revisión general sobre el método Hartree-Fock, densidad electrónica en espacio de momentos y el análisis de la topografía de la densidad en espacio de momentos. También nos brinda una base conceptual con poco detalle sobre los trabajos que se han realizado con anterioridad en torno al análisis de la topografía de la densidad en espacio de momentos y su uso como descriptor en reacciones químicas.

En el capítulo llamado Metodología, se profundiza en el desarrollo del código para la obtención del programa Malla, que se encarga del cálculo de la densidad en espacio de momentos. Se muestra de manera general, el procedimiento empleado para el análisis de la DEM correspondiente a los diferentes sistemas: análisis de la DEM perteneciente a moléculas diatómicas homonucleares y el estudio del comportamiento de la DEM pertenecientes a las reacciones de isomerización del cianuro de hidrógeno (HCN) y del cumuleno $C(BH)_2$.

El capítulo Resultados, expone la información y los gráficos obtenidos tras el estudio de la DEM sobre los ejes x , y , z ; los planos xy , xz y yz de la densidad electrónica en espacio de momentos. Se exponen además los gráficos correspondientes a los cálculos de coordenada de reacción intrínseca para el análisis de las reacciones de isomerización del cianuro de hidrógeno (HCN) y del $C(BH)_2$, así como los resultados del análisis de la topología de $\rho(\mathbf{r})$. Finalmente, se analiza la información obtenida y compararla con los datos obtenidos en la literatura.

Por último se exponen las conclusiones obtenidas tras la realización de este trabajo.

Hipótesis y Objetivos

2.1 Hipótesis

Debido a que existen varias herramientas teóricas con las que se puede estudiar la formación y ruptura de enlaces dentro de un mecanismo de reacción (por ejemplo: la topografía de la densidad electrónica en espacio de posición, el análisis de orbitales de enlace natural), se propone estudiar a la densidad electrónica en espacio de momentos para la obtención de información complementaria a los estudios ya mencionados.

2.2 Objetivos

2.2.1 Objetivo General

Estudiar la formación y ruptura de enlaces dentro de mecanismos de reacción, a partir de la topografía de la densidad electrónica en espacio de momentos.

2.2.2 Objetivos Particulares

1. Manejo del programa GAUSSIAN [4] para la búsqueda de estados de transición, desarrollo de cálculos de coordenada de reacción intrínseca (CRI) y escritura de la función de onda en espacio de posición (formato wfn o wfx).
2. Desarrollar un programa de computo escrito en lenguaje Fortran, capaz de determinar la densidad electrónica en espacio de momentos a partir de la función de onda en espacio de posición.
3. Probar el programa desarrollado por medio de la obtención de densidad electrónica en espacio de momentos perteneciente a moléculas diatómicas homonucleares reportadas previamente.
4. Caracterización teórica del mecanismo de reacción de isomerización del cianuro de hidrógeno ($\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CNH}$) y del cumuleno C(BH)_2 (lineal) $\rightleftharpoons$ C(BH)_2 (cíclico) a un nivel de teoría HF-MP2(full)/aug-cc-pVTZ.
5. Reconocer, extraer y caracterizar información útil de la densidad electrónica en espacio de momentos, correspondientes a las estructuras más importantes de los mecanismos de reacción descritos anteriormente, por medio del estudio de la topografía de la densidad en espacio de momentos.

Antecedentes

3.1 La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

La ecuación de Schrödinger es la base fundamental de la mecánica cuántica y su solución es también conocida como función de onda o función de estado (Ψ). La función de onda contiene toda la información que caracteriza a un sistema mecanocuántico [5]. Si se desea conocer cómo cambia la función de con respecto del tiempo, se postula la siguiente ecuación:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t). \quad (3.1)$$

Esta ecuación es conocida como *la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo*, y permite calcular la función de onda futura en cualquier intervalo de tiempo si se conoce a la función de onda en el tiempo t_0 . El cuadrado de la función de onda corresponde la *densidad de probabilidad* y brinda la probabilidad de encontrar a la partícula en el tiempo t en la región del eje x comprendida entre x y $x + dx$.

$$|\Psi(x, t)|^2 dx. \quad (3.2)$$

Para establecer una relación precisa entre $|\Psi|^2$ y las medidas experimentales, tendríamos que tomar un gran número de sistema idénticos sin interacciones entre sí con el mismo estado Ψ y midiendo repetidamente la posición de la partícula en cada uno de ellos.

3.2 La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

Afortunadamente, en la mayoría de las aplicaciones de la mecánica cuántica a la química, no es necesario emplear la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo ya que los sistemas analizados son estados estacionarios. Para el estudio de estos sistemas, basta con emplear una ecuación más simple: *la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo* [6].

Para obtener esta ecuación, es necesario buscar soluciones que puedan escribirse como el producto de dos funciones: una correspondiente al tiempo multiplicada por otra que depende solo del espacio. Esto solo se puede llevar a cabo, si el operador Hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo.

$$\Psi(x, t) = f(t)\psi(x), \quad (3.3)$$

de esta manera, la función que depende únicamente del tiempo tiene la siguiente forma:

$$f(t) = e^{\frac{-iEt}{\hbar}}, \quad (3.4)$$

y la función que depende únicamente de la posición en x se muestra a continuación:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x) = E\psi(x). \quad (3.5)$$

Esta ecuación corresponde a la denominada *ecuación de Schrödinger independiente del tiempo* para una partícula de masa m que se mueve en una dimensión. Así al resolver esta ecuación de valor propio podemos encontrar tanto a la función de onda que caracteriza a dicho sistema como a la energía E . Una vez obtenida la función de onda podemos calcular la densidad de probabilidad $|\Psi(x, t)|^2$.

$$|\Psi(x, t)|^2 = (\psi(x))(\psi(x))^*. \quad (3.6)$$

Esta ecuación solo tiene solución exacta para sistemas sencillos e idealizados. En la práctica la mayoría de los sistemas químicos analizados resultan ser muy complejos o encontramos un gran número de inconvenientes al tratar de resolverlos. Incluso manteniendo la posición de los núcleos fijos, el problema de funciones de onda electrónicas permanece sin solución exacta. Esto se debe a la gran cantidad de grados de libertad.

Por este motivo, es necesario recurrir a ciertas aproximaciones que nos ayuden a encontrar una solución a la ecuación de Schrödinger.

3.3 La aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born- Oppenheimer considera a los núcleos como fijos debido a su mayor peso en comparación con el peso de los electrones (la masa de un protón o neutrón es cerca de 1835 veces más pesado que el de un electrón) y por lo tanto, es intuitivamente claro que el núcleo se mueve más lento que los electrones [7]. Por esta razón la función de onda correspondiente a este sistema puede expresarse de la siguiente forma:

$$\psi_{mol}(\vec{r}_n, \vec{R}_N) \approx \psi_{ele}(\vec{r}_n) \psi_{nucl}(\vec{R}_N). \quad (3.7)$$

Esta ecuación es la esencia de la aproximación Born-Oppenheimer, ya que asume que la forma completa de la función de onda molecular puede ser factorizada en una parte electrónica y otra parte nuclear. Brinda además un resultado práctico ya que al realizar dicha separación se pueden ignorar los términos correspondientes a la energía cinética nuclear dentro del operador Hamiltoniano [8].

El hamiltoniano de un sistema compuesto por N electrones y K núcleos tiene la siguiente forma:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{n=1}^K \frac{P_n^2}{2M_n} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i,j=1; i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_n e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{n,n'=1; n \neq n'}^K \frac{Z_n Z_{n'} e^2}{|\vec{R}_n - \vec{R}_{n'}|}. \quad (3.8)$$

La carga esta representada como Z_n , el subíndice i se refiere a los electrones, n a los núcleos, m es la masa del electrón y M_n son las masas de los diferentes núcleos, donde:

$$\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{n=1}^K \frac{P_n^2}{2M_n}, \quad (3.9)$$

representan la energía cinética de los electrones y núcleos respectivamente,

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i,j=1; i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (3.10)$$

representa la repulsión de Coulomb entre los electrones. El cuarto término representa la atracción entre electrones y núcleo.

$$-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_n e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|}. \quad (3.11)$$

El último término contiene la repulsión entre los núcleos:

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{n,n'=1; n \neq n'}^K \frac{Z_n Z_{n'} e^2}{|\vec{R}_n - \vec{R}_{n'}|}. \quad (3.12)$$

Así el operador Hamiltoniano meramente electrónico en un campo generado por una configuración estática de los núcleos tiene la siguiente forma:

$$H_{BO} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i,j=1; i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_n e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|}. \quad (3.13)$$

Esta aproximación solo considera a la energía electrostática de los núcleos y la suma a la energía de los electrones para obtener la energía total.

Acorde con la idea de que los electrones se mueven más rápido que los núcleos, cuando los núcleos cambian de la configuración q_α a q'_α ; los electrones inmediatamente se ajustan, pasando de la función $\Psi_{ele}(q_i, q_\alpha)$ a la función $\Psi_{ele}(q_i, q'_\alpha)$ y del valor de energía $U_{(q_\alpha)}$ a $U_{(q'_\alpha)}$.

Por tanto, a medida que los núcleos se mueven, la energía electrónica varía ligeramente como una función de los parámetros que definen la configuración nuclear, donde $U_{(q_\alpha)}$ se puede considerar como la energía potencial del movimiento nuclear.

La posición de los núcleos puede ser modificada para obtener un mínimo en la energía; así pueden ser tratados con un fundamento clásico desde su estado base, es determinado a su vez como el mínimo de la energía potencial.

3.4 El método Hartree-Fock

Si las soluciones a la ecuación de Schrödinger son generadas sin la referencia de datos experimentales, los métodos empleados para su obtención son denominados *métodos ab initio*. Hartree-Fock es considerado el método de partida ya sea para tratamientos más precisos o para realizar aproximaciones extras al brindar una solución simplificada para resolver el problema varios electrones moviéndose dentro de un campo.

Este método consiste en truncar la expansión de la función de onda como combinación lineal de determinantes a un solo término:

$$\Psi_0 = \Phi_0. \quad (3.14)$$

El principio de Pauli establece que: "La función de onda (Ψ) de un sistema de electrones debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de dos electrones cualquiera" [9]. Así, el estado de dos electrones no puede ser descrito por los mismos números cuánticos. Una manera de obedecer este principio, es proponer una función de onda como un determinante de Slater formado por N funciones monoeléctricas $\phi_i(x_i)$. Para un sistema de N electrones la función de onda antisimetrizada se escribe, en términos de espín orbitales, de la siguiente forma:

$$\Psi_{(1,2,3,\dots,N)} = \left(\frac{1}{N!}\right)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_n(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_n(x_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(x_n) & \phi_2(x_n) & \dots & \phi_n(x_n) \end{pmatrix}; \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$$

Para evaluar la energía de un solo determinante de Slater es conveniente escribirlo como la suma de permutaciones sobre los elementos de la diagonal,

$$\Psi_{1,2,3,\dots,N} = \hat{A}(\phi_1(x_1)\phi_2(x_2)\dots\phi_N(x_N)) = \hat{A}\Pi, \quad (3.15)$$

donde Π corresponde al producto de la diagonal del determinante de Slater y el operador $\hat{A}$ tiene la siguiente forma:

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p=0}^{N-1} (-1)^p \hat{P} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left(1 - \sum_{i,j} \hat{P}_{ij} + \sum_{i,j,k} \hat{P}_{i,j,k} - \dots \right). \quad (3.16)$$

El operador hamiltoniano tiene la siguiente forma:

$$H = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n}, \quad (3.17)$$

donde:

$$\begin{aligned} T_e &= -\sum_i^e \frac{1}{2} \nabla_i^2, \\ V_{n-e} &= -\sum_a^N \sum_i^N \frac{Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}_i|}, \\ V_{e-e} &= \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \\ V_{n-n} &= \sum_a^N \sum_{b>a}^N \frac{Z_a Z_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

El primer término representa a la energía cinética electrónica, el segundo representa la interacción núcleo-electrón, el tercer representa la repulsión electrón-electrón y el último término se refiere a la repulsión núcleo-núcleo.

La repulsión núcleo-núcleo no depende de las coordenadas de los electrones por lo tanto, es una constante para obtener al geometría nuclear.

Estos operadores pueden ser agrupados de acuerdo a los índices electrónicos. De esta forma es posible definir a $\hat{h}_i$ como el operador que describe el movimiento de los electrones en el campo de todos los núcleos:

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a^N \frac{Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}_i|}, \quad (3.19)$$

al operador g_{ij} , que representa a la repulsión electrón-electrón

$$\hat{g}_{ij} = \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (3.20)$$

esto nos permite definir al hamiltoniano en términos de $\hat{h}_i$ y a $\hat{g}_{ij}$,

$$H_e = \sum_i^N \hat{h}_i + \sum_{j>i}^N \hat{g}_{ij} + V_{nn}. \quad (3.21)$$

Una vez definido al hamiltoniano, es posible obtener la función de onda así como el valor de la energía perteneciente a esta aproximación.

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$$

$$E = \sum_p (-1)^p \langle \Pi | \hat{H} | P \Pi \rangle. \quad (3.22)$$

El operador de repulsión nuclear es independiente de las coordenadas electrónicas y puede ser integrado al campo como una constante.

$$\langle \Phi | V_{nm} | \Phi \rangle = V_{nm}. \quad (3.23)$$

Para el operador monoelectrónico este sólo puede arrojar una contribución diferente de cero.

$$\langle \Pi | \hat{h}_1 | \Pi \rangle = \hat{h}_1 \quad (3.24)$$

Para el caso del operador $\hat{g}_{ij}$ tenemos dos casos, uno cuando el orden de la permutación vale 0,

$$\langle \Pi | \hat{g}_{12} | \Pi \rangle = \langle \phi_1 \phi_2(2) | \hat{g}_{12} | \phi_1(1) \phi_2(2) \rangle = J_{12}, \quad (3.25)$$

que corresponde a la integral coulombica que representa la interacción entre dos distribuciones de carga (repulsión entre dos cargas). El otro caso resulta cuando el orden de la permutación equivale a 1 para el caso del operador $\hat{P}$:

$$\langle \Pi | \hat{g}_{12} | P_{12} \Pi \rangle = \langle \phi_1(1) \phi_2(2) | \hat{g}_{12} | \phi_2(1) \phi_1(2) \rangle = K_{12}. \quad (3.26)$$

Esta integral recibe el nombre de integral de intercambio y es resultado de antisimetría de Pauli.

La energía del sistema es el resultado de la suma de estas integrales.

$$E = \sum_i^N h_i + \sum_i^N \sum_{j>i}^N (J_{ij} - K_{ij}). \quad (3.27)$$

Con el propósito de obtener las variaciones de la energía, es conveniente escribir estas integrales en su forma de operador actuando sobre una función $|\phi_j(2)\rangle$, tienen las siguientes expresiones:

$$\hat{h}_i |\phi_j(2)\rangle = \langle \phi_i(1) | \hat{h}_1 | \phi_i(1) \rangle |\phi_j(2)\rangle, \quad (3.28)$$

$$\hat{J}_i |\phi_j(2)\rangle = \langle \phi_i(1) | \hat{g}_{12} | \phi_i(1) \rangle |\phi_j(2)\rangle, \quad (3.29)$$

$$\hat{K}_i |\phi_j(2)\rangle = \langle \phi_i(1) | \hat{g}_{12} | \phi_j(1) \rangle |\phi_i(2)\rangle \quad (3.30)$$

Al combinar estos operadores en uno sólo, se obtiene el operador de Fock, que es igual a:

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_j^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j). \quad (3.31)$$

El operador de Fock es un operador efectivo de la energía monoeléctronica, el cual describe la energía cinética de un electrón y la atracción de todos los núcleos, así como la repulsión que sufren los electrones. Este operador esta asociado con la variación de la energía total. De esta forma, los valores esperados del operador de Fock son las energías de los orbitales bajo la condición de ortonormalidad, que matemáticamente son los multiplicadores de Lagrange que minimizan la energía total.

$$\varepsilon_i = \langle \phi_i | \hat{F}_i | \phi_i \rangle = h_i + \sum_j^N (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}). \quad (3.32)$$

De esta manera la energía de un sistema de N electrones está determinado a partir de la energía correspondiente a los orbitales y de las integrales coulombica y de intercambio:

$$E_N = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}). \quad (3.33)$$

3.5 Teoría de Perturbaciones

Cuando se considera la correlación electrónica dentro de un cálculo, se habla de métodos pos-Hartree-Fock. En ellos el problema de los numerosos electrones se reduce a un problema desacoplado, en el cual la interacción de un electrón con los restantes es un promedio dentro de un potencial [10]. Existen varios métodos que incluyen el efecto de la correlación electrónica, pero solo se abordará el método empleado en ésta tesis: que es el método perturbativo.

