



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE PUEBLA

POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

TESIS

CARACTERIZACIÓN DEL ENLACE QUÍMICO
USANDO COMPLEJIDAD LOCAL C_{LMC}

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
Maestra en Ciencias Químicas (Fisicoquímica)

PRESENTA:
Q.F.B LORENA MONTERROSAS PÉREZ

DIRECTOR DE TESIS:
DR. JULIO MANUEL HERNÁNDEZ PÉREZ

Puebla, Pue. Mayo 2014

El presente trabajo se realizó en el Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP), bajo la dirección del Dr. Julio Manuel Hernández Pérez y con el apoyo de una beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) con número de registro: CVU/Becario: 444860/268365 y a Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP) por la beca tesis otorgada con numero de Oficio: PCQ/684/13

Matricula: 212470138



Jurado asignado:

Dra. Ma. Patricia Amador Ramírez (FCQ-BUAP)

Dr. Minhuy Hô (CIQ-UAEM)

Dr. Fernando Sartillo Piscil (FCQ-BUAP)

Candidato al Grado:

Lorena Monterrosas Pérez

Asesor:
premio a la

Dr. Julio Manuel Hernández Pérez

Los resultados obtenidos de este trabajo de Tesis de Maestría se han presentado en:

PRESENTACIÓN EN CONGRESOS:

L. Monterrosas-Pérez, M. Hô ,J. M. Hernández-Pérez., Estudio del enlace químico usando complejidad estadística. XI Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica. Toluca, Estado de México. Noviembre, 8-10, 2013.

L. Monterrosas Pérez, A. M. Camacho Iyañez, M. Hô, J. M. Hernández-Pérez., Complejidad Estadística a nivel local. XII Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica. Juriquilla, Querétaro. Noviembre, 13-16, 2013.

Agradecimientos

A CONACYT

Quím. Andrés Maximiliano Camacho Iyañez

“Un tulipán no trata de impresionar a nadie. No se esfuerza en ser diferente de una rosa. No tiene que hacerlo. Es diferente. Y hay sitio en el jardín para cada una de las flores”

Marianne Williamson

CONTENIDO

Índice de Figuras	xi
Índice de Tablas	xi
1 Introducción	1
2 Hipótesis y Objetivos	3
2.1 Hipótesis	3
2.2 Objetivo General	4
2.2.1 Objetivos particulares	4
3 Marco Teórico	5
3.1 Desequilibrio	6
3.2 Entropía de Shannon	7
3.3 Complejidad	11
3.4 Complejidad en sistemas químicos	14
3.5 Partición de la densidad electrónica	15

3.5.1	Método de Frederick L. Hirshfeld	16
3.5.2	Método de Hirshfeld iterativo	18
3.5.3	QTAIM	19
4	Complejidad del enlace químico	23
4.1	Espacio de posición	25
4.2	Conclusiones	50
5	Complejidad en espacio de momento	53
5.1	Espacio de momento	55
6	Complejidad Local	73
6.1	Discusión de resultados Hirshfeld - I	76
6.2	Discusión de resultados teoría de Bader	80
6.3	Algunas aplicaciones	86
6.3.1	Radicales	86
6.3.2	Aminas	90
6.3.3	β -fragmentación	94
6.4	Conclusiones	100
7	Conclusiones Generales	101
7.1	Perspectivas	102
	Referencia	103

ÍNDICE DE FIGURAS

3.1	Esquema intuitivo del comportamiento de complejidad y sus componentes	12
3.2	Graficos de distintas funciones de distribución	14
3.3	Densidad electrónica de la molécula de H_2	15
3.4	Camino de gradiente y punto crítico	21
3.5	Mapa de gradiente de la molécula de agua	21
3.6	Mapa de contorno de la densidad electrónica con diferentes esquemas	22
4.1	Desequilibrio de H_2 en espacio de posición (r)	25
4.2	Entropía de Shannon (r) de H_2	26
4.3	Representación de secciones cónicas	27
4.4	Figuras geométricas en 3 dimensiones	28
4.5	Modelo de patrón circular para cada átomo	28
4.6	Representación esquemática de la formación de la promolécula	29
4.7	Complejidad (r) de H_2	30

4.8	Variación de la Complejidad cuando se incluye la Correlación electrónica de H_2 en (r)	31
4.9	Densidad electrónica de molécula , promolécula y resta de molécula menos promolécula	32
4.10	Densidad electrónica de H_2 distancia de 2.4 y 2.6 u.a para molécula en rojo y promolécula en azul	33
4.11	Densidad electrónica de H_2 distancia de 4.8 u.a para molécula rojo y promolécula azul	33
4.12	Densidad electrónica de H_2	34
4.13	Entropía de Shannon (r) de LiH	35
4.14	Densidad electrónica de LiH a diferentes distancias	36
4.15	Densidad electrónica de LiH de molécula y promolécula a diferentes distancias	36
4.16	Densidad electrónica de LiH de molécula y promolécula a distancias de 1.4 y 1.6	37
4.17	Desequilibrio en espacio de posición(r) de LiH	37
4.18	Entropía de Shannon (r) de promolécula de LiH	38
4.19	Complejidad de LiH en espacio de posición (r)	39
4.20	Variación de la Complejidad cuando se incluye la correlación electrónica de LiH en (r)	40
4.21	Complejidad de promolécula de LiH (r)	40
4.22	Densidad electrónica de molécula, promolécula y región del enlace en gráfica de contornos	41
4.23	Diagrama de niveles de energía para He_2	42
4.24	Desequilibrio de He_2 en espacio de posición (r)	43
4.25	Entropía de Shannon (r) de He_2	44
4.26	Entropía de Shannon (r) de He_2 promolécula	45
4.27	Complejidad (r) de He_2	45