La idea en que se basa este método es que el problema que nos ocupa difiere ligeramente de otro, que ya ha sido resuelto (exactamente o aproximadamente). Esto puede ser expresado matemáticamente por medio de la definición del hamiltoniano, que puede ser dividido en dos partes completamente independientes:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_p. \quad (3.34)$$

1. Hamiltoniano de referencia (H_0), cuya energía y función de onda son obtenidos mediante el método Hartree-Fock.

$$\begin{aligned}\hat{H}_{(0)}|\psi^{(0)}\rangle &= E^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle \\ \langle\psi^0|H_0|\psi^0\rangle\end{aligned}\tag{3.35}$$

2. $\hat{H}_p$ es llamada *perturbación*, es posible hacerla más explícita escribiendo $\hat{H}_p$ en términos de un parámetro adimensional λ el cual es muy pequeño comparado con 1.

$$\begin{aligned}\hat{H}_p &= \lambda \hat{W} \\ (\lambda \ll 1).\end{aligned}\tag{3.36}$$

Así el problema de eigenvalor se transforma en:

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W})|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle.\tag{3.37}$$

Este método está basado en asumir que las eigenvalores y eigenestados perturbados, pueden ser expandidos en series de potencias del parámetro λ .

$$\begin{aligned}E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots, \\ |\psi_n\rangle &= |\phi_n\rangle + \lambda |\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_n^{(2)}\rangle \dots\end{aligned}\tag{3.38}$$

Introduciendo estas relaciones en 2 se obtiene la siguiente expresión:

$$(H_0 + \lambda \hat{W})(|\phi_n\rangle + \lambda |\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_n^{(2)}\rangle \dots) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots)(|\phi_n\rangle + \lambda |\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_n^{(2)}\rangle \dots)\tag{3.39}$$

Las potencias sucesivas de λ deben ser iguales en ambos miembros de la ecuación, agrupando los términos se obtienen las siguientes expresiones:

1. Orden cero en λ :

$$\hat{H}_0|\phi^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\phi_n\rangle,$$

2. Primer orden en λ :

$$\hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{W}|\psi_n\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|\phi_n\rangle,$$

3. Segundo orden en λ :

$$\hat{H}_0|\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{W}|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|\phi_n\rangle$$

Al multiplicar cada una de las ecuaciones por $\langle\psi^0|$, considerando la condición de ortonormalidad ($\langle\psi^{(n)}|\psi^{(n)}\rangle = 1$ y ($\langle\psi^{(n)}|\psi^{(n+1)}\rangle = 0$), además de la relación $\langle\psi^{(n)}|H_0|\psi^{(0)}\rangle = E_n\langle\psi^n|\psi^n\rangle$, podemos obtener la energía total, donde $E^{(0)}$ corresponde a la energía de Hartree-Fock. Posteriormente podemos calcular la energía de correlación perteneciente al sistema.

$$\begin{aligned} E_n^{(0)} &= \langle\psi^{(0)}|H_0|\psi^0\rangle \\ E_n^{(1)} &= \langle\psi^{(0)}|V|\psi^0\rangle \\ E_n^{(2)} &= \langle\psi^{(0)}|V|\psi^1\rangle \\ E_n^{(3)} &= \langle\psi^{(0)}|V|\psi^2\rangle \\ &\vdots \end{aligned} \tag{3.40}$$

Cuando el operador $\hat{H}_0$ es el de Fock, el método recibe el nombre de teoría de perturbaciones de Moller-Plesset (MPPT), pero si se emplea una serie de potencias de segundo orden, se le denomina MP2.

3.6 Conjuntos de Funciones Base

El conjunto de funciones base $\{x_a\}$ permite obtener una representación de los orbitales moleculares de un sistema químico. Este método es conocido como Combinación Lineal de Orbitales

Tabla 3.1: Diferentes tipos de orbitales empleados en conjuntos de base

l_x, l_y, l_z	Tipo de orbital.
0	1
1	s
2	p
3	d
4	f
5	g
6	h
$\vdots$	$\vdots$

Atómicos (LCAO, por sus siglas en inglés) y las funciones base son los orbitales atómicos:

$$\phi_i = \sum_{\alpha}^{\mu} c_{\alpha i} x_{\alpha}. \quad (3.41)$$

La elección de una base adecuada x_{α} es un requisito indispensable para el éxito del cálculo, además de que existe el compromiso de emplear el menor número de funciones de base manteniendo un nivel aceptable de precisión. No es necesario tener un nivel de teoría muy elevado para obtener geometrías cercanas a las experimentales. Los dos tipos de funciones base mas utilizados son: *funciones tipo Slater* (STO) y las *funciones orbitales tipo gaussianas* (GTO). Las funciones STO tienen la siguiente forma:

$$\chi_{\zeta, n, l, m}(r, \theta, \phi) = N Y_{l, m}(\theta, \phi) r^{n-1} e^{-\zeta r}. \quad (3.42)$$

Por otro lado las funciones gaussianas tienen la siguiente forma analítica:

$$\chi_{\zeta, l_x + l_y + l_z}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta r^2}. \quad (3.43)$$

La suma de los términos l_x, l_y y l_z determinan el tipo de orbital, véase la tabla 3.1.

3.7 Conjunto de bases de Pople

Las bases que se describen a continuación fueron desarrolladas por Pople [11]. En la práctica en vez de emplear funciones gaussianas individuales se toma una combinación lineal de unas cuantas gaussianas, formando lo que se conoce como funciones contraídas. Una Base mínima contiene el mínimo de funciones base necesarias para cada átomo. Este conjunto sólo incluye los orbitales internos y de valencia, por ejemplo para el átomo de carbono, sólo se toman en cuenta los conjunto base de los orbitales: 1s, 2s y 2p (x,y,z). El conjunto base llamado STO-nG corresponde a una base mínima que tiene orbitales tipo Slater representado cada uno por n gaussianas, donde n es usualmente 3 ó 6.

3.7.1 Base de valencia dividida

Se emplean para dar flexibilidad al conjunto base al incrementar el número de funciones de cada átomo, en estas bases se mantiene una base mínima para los electrones internos o de "core"; y se duplica o triplican las funciones para los electrones de valencia, dando origen a las bases doble ζ (3 – 21G) y (6 – 31G) y triple ζ (6 – 311G).

3.7.2 Bases Polarizadas

Son las bases a las cuales se les añade funciones de momento angular mayor, para describir de una mejor manera la deslocalización electrónica. Por ejemplo orbitales "p" a los elementos del primer periodo (H, He) u orbitales "d" para los elementos del segundo periodo (Li-Ne), para nombrarlas se colocan entre paréntesis los orbitales que se aumentan.

La tabla 3.2 contiene ejemplos de las bases polarizadas más comunes y muestra los tipos de notación empleados para referirnos a ellas.

Tabla 3.2: Tipos de notación para bases polarizadas

Notación con asteriscos	Notación actual.
$6-31G^*$	6-31G(d)
$6-31G^{**}$	6-31G(d,p)
$\vdots$	$\vdots$

3.7.3 Bases difusas

En estas bases se adicionan funciones con el exponente mas pequeño, por lo cual la función decae más lentamente. Estas bases son empleadas para el análisis de sistemas con pares de electrones libres, aniones o sistemas con interacciones débiles. La nomenclatura empleada el signo (+) cuando se añaden a los elementos de segundo periodo y (++) si se añaden a los del primero, por ejemplo las bases $6-31+G(d)$ y $6-31++G(d)$.

Las bases del grupo de Pople la notación típica corresponde a $X\text{-}YZG$ donde:

- X representa el número de gaussianas primitivas que comprenden a los electrones internos.
- YZ indica la forma en la que están representados los orbitales de valencia. Los primeros por una combinación lineal de Y y el otro, por una combinación lineal de Z primitivas, que difieren del valor que toma ζ .

3.8 Conjunto de bases con Correlación Consistente o de Dunning

Dunning [12] y sus colaboradores desarrollaron funciones tipo gaussiana contraída llamadas cc-pVDZ, ccpVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z y de forma general cc-pVXZ; donde el nombre quiere de-

Tabla 3.3: Tipos de funciones base de correlación.

Base	Funciones contraídas.
cc-pVDZ	3s,2p1d/2s,1p
cc-pVTZ	4s,3p,2d,1f/3s,2p,1d
cc-pVQZ	5s,4p,3d,2f,1g/4s,3p,2d,1f
cc-pV5Z	6s,5p,4d,3f,2g,1h/5s,4p,3d,2f,1g
aug-cc-pVDZ	4s,3p,2d/2s,1p
aug-ccpVTZ	5s,4p,3d,2f/3s,2p,1d

cir "funciones X zeta de valencia polarizada consistente con la correlación". La notación para la asignación de funciones polarizadas es aug-cc-pVXZ, éstas bases por su naturaleza son adecuadas para cálculos de correlación de aniones, especies que presentan puentes de hidrógeno.

La tabla 3.3 muestra los diferentes tipos de conjuntos de bases de correlación consistente (cc), que tienen un diferente número y tipo de funciones contraídas. El primer conjunto corresponde a los átomos del segundo periodo, el otro conjunto corresponde al conjunto de funciones base, para el átomo de hidrógeno. Si se necesita añadir Si a cada conjunto de funciones base se necesita añadir funciones difusas (funciones con un pequeño exponente para cada momento angular), éstas se diferencian por el prefijo *aug*, para denotar que se añaden funcione extras a las bases cc, para los átomos distintos a los hidrógenos.

3.9 Minimización de la energía

La energía aproximada sobre un coordenada R esta dada por:

$$E = \frac{1}{2}k(R - R_e)^2, \quad (3.44)$$

donde R_e es el valor de R correspondiente a una estructura en equilibrio (un valor de energía más bajo), para verificar si esta estructura es un mínimo de energía, es necesario evaluar el

gradiente de la siguiente forma:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial R}\right)_{R_g} = k(R_g - R_e). \quad (3.45)$$

Al reorganizar la ecuación del gradiente, éste también nos brinda los cambios en R para conseguir una energía mínima.

$$R_e = R_g - \frac{1}{k} \left(\frac{\partial E}{\partial R}\right)_{R_g} = R_g + \frac{1}{k} F. \quad (3.46)$$

Donde F es la fuerza la cual corresponde a un gradiente negativo. Si nosotros conocemos a K , es posible encontrar el valor de R_e en un solo paso comenzando desde R_g . Si el valor de K es desconocido, es necesario multiplicar al gradiente por un constante (c) para realizar pequeños incrementos con la finalidad de que le gradiente siempre descienda:

$$R_{n+1} = R_g - c \left(\frac{\partial E}{\partial R}\right). \quad (3.47)$$

Esta aproximación es conocida como *descenso agudo* y el gradiente nos indica en cual dirección la energía esta descendiendo. De esta forma se garantiza que el mínimo de la energía sea encontrado.

Otro uso del método de descenso agudo es conectar los estados de transición con dos mínimos cercanos. Aquí la estructura buscada es un estado de transición desplazado a lo largo del modo normal correspondiente a la frecuencia imaginaria. Este camino corresponde al camino de mínima energía entre reactivos y productos. El conjunto de estructuras resultantes es conocido como la coordenada de reacción intrínseca (CRI) [13].

Un CRI es usualmente representado como un gráfico de la energía potencial contra el desplazamiento de la raíz cuadrada media de masa comparada con alguna referencia geométrica (usualmente el estado de transición. La imagen 3.1 muestra el CRI de una reacción química, en él es posible distinguir las estructuras pertenecientes a reactivos, productos y el estado de transición (ET).

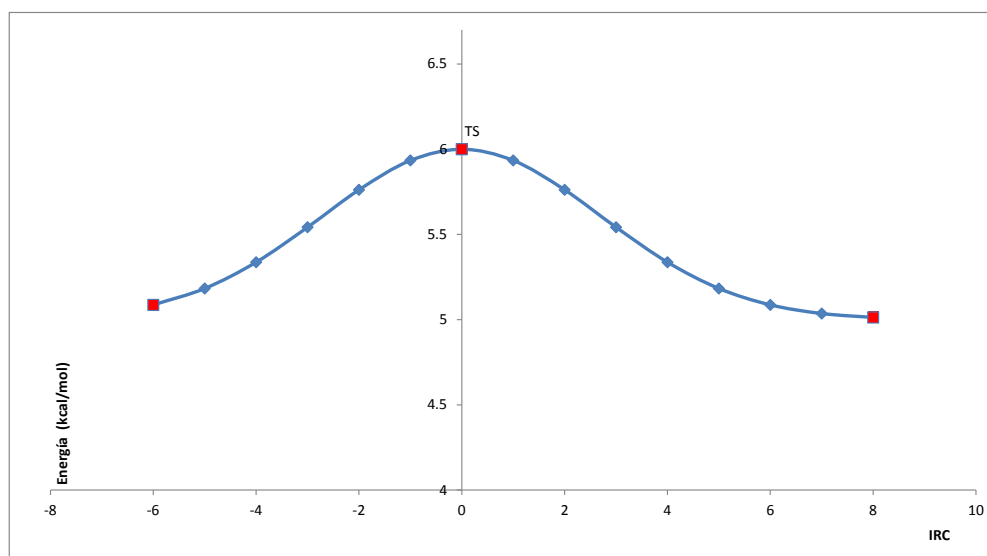


Figura 3.1: Ejemplo de una coordenada intrínseca de reacción.

3.10 Representación en espacio de momentos

En mecánica cuántica tanto el espacio de posición $\mathbf{r}$ como el espacio de momentos $\mathbf{\tilde{p}}$ pueden describir el estado de un sistema [14, 15].

La estructura electrónica es vista con la ayuda de la densidad electrónica en espacio de posición $\rho(\mathbf{r})$. Una perspectiva diferente de la estructura electrónica la brinda la densidad electrónica en espacio de momentos $\pi(\mathbf{\tilde{p}})$.

Teóricamente, la densidad en espacio de momentos puede ser obtenida por medio de la solución directa de la ecuación de Schrödinger en el espacio de momentos.

Las bases ($|\mathbf{\tilde{p}}\rangle$) de la representación de momento se obtienen de los eigenkets del operador de momento $\hat{P}$:

$$\hat{P}|\vec{p} = \vec{p}|\vec{p}\rangle, \quad (3.48)$$

Donde $\vec{p}$ es el vector de momento. La ortonormalidad y las condiciones completas del espacio de momentos están dadas por:

$$\begin{aligned} \langle \vec{p} | \vec{p}' \rangle &= \delta(\vec{p} - \vec{p}') \\ \int d^3 p |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}| &= \hat{I} \end{aligned} \quad (3.49)$$

Desarrollando la función de onda $|\psi\rangle$ en esta base, se obtiene:

$$|\psi\rangle = \int d^3 p |\vec{p}\rangle \langle \vec{p} | \psi \rangle = \int d^3 p \Psi(\vec{p}) |\vec{p}\rangle \quad (3.50)$$

El coeficiente de expansión $\Psi(\vec{p})$ representa la función de onda en espacio de momentos y $|\Psi(\vec{p})|^2 d^3 p$ es la probabilidad de encontrar el momento del sistema en un volumen $d^3 p$ localizado entre $(\vec{p})$ y $(\vec{p} + d\vec{p})$.

El producto escalar entre dos estados está dado en espacio de momentos por:

$$\langle \phi | \psi \rangle = \langle \phi | \left(\int d^3 p |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}| \right) | \psi \rangle = \int d^3 p \Phi^*(\vec{p}) \Psi(\vec{p}). \quad (3.51)$$

Así $\hat{P}|\vec{p}\rangle = \vec{p}|\vec{p}\rangle$ se tiene:

$$\langle \vec{p}' | \hat{P}^n | \vec{p} \rangle = \vec{p}^n \delta(\vec{p}' - \vec{p}). \quad (3.52)$$

3.11 Conexión entre los espacios de momentos y posición

Para encontrar la expresión para la función de transformación $\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle$ tenemos que establecer una conexión entre la posición y el momento del vector de estado $|\psi\rangle$:

$$\langle \vec{r} | \psi \rangle = \langle \vec{r} | \left(\int d^3 p |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}| \right) | \psi \rangle = \int d^3 p \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle \Psi(\vec{p}); \quad (3.53)$$

$$\psi(\vec{r}) = \int d^3p \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle \Psi(\vec{p}). \quad (3.54)$$

De forma similar, se puede escribir

$$\Psi(\vec{p}) = \langle \vec{p} | \psi \rangle = \langle \vec{p} | \int d^3r |\vec{p}\rangle \langle \vec{r} | \psi \rangle = \int d^3r \langle \vec{p} | \vec{r} \rangle \psi(\vec{r}). \quad (3.55)$$

Las dos relaciones implican que $\psi(\vec{r})$ y $\Psi(\vec{p})$ deben ser vistas como las transformadas de Fourier de la otra [16]. En mecánica cuántica la transformada de Fourier de una función $f(\vec{r})$ esta dada por:

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int d^3p e^{\frac{i\vec{p}\cdot\vec{r}}{\hbar}} g(\vec{p}); \quad (3.56)$$

Para la función $\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle$:

$$\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)} e^{\frac{i\vec{p}\cdot\vec{r}}{\hbar}}. \quad (3.57)$$

Esta función trasforma de la representación en espacio de momentos al de posición. Existe una función análoga que corresponde a la transformación inversa,

$$\langle \vec{p} | \vec{r} \rangle = \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle^* = \frac{1}{(2\pi\hbar)} e^{\frac{-i\vec{p}\cdot\vec{r}}{\hbar}}. \quad (3.58)$$

Donde $|\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle|^2$ representa la densidad de probabilidad de encontrar a la partícula en una región alrededor del $\vec{r}$ con un momento igual a $\vec{p}$.

3.12 Propiedades de la densidad en espacio de momentos

La DEM antes y después de la inversión del tiempo es,

$$\pi^{(N)}(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, t) = \pi^{(N)}(-\vec{p}_1, \dots, -\vec{p}_N, -t) \quad (3.59)$$

por lo cual la DEM tiene inversión simétrica

$$\pi(\mathbf{p}) = -\pi(\mathbf{p}) \quad (3.60)$$

Una consecuencia inmediata es que el gradiente de $\pi(\mathbf{p})$ desaparece en $\mathbf{p} = 0$ y por lo tanto, éste siempre es un punto crítico [17].

Una de las características de la densidad en espacio de momentos es su anisotropía. Epstein y Taner llamaron a esta característica principio direccional de enlace: "el momentum de un electrón en un enlace químico será más probable que este dirigido perpendicularmente al eje del enlace." [18]. A pesar de que se han encontrado varias excepciones a este principio [19] ha servido como punto de partida para la investigación de la densidad en espacio de momentos

3.13 Topografía de la DEM

El análisis teórico de una reacción química es posible gracias al estudio de la superficie de energía potencial que corresponde a este sistema. El camino de reacción sobre esta superficie se encuentra formado por numerosas estructuras moleculares que pueden ser utilizadas para monitorear el progreso de la reacción estudiada.

Aparte del método convencional que involucra el estudio de la energía electrónica total, otra forma de seguir el progreso de una reacción y estudiar las posibles formaciones/rupturas de enlaces químicos, es mediante el análisis de la topografía de la densidad electrónica a lo largo del camino de reacción.

La topografía de la densidad en espacio de momentos es estudiada de forma análoga a la densidad en espacio de posición [1] La topografía de $\pi(\mathbf{p})$ puede ser discutida en términos de su matriz Hessiana en los puntos críticos [20, 21].

Un punto crítico (PC) de una función en tres dimensiones está definido como un punto en el cual todas las derivadas parciales de primer orden son iguales a cero, por lo tanto la naturaleza del PC de la función $f(x, y, z)$ es determinada por la matriz Hessiana.

(3.61)

Cada PC es caracterizado por un rango, designado por r que corresponde al número de eigen-

Tabla 3.4: Tipos de PC no degenerados.

Característica(r,s)	Punto crítico.
(3,+3)	Mínimo en todas direcciones
(3,+1)	Silla, máximo en dos direcciones menos en una.
(3,-1)	Silla, mínimo en dos direcciones menos en una.
(3,-3)	Máximo en todas direcciones.

valores diferentes de cero de la matriz Hessiana.

Para determinar si el PC es un mínimo, máximo o un punto silla, es necesario conocer una cantidad definida como la firma: s . La firma de un PC es igual a la suma algebraica de los signos de los valores propios.

Si todos los eigenvalores son diferentes de cero, entonces el PC es no degenerado. La tabla 3.4 muestra las diferentes característica de los puntos críticos no degenerados.

El punto $\mathbf{p} = 0$ es siempre un punto crítico de $\pi(\mathbf{p})$ y es el más importante, por tanto puede ser el punto de partida para el inicio del análisis topográfico de la DEM, pero puede ocurrir dependiendo del sistema analizado, que sirva también como un punto de partida para encontrar más puntos críticos [20, 22].

El punto 0 ha sido usado como una medida para seguir una reacción en el espacio de momentos [23, 24].

Schmider y H^0 estudiaron redes moleculares definidas por los máximos locales conectados por trayectorias de gradiente en espacio de momentos. Redes complejas fueron encontradas solo para moléculas con un alta simetría [25].

Metodología

La parte central de este trabajo de tesis es el análisis y empleo de la DEM, como descriptor de las propiedades de un sistema químico de interés, así como para el seguimiento y análisis de su comportamiento durante una reacción química.

4.1 Programación de la densidad en espacio de momentos (DEM)

Para cumplir con este objetivo fue necesaria la creación del programa *Malla* que se encuentra escrito en lenguaje Fortran. El programa Malla calcula la DEM a partir de las funciones de onda calculadas previamente por GAUSSSIAN09 [4] que se encuentra en un archivo tipo *.wfn* empleando la transformada de Fourier-Dirac. En espacio de posición la densidad electrónica esta dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} N_o |\psi_i(\vec{r})|^2, \tag{4.1}$$

donde $\psi_i(\vec{r})$ es el i -ésimo orbital molecular. Para sistemas de capa cerrada la suma comienza en 1 y continua hasta $\frac{N}{2}$, donde N es el número de electrones y N_o el número de ocupación. Este orbital puede ser escrito en términos de funciones gaussianas primitivas.

Tabla 4.1: Transformadas de Fourier-Dirac correspondientes a orbitales normalizados de tipo gaussianas en una dimensión.

Representación en espacio de posición	Representación en espacio de momentos
$\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{-\frac{1}{4}} e^{-\alpha x^2}$	$(2\alpha\pi)^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{p_x^2}{4\alpha}}$
$2\alpha^{\frac{1}{2}} x \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\alpha x^2}$	$-i\alpha^{-\frac{1}{2}} p_x (2\alpha\pi)^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{p_x^2}{4\alpha}}$
$\frac{4x}{\sqrt{3}} x^2 \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\alpha x^2}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{p_x^2}{\alpha} - 2\right) (2\alpha\pi)^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{p_x^2}{4\alpha}}$
$5\frac{8\alpha^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{15}} x^3 \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\alpha x^2}$	$\frac{i\alpha^{-\frac{1}{2}} p_x}{\sqrt{15}} \left(\frac{p_x^2}{\alpha} - 6\right) (2\alpha\pi)^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{p_x^2}{4\alpha}}$
$\frac{16\alpha^2}{\sqrt{105}} x^4 \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\alpha x^2}$	$\frac{1}{\sqrt{105}} \left(\frac{p_x^4}{\alpha} - \frac{12p_x^2}{\alpha} + 12\right) (2\alpha\pi)^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{p_x^2}{4\alpha}}$

Por su parte la densidad en espacio de momentos esta definida como:

$$\rho(\vec{p}) = \sum_a N_{occ} \sum_{\mu} \sum_v C_{a\mu} C_{av} \chi_{\mu}^*(\vec{p}) \chi_v(\vec{p}) \quad (4.2)$$

Según esta última ecuación, para hallar la densidad en espacio de momento perteneciente a un sistema, basta con conocer las funciones tipo gaussianas $\chi_v(\vec{p})$. La deducción completa de la ecuación 4.2 se muestra en el apéndice A. La tabla 4.1 muestra los orbitales normalizados tipo gaussianas en una dimensión en espacio de posición y en espacio de momentos.

4.2 Estudio de la DEM perteneciente a moléculas diatómicas homonucleares

1. Se realizaron los cálculos para la obtención de las funciones de onda de las moléculas diatómicas homonucleares: Be₂, C₂, F₂, N₂, B₂, Br₂, Cl₂, H₂, N₂ y O₂. con un nivel de teoría MP2 con el conjunto base *aug-cc-pVTZ*.
2. Se generaron los archivos *.wfn* que contienen las funciones de onda correspondientes a cada uno de estos sistemas químicos de interés.
3. Se emplea el programa Malla para el cálculo de la DEM, a partir de los archivos *.wfn* pertenecientes a cada una de las estructuras. Esta información se genera y guarda en un archivo de salida *.cub* que puede ser leído por cualquier visor de moléculas.

4. Obtención de los planos de la DEM xy , xz e yz . Cada gráfico cuenta con 9 000 000 puntos y constituyen la principal herramienta para el estudio de la distribución de la DEM de cada sistema estudiado.
5. Obtención de gráficos de línea de la DEM a lo largo de los ejes x , y , z empleando el programa GNUPLOT. Cada gráfico obtenido, cuentan con 5 000 y son la principal importante herramienta para el estudio de los puntos crítico de la DEM.
6. Obtención de la característica $C(r, s)$ que describe cada estructura dentro del camino de reacción.
7. Estudio de la topografía de la densidad electrónica en espacio de posición, empleando el programa AIMStudio [26]. Este estudio permite obtener los puntos críticos de la densidad electrónica y las trayectorias de enlaces para cada uno de los sistemas estudiados. Este análisis solo se realizó para las estructuras obtenidas por medio del CRI realizado mediante el método MP2/aug-cc-PVTZ.

Con la obtención de la característica $C(r, s)$ y el estudio de los planos de la DEM xy , xz e yz es posible caracterizar el punto crítico de la densidad localizado en $\vec{p} = 0$ de los sistemas químicos analizados y el tipo de enlace con que cuentan cada sistema.

4.3 Estudio de la DEM en una reacción química

1. Se realizaron los cálculos de CRI para la isomerización del ácido cianhídrico (HCN) y del cumuleno $C(BH)_2$ con un nivel de teoría HF y MP2 empleando en ambos casos el conjunto base *aug-cc-PVTZ*.
2. Se generaron los archivos *.wfn* que contienen las funciones de onda correspondientes a cada una de las estructuras obtenidas en el cálculo de CRI.
3. Se emplea el programa Malla para el cálculo de la DEM, a partir de los archivos *.wfn* pertenecientes a cada una de las estructuras. Esta información se genera y guarda en un archivo de salida *.cub* que puede ser leído por cualquier visor de moléculas.
4. Obtención de los planos de la DEM *xy*, *xz* e *yz*. Cada gráfico cuenta con 9 000 000 puntos y constituyen la principal herramienta para el estudio de la distribución de la DEM de cada sistema estudiado.
5. Obtención de gráficos de línea de la DEM a lo largo de los ejes *x*, *y*, *z* empleando el programa GNUPLOT.

Cada gráfico obtenido, cuentan con 5 000 y son la principal importante herramienta para el estudio de los puntos crítico de la DEM.

6. Obtención de la característica $C(r, s)$ que describe cada estructura dentro del camino de reacción.
7. Estudio de la topografía de la densidad electrónica en espacio de posición, empleando el programa AIMStudio [26]. Este estudio permite obtener los puntos críticos de la densidad electrónica y las trayectorias de enlaces para cada uno de los sistemas estudiados. Este análisis solo se realizó para las estructuras obtenidas por medio del CRI realizado mediante el método MP2/*aug-cc-PVTZ*.

Con la obtención de la característica $C(r, s)$ y el estudio de los planos de la DEM *xy*, *xz* e *yz* es posible caracterizar el punto crítico de la densidad localizado en $\vec{p} = 0$, para cada una de las estructuras dentro de la CRI, misma que nos permite evaluar los cambios y las propiedades de un sistema dentro de una reacción química.

La figura 4.1 muestra el diagrama de flujo correspondiente a la metodología empleada para el estudio de la DEM dentro de reacciones químicas

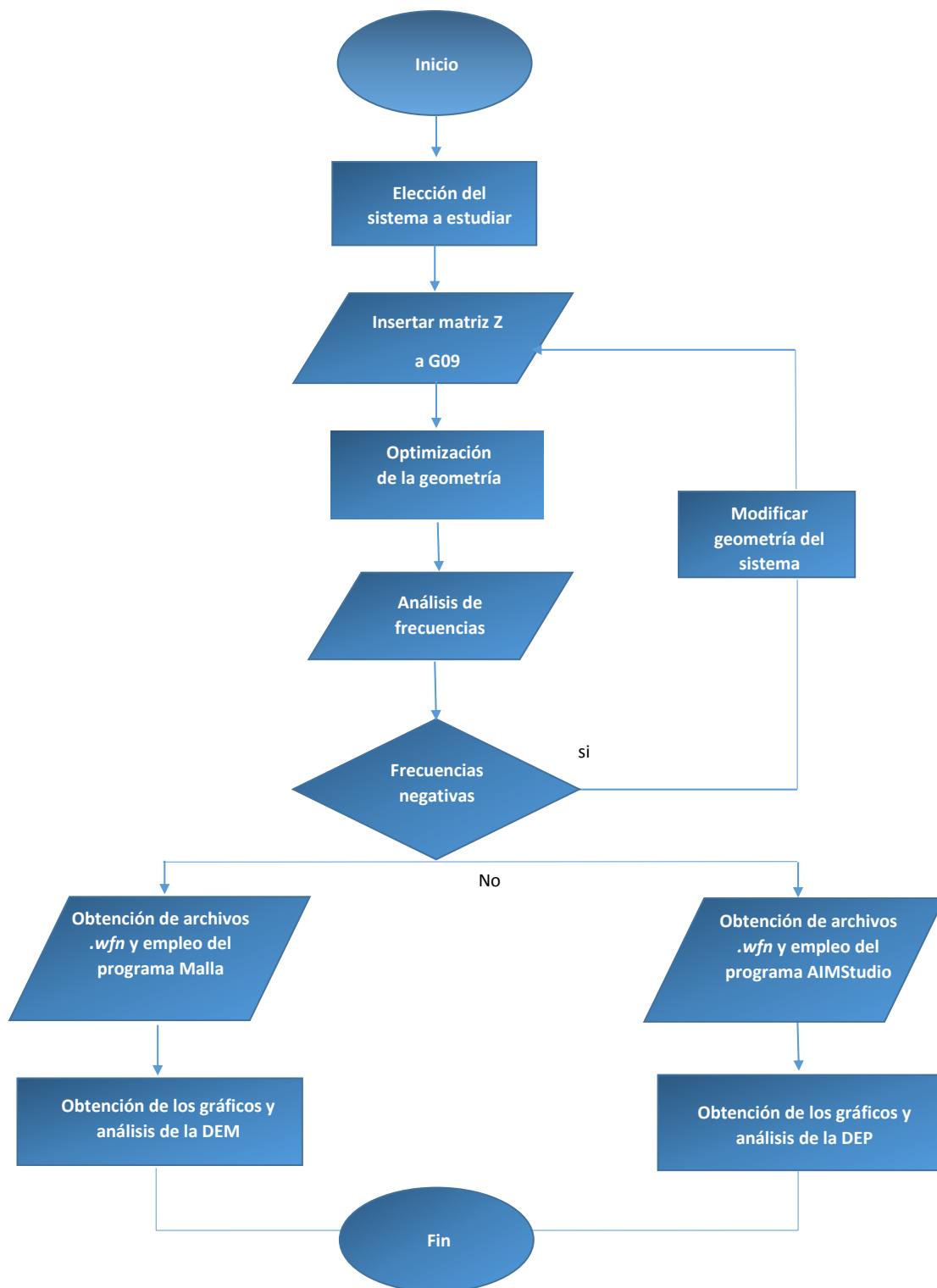


Figura 4.1: Diagrama de la metodología seguida para el análisis de la DEM correspondientes a los sistemas analizados.

4.4 Infraestructura

El desarrollo del código fuente del programa *malla* se realizó en una laptop Lenovo Thinkpad con procesador Intel Core i3, 6Gb en memoria RAM y sistema operativo ubuntu 14.04 LTS a 64 *bits*. Mientras que los cálculos y procesamiento de datos se llevaron a cabo en workstation de 2 procesadores Intel Xenon 6 core a 2.93 GHz, con 32 Gb en memoria RAM, con el sistema operativo GNU/Linux Ubuntu Server 10.04.4 LTS $x86_{64}$ y en workstation con procesador Core2 Quad CPU Q9550 a 2.83 GHz, con 8 Gb en memoria RAM y 16 Gb en SWAP con el sistema operativo Ubuntu Server 10.04.4 LTS $x86_{64}$.

Resultados y discusión

5.1 Análisis de la DEM en moléculas diatómicas homonucleares

La base de este trabajo fue la obtención y el posterior estudio de las propiedades de densidad electrónica en espacio de momentos. Para poder llevar a cabo este análisis, es indispensable realizar un estudio sistemático de la topografía de la DEM, por lo que es necesario obtener y caracterizar los puntos críticos de la densidad electrónica.

Como primer paso, se reprodujeron y caracterizaron las propiedades de DEM, por medio de la evaluación de la característica $C(r, s)$, misma que describe a las moléculas diatómicas homonucleares: Be_2 , C_2 , F_2 y N_2 . Estos sistemas fueron obtenidos y estudiados anteriormente por Thakkar [27, 28] y colaboradores empleando el método HF/aug-cc-PVTZ.

Estas moléculas son de gran interés químico ya que son los sistemas más sencillos que involucran la formación de diferentes tipos de enlaces.

Para profundizar en el análisis del comportamiento de la DEM para estos sistemas y estu-

diar los efectos de la correlación electrónica en ellos, se realizó el estudio y la determinación de la característica $C(r, s)$ empleando el método MP2(FULL)/aug-cc-PVTZ.

Se obtuvieron los gráficos de la DEM en los ejes x , y e z que permiten evaluar los puntos críticos de la DEM en estos ejes para definir la característica del punto crítico $C(r, s)$.