4.28 Complejidad (r) de He_2 promolécula	46
4.29 Variación de la Complejidad cuando se incluye la Correlación electrónica de He_2 en (r)	47
4.30 Densidad electrónica de He_2 de molécula rojo y promolécula azul a distancias de 1.6 y 1.8	48
4.31 Densidad electrónica de He_2 de molécula rojo y promolécula azul a distancia de 4.8	48
4.32 Densidad electrónica de molécula ^a , promolécula ^b y resta de molécula menos promolécula ^c	49
4.33 Densidad electrónica de He_2 a distancias de 1.0 ^a y 4.8 ^b u.a	49
5.1 Desequilibrio de H_2 en espacio de momento (p)	56
5.2 Entropía de Shannon (p) de H_2	57
5.3 Complejidad (p) de H_2	58
5.4 Variación de la complejidad cuando se incluye la correlación electrónica de H_2 en espacio de momento (p)	59
5.5 Gráficos de la densidad en espacio de momento de H_2 a distancia de 1.00, 1.4, y 4.8 u.a en el plano $p_x - p_y$	59
5.6 Distribución de densidad en espacio de momento de H_2 a distancia de 1.00, 3.00, y 4.8 u.a en el eje p_x	60
5.7 Desequilibrio (p) de LiH	61
5.8 Entropía de Shannon (p) de LiH	62
5.9 Complejidad (p) de LiH	63
5.10 Variación de la complejidad cuando se incluye la correlación electrónica de LiH en espacio de momento (p)	64
5.11 Gráficos de la densidad en espacio de momento de LiH a distancia de 1.00 y 4.8 u.a en el plano $p_x - p_y$	64
5.12 Distribución de densidad en espacio de momento de LiH a distancia de 1.00 y 4.8 u.a en el eje p_x	65

5.13	Desequilibrio de He ₂ en espacio de momento (p)	66
5.14	Entropía de Shannon (p) de He ₂	67
5.15	Complejidad (p) de He ₂	68
5.16	Variación de la complejidad en espacio de momento (p) cuando se incluye la correlación electrónica de He ₂	69
5.17	Gráficos de la densidad electrónica de He ₂ a distancia de 1.00, 1.4, y 4.8 u.a en el plano p _x – p _y	69
5.18	Distribución de densidad electrónica de He ₂ a distancia de 1.00 y 4.8 u.a en el eje p _x	70
6.1	Gráfica de la densidad electrónica de la molécula de H ₂ O	79
6.2	Mapa de contorno de la densidad electrónica molécula de H ₂ O	79
6.3	Representación de la densidad de la molécula de agua con método de Bader	83
6.4	Reacción de formación de radicales	87
6.5	Estabilidad de radicales	87
6.6	Hiperconjugación de radicales libres	88
6.7	Gráfico de contornos de radicales alquilo	89
6.8	Clasificación de las aminas	90
6.9	Ángulo de enlace de aminas	90
6.10	Reacción de aminas	91
6.11	Momento dipolar de aminas	92
6.12	Gráfico de contornos de aminas alquílicas	93
6.13	Reacción de Barton-McCombie	94
6.14	Reacción de desoxigenación	94
6.15	β-fragmentación y formación de aducto radicalario	95
6.16	Rendimientos de productos de los derivados de la xilo	96

ÍNDICE DE TABLAS

4.1	Complejidad de Molécula y Promolécula para serie de 10 e ⁻	50
6.1	Entropía de Shannon, desequilibrio, complejidad y carga para la series de 10, 16 y 18 e ⁻	78
6.2	Entropía de Shannon para los sistemas estudiados	81
6.3	Desequilibrio para los sistemas estudiados	82
6.4	Complejidad para los sistemas estudiados	84
6.5	Carga atómica para los sistemas estudiados	85
6.6	Entropía de Shannon, desequilibrio, complejidad y Número de electrones (N) para algunos radicales alquilo	88
6.7	Entropía de Shannon, desequilibrio, complejidad y No. electrones (N) de aminas	92
6.8	Entropía de Shannon, desequilibrio y complejidad	97

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

Las ciencias no tratan de explicar, incluso apenas tratan de interpretar, construyen modelos principalmente. Por modelo, se entiende una construcción matemática que, con la adición de ciertas interpretaciones verbales, describe los fenómenos observados. La justificación de tal construcción matemática es sólo y precisamente que se espera que funcione.

John Von Neumann

En los últimos años el concepto de complejidad ha despertado gran interés en diversas áreas del conocimiento [1], por lo que se han establecido varias medidas que definen a la complejidad dependiendo de las disciplinas científicas; así se tienen definiciones en física biología matemáticas, ciencias de la computación, economía, etc . Sin embargo, no existe una definición precisa de complejidad que permita su cuantificación, esto debido a la falta de un lenguaje en común entre las diferentes áreas de la ciencia en las que se desea introducir este concepto. Para introducir una medida de complejidad se requiere de métodos que puedan determinar la estructura de un sistema, por ejemplo, métodos estadísticos, los cuales permiten un análisis de los sistemas en términos de una distribución de probabilidad. En fisicoquímica, varias propiedades y procesos pueden ser analizados en términos de una función de distribución de probabilidad. En el caso de un sistema molecular esta función puede ser la densidad electrónica.

Uno de los criterios de complejidad que más se han usado en el estudio de átomos y moléculas [2] es el propuesto por López-Ruiz, Mancinni y Calbet conocido como complejidad LMC (C_{LMC}) [3]. Esta cantidad se puede evaluar directamente de la densidad electrónica y ha mostrado ser un buen descriptor de la reactividad global

de una molécula [4].

La predicción de la reactividad molecular constituye uno de los principales temas de desarrollo en la química teórica. El estudio de la energética de una reacción química ha sido uno de los enfoques más común. Sin embargo, uno de los aspectos de la investigación de la reactividad química implica estudiar la manera en que una molécula responde ante la presencia de una perturbación. Para determinar esta respuesta usualmente se estudia la estructura electrónica de la molécula aislada como punto de comparación y se analizan los efectos que dicha perturbación produce en este estado. Este enfoque es conocido como el estudio de la reactividad química inherente de una molécula. Se han propuesto una gran cantidad de conceptos e índices para explicar la reactividad inherente de una molécula, por ejemplo dureza, blandura, electronegatividad, teoría de los orbitales frontera, funciones de Fukui, etc [5]. Muchos de estos están basados en una interpretación directa de la densidad electrónica o bien en cantidades derivadas de ésta.

En el presente trabajo se estudia al enlace químico desde el punto de vista de la complejidad local (C_{LMC}), particularmente mediante una definición local a partir de la partición de la densidad electrónica molecular, y se explora su uso como un índice de reactividad química inherente.

Para su presentación este trabajo se encuentra dividido en siete capítulos, en este primero se expone un bosquejo general de lo que se tratará a lo largo del trabajo. En el capítulo dos se plantea la hipótesis y los objetivos. En el capítulo llamado marco teórico se presentan los detalles conceptuales y algunos trabajos sobre complejidad previos al presente trabajo.

En el capítulo siguiente se presentan un análisis realizado sobre el enlace químico y su relación con complejidad estadística en el espacio de posición. El siguiente se presenta el comportamiento de la complejidad en espacio de momento. En el capítulo denominado complejidad local se presentan un modelo de complejidad local así como dos métodos distintos para calcularla y su aplicación a sistemas orgánicos.

Por último, se presentan conclusiones generales del trabajo y algunas perspectivas a considerar para trabajos futuros.

Capítulo 2

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Lo que importa verdaderamente en la vida no son los objetivos que nos marcamos, sino los caminos que seguimos para lograrlo.

Percy B Shelley

El estudio del concepto de complejidad estadística en el campo de ciencias ha adquirido gran interés en los últimos años. Dado que la definición de la complejidad no es única, su caracterización cuantitativa ha sido un importante tema de investigación y objeto de múltiples estudios. Por ejemplo, uso de la complejidad como una medida de localización de orbitales moleculares [6], además de que en estudios anteriores se ha propuesto a la complejidad como medida de reactividad global en antioxidantes [7], sin embargo, en una reacción la interacción se da de manera local en un sistema, con esta idea se plantea lo siguiente:

2.1 Hipótesis

A partir de una partición de la densidad electrónica de una molécula es posible definir una complejidad C_{LMC} local que permite describir la reactividad química de ésta.

2.2 Objetivo General

Estudio de la complejidad local en enlaces químicos, átomos en moléculas y su posible aplicación como índice de reactividad.

2.2.1 Objetivos particulares

1. Estudiar la complejidad en moléculas diatómicas con enlace covalente H_2 , enlace iónico LiH y un sistema que no forma un enlace $He - He$.
2. Realizar el estudio de complejidad de sistemas modelo en el espacio de posición y de momento.
3. Analizar la complejidad local para determinar cual es el sitio más reactivo de una molécula y cuáles son las características que afectan dicha reactividad mediante el uso de dos formas de partición de la densidad electrónica, método propuesto por Frederick L. Hirshfeld y el método propuesto por Richard Bader.
4. Analizar la complejidad local para determinar cual es el sitio más reactivo de una molécula y cuáles son las características que afectan dicha reactividad. Este análisis se hace mediante en análisis de complejidad en radicales libres, aminas y reacción de β -fragmentación.

Capítulo 3

MARCO TEÓRICO

El crecimiento de entropía muestra una evolución espontánea del sistema. La entropía llega a ser así un indicador de evolución, y traduce la existencia en física de una flecha del tiempo: para todo sistema aislado el futuro está en la dirección en la cual la entropía aumenta.

Ilya Prigogine

Cuando nos referimos a que algo es complejo se dice que no cumple con los requerimientos de lo que es considerado como sencillo. Actualmente este término se emplea para describir sistemas que tienen el mismo comportamiento y se unen para formar un nuevo sistema de mayor grado estructural, el cual tendrá un comportamiento muy diferente al que muestra cada uno de sus componentes [1]. Cuando se intenta describir o cuantificar el comportamiento de dichos sistemas se tiene el inconveniente de que existe múltiples medidas de complejidad [8–10]. Por lo que se ha intentado definir un índice universal que indique que tan complejo es un sistema y sus propiedades. Seth Lloyd propone 3 criterios para medir la complejidad de un objeto o sistema físico [11] ¿Qué tan fácil es describirlo? ¿Qué tan fácil es crearlo? y ¿Cuál es su grado de organización? [12]. Dentro de estos criterios López-Ruíz, Mancini y Calbet [3] proponen un índice de complejidad de acuerdo al grado de organización del sistema.

El índice de complejidad propuesto por López-Ruíz es el que se usa en este trabajo y esta basado en dos cantidades importantes: el desequilibrio y la entropía de Shannon. A continuación se describen cada una de estas cantidades así como el índice de complejidad y sus propiedades.

3.1 Desequilibrio

Para una distribución de probabilidad discreta p_i donde $0 \leq p_i \leq 1$ el desequilibrio se puede definir como el cuadrado de la distancia de la distribución de probabilidad p_i a la equiprobabilidad, es decir, toda distribución tiene el mismo valor $p_i = 1/N$:

$$D(\{p_i\}) = \sum_{i=1}^N \left(p_i - \frac{1}{N} \right)^2, \quad (3.1)$$

donde N es el número total de eventos.

D es máxima para un sistema regular y es cero para un sistema completamente aleatorio.

En el caso continuo, en el intervalo $[-L, L]$, la función rectángulo $p(x) = 1/(2L)$, con $-L < x < L$, es la extensión de la distribución de equiprobabilidad del caso discreto. El desequilibrio puede ser definido como:

$$D^* = \int_{-L}^L \left(p(x) - \frac{1}{2L} \right)^2 dx = \int_{-L}^L \left(p(x)^2 - \frac{1}{2L} \right) dx \quad (3.2)$$

entonces, si se redefine D , omitiendo el término constante en D^* , el desequilibrio queda como:

$$D(p(x)) = \int p^2(x) dx \quad (3.3)$$

$D > 0$ para cualquier distribución y este es mínimo para la función rectángulo, que representa la equipartición. D también tiende a infinito cuando el ancho de $p(x)$ se estrecha significativamente y se vuelve extremadamente agudo [13]. Se ha demostrado que en sistemas aislados fuera de equilibrio, la función desequilibrio decrece con el tiempo [14]. El desequilibrio fue definido por Onicescu como energía de la información [15], y ha sido identificado también como autosimilitud cuántica [16] y entropía lineal [17].

3.2 Entropía de Shannon

En la teoría de la información el concepto de entropía mide la incertidumbre que existe en cualquier experimento, también, la cantidad de “ruido” o “desorden” que contiene o libera un sistema. Al hablar de Entropía en Teoría de la información nos encontramos que esta es llamada entropía de Shannon, en honor a Claude E. Shannon. Esta cantidad permite medir la información contenida en un mensaje mediante una distribución de probabilidad ya que la información tiene una naturaleza aleatoria.