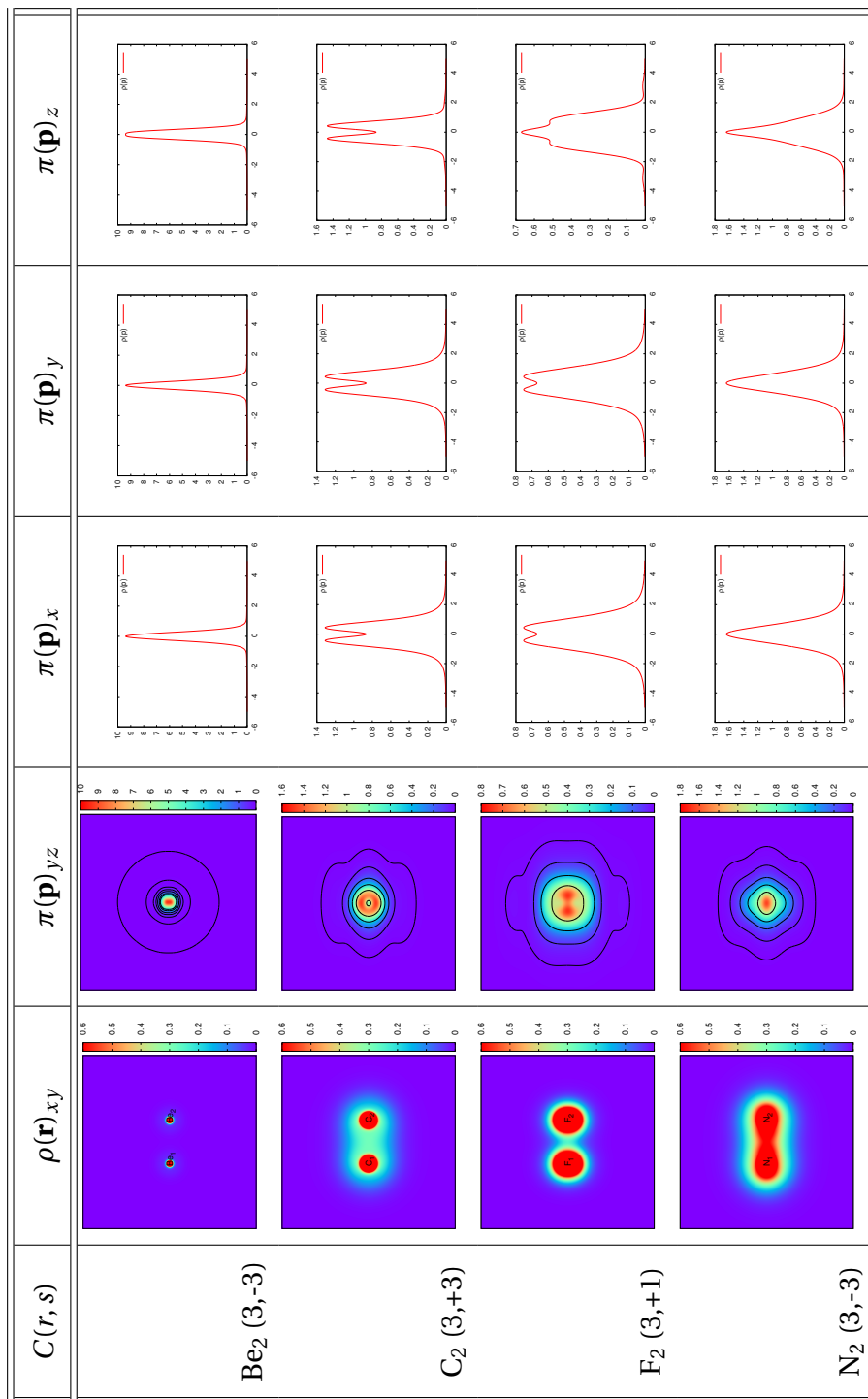
También se graficaron los planos xy de la densidad electrónica en espacio de posición, para cada uno de los sistemas mencionados anteriormente. Estos gráficos fueron obtenidos para llevar a cabo una comparación entre las propiedades que nos brinda el estudio de la DEM, con su análoga en espacio de posición.

Por último, se obtuvieron los gráficos correspondientes a los planos xy , xz e yz de la DEM de cada una de las moléculas estudiadas. Se escogió el plano yz ya que en él se visualizan de forma clara los cambios en la estructura de DEM, misma que nos brinda un indicio acerca de la formación y el tipo de enlace químico en cada uno de los sistemas analizados.

Para ampliar la caracterización de las propiedades de la DEM durante la formación de enlaces químicos, se estudiaron las moléculas diatómicas homonucleares: B_2 , Br_2 , Cl_2 , H_2 , N_2 y O_2 .

Se graficó la DEM en los ejes x , y e z , correspondiente a estos sistemas para la obtención de las características $C(r, s)$. Además, se obtuvieron los gráficos de la densidad electrónica en espacio de posición en el plano xy y la DEM en el plano yz para realizar el análisis anteriormente mencionado.

La tabla 5.1 muestra los gráficos de la DEM en los ejes x , y e z así como el plano xy en espacio de posición de los sistemas Be_2 , C_2 , F_2 , N_2 , mismos que también fueron analizados anteriormente por Thakar [29].

Tabla 5.1: Análisis de la densidad en espacio de momentos correspondiente a moléculas diatómicas.

La molécula de Be_2 cuenta con un punto crítico centrado en el origen $\vec{p} = \{0, 0, 0\}$, caracterizado por $C(r, s) = (3, -3)$. Esta molécula cuenta con un orden de enlace igual a cero. Esto es indicativo de el enlace dentro de este sistema es inestable. Los gráficos de la DEM en los ejes x , y e z pertenecientes a este sistema, muestran un valor del máximo de 9.5 unidades atómicas y tiene un intervalo de valor de densidad electrónica bastante homogéneo. El gráfico del plano yz de la DEM muestra una simetría esférica, esto nos brinda un indicio acerca de lo débiles que son las interacciones que presentan los átomos que conforman esta molécula homonuclear.

El estudio de los gráficos de la DEM del sistema C_2 , nos muestra que cuenta con un mínimo en todas las direcciones situado en $\vec{p} = \{0, 0, 0\}$ definido por la característica $C(r, r) = (3, +3)$.

La proyección de la DEM a lo largo de los ejes x , y e z nos muestra que C_2 cuenta con un mínimo situado en el origen, sobre cada uno de estos ejes y cada uno de ellos posee un valor de 0.9 unidades atómicas

El plano yz de la DEM, muestra la formación de un anillo con un amplio intervalo de valores de momentos alrededor de los núcleos. Es posible notar que este anillo contiene valores de momentos bastante bajos, situados sobre todo en las zonas más alejadas.

Este anillo es indicativo también de la formación del enlace químico entre los dos átomos de C ya que los valores de momento observados en el, corresponden a los electrones situados en la capa de valencia de ambos átomos. Estos electrones cuentan con menor energía cinética y son los responsables de la formación del enlace de este sistema.

Para el caso de la molécula de F_2 , la característica del punto crítico es $C(r, s) = (3, +1)$ que corresponde a un punto crítico en forma de silla, con dos mínimos situados en el origen: uno en el eje x con un valor 0.675 unidades atómicas y un segundo en el eje y con un valor de 0.675 unidades atómicas Este sistema cuenta con un máximo situado en $p = 0$ en el eje z y tiene un valor de 0.675 unidades atómicas

Al ser la molécula más electronegativa y contar con un gran número atómico, el intervalo de valores de momentos es muy amplio para este sistema.

También puede visualizarse un anillo que contiene un amplio intervalo con valores bajos de momento alrededor de los núcleos. Este anillo es resultado de la disminución en la energía cinética y la formación del enlace químico entre estos dos átomos.

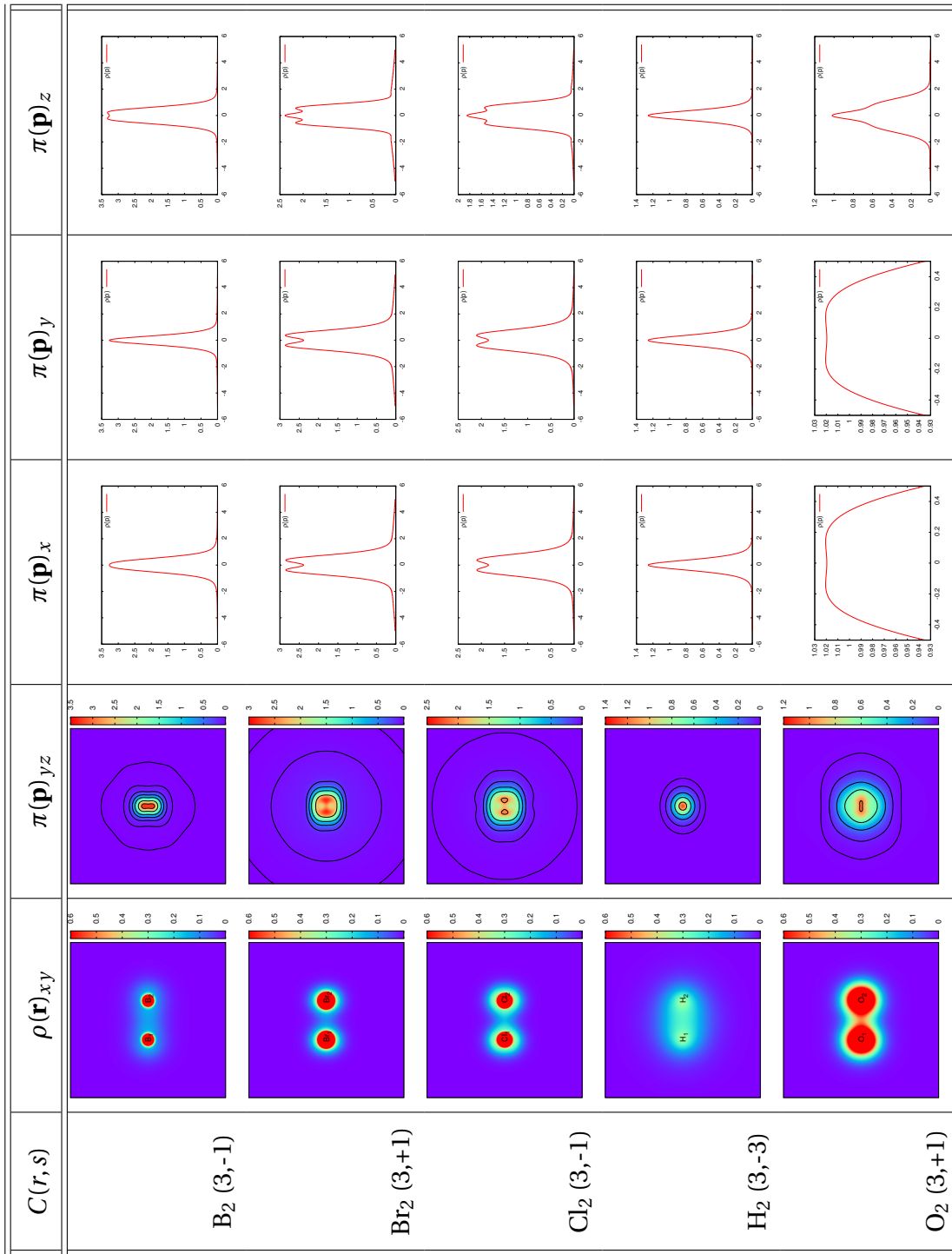
El análisis de la molécula de N_2 nos arroja que esta posee un máximo en todas las direcciones sobre x , y e z , por lo que la característica $C(r, s)$ del punto crítico es $(3, -3)$. Es posible observar que los puntos críticos de la DEM en los ejes x , y e z correspondientes a este sistema, son muy similares entre si. Todos ellos están situados en $p = 0$ y comparten el mismo valor en el máximo: 1.6 unidades atómicas

Al analizar el plano de DEM yz , es posible observar que este sistema cuenta con un anillo que contiene un intervalo de momentos muy homogéneo, esto esta relacionado con la mayor localización de los electrones que se encuentran dentro del triple enlace. Este enlace es el responsable de darnos origen a la molécula de N_2 .

El análisis de la representación en espacio de posición, permite visualizar la gran cantidad de la densidad electrónica aculada entre los dos núcleos de los átomos de nitrógeno, que dan origen al triple enlace.

La tabla 5.2 muestra los gráficos de la DEM en los ejes x , y e z así como el plano xy en espacio de posición de los sistemas C_2 , B_2 , Br_2 , Cl_2 , H_2 y O_2 mismos que también fueron analizados anteriormente por Thakar [29].

Tabla 5.2: Análisis de la densidad en espacio de momentos correspondiente a moléculas diatómicas.



La molécula de B_2 tiene el punto crítico localizado en $\vec{p} = \{0,0,0\}$ con la característica $C(r,s) = (3,-1)$. Cuenta con un máximo de la DEM situado en el origen en el eje $\{x\}$, con un valor de 3.25 a.u y un segundo máximo en el eje $\{y\}$ situado en el origen con un valor de 3.25 unidades atómicas Por último cuenta con un mínimo en el eje z localizado en $p = 0$, este tiene un valor de 3.25 unidades atómicas

Estos valores son altos en comparación con los sistemas analizados anteriormente. Esto se justifica ya que el orden de enlace con que cuenta esta molécula ($\frac{1}{2}$). Esto es indicativo de la presencia de un enlace inestable.

En espacio de posición se muestra la formación de un enlace con poca densidad electrónica entre los átomos de B_2 .

Se observa que el plano yz de DEM, muestra la presencia de un anillo alrededor de los núcleos un amplio intervalo de valores de momentos, mismo que nos indica la formación del enlace entre los dos átomos al poseer una menor energía cinética.

Para el caso de la molécula de Br_2 , al ser un sistema formado por dos átomos con un gran número atómico, se observa un gran intervalo de valores de la DEM. Esto se aprecia claramente analizando el plano yz . También se observa la formación de un anillo con un valor de momento bajo alrededor de los núcleos.

La característica que corresponde a este sistema es $C(r,s) = (3,+1)$, lo cual indica que el sistema cuenta con un punto crítico con forma de silla situado en $\vec{p} = \{0,0,0\}$. Ésta peculiar forma es consecuencia de que el sistema tenga dos mínimos en la DEM, en los ejes $\{x,y\}$. Ambos mínimos están situados en el origen y tiene un valor de 2.5 unidades atómicas Cuenta con un máximo situado sobre el origen en el eje z , con un valor de 2.5 unidades atómicas

Tras el análisis de las proyecciones de la DEM sobre los ejes x , y e z perteneciente a la molécula de Cl_2 es posible reconocer dos mínimos de la DEM en los ejes x,y , ambos con 1.75 unidades atómicas Por último cuenta con un máximo en el eje z situado en el origen y cuenta con un valor de 1.75 unidades atómicas De esta forma la característica $C(r,s)$ queda definida

para este sistema como: (3, +3).

Este sistema cuenta con un número atómico alto y un número elevado de electrones en la capa de valencia. Por tanto, la representación de DEM en el plano yz muestra un intervalo muy alto de valores de momentos. Este sistema muestra también la formación de un anillo con un amplio intervalo de valores de momentos.

Este anillo es indicativo también de la formación del enlace químico entre los dos átomos de Cl ya que los valores de momento observados en el, corresponden a los electrones situados en la capa de valencia de ambos átomos. Estos electrones cuentan con menor energía cinética y son los responsables de la formación del enlace de este sistema.

El análisis de H_2 indica que este sistema posee un máximo en todas las direcciones situado en $\vec{p} = \{0, 0, 0\}$. Este sistema muestra máximos en los ejes x , y e z , todos ellos con un valor de 1.75 unidades atómicas. Esta es la molécula diatómica más simple, cuenta con un sólo un par de electrones de valencia por lo tanto el intervalo de valores de momento es muy pequeño y compacto. El plano yz de la DEM muestra un anillo con un intervalo de valores de momento muy bajo y contiene una gran simetría. Al analizar el plano xy de la densidad en espacio de posición, es posible observar el enlace que da origen a la molécula analizada.

Por último tenemos a la molécula de O_2 que tiene la característica $C(r, s) = (3, +1)$. Cuenta con un mínimo en el eje x , y otro en el eje y . Ambos mínimos están localizados en el origen y tienen un valor de 1.015 unidades atómicas. También posee un máximo sobre el eje z que se encuentra centrado en el origen y toma un valor de 1.015 unidades atómicas.

Al analizar el plano yz es posible notar que la DEM cuenta con un anillo con un rango de valores de momento bastante extendido. Esto se debe a que los electrones situados en la capa de valencia, están muy localizados y tienen un valor de momento bastante homogéneo. Al observar el gráfico de la densidad electrónica en espacio de posición, es fácil visualizar el doble enlace y la densidad electrónica contenida entre los núcleos de los átomos que constituyen a este sistema.

Tras la realización de este estudio, es posible concluir que para que se lleve a cabo la formación de un enlace químico entre los átomos que conforman a cada una de las moléculas estudiadas, es indispensable que los electrones situados en la zona de valencia tengan un valor bajo de momento que se traduce en un valor bajo de energía cinética. Sistemas que tengan esta característica, tendrán electrones más localizados y disponibles para la formación de enlaces.

El aumento del intervalo de valores de la DEM es proporcional al aumento en el número atómico. Sistemas constituidos con átomos muy grandes tendrán un mayor número de protones en los núcleos y los electrones cercanos a ellos tomarán un intervalo de momentos más amplio.

Moléculas con más de un enlace sencillo o sistemas altamente reactivos tienen una distribución más homogénea de valores de momento. Sistemas que tengan electrones más localizados o con valores muy altos de momento disminuyen el espacio ocupado por la DEM.

Una vez identificado los cambios en las características de la DEM en la formación de los diferentes tipos de enlaces, el siguiente paso de este trabajo es investigar los cambios que ocurren en la topografía de DEM al realizar el seguimiento de una reacción química.