Supóngase que se tiene un conjunto de posibles sucesos cuyas probabilidades de ocurrencia esta dada por: $S(p_1 \dots p_n)$, y estas probabilidades son conocidas pero eso es todo lo que sabemos acerca de la ocurrencia del evento, ¿podemos encontrar una medida de la cantidad de posibilidades que está involucrada en la selección del evento o de lo incierto que es el resultado?

Shannon respondió afirmativamente y asumió que si una función, denotada por $S(p_1 \dots p_n)$, existe, es razonable esperar que tenga las siguientes propiedades. [18,19]

1. S puede ser continua en todas las p_i . Si se hace un cambio arbitrariamente pequeño en las probabilidades, se espera que el cambio en la incertidumbre también sea pequeño.
2. Si todas las p_i son iguales entonces S debe tener un valor máximo y este valor debe ser una función monótona creciente de n . Para un n fijo, si la distribución es uniforme, tenemos la menor información sobre los resultados del experimento, o la incertidumbre máxima en cuanto al resultado del experimento. Cuanto mayor sea el número n , mayor será la información requerida.
3. Si una opción se divide en alternativas sucesivas, la cantidad de H debe ser la suma ponderada de los valores individuales de H . Este tercer requisito se refiere a veces como la independencia en la agrupación de los eventos; y es equivalente a la declaración de que la información que falta debe depender sólo de la distribución de p_1, \dots, p_n y no en la forma específica en que adquirimos esta información, por ejemplo, por medio de preguntas binarias utilizando diferentes estrategias.

Shannon demostró que la única función que satisface estos tres requerimientos es:

$$S = -k \sum_i^n p_i \log p_i. \quad (3.4)$$

La constante k es un factor de escala, que se puede fijar como 1 definiendo un bit de información, el cual es la cantidad de información obtenida por la eliminación de la incertidumbre entre dos posibles resultados igualmente probables.

Analizando la función 3.4 se observa que existe gran similitud de la función matemática S con la definición de entropía en mecánica estadística, por esta razón la función S recibe el nombre de *entropía informacional*.

$$S = k \ln \Omega \quad (3.5)$$

donde k es la constante de Boltzmann y Ω el número de microestados del sistema.

Caso continuo

Siguiendo el tratamiento de Shannon a una distribución continua para la que existe una función de densidad $f(x)$, de manera análoga con la definición de la función S para la distribución de probabilidad discreta, se define la cantidad S para una distribución continua. Sea $f(x)$ la distribución de la densidad, es decir, $f(x)dx$ es la probabilidad de encontrar la variable aleatoria que tiene valores entre x y $x + dx$ [20]. Se define la función S como:

$$S = - \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \log f(x) dx \quad (3.6)$$

Para la cual se cumple con la condición

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 1 \quad (3.7)$$

Debido a que $f(x)$ no es una probabilidad como tal si no una función de probabilidad, esta puede ser negativa y mayor a uno.

Relación entre el caso continuo y discreto

En el caso de una probabilidad infinita discreta se observa que para una distribución limitada y uniforme [19], se tiene:

$$S = \log n \quad (3.8)$$

donde n es el número de probabilidades. Tomando el límite de $n \rightarrow \infty$, se obtiene:

$$S = \lim_{n \rightarrow \infty} \log n \quad n = \infty \quad (3.9)$$

por lo que la pérdida de información tiende a infinito. Sin embargo, las probabilidades $\frac{1}{n}$ tienden a cero. Para una distribución no uniforme, la cantidad de S podría o no existir, dependiendo de si la cantidad

$$S = - \sum_i^{\infty} p_i \log p_i \quad (3.10)$$

converge o diverge.

Para el caso de una distribución continua. Supóngase que la variable aleatoria X puede alcanzar cualquier valor dentro del intervalo (a, b) , y que existe una densidad de probabilidad $f(x)$, de tal forma que:

$$\Pr(x_1 \leq X \leq x_2) = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx \quad (3.11)$$

y

$$\int_a^b f(x) dx = 1. \quad (3.12)$$

Ahora dividiendo el intervalo (a, b) en n intervalos, cada uno de tamaño $\delta = (b - a)/n$. Donde

$$x_1 = a, \quad x_i = a + (i - 1)\delta, \quad x_{n+1} = a + n\delta = b.$$

Así, la probabilidad

$$P(i, n) = \int_{x_i}^{x_{i+1}} f(x) dx \quad (3.13)$$

que es la probabilidad de encontrar el valor entre x_i y x_{i+1} , para una subdivisión dada en n intervalos. La pérdida de información asociada con la distribución de probabilidad $P(i, n)$ para n fijos es:

$$S(n) = - \sum_{i=1}^n P(i, n) \log P(i, n) \quad (3.14)$$

Donde $S(n)$ es definida por un valor infinito de n . Sustituyendo 3.13 en 3.14, se tiene:

$$\begin{aligned}
S(n) &= - \sum_{i=1}^n \left[\int_{x_i}^{x_{i+1}} f(x) dx \right] \left[\log \int_{x_i}^{x_{i+1}} f(x) dx \right] \\
&= - \sum_{i=1}^n \left[f^l(i, n) \delta \right] \log \left[f^l(i, n) \delta \right] \\
&= - \sum_{i=1}^n \left[f^l(i, n)^{\frac{(b-a)}{n}} \right] \log \left[f^l(i, n) \right] - \left[\sum_{i=1}^n f^l(i, n)^{\frac{(b-a)}{n}} \right] \left[\log \left(\frac{(b-a)}{n} \right) \right]
\end{aligned} \tag{3.15}$$

donde $\delta = (b-a)/n$ y $f^l(i, n)$ es algún valor de la función $f(x)$ entre $f(x_i)$ y $f(x_{i+1})$ para un valor específico de n . Cuando $n \rightarrow \infty$, se tiene

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n f^l(i, n)^{\frac{(b-a)}{n}} = \int_a^b f(x) dx = 1 \tag{3.16}$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n f^l(i, n) \log \left[f^l(i, n) \right]^{\frac{(b-a)}{n}} = \int_a^b f(x) \log f(x) dx \tag{3.17}$$

Los dos límites en 3.16 y 3.17 son básicamente la definición de la integral de Riemann. Estos se suponen que son finitos, (sin embargo, la cantidad de 3.17 puede ser positivo o negativo). Por lo tanto, en este límite se tiene

$$S = \lim_{n \rightarrow \infty} S(n) = - \int_a^b f(x) \log f(x) dx - \lim_{n \rightarrow \infty} \log \left[\frac{(b-a)}{n} \right] \tag{3.18}$$

El segundo valor del lado derecho en 3.18 diverge cuando $n \rightarrow \infty$. A valores mayores de n , mayor es el número de intervalos, por lo que se requiere mayor información para localizar un punto en el segmento (a, b) . Este término divergente no depende de la densidad de distribución $f(x)$. Sólo depende de cómo se elige dividir el segmento (a, b) . Aquí la parte divergente no aparece y la cantidad H es finita en el límite. Cabe señalar que la cantidad S siempre depende de la precisión con que nos interesa para localizar una partícula en un segmento (a, b) es decir, S depende δ . En la práctica, siempre se tiene una precisión limitada para cualquier cantidad medible, por lo tanto, el estricto límite matemático de $n \rightarrow \infty$ nunca se usa en la práctica. Para un valor aleatorio continuo siempre vamos a utilizar, como lo hizo Shannon, la definición de la pérdida de información como:

$$S = - \int f(x) \log f(x) dx. \quad (3.19)$$

Para el caso de sistemas cuánticos la función de distribución continua utilizada es $\rho(\mathbf{r})$ normalizada a la unidad, la entropía de Shannon es calculada como:

$$S = - \int \rho(\mathbf{r}) \ln[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (3.20)$$

donde \mathbf{r} representa un vector en un sistema de 3 coordenadas.

La cantidad asociada con la información H López-Ruíz la define como [3]:

$$H = e^S, \quad (3.21)$$

La entropía ha sido aplicada al estudio de sistemas atómicos y moleculares [21–24] y ha sido relacionada con la localización y deslocalización de la densidad electrónica [25,26]. También ha sido propuesta en una forma discreta de la entropía de Shannon como medida de la aromaticidad [27].

3.3 Complejidad

En los últimos años el término complejidad se ha vuelto muy frecuente en el ámbito científico. López-Ruíz y colaboradores propusieron una medida de complejidad estadística estructural (C_{LMC}) basados en el análisis de dos sistemas a los cuales les asignan complejidad nula: cristal perfecto y un gas ideal. El cristal perfecto debido a que es un sistema completamente ordenado con sólo conocer la celda unidad se tiene toda la información necesaria para describirlo, mientras que para el gas ideal se requiere el máximo de información. Por otro lado, en la escala de desequilibrio que se entiende como la distancia a la equiprobabilidad, el cristal perfecto está muy alejado de la equidistribución debido a que sólo un estado accesible está totalmente privilegiado haciendo que el desequilibrio sea máximo, en el caso del gas ideal el desequilibrio será mínimo ya que la probabilidad de encontrar el sistema en algún estado accesible es la misma y estos estados contribuyen de la misma manera.

En la figura 3.1 se muestra el comportamiento de la información H y el desequilibrio D, en ella se puede observar que el producto de estas dos cantidades puede ser usada como medida de complejidad [3]

$$C = H * D \quad (3.22)$$

Para una función de distribución continua $\rho(r)$ normalizada a la unidad. La complejidad C_{LMC} se define como [13]:

$$C = \text{Exp} \left[- \int \rho(r) \ln[\rho(r)] dr \right] * \int \rho^2(r) dr \quad (3.23)$$

Según la figura 3.1 se observa que esta cantidad "C" muestra las características deseables para el índice que mide la complejidad, es decir, para el cristal perfecto y el gas ideal la complejidad es cero y para los demás sistemas es diferente de cero. La cantidad "C" permite estimar la habilidad del sistema para organizarse además de estar relacionada con su grado de estructura y correlación.

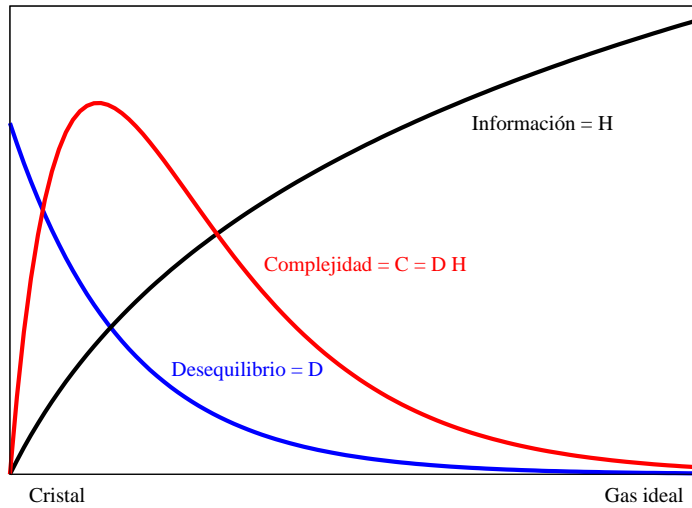


Figura 3.1: Esquema intuitivo del comportamiento de complejidad y sus componentes

Una de las propiedades de la medida de complejidad propuesta es la de ser invariante bajo traslaciones y transformaciones de escala. Sea $p(x)$ una función de densidad definida en el eje real \mathbf{R} , $\int_{\mathbf{R}} p(x) dx = 1$, y $\alpha > 0$ y β son dos números reales, denotados por $p_{\alpha,\beta}(x)$ la nueva distribución de probabilidad obtenida una vez aplicada una β -traslación y un α -rescalamiento sobre $p(x)$:

$$p_{\alpha,\beta}(x) = \alpha p[\alpha(x - \beta)] \quad (3.24)$$

Cuando $\alpha < 1$ $p_{\alpha,\beta}(x)$ se ensancha, mientras que si $\alpha > 1$, ésta se estrecha. Después de hacer un cambio de variable $y = \alpha(x - \beta)$ se obtiene:

$$\int_{\mathbf{R}} p_{\alpha,\beta}(x) dx = \int_{\mathbf{R}} \alpha p[\alpha(x - \beta)] dx = \int_{\mathbf{R}} p(y) dy = 1 \quad (3.25)$$