Existe una relación entre las características del punto crítico y el tipo de enlace presente en los sistemas analizados

5.2 Análisis de la reacción de isomerización de HCN-CNH

5.2.1 Método Hartree-Fock

Tras el estudio del comportamiento y las propiedades de la DEM en moléculas diatómicas homonucleares, el siguiente paso para el análisis de las propiedades de la DEM, es su empleo para el seguimiento de una reacción química.

El espacio de momentos tiene una íntima relación con la energía cinética de un sistema, por tanto su estudio es de gran importancia para determinar propiedades como la zona de valencia o las propiedades necesarias para la ruptura/formación de enlaces y con ello determinar la reactividad química.

Con este fin, se propone el análisis de la reacción de isomerización del cianuro de hidrógeno o ácido cianhídrico.



Esta reacción unimolecular de isomerización consta básicamente en el movimiento del hidrógeno sobre la vecindad del grupo CN, pasando del nitrógeno hacia el carbono. En ella se considera a la distancia entre C-N como constante [30], ya que es virtualmente la misma en el caso del grupo cianuro y el isocianuro [31]. Esta reacción fue elegida al ser un sistema relativamente simple, ya que involucra la participación de tres átomos: carbono(C), nitrógeno (N), e hidrógeno (H).

Por medio de la realización del cálculo de la coordenada de reacción intrínseca (CRI), con el método HF/aug-cc-PVTZ es posible obtener los gráficos de DEM en los ejes x , y e z para cada una de estas estructuras dentro del camino de reacción correspondiente a este sistema.

Estos gráficos representan la herramienta principal para el estudio de los puntos críticos de la DEM y la obtención de la característica $C(r, s)$ que define a cada una de estas estructuras. De esta forma, es posible reconocer las zonas que contienen cambios en la topografía de la densidad electrónica a lo largo del (CRI) que son resultado de la formación y pérdida de los puntos críticos de la DEM.

La gráfica 5.1, muestra las estructuras obtenidas por medio del cálculo de CRI mediante el método Hartree-Fock (HF/aug-cc-PVTZ). En ella se observan las zonas (puntos rojos) donde se llevan a cabo los cambios en la característica $C(r, s)$ obtenidas a partir del análisis de los puntos críticos de la DEM en los ejes x , y e z . La estructura señalada con el número 1, corresponde a la estructura CNH (0 kcal/mol) y la señalada con el número 9 corresponde al estado de transición, que cuenta con el valor más alto de energía (36.52 kcal/mol). La estructura marcada

con el número 15 corresponde a HCN y representa a los productos dentro de esta reacción homonuclear. Esta estructura cuenta con el valor más bajo de energía que es (-10.29 kcal/mol).

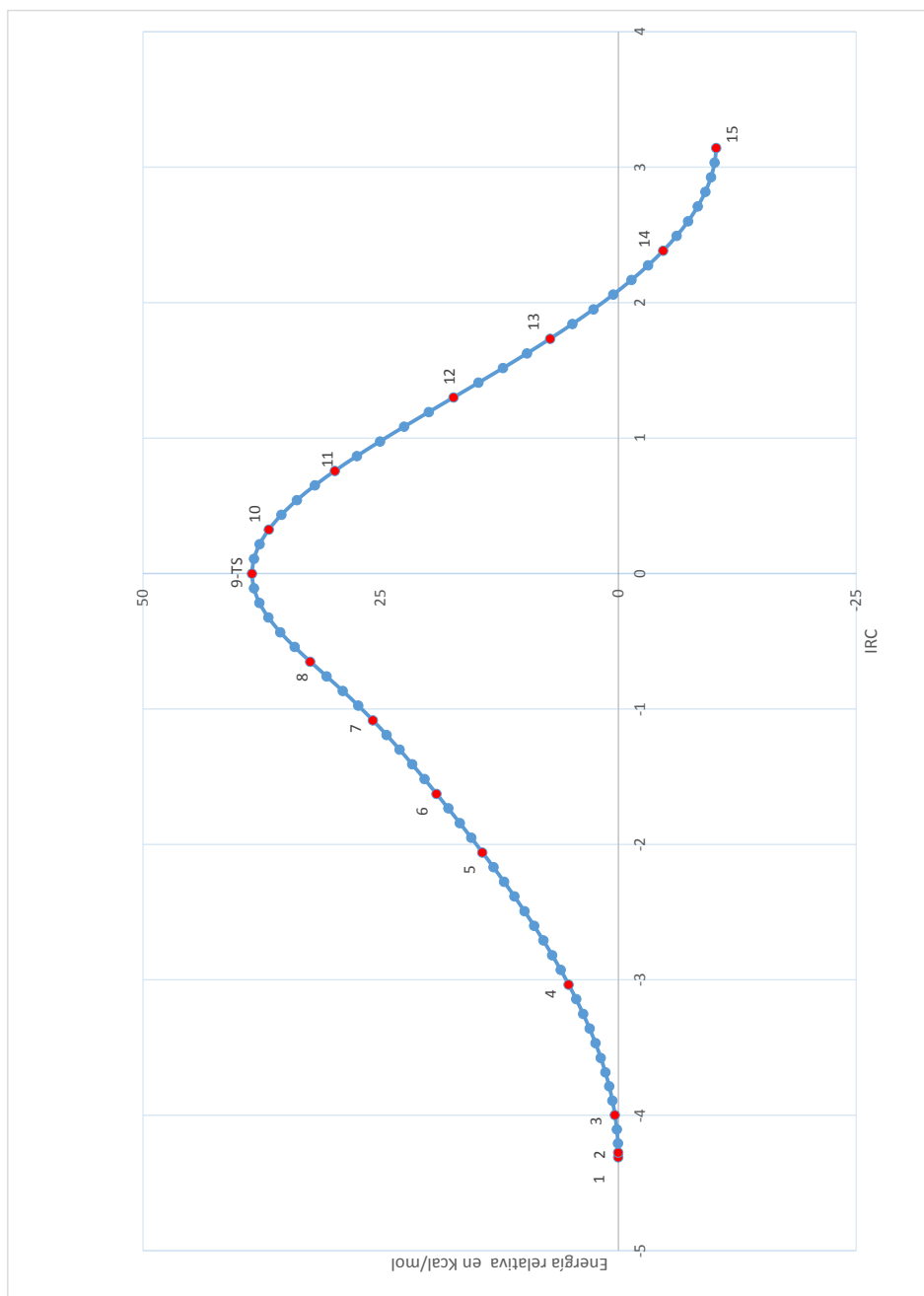
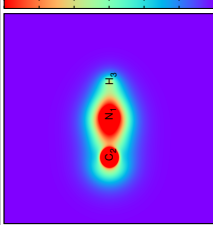
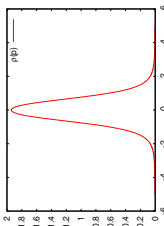
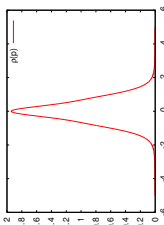
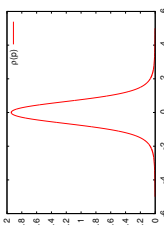
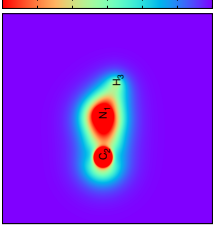
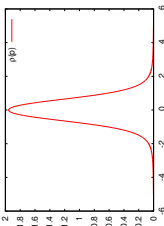
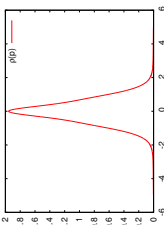
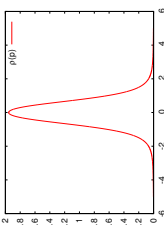
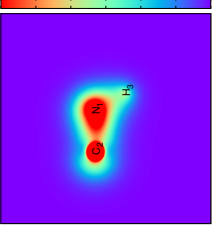
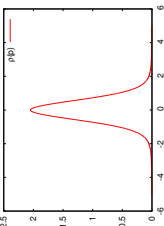
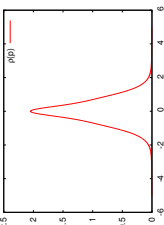
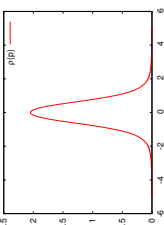
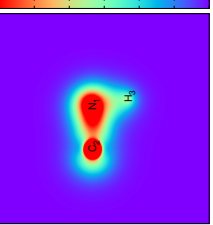
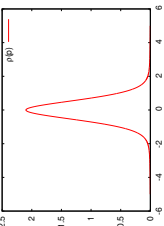
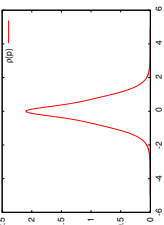
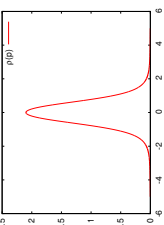


Figura 5.1.1: Coordenada intrínseca de reacción perteneciente a la isomerización del cianuro de hidrógeno (HF/aug-cc-PVTZ).

La tabla 5.3 muestra los los gráficos de DEM sobre los ejes x , y e z que pertenecen a las estructuras (1-5) dentro de la coordenada de reacción intrínseca del cianuro de hidrógeno. También se exponen los valores de la característica $C(r, s)$ para cada estructura y se graficó la densidad electrónica en espacio de posición sobre el plano xy , para llevar a cabo una comparación de los dos espacios a lo largo de la reacción.

Por último, la tabla muestra la densidad electrónica en espacio de posición sobre el plano xy de cada una de ellas para llevar a cabo un seguimiento de la reacción y realizar una comparación entre las propiedades que nos brinda el estudio de la DEM sobre la representación en espacio de posición.

Tabla 5.3: Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción del cianuro de hidrógeno (Método Hartree-Fock.)

Punto	$C(r, s)$	$\rho(\mathbf{r})_{yz}$	$\pi(\mathbf{p})_x$	$\pi(\mathbf{p})_y$	$\pi(\mathbf{p})_z$
1	(3,-3)				
2	(3,-3)				
3	(3,-3)				
4	(3,-3)				

En esta parte del estudio, se observa la migración del protón del átomo de hidrógeno a lo largo de la vecindad del grupo CN. Este protón pasa del átomo de nitrógeno al átomo de carbono. Esta migración se refleja en el aumento progresivo del intervalo y los valores de la DEM. Esto es indicativo de que los electrones pertenecientes a este sistema, están tomando diversos valores de momento y de energía cinética como consecuencia de la migración del protón del hidrógeno. Esto es propicio para la ruptura de enlaces químicos y que los electrones están menos localizados.

La tabla 5.4 contiene los gráficos de DEM sobre los ejes x , y e z correspondientes a las estructuras (5-8) obtenidos por medio del cálculo de coordenada intrínseca de reacción correspondiente al cianuro de hidrógeno.

Esta tabla también muestra los valores de la característica $C(r, s)$ y los gráficos de la densidad electrónica en espacio de posición sobre el plano xy perteneciente a cada uno de las estructuras obtenidas por medio del cálculo de la coordenada intrínseca de reacción.

Tabla 5.4: Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción del cianuro de hidrógeno (Método Hartree-Fock).

Punto	$C(r, s)$	$\rho(\mathbf{r})_{yz}$	$\pi(\mathbf{p})_x$	$\pi(\mathbf{p})_y$	$\pi(\mathbf{p})_z$
5	(3,-3)				
6	(3,-3)				
7	(3,-3)				
8	(3,-3)				

Durante esta etapa de la reacción, se observa el aumento progresivo en el valor del punto crítico de la DEM situado en $p = 0$, en los ejes x , y e z para las estructuras 5, 6, 7 y 8. El valor de la característica $C(r, s)$ se mantiene constante para estas estructuras a pesar de estos cambios.

La tabla 5.9 expone los gráficos de DEM sobre los ejes x , y e z correspondientes a las estructuras (9-12) obtenidos por medio del cálculo de CRI para la reacción de isomerización del cianuro de hidrógeno. Se exponen también los valores de la característica $C(r, s)$ y los gráficos de la densidad electrónica en espacio de posición sobre el plano xy para cada una de estas estructuras.

Tabla 5.5: Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción del cianuro de hidrógeno (Método Hartree-Fock).

Punto	$C(r, s)$	$\rho(\mathbf{r})_{yz}$	$\pi(\mathbf{p})_x$	$\pi(\mathbf{p})_y$	$\pi(\mathbf{p})_z$
9-TS	(3,-3)				
10	(3,-3)				
11	(3,-3)				
12	(3,-1)				

En esta tabla, se muestra la descripción de la estructura 9-TS que corresponde al estado de transición perteneciente a la reacción de isomerización del cianuro de hidrógeno. Al observar los gráficos de la DEM en los ejes x , y e z correspondientes a esta estructura, es posible notar la disminución del intervalo de valores de momento sobre los ejes x y z , así como el aumento del valor del máximo de la DEM situado en el origen.

Al continuar con el análisis de este sistema, es posible observar como los máximo de la DEM, disminuye constantemente en las estructuras 10, 11 y 12. Este fenómeno resulta más claro al observar los gráficos de la DEM sobre los ejes x , y e z en la estructura 12, en la cual se observa la desaparición del máximo de la DEM sobre el eje z y el aumento del intervalo de la DEM sobre el eje x . Estos resultados son indicio de la formación de un enlace entre el átomo de carbono y el átomo de hidrógeno.

Por último, en la tabla 5.10 se muestran los gráficos de DEM sobre los ejes x , y e z correspondientes a las estructuras (13-15). La tabla muestra las características $C(r, s)$ correspondientes a cada estructura obtenida por medio del cálculo de la coordenada de reacción intrínseca y se muestran los gráficos de la densidad electrónica en espacio de posición sobre el plano xy para cada una de ellas.

Tabla 5.6: Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción del cianuro de hidrógeno (Método Hartree-Fock).

Punto	$C(r, s)$	$\rho(\mathbf{r})_{yz}$	$\pi(\mathbf{p})_x$	$\pi(\mathbf{p})_y$	$\pi(\mathbf{p})_z$
13	(3,+1)				
14	(3,+1)				
15	(3,+1)				

Los gráficos de la DEM en los ejes x , y , z , indican que a medida que el enlace carbono-hidrógeno se fortalece, los puntos críticos en estos ejes DEM sobre los ejes sigue disminuyendo hasta formar un mínimo en el origen. Estas estructuras presentan dos mínimos de la DEM sobre los ejes x y z , con un máximo situado en el origen sobre el eje y .

Se observa el cambio en la característica $C(r, s)$, pasando de $(3, -3)$ a $(3, +1)$ para estas tres estructuras. La estructura 15 (enlace C-H más fuerte), tiene la característica $C(r, s)$ definida como $(3, +1)$.

5.3 Análisis de la reacción de isomerización de HCN-CN_H

5.3.1 Método MP2

Para determinar el efecto de la correlación electrónica sobre los puntos críticos de la DEM, en este trabajo de tesis se realiza el cálculo de la coordenada intrínseca de reacción empleando el método MP2(full)/aug-cc-PVTZ. Siguiendo la metodología descrita con anterioridad se obtienen los gráficos de la DEM sobre los ejes x , y e z para cada una de las estructuras obtenidas tras la realización de este cálculo.

Estos gráficos representan la herramienta principal para el estudio de los puntos críticos de la DEM y la obtención de la característica $C(r, s)$ que define a cada una de estas estructuras. De esta forma, es posible reconocer las zonas que contienen cambios en la topografía de la densidad electrónica a lo largo del (CRI) que son resultado de la formación y pérdida de los puntos críticos de la DEM.

La gráfica 5.2 muestra las estructuras obtenidas tras llevar a cabo el cálculo de la coordenada de reacción intrínseca (CRI), mediante el método MP2 con la base *aug-cc-PVTZ* para la reacción de isomerización del cianuro de hidrógeno.

En ella se observan las zonas (puntos rojos) donde se llevan a cabo los cambios en la car-

acterística $C(r, s)$. La estructura señalada con el número 1, corresponde a la estructura CNH y cuenta con un valor de energía relativa de (0 kcal/mol). La estructura señalada con el número 61 corresponde al estado de transición, que cuenta con el valor más alto de energía (38.39 kcal/mol). El punto marcado con el número 109 corresponde a la estructura HCN y representa a los productos dentro de esta reacción homonuclear, además tiene el valor más bajo de energía que es (-18.21 kcal/mol).

Al comparar el valor de energía para el estado de transición, con valor obtenido con el método HF/aug-cc-PVTZ se obtiene una diferencia de 2.01 kcal/mol. Este valor de energía corresponde a la correlación electrónica.

Al considerar el efecto de la correlación electrónica, el cálculo de coordenada de reacción intrínseca obtenido con el método MP2, permite localizar un mayor número de zonas dentro del camino de reacción, donde se llevan cambios en los puntos críticos de DEM.

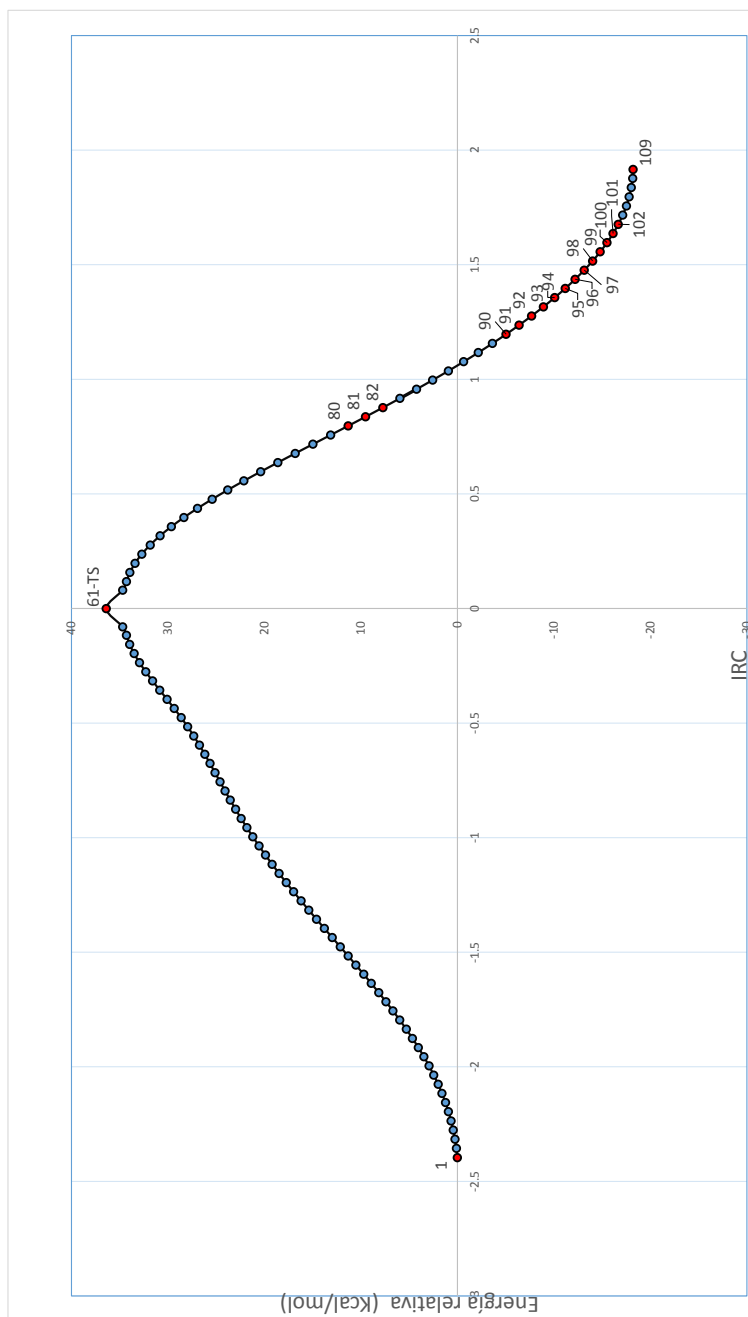


Figura 5.2: Coordenada intrínseca de reacción perteneciente a la isomerización del cianuro de hidrógeno (Método MP2/aug-cc-PVTZ).

Estos cambios en la topografía de la densidad electrónica en espacio de momentos, son consecuencia de la formación y pérdida de los puntos críticos en el eje P_z y pueden ser visualizados de un manera más fácil en el plano yz .

Por este motivo, la tabla 5.7 solo muestra los gráficos correspondientes a este eje y a este plano, para las estructuras 1, 61, 80 y 81. También muestra las características $C(r, s)$ y los gráficos del análisis de topografía de la densidad electrónica propuesto por Bader.

Este análisis se llevo a cabo para relacionar los cambios en los puntos críticos de la DEM con la formación o ruptura de enlaces químicos dentro de las estructuras de este sistema, obtenidas por medio del cálculo de CRI.¹.

¹Coordenada de reacción intrínseca.

Tabla 5.7: Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción del cianuro de hidrógeno (Método MP2/aug-cc-PVTZ).

Punto	$C(r, s)$	$\rho(\mathbf{r})_{xy}$	$\pi(\mathbf{p})_{yz}$	$\pi(\mathbf{p})_z$	Puntos críticos y trayectorias de enlace $\rho(\mathbf{r})$
1	(3,-3)				
61-TS	(3,-3)				
80	(3,-3)				
81	(3,-3)				

Se muestra la densidad electrónica en espacio de posición sobre el plano xy de cada una de ellas para llevar a cabo un seguimiento de la reacción y realizar una comparación entre las propiedades que nos brinda el estudio de la DEM sobre la representación en espacio de posición.

El primer punto que se muestra en la tabla 5.7 corresponde a la estructura lineal CNH, en el se muestra al átomo de hidrógeno unido al átomo de nitrógeno. Es posible observar que la distribución de la DEM sobre el eje z es uniforme y tiene un máximo en $p_z = 0$. El análisis de Bader nos indica la formación de dos punto críticos que nos indican la formación de los enlaces C—N y el enlace N—N, de esta forma la característica de este sistema es $C(r, s) = (3, -3)$, que nos indica que existe un máximo en todas direcciones.

Estas propiedades y valor de la característica se mantiene hasta llegar a la estructura 61, que corresponde al estado de transición dentro de la coordenada intrínseca de reacción.

El análisis de Bader para este punto indica la ruptura del enlace N—H y la formación del enlace C—H. Para este punto, el valor del máximo de la DEM aumenta y la distribución se reduce, lo cual de una mayor densidad en $p_z = 0$

Al continuar el análisis de las estructuras obtenidas mediante el cálculo de CRI, se detecta el inicio de la zona en la cual se pierde el máximo de la DEM sobre el eje z . La estructura 80 conserva la característica $C(r, s) = (3, -3)$, pero presenta una disminución en el valor del máximo de la DEM, esta disminución se va pronunciando más a medida que seguimos avanzando dentro de la CRI.

Al analizar los gráficos de DEM en el plano yz para estas estructuras es posible observar el aumento del valor de la densidad sobre los núcleos. También es posible observar el aumento del intervalo de momentos, lo cual es indicativo del debilitamiento y desaparición del del enlace N—H y la formación del enlace C—H.

La tabla 5.8 muestra los gráficos de la DEM perteneciente de las estructuras obtenidas mediante el cálculo de la coordenada intrínseca de reacción para las estructuras: 82, 90, 91, 92 y 93. En ellas se observa paso a paso los cambios en los puntos críticos de la DEM sobre el eje z y sobre el plano yz . Esta tabla contiene además, el valor de la característica $C(r, s)$ de cada una de estas estructuras.

Por último se exponen los gráficos obtenidos tras realizar el análisis de la topografía de

la densidad electrónica propuesto por Bader, que son indicativos de la presencia de enlaces químicos tras la obtención del camino de enlace en cada una de estas estructuras.

Tabla 5.8: Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción del cianuro de hidrógeno (Método MP2/aug-cc-pVTZ).

Punto	$C(r, s)$	$\rho(\mathbf{r})_{xy}$	$\pi(\mathbf{p})_{yz}$	$\pi(\mathbf{p})_z$	Puntos críticos y trayectorias de enlace $\rho(\mathbf{r})$
82	(3,-3)				
90	(3,-1)				
91	(3,-1)				
92	(3,-1)				
93	(3,-1)				

La tabla 5.8 muestra que la pérdida completa del máximo de la DEM y su transformación en un mínimo ocurre en la estructura 90. Esto trae como consecuencia el cambio del valor de la características que para esta estructura es $C(r, s) = (3, -1)$, que indica la presencia de dos máximos y un mínimo. Esta característica se mantiene en las siguientes estructuras mostradas.

Los gráficos del plano yz para cada una de estas estructuras, muestra el aumento del intervalo de valores de momento. Se puede observar que existe un mayor valor de momento situado en los núcleos. Esto es indicativo del fortalecimiento del enlace C—H.

Siguiendo con este análisis, la tabla 5.9 muestra los gráficos de la DEM perteneciente de las estructuras obtenidas mediante el cálculo de la coordenada intrínseca de reacción para los puntos: 94, 95, 96, 97 y 98. En ellas se observa paso a paso los cambios en los puntos críticos de la DEM sobre el eje z y sobre el plano yz . Esta tabla contiene además el valor de la característica $C(r, s)$ de cada uno de estos puntos.

Por último se exponen los gráficos obtenidos tras realizar el análisis de la topografía de la densidad electrónica propuesto por Bader, para cada una de estas estructuras.

Tabla 5.9: Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción del cianuro de hidrógeno (Método MP2/aug-cc-pVTZ).

Punto	$C(r, s)$	$\rho(\mathbf{r})_{xy}$	$\pi(\mathbf{p})_{yz}$	$\pi(\mathbf{p})_z$	Puntos críticos y trayectorias de enlace $\rho(\mathbf{r})$
94	(3,-1)				
95	(3,-1)				
96	(3,+1)				
97	(3,+1)				
98	(3,+1)				

La tabla 5.9 muestra el inicio de una nueva zona de cambio en la DEM. Esta zona se encuentra definida por el paso de máximo a mínimo de la DEM sobre el eje x que se suma a la disminución progresiva de la DEM sobre el eje z . De esta forma a partir de la estructura 96, las características quedan definidas como $C(r, s) = (3, +1)$, que nos indican la presencia de dos mínimos sobre los ejes x , z y un máximo en el eje y . Esta característica se mantienen hasta el final de la reacción.

Los planos yz continúan mostrando la disminución del intervalo de la DEM y un aumento en el valor de la densidad en espacio de momentos en los núcleos. Tras el estudio de los gráficos obtenidos mediante el análisis de Bader, es posible observar el fortalecimiento del enlace C—H.

La tabla 5.10 muestra los gráficos de la DEM perteneciente de las estructuras obtenidas mediante el cálculo de la coordenada intrínseca de reacción para los puntos: 99, 100, 101, 102 y 109. En estas estructuras, se exponen los cambios en los puntos críticos de la DEM sobre el eje z y en el plano yz . La tabla contiene además el valor de la característica $C(r, s)$ de cada uno de estos puntos.

Para finalizar con el estudio de esta reacción, se exponen los gráficos obtenidos tras realizar el análisis de la topografía de la densidad electrónica propuesto por Bader, que permiten determinar la presencia de enlaces químicos así como del camino de enlace en cada una de estas estructuras.

Tabla 5.10: Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción del cianuro de hidrógeno (Método MP2/aug-cc-pVTZ)

Punto	$C(r, s)$	$\rho(\mathbf{r})_{xy}$	$\pi(\mathbf{p})_{yz}$	$\pi(\mathbf{p})_z$	Puntos críticos y trayectorias de enlace $\rho(\mathbf{r})$
99	(3,+1)				
100	(3,+1)				
101	(3,+1)				
102	(3,+1)				
109	(3,+1)				

Tras el análisis de los gráficos de la DEM sobre el eje z contenidos en esta tabla, correspondientes a las estructuras 99, 100, 101, 102 y 109 es posible observar con bastante claridad la constante disminución del valor del mínimo sobre el eje z hasta llegar a un su valor mínimo en la estructura 109.

Estas estructuras están caracterizadas por $C(r, s) = (3, +1)$. Tras observar los gráficos del análisis de los puntos críticos y trayectorias de enlace, se observa un aumento de la densidad electrónica en espacio de posición sobre el camino de enlace.

La estructura 109 es a la estructura más estable energéticamente y cuenta con el enlace más fuerte entre C—H por lo que es posible observar una geometría completamente lineal para esta estructura.

5.4 Análisis de la reacción de isomerización del $C(BH)_2$

5.4.1 Método Hartree-Fock

Se muestra la densidad electrónica en espacio de posición sobre el plano xy de cada una de ellas para llevar a cabo un seguimiento de la reacción y realizar una comparación entre las propiedades que nos brinda el estudio de la DEM sobre la representación en espacio de posición. A continuación se presentan los resultados del segundo sistemas analizado, que corresponden a la isomerización del $C(BH)_2$. Estudios teóricos [2] y experimentales [30] han revelado una clase de compuesto con carbono divalentes de la forma CL_2 que muestran un peculiar enlace y una reactividad claramente diferente de la de los carbenos CR_2 .

Estos compuestos han sido designados como carbones, son vistos como sistemas donadores-aceptores $L \longrightarrow C \longleftarrow L$, entre un átomo de carbono en el estado excitado D y dos ligandos σ -donadores. En contraste los carbenos tienen dos enlaces con intercambio de electrones entre el sustituyente R y un átomo de de carbono sp_3 .

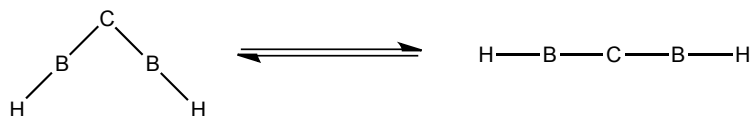


Figura 5.3: Reacción de isomerización correspondiente al cumuleno.

Para analizar las características de este sistemas, se plantea el análisis de la topografía de la DEM dentro de las estructuras obtenidas mediante el cálculo de la coordenada de reacción intrínseca (CRI), empleando el método Hartree-Fock con la base *aug-cc-PVTZ*.

La gráfica 5.3, muestra las zonas (puntos rojos) donde se llevan a cabo los cambios en la característica $C(r, s)$ obtenidas a partir del análisis de los puntos críticos de la DEM en los ejes x , y e z .

La estructura señalada con el número 1, tiene un valor de energía relativa de (0 kcal/mol) y la señalada con el número 6 corresponde al estado de transición, que cuenta con el valor más alto de energía (3.07 kcal/mol).

La estructura marcada con el número 16 corresponde a la estructura HCN y representa a los productos dentro de esta reacción homonuclear. Esta estructura cuenta con el valor más bajo de energía que es (-0.61 kcal/mol).

Siguiendo con la metodología descrita con anterioridad, se obtuvieron los valores de la característica $C(r, s)$ por medio del análisis de los gráficos de la DEM sobre los ejes x , y e z . Además se obtuvieron los planos xy , xz y yz para el estudio del comportamiento del DEM. La tabla 5.4 muestra el CRI y las estructuras en los cuales se muestran tales cambios.

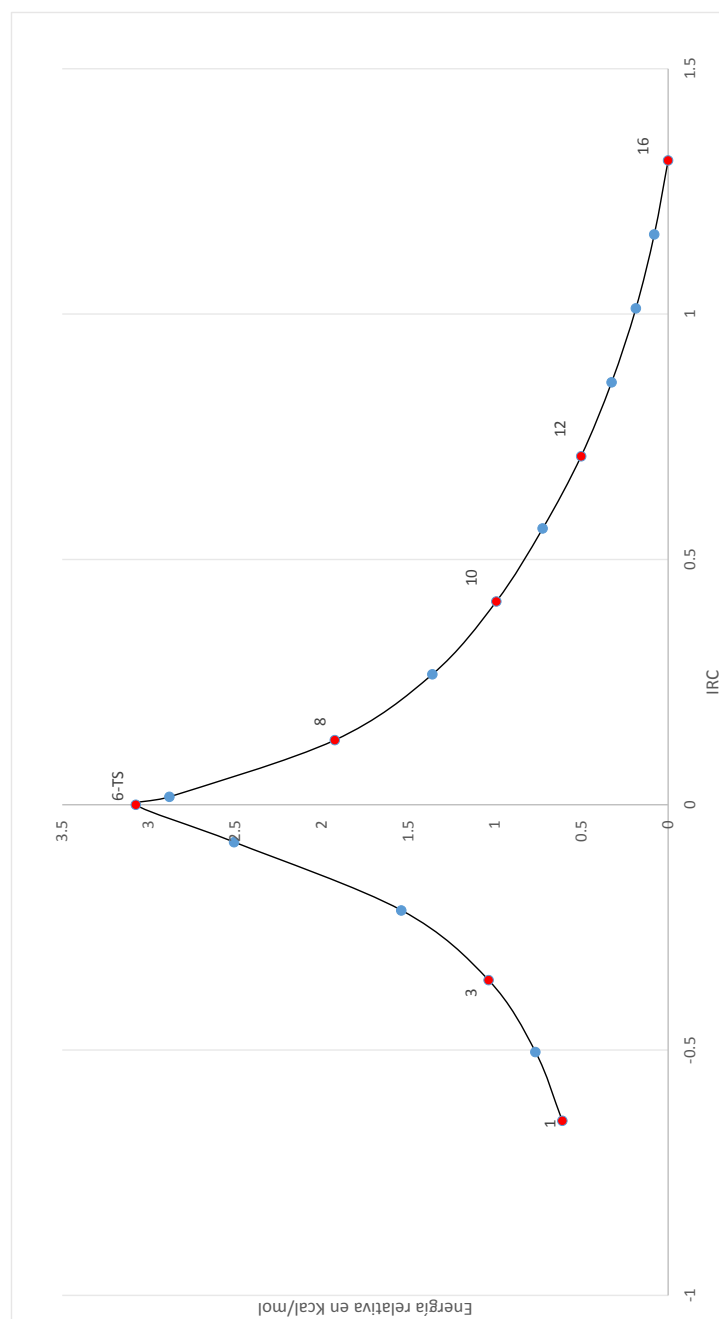


Figura 5.4: Coordenada de reacción intrínseca perteneciente a la reacción de isomerización del cumuleno.