El comportamiento de S bajo la transformación dada por 3.24 es el siguiente:

$$\begin{aligned}
 S(p_{\alpha,\beta}) &= - \int_{\mathbb{R}} p_{\alpha,\beta} \ln p_{\alpha,\beta} dx \\
 &= - \int_{\mathbb{R}} p(y) \ln[\alpha p(y)] dy \\
 &= - \int_{\mathbb{R}} p(y) \ln[\alpha p(y)] dy - \ln \alpha \int_{\mathbb{R}} p(y) dy \\
 &= S(p(y)) - \ln \alpha
 \end{aligned} \tag{3.26}$$

Entonces

$$H(p_{\alpha,\beta}) = \exp[S(p_{\alpha,\beta})] = \frac{H(p(y))}{\alpha} \tag{3.27}$$

En el desequilibrio se observa el mismo comportamiento

$$\begin{aligned}
 D(p_{\alpha,\beta}) &= - \int_{\mathbb{R}} [p_{\alpha,\beta}]^2 dx \\
 &= - \int_{\mathbb{R}} [\alpha p(y)]^2 dy \\
 &= \alpha D(p(y))
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

En consecuencia

$$C(p_{\alpha,\beta}) = H(p_{\alpha,\beta}) D(p_{\alpha,\beta}) = \frac{H(p(y))}{\alpha} \alpha D(p(y)) = C(p(y)) \tag{3.29}$$

Las traslaciones y rescalamientos no modifican la forma de la distribución. Por lo que la complejidad es constante.

La complejidad C_{LMC} caracteriza la estructura de una función de distribución. Por ejemplo, para las funciones de distribución rectangular $R(x)$, triangular $T(x)$, gaussiana $G(x)$ y exponencial $E(x)$ la complejidad calculada según la ecuación 3.22 es:

$$\begin{aligned}
 C_{LMC}(R) &= 1 & C_{LMC}(T) &= \frac{2}{3}\sqrt{e} \approx 1.0991 \\
 C_{LMC}(G) &= \sqrt{\frac{e}{2}} \approx 1.1658 & C_{LMC}(E) &= \frac{e}{2} \approx 1.3591
 \end{aligned}$$

Se observa que la distribución rectangular es de menor complejidad que el resto. Además de la definición de López-Ruíz se ha demostrado que el valor límite de la complejidad es [28]

$$C_{LMC} \geq 1 \quad (3.30)$$

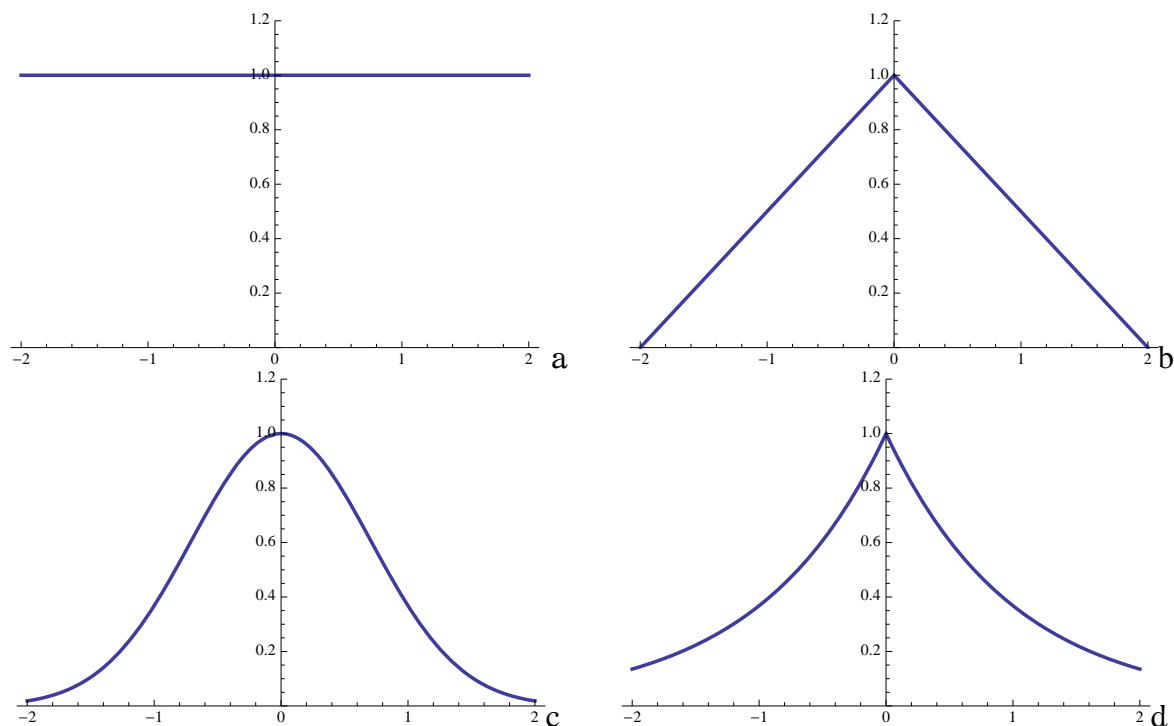


Figura 3.2: a) Función de distribución rectangular b) Función de distribución triangular, c) Función de distribución exponencial d) Función de distribución gaussiana

3.4 Complejidad en sistemas químicos

Esta medida de complejidad ha sido empleada en diferentes trabajos, tales como: el estudio de la evolución temporal de Complejidad (C) para un modelo simplificado de un gas aislado [29], el intento de generalizar "C" en una familia de medidas de complejidad simples, algunas de las características estadísticas de la conducta de "C" para las secuencias de ADN [30], un método para discernir la complejidad en los patrones de dos dimensiones [31]. También ha sido ampliamente usada en el estudio de sistemas cuánticos. Nagy y colaboradores [28] han determinado el valor mínimo para esta cantidad en esta clase de sistemas. Se ha aplicado en el estudio de átomos [32–37], particularmente se encontró que la complejidad se incrementa con el número atómico Z [33, 38], y se ha identificado la estructura de capas de algunos gases nobles [37, 39]. Así mismo, se han estudiado moléculas [40, 41] y reacciones químicas con esta cantidad [4, 42, 43].