La tabla 5.11 expone las estructuras obtenidas mediante el cálculo de la coordenada intrínseca de reacción, en las cuales se detectan cambios en la DEM dentro de 5.4 para la reacción de isomerización del $C(BH)_2$.

De forma análoga a la reacción anteriormente analizada, los cambios en la topografía de la densidad electrónica en espacio de momentos son consecuencia de la formación y pérdida de los puntos críticos en el eje z . Estos cambios pueden ser visualizados de una manera más fácil en el plano yz .

Por este motivo, la tabla 5.7 sólo muestra los gráficos correspondientes a este eje y a este plano, para las estructuras 1, 3, 6 y 8. También expone los valores de la característica $C(r, s)$ para cada una de estas estructuras y se muestra la densidad electrónica en espacio de posición sobre el plano xy de cada una de ellas para llevar a cabo un seguimiento de la reacción y realizar una comparación entre las propiedades que nos brinda el estudio de la DEM sobre la representación en espacio de posición.

Tabla 5.11: Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción del carbeno (Método Hf/aug-cc-PVTZ).

Punto	$C(r, s)$	$\rho(\mathbf{r})_{yz}$	$\pi(\mathbf{p})_x$	$\pi(\mathbf{p})_y$	$\pi(\mathbf{p})_z$
1	(3,-1)				
3	(3,-1)				
6-TS	(3,-1)				
8	(3,-1)				

Tras llevar a cabo el análisis de los gráficos de la DEM sobre los ejes x , y e z correspondiente a las estructuras 1, 3, 6 y 8, se observa un mínimo de la DEM localizado en el eje x . Al realizar el seguimiento de las estructuras obtenidas a partir del CRI, es posible observar la disminución progresiva en el valor del punto crítico de la DEM sobre este eje. Sin embargo el valor de la característica $C(r, s) = (3, -1)$ se mantiene constante para estas estructuras. De esta forma al analizar la estructura 6 es posible notar que la distribución de valores de la DEM sobre los ejes x , y e z se ha hecho más estrecha.

Continuando con el análisis de la reacción de isomerización del $C(BH)_2$, la tabla 5.12 contiene los gráficos de DEM sobre los ejes: x , y e z . Estos gráficos correspondientes a las estructuras (10, 12, 16) obtenidas mediante el cálculo de coordenada intrínseca de reacción. Además se exponen los valores de la característica $C(r, s)$ y el plano xy de la densidad en espacio de posición para cada uno de ellos.

Tabla 5.12: Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción del carbeno (Método Hartree-Fock)

Punto	$C(r, s)$	$\rho(\mathbf{r})_{yz}$	$\pi(\mathbf{p})_x$	$\pi(\mathbf{p})_y$	$\pi(\mathbf{p})_z$
10	(3, -1)				
12	(3, -1)				
16	(3, -1)				

Tras llevar a cabo el análisis de los gráficos de la DEM sobre los ejes x , y e z de las estructuras 10, 12 y 16, se observa un leve incremento en el valor del mínimo de la densidad electrónica localizado sobre el eje x . Este incremento da comienzo en la estructura 10 y se mantiene constante hasta la estructura 16. Pese a esto, el valor de la característica $C(r, s) = (3, -1)$ se mantiene constante para estas estructuras.

5.5 Análisis de la reacción de isomerización de $C(BH)_2$

5.5.1 Método MP2

Para profundizar en el análisis de este sistema y observar los efectos de la correlación electrónica sobre los puntos críticos de la DEM, a continuación se muestra la gráfica 5.5 obtenida a través del cálculo de la coordenada de reacción intrínseca (CRI) mediante el método MP2 con la base *aug-cc-PVTZ* para la reacción de isomerización de $C(BH)_2$.

La gráfica 5.5, muestra las zonas (puntos rojos) donde se llevan a cabo los cambios en la característica $C(r, s)$ obtenidas a partir del análisis de los puntos críticos de la DEM en los ejes x , y e z .

La estructura señalada con el número 1, tiene un valor de energía relativa de (0 kcal/mol) y la estructura señalada con el número 39 corresponde al estado de transición, que cuenta con el valor más alto de energía relativa (41.87 kcal/mol). Este valor de energía tan alto en comparación con el obtenido por medio del método Hartree-Fock, nos indica lo importante que resulta el considerar a la energía de correlación electrónica para el estudio de este sistema.

El punto marcado con el número 75, representa a los productos dentro de esta reacción homonuclear y cuenta con el valor de energía, que es (0.001 kcal/mol).

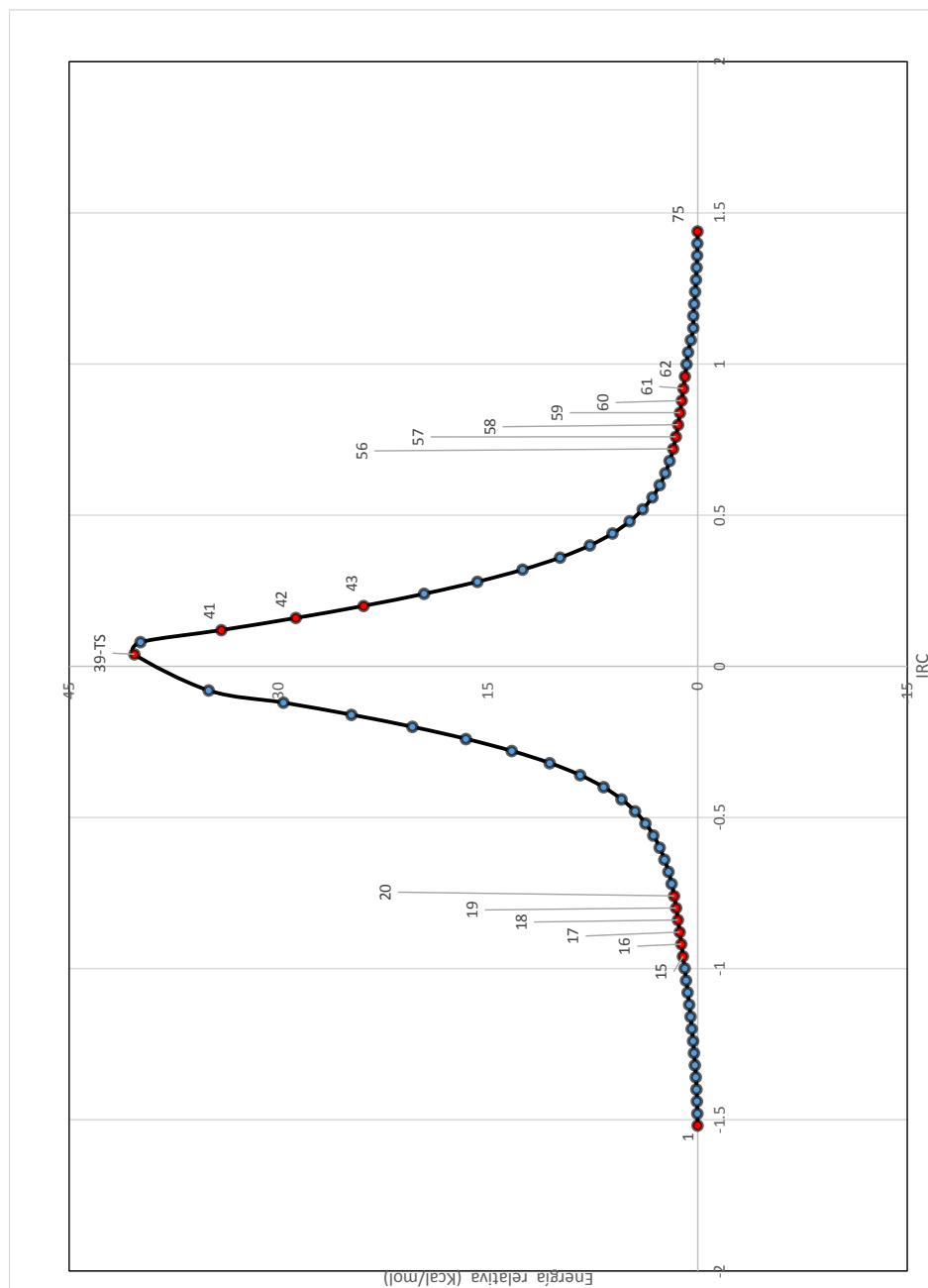


Figura 5.5: Coordenada intrínseca de reacción perteneciente a la reacción de isomerización del cumuleno ($C(BH)_2$) (Método MP2/ aug-cc-pVTZ).

La tabla 5.13 expone las estructuras 1,3,6,8 obtenidas mediante el cálculo de CRI ² en las cuales se detectan cambios en la DEM dentro de 5.5 para la reacción de isomerización del $C(BH)_2$.

Para relacionar los cambios en los puntos críticos de la DEM con la formación o ruptura de enlaces químicos dentro de las estructuras de este sistema, obtenidas por medio del cálculo de CRI.

Esta tabla expone los gráficos de DEM sobre el eje z , al ser éste el eje que presenta los cambios de los máximos de la DEM, así como los valores de la característica $C(r, s)$ para cada estructura. Para realizar una comparación de la DEM con la densidad electrónica en espacio de posición, la tabla 5.13 expone también los gráficos de la densidad electrónica en espacio de posición sobre el plano xy de cada una de estas estructuras.

Para finalizar se exponen los gráficos obtenidos tras realizar el análisis de la topografía de la densidad electrónica propuesto por Bader, que permite determinar la presencia de enlaces químicos dentro del camino de enlace en cada una de las estructuras obtenidas.

²Coordenada de reacción intrínseca.

Tabla 5.13: Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción de $C(BH)_2$ (Método MP2/aug-cc-pVTZ).

Punto	$C(r, s)$	$\rho(\mathbf{r})_{xy}$	$\pi(\mathbf{p})_{yz}$	$\pi(\mathbf{p})_z$	Puntos críticos y trayectorias de enlace $\rho(\mathbf{r})$
1	(3,-1)				
15	(3,-1)				
16	(3,-1)				
17	(3,-1)				

Tras llevar a cabo el análisis de la DEM correspondiente a estas estructuras, es posible observar nuevas zonas dentro del CRI, en las cuales existen cambios en los puntos críticos de la DEM.

La estructura señalada con el número 1, se encuentra caracterizada por $C(BH)_2=(3, -1)$, que nos indica la presencia de dos máximos en los ejes y y z . Esta estructura cuenta además con un mínimo sobre el eje x . Al observar el gráfico de la DEM sobre el plano yz es posible notar un amplio intervalo de valores de la DEM, que cuentan con un máximo situado en el origen.

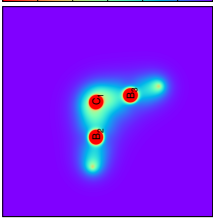
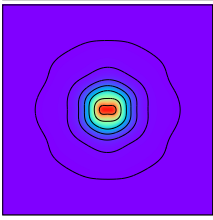
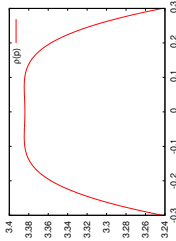
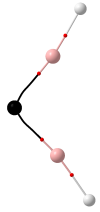
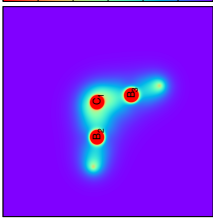
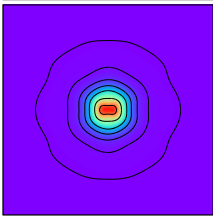
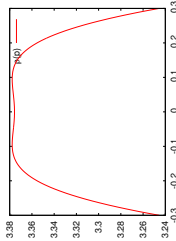
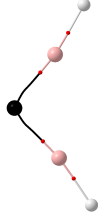
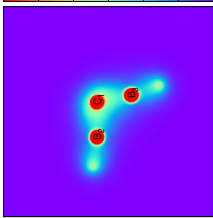
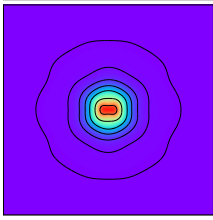
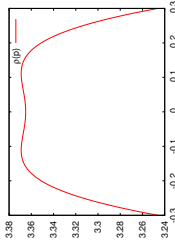
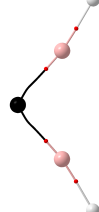
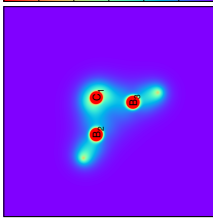
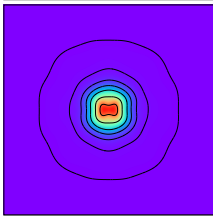
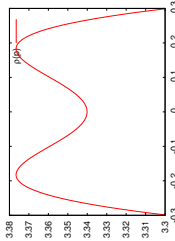
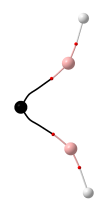
El análisis de puntos críticos y trayectorias de enlace para este sistema, nos muestra la presencia de enlaces entre C—C y B—H así como sus correspondientes caminos de enlace para cada una de estas estructuras.

Esta característica se mantiene hasta la estructura 15, misma que indica la desaparición del máximo de la DEM en el eje z y la constante disminución de la DEM sobre este eje hasta la formación de un mínimo. Al observar los gráficos pertenecientes al plano yz , . El análisis de puntos críticos y trayectorias de enlace, nos muestra la presencia de enlaces entre C—B y B—B así como sus correspondientes caminos de enlace para cada una de estas estructuras pero no nos indica la presencia de un enlace entre los átomos de boro.

A continuación la tabla 5.15 expone las estructuras obtenidas por medio del cálculo de la coordenada intrínseca de reacción, en las cuales se detectan cambios en la DEM en las estructuras 18, 19, 20 y 39. Contiene las características $C(r, s)$ para cada una de ellas así los gráficos de DEM sobre el eje z y al plano yz .

La tabla 5.15 expone los gráficos obtenidos tras realizar el análisis de la topografía de la densidad electrónica propuesto por Bader, que evalúa la topografía de la densidad electrónica en espacio de posición y determina la presencia de enlaces químicos así como del camino de enlace en cada una de estas estructuras obtenidas.

Tabla 5.14: Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción de C(BH)₂ (Método MP2/aug-cc-pVTZ).

Punto	$C(r, s)$	$\rho(\mathbf{r})_{xy}$	$\pi(\mathbf{p})_{yz}$	$\pi(\mathbf{p})_z$	Puntos críticos y trayectorias de enlace $\rho(\mathbf{r})$
18	(3,+1)				
19	(3,+1)				
20	(3,+1)				
39-TS	(3,+1)				

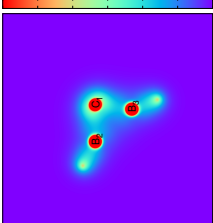
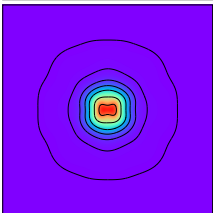
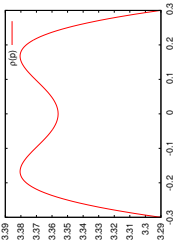
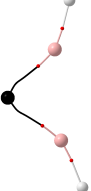
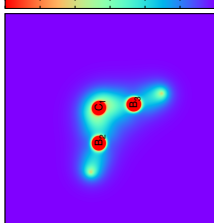
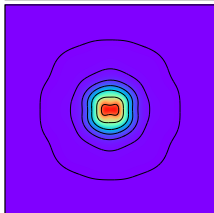
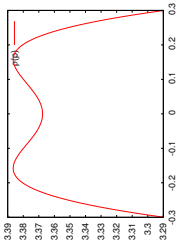
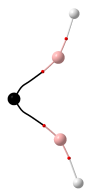
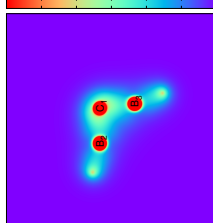
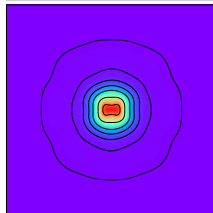
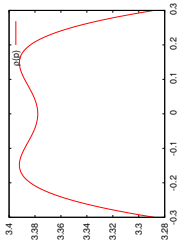
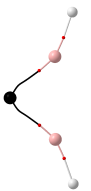
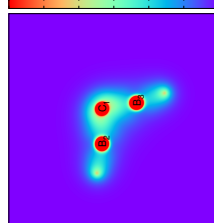
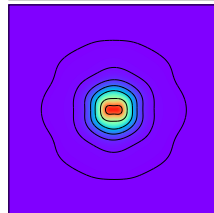
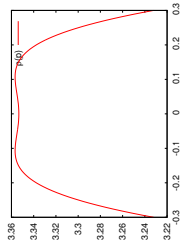
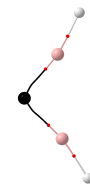
Después de analizar los gráficos de la DEM sobre el eje z se observa el cambio de la característica $C(r, s)$ pasando de $(3, -1)$ a $(3, +1)$, que nos indica la presencia de dos mínimos en los ejes x y z . Este cambio se debe a la pérdida del máximo sobre este eje z , convirtiéndose en un mínimo. Las estructuras 18, 19, 20, ..., 39 están definidas por esta característica.

Este mínimo de la DEM obtiene su valor más pequeño en la estructura perteneciente al estado de transición (39-TS). Esta disminución en la DEM se observa claramente al analizar los gráficos de la DEM del plano yz , donde el máximo de la DEM desaparece y da lugar a un mínimo, brindándole al sistema una geometría casi esférica.