3.5 Partición de la densidad electrónica

Llamamos molécula a la conjunción de al menos dos átomos, los cuales se han combinado para formar un sistema estable. Los átomos que se encuentra en la molécula se mantienen unidos. Cuando los átomos se unen sus propiedades cambian, esto se puede comprobar si se hace una análisis de la densidad electrónica de los átomos dentro de la molécula, pero aquí surge la pregunta ¿qué es un átomo en una molécula y cómo puede uno predecir sus propiedades ?

Para hacer la división de una molécula en átomos se han propuesto diferentes esquemas, los cuales se basan en elegir puntos certeros en el espacio entre un núcleo y otro. A los esquemas que hacen un análisis poblacional basado en la densidad electrónica se les conoce como *Átomos en Moléculas* o *QTAIM* (Quantum Theory of Atoms in Molecules), entre ellos se encuentra, el método de Richard Bader que hace un análisis topológico de la densidad, el método de Frederick L. Hirshfeld, que usa la densidad de un átomo en una molécula calculada a partir de la densidad de la promolécula, entre otros [44, 45].

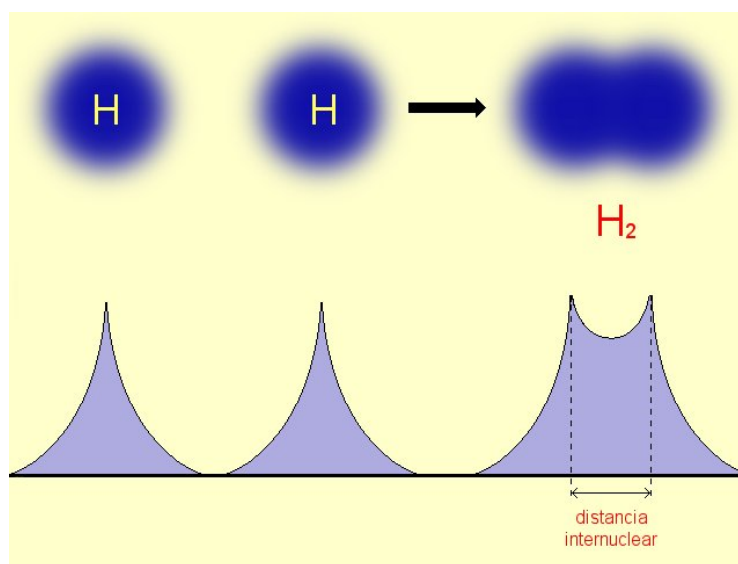


Figura 3.3: Densidad electrónica de la molécula de H_2

En la figura 3.3 se muestra el cambio que presenta la densidad electrónica de los átomos al unirse y formar una molécula H_2 a través de un enlace covalente, se observa que las densidades se traslapan por lo que los electrones de un átomo se distribuyen en la densidad del otro átomo, esto dificulta asociar cada uno de los electrones a un átomo en particular.

3.5.1 Método de Frederick L. Hirshfeld

Uno de los esquemas más sencillos y claros para la partición de la densidad de electrones es el análisis de la población Hirshfeld [46]. Este método se basa en el uso de densidades atómicas para dividir la densidad electrónica molecular de acuerdo con las contribuciones de la densidad promolécula, definida como la superposición de la densidad de los átomos libres cada uno de ellos centrados en la posición que tendrían en la molécula.

Esta densidad atómica se determinan a partir de una función de peso $w_A(\mathbf{r})$

$$w(\mathbf{r}) = \frac{\rho_A^0(\mathbf{r})}{\sum_A \rho_A^0(\mathbf{r})} = \frac{\rho_A^0(\mathbf{r})}{\rho^{\text{pro}}(\mathbf{r})} \quad (3.31)$$

donde ρ_A^0 se define como la densidad electrónica del átomo libre y ρ^{pro} la densidad de la promolécula calculada como:

$$\rho^{\text{pro}}(\mathbf{r}) = \sum_A \rho_A^0(\mathbf{r}). \quad (3.32)$$

Definiendo la densidad del átomo enlazado (A) como:

$$\rho_A(\mathbf{r}) = w(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) = \frac{\rho_A^0(\mathbf{r})}{\rho^{\text{pro}}(\mathbf{r})}\rho_{\text{mol}}(\mathbf{r}). \quad (3.33)$$

Con lo anterior se puede obtener las cargas atómicas como:

$$Q_A = Z_A - \int \rho_A(\mathbf{r})d(\mathbf{r}) \quad (3.34)$$

donde Z_A es el número atómico.

Este análisis normalmente se ha aplicado a las moléculas neutras; por lo que surgen dos preguntas concretas:

- ❖ ¿Cómo obtener la función de peso para un especie catiónica o aniónica?
- ❖ ¿Cómo elegir la función de peso ($w(\mathbf{r})$) en tales situaciones?

A pesar del hecho de que el método de F. L. Hirshfeld es muy popular, este modelo presenta algunas deficiencias:

1. *Las cargas son consideradas demasiado pequeñas.* Debido a que no existe una definición única de carga, las cargas exactas de un átomo en la molécula son desconocidas. A diferencia de los demás esquemas de cargas el de Hirshfeld obtiene cargas demasiado pequeñas. Ayers en uno de sus trabajos [47] demostró que el factor de peso en Hirshfeld hace que la densidad electrónica del átomo en la molécula sea lo más similar posible a la de el átomo aislado por lo que al obtener la carga de acuerdo a la ecuación 3.34 el resultado es casi cero.
2. *Los pesos y las cargas Hirshfeld dependen en gran medida de la elección de la densidad promolecular.* La densidad promolecular como se menciona anteriormente es obtenida a partir de la superposición de las densidades atómicas de los átomos neutros Sin embargo, esta elección no es estricta, esta convicción se usa por conveniencia computacional.
3. *Cargas Hirshfeld clásicas para moléculas cargadas son ambiguas.* En relación con el punto anterior cuando se usan densidades catiónicas o aniónicas para la construcción de la promolécula, el resultado muestra cambios indeseables.

$$\int \rho_{\text{mol}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \neq \int \rho_{\text{mol}}^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.35)$$

4. *Las cargas Hirshfeld clásicas no cumplen con el requisito de normalización de la teoría de la información.* La función de peso para el AIM Hirshfeld está relacionada a la entropía informacional como la función que minimiza la pérdida de información durante la formación de la molécula [48, 49].