El análisis de los puntos críticos y trayectorias de enlace nos indica la formación de los mismos enlaces reportados anteriormente, y nos muestra un notable acercamiento de los átomos de boro a medida que nos acercamos a la estructura perteneciente al estado de transición (39-TS).

La tabla 5.15 expone los gráficos de la DEM sobre el eje $\{z\}$ y al plano yz de las estructuras 41, 42, 43 y 56. En ellos se aprecian de mejor forma los cambios que sufre la DEM en el transcurso de la reacción. Esta tabla también muestra los valores de la característica $C(r, s)$ para cada una de las estructuras estudiadas. Asimismo, expone los gráficos obtenidos tras realizar el análisis de la topografía de la densidad electrónica propuesto por Bader, que evalúa la topografía de la densidad electrónica en espacio de posición y determina la presencia de enlaces químicos así como del camino de enlace en cada una de estas estructuras obtenidas.

Tabla 5.15: Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción de $C(BH)_2$ (Método MP2/aug-cc-pVTZ).

Punto	$C(r, s)$	$\rho(\mathbf{r})_{xy}$	$\pi(\mathbf{p})_{yz}$	$\pi(\mathbf{p})_z$	Puntos críticos y trayectorias de enlace $\rho(\mathbf{r})$
41	(3,+1)				
42	(3,+1)				
43	(3,+1)				
56	(3,+1)				

Al realizar el análisis correspondiente a las estructuras 41, 42, 43 y 56 podemos observar que presentan la misma característica, pero ahora el mínimo de la DEM comienza su ascenso a medida que nos desplazamos por las estructuras pertenecientes a esta zona. Incluso el plano yz de la DEM perteneciente a este sistema nos muestra la formación nuevamente de un máximo, pasando de una simetría completamente esférica a una con puntos máximos situados sobre el eje z .

Por su parte, el análisis de Bader sigue mostrando los mismos enlaces registrados anteriormente, pero ahora muestra un aumento del ángulo $B-C-B$ lo cual indica que se está llevando a cabo una reorganización de la densidad electrónica a lo largo de las regiones de enlace $C-B$.

El plano yz de la DEM indica un ligero aumento en la distribución de la DEM, esto está relacionado con la disminución en el valor del mínimo en el eje z .

Continuando con el análisis, la tabla 5.17 expone los gráficos de la DEM sobre el eje $\{z\}$ y al plano yz de las estructuras 57, 58, 59 y 60. En estos gráficos se aprecian de mejor forma los cambios que sufre la DEM al transcurrir la reacción de isomerización del $C(BH)_2$. Esta tabla también muestra los valores de la característica $C(r, s)$ para cada una de las estructuras estudiadas. Asimismo, expone los gráficos obtenidos tras realizar el análisis de la topografía de la densidad electrónica propuesto por Bader, que evalúa la topografía de la densidad electrónica en espacio de posición y determina la presencia de enlaces químicos así como del camino de enlace en cada una de estas estructuras obtenidas.

Tabla 5.16: Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción de $C(BH)_2$ (Método MP2/aug-cc-pVTZ).

Punto	$C(r, s)$	$\rho(\mathbf{r})_{xy}$	$\pi(\mathbf{p})_{yz}$	$\pi(\mathbf{p})_z$	Puntos críticos y trayectorias de enlace $\rho(\mathbf{r})$
57	(3,+1)				
58	(3,+1)				
59	(3,-1)				
60	(3,-1)				

Se observa que en la estructura 59, se lleva a cabo el cambio en la característica $C(r, s)$, pasando ahora de $(3, +1)$ a $(3, -1)$. Este cambio es indicativo de la existencia ahora de dos máximos sobre los ejes x y z .

El plano yz de la DEM nos marca un notable aumento del valor máximo de la densidad electrónica sobre el eje yz , así como un gran intervalo de valores de momento, lo cual se traduce en la mayor localización de los electrones pertenecientes a este sistema y su mayor disponibilidad para la formación de enlaces.

Por su parte el análisis de los puntos críticos y las trayectorias de enlace, sigue mostrando los mismos enlaces registrados anteriormente. El ángulo $B-C-B$ continua aumentando, lo cual indica que se esta llevando una reorganización de la densidad electrónica a lo largo de las regiones de enlace $C-B$ para la formación de enlaces dobles entre estos átomos.

Para finalizar el estudio de este sistema, se presenta la tabla 5.17 que muestra los gráficos de la DEM perteneciente de las estructuras 61, 62 y 75 obtenidas mediante el cálculo de la coordenada intrínseca de reacción. Se exponen los cambios en los puntos críticos de la DEM en el eje z y el plano yz . La tabla además contiene el valor de la característica $C(r, s)$ para cada uno de estas estructuras.

Por último se exponen los gráficos obtenidos tras realizar el análisis de la topografía de la densidad electrónica propuesto por Bader, que permiten determinar la presencia de enlaces químicos dentro del camino de enlace en cada una de estas estructuras.

Tabla 5.17: Análisis de la densidad en espacio de momentos para la reacción de C(BH)₂(Método MP2).

Punto	$C(r, s)$	$\rho(\mathbf{r})_{xy}$	$\pi(\mathbf{p})_{yz}$	$\pi(\mathbf{p})_z$	Puntos críticos y trayectorias de enlace $\rho(\mathbf{r})$
61	(3, -1)				
62	(3, -1)				
75	(3, -1)				

Para finalizar con el análisis de este sistema las estructuras 61, 62 y 75 mantienen el valor de la característica $C(r, s) = (3, -1)$. Al analizar los gráficos de la DEM sobre el eje y se observa como el valor del máximo aumenta de hasta alcanzar su valor máximo, que es en la estructura 75.

El plano yz muestra el máximo intervalo de valores de momento al llegar también a esta estructura. Este plano expone una simetría con máximos ampliamente distribuidos sobre el eje z . Esto nos sugiere que existe además la formación de enlaces dobles conjugados entre los átomos de $C-B$. El análisis de Bader para estas estructuras nos arroja un máximo de la densidad electrónica en espacio de posición, sobre el camino de enlace. Esto es indicativo de la formación de un enlace y nos muestra un aumento en el valor ángulo $B-C-B$ este obtiene un máximo, al llegar a la estructura 75.

Conclusiones

1. En este trabajo se desarrolló un programa para calcular la densidad electrónica en espacio de momentos.
2. Un mayor intervalo de valores de la DEM alrededor del punto crítico situado en el origen, es indicativo de una mayor localización y disponibilidad de los electrones del sistema estudiado para la formación de enlaces. Esto se debe a que los electrones sobre la capa de valencia poseen una menor energía cinética. Sistemas con un número atómico elevado, presentarán también una mayor gama de valores de DEM. Esto se debe a que a medida que aumenta el número atómico, los electrones más cercanos al núcleo son atraídos con más fuerza por él, aumentando su momento; pero los electrones ubicados en las capas más externas muestran una notable disminución en el valor de momento comparados con los anteriores.
3. Tras haber realizado el anterior análisis a las moléculas diatómicas homonucleares y el seguimiento de las reacciones de isomerización tanto del cianuro de hidrógeno como del cumuleno $C(BH)_2$ es posible concluir que para determinar con mayor exactitud los cambios en los puntos críticos de la DEM y definir la topografía del sistema, es necesario emplear métodos que tomen en cuenta la correlación electrónica.
4. Tras la comparación entre el análisis de la topografía en espacio de posición propuesto por Bader y los cambios en los puntos críticos de la DEM, obtenidos tras el análisis de la reac-

ción de isomerización del cianuro de hidrógeno y del $C(BH)_2$, se observa que la pérdida de un punto crítico puede ser asociado a la formación y posteriormente al fortalecimiento del enlace químico. La ruptura de un enlace en espacio de posición esta indicado por el aumento del valor de momento sobre el eje z de la DEM.

Apéndice A

Apéndice

En espacio de posición la densidad electrónica esta dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} N_o |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (\text{A.1})$$

Donde $\psi_i(\vec{r})$ es el i -ésimo orbital molecular. Para sistemas de capa cerrada la suma comienza en 1 y continua hasta $\frac{N}{2}$, donde N es el número de electrones y N_o el número de ocupación. Este orbital puede ser escrito en términos de funciones gaussianas primitivas:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu}^N C_{a\mu} \chi_{\mu}(\vec{r}) \quad (\text{A.2})$$

Donde $\chi_{\mu}(\vec{r})$ se define como:

$$\begin{aligned} \chi_{\mu}(\vec{r}) &= (x - R_{x\mu})^{a_{x\mu}} (y - R_{y\mu})^{a_{y\mu}} (z - R_{z\mu})^{a_{z\mu}} \exp[-\alpha_{\mu} |\vec{r} - \vec{R}|^2] \\ &= (x - R_{x\mu})^{a_{x\mu}} \exp[-\alpha_{\mu} (x - R_{x\mu})^2] (y - R_{y\mu})^{a_{y\mu}} \exp[-\alpha_{\mu} (y - R_{y\mu})^2] \\ &\quad (z - R_{z\mu})^{a_{z\mu}} \exp[-\alpha_{\mu} (z - R_{z\mu})^2] \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

En espacio de momentos la densidad esta dada por:

$$\pi(\mathbf{p}) = \sum_a N_{occ} |\psi(\vec{p})|^2 \quad (\text{A.4})$$

Donde $\psi(\vec{p})$ es el orbital en espacio de momentos. Este orbital se obtiene a partir del orbital en espacio de posición mediante la transformada de Fourier-Dirac.

$$\Psi_a(\vec{p}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} \psi_a(\vec{r}) \quad (\text{A.5})$$

Sustituyendo la ecuación A.2 en la ecuación A.5

$$\Psi_a(\vec{p}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} \sum_{\mu}^{N_p} C_{a\mu} \chi_{\mu}(\vec{r}) \quad (\text{A.6})$$

$$\Psi_a(\vec{p}) = \sum_{\mu}^{N_p} C_{a\mu} (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} \chi_{\mu}(\vec{r}) \quad (\text{A.7})$$

$$\Psi_a(\vec{p}) = \sum_{\mu}^{N_p} C_{a\mu} \chi_{\mu}(\vec{r}) \quad (\text{A.8})$$

Donde $\chi(\vec{p})$ es la transformada de Fourier-Dirac de la primitiva $\chi_{\mu}(\vec{r})$ que puede ser calculada como [32]:

$$\chi_{\mu}(\vec{p}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} \chi_{\mu}(\vec{r}) \quad (\text{A.9})$$

Sustituyendo en A.3 en A.9

$$\begin{aligned} \vec{\chi}_{\mu}(\vec{p}) = & (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} (x - R_{x\mu})^{a_{x\mu}} (y - R_{y\mu})^{a_{y\mu}} (z - R_{z\mu})^{a_{z\mu}} \\ & [\times] \exp[\alpha_{\mu} |\vec{r} - \vec{R}_{\mu}|^2] \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

$$\begin{aligned}
 \vec{\chi}_\mu(\vec{p}) &= \exp[-i\vec{p} \cdot \vec{R}_\mu] \exp\left[-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{4\alpha\mu}\right] \\
 & \quad [\times] \frac{(-i)^{a_{x\mu}}}{2^{a_{x\mu} + \frac{1}{2}} (\alpha\mu)^{\frac{a_{x\mu}+1}{2}}} H_{\alpha x\mu} \left[\frac{P_x}{2\sqrt{\alpha\mu}} \right] [\times] \frac{(-i)^{a_{y\mu}}}{2^{a_{y\mu} + \frac{1}{2}} (\alpha\mu)^{\frac{a_{y\mu}+1}{2}}} H_{\alpha y\mu} \left[\frac{P_y}{2\sqrt{\alpha\mu}} \right] \\
 & \quad [\times] \frac{(-i)^{a_{z\mu}}}{2^{a_{z\mu} + \frac{1}{2}} (\alpha\mu)^{\frac{a_{z\mu}+1}{2}}} H_{\alpha z\mu} \left[\frac{P_z}{2\sqrt{\alpha\mu}} \right]
 \end{aligned} \tag{A.11}$$

Sustituyendo A.8 en A.6

$$\begin{aligned}
 \Psi(\vec{p}) &= \sum_{\mu}^{Np} C_{a\mu} \chi_{\mu}(\vec{p}) \\
 &= \sum_{\mu}^{Np} \exp[-i\vec{p} \cdot \vec{R}_\mu] \exp\left[-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{4\alpha\mu}\right] \prod_{j=1}^3 \frac{(-j)^{a_{j\mu}}}{2^{a_{j\mu} + \frac{1}{2}} (\alpha\mu)^{\frac{a_{j\mu}+1}{2}}} \\
 & \quad H_{\alpha j\mu} \left[\frac{P_j}{2\sqrt{\alpha\mu}} \right]
 \end{aligned} \tag{A.12}$$

Sustituyendo 4.2 en A.7

$$\begin{aligned}
 \rho(\vec{p}) &= \sum_x N_{occ} |\Psi_a(\vec{p})|^2 \\
 &= \sum_a N_{occ} \Psi_a^*(\vec{p})(\vec{p}) \\
 &= \sum_a N_{occ} \left[\sum_{\mu}^{Np} C_{a\mu} \chi_{\mu}(\vec{p}) \right]^* \left[\sum_v^{Np} C_{av} \chi_v(\vec{p}) \right] \\
 &= \sum_a N_{occ} \sum_{\mu} \sum_v C_{a\mu} C_{av} \chi_{\mu}^*(\vec{p}) \chi_v(\vec{p})
 \end{aligned} \tag{A.13}$$

Referencias

- [1] Bader R., *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, International Ser. of Monogr. on Chem, Oxford University Press, Incorporated, 1994.
- [2] Andrés J., González-Navarrete P., y Safont V. S., *Int. J. Quantum Chem.* **114**, 1239 (2014).
- [3] Podolsky B. y Pauling. L., *The American Physical Society* **34**, 109 (1929).
- [4] Gaussian 09, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, Montgomery, Jr., J. A., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, Gaussian Inc. Wallingford CT 2010.
- [5] Levine I. N., *Química cuántica*, Prentice Hall, 5 edición edition, 2009.
- [6] Eisberg R. M. y Resnick R., *Física cuántica*, Limusa Wiley, revised edition, 1994.
- [7] Thijssen J., *Computational Physics*, Cambridge University Press, first edition, 1999.

- [8] MacQuarrie D. A., *Quantum, Chemistry*, University Science Books, 2008.
- [9] Zettili N., *Quantum Mechanics Concepts and Applications*, Wiley, second edition, 2009.
- [10] Jensen F., *Introduction to computational chemistry*, Wiley, second edition, 2007.
- [11] Hehre W. J., Ditchfield R., y Pople J. A., *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).
- [12] Dunning T. H. J., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [13] Fukui K., *J. Phys. Chem.* **74**, 4161 (1970).
- [14] Schatz G. y Ratner M., *Quantum Mechanics in Chemistry*, Dover publications, Inc., 7th edition, 2002.
- [15] Cohen C. y Tannoudji B. D., *Quantum Mechanics Volume 1*, Hermann, 1972.
- [16] Sakurai J., *Modern Quantum Mechanics*, Adisson- Wesley Publishing Company, revised edition, 1994.
- [17] Thakkar A. J., The electronic structure of atoms and molecules, in Rice S. A., editor, *Advances in Chemical Physics Vol. 128*, page 303, John Wiley and Sons, New York, 2004.
- [18] Epstein I. R. y Tanner A. C., Chemistry, in Williams B. G., editor, *Compton Scattering: The Investigation of Electron Momentum Distributions*, pages 209–233, McGraw-Hill, New York, 1977.
- [19] Tanner A., *Chem. Phys.* **123**, 241 (1988).
- [20] Gadre S. R., Limaye A. C., y Kulkarni S. A., *J. Chem. Phys.* **94**, 8040 (1991).
- [21] Sagar R. P., Ku A. C. T., Smith V. H., y Simas A. M., *J. Chem. Phys.* **90**, 6520 (1989).
- [22] Kulkarni S. A., Gadre S. R., y Pathak R. K., *Phys. Rev. A* **45**, 4399 (1992).
- [23] Kulkarni S. A. y Gadre S. R., *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 7434 (1993).
- [24] Gadre S. R. y Kulkarni S. A., *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **105**, 149 (1993).
- [25] Schmider H. y Hô M., *J. Phys. Chem.* **100**, 17807 (1996).

- [26] AIMAll (Version 14.10.27), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2014 (aim.tkgristmill.com).
- [27] Thakkar A. J., *Z. Phys. Chemie.* **215**, 1265 (2001).
- [28] Thakkar A. J., Electron momentum distributions at the zero momentum critical point, in Sen K. D., editor, *Reviews of Modern Quantum Chemistry—a Celebration of the Contributions of Robert G. Parr*, pages 55–69, World Scientific, Singapore, 2002.
- [29] Thakkar A. J., *World Scientific, Singapore.* **48**, 85 (2002).
- [30] Dyker C. A., *Angew. Chem.* **120**, 3250 (2008).
- [31] Lan B. L. y Bowman J. M., *J. Phys. Chem.* **97**, 12535 (1993).
- [32] Kaijser P. y Smith V. H. J., *Adv. Quantum Chem.* **10**, 37 (1977).