$$I = \int \rho_A(\mathbf{r}) \ln \frac{\rho_A(\mathbf{r})}{\rho_A^0(\mathbf{r})} d\mathbf{r} + \int \rho_B(\mathbf{r}) \ln \frac{\rho_B(\mathbf{r})}{\rho_B^0(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (3.36)$$

Los cálculos Hirshfeld necesitan ser hechos de tal manera que el requisito de normalización satisfaga:

$$N_A = \int \rho_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \rho_A^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_A^0 \quad (3.37)$$

El AIM Hirshfeld debe tener la misma población electrónica como la del átomo promolecular. El incumplimiento de esta condición complica un poco la conexión exacta entre el enfoque Hirshfeld y teoría de la información. Cuando se elige la densidad promolecular como la superposición de los átomos neutros, no se cumple el requisito 3.37 ocasionando que aunque se tenga una pequeña diferencia se tiene un impacto importante en los resultados finales.

Bultinck y colaboradores [50] demostraron que las deficiencias del método podían ser aliviadas por lo que implementaron un nuevo esquema.

3.5.2 Método de Hirshfeld iterativo

Debido a los inconvenientes antes mencionados se intenta solucionar el problema pero conservando la idea original de Hirshfeld.

Retomando el cuarto problema, Parr y colaboradores [48] han discutido una solución elegante al problema del incumplimiento del requisito 3.37. Esta solución se basa en el uso de la función de forma. Se ha demostrado en varias ocasiones que esta función lleva la misma información que la función de densidad. La función de forma $\sigma_A(\mathbf{r})$ para el átomo A es calculada como:

$$\sigma_A(\mathbf{r}) = \frac{\rho_A(\mathbf{r})}{N_A}. \quad (3.38)$$

Con esta idea Parr et al. describen la ecuación 3.36 usando la función de forma, obteniendo

$$I = N_A \int \sigma_A(\mathbf{r}) \ln \frac{\sigma_A(\mathbf{r})}{\rho_A^0(\mathbf{r})} d\mathbf{r} + N_B \int \sigma_B(\mathbf{r}) \ln \frac{\sigma_B(\mathbf{r})}{\sigma_B^0(\mathbf{r})} d\mathbf{r} + N_A \ln \frac{N_A}{N_A^0} + N_B \ln \frac{N_B}{N_B^0} \quad (3.39)$$

Dependiendo de la elección de la promolécula, se obtiene un término de entropía de mezcla diferente, lo que da lugar a diferentes cargas en las poblaciones atómicas. Esto significa que tenemos que encontrar una manera de tener la densidad electrónica molecular y determinar su propia promolécula, en lugar de definirla desde el principio.

A continuación se describe el proceso del método iterativo: A partir de la elección de la promolécula libre con población N_A^0 se calcula las poblaciones Hirshfeld N_A^1 . Estas poblaciones normalmente difieren de la normalización de las densidades de átomos aislados, que constituirían la promolécula $N_A^0 \neq N_A^1$. Entonces se calcula densidades atómicas aisladas que normalizan a N_A^1 y se utiliza la promolécula construida a partir de las últimas densidades en la siguiente iteración. La función de peso para el átomo A en la iteración i es obtenida como:

$$w_A^i(\mathbf{r}) = \frac{\rho_A^{i-1}(\mathbf{r})}{\rho_{\text{mol}}^{i-1}(\mathbf{r})} \quad (3.40)$$

Se define un Δ_A^i , que indica la diferencia entre la penúltima y última iteración

$$\Delta_A^i = |N_A^i - N_A^{i-1}| \quad (3.41)$$

Se trata de encontrar la solución convergente donde para todos los átomos se cumpla $\Delta_A^{\text{conver}} = 0$. En el esquema de Hirshfeld las cargas son el resultado de la primera iteración, el esquema iterativo permite que las posteriores iteraciones reduzcan la brecha entre la normalización de la densidad atómica de referencia y la densidad de Átomos en Moléculas.

Por supuesto, las poblaciones atómicas son por lo general los números fraccionarios. Esto requiere un método para calcular las densidades correspondientes a cada átomo en la molécula.

Usando las notaciones $\text{lint}(N_A)$ para expresar la parte entera de N_A , $\text{uint}(N_A)$ como el número entero superior ó $\text{uint}(N_A) = \text{lint}(N_A) + 1$ y mencionar explícitamente la población en las densidades atómicas, se tiene

$$\rho_A^{N_A}(\mathbf{r}) = \rho_A^{\text{lint}(N_A)}(\mathbf{r}) + [\rho_A^{\text{lint}(N_A)+1}(\mathbf{r}) - \rho_A^{\text{lint}(N_A)}(\mathbf{r})][N_A - \text{lint}(N_A)] \quad (3.42)$$

$$\rho_A^{N_A}(\mathbf{r}) = \rho_A^{\text{lint}(N_A)}(\mathbf{r}) + [\text{uint}(N_A) - N_A] + \rho_A^{\text{uint}(N_A)}(\mathbf{r})[N_A - \text{lint}(N_A)] \quad (3.43)$$

donde $\rho_A^{N_A}(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica del átomo A dentro de la molécula. Cabe destacar que las densidades $\rho_A^{\text{lint}(N_A)}$ y $\rho_A^{\text{uint}(N_A)}$ tienen que ser obtenidas a partir de cálculos atómicos.

3.5.3 QTAIM

La teoría de Richard Bader o mejor conocida como Teoría de Átomos en Moléculas [51,52] se basa en el análisis de la topología de la densidad electrónica, permitiendo analizar y caracterizar las interacciones del enlace químico de un sistema. Esta densidad $\rho(\mathbf{r})$ que es un observable se puede determinar tanto teórica como experimental.

Vista matemáticamente, la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ es un campo escalar, el cual puede ser analizado en busca de puntos críticos.

Un punto crítico (CP) en la densidad electrónica es un punto en el espacio en el cual las primeras derivadas de la densidad se anulan, es decir:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}_{\text{cp}}) = \mathbf{i}\frac{d\rho}{dx} + \mathbf{j}\frac{d\rho}{dy} + \mathbf{k}\frac{d\rho}{dz} = \mathbf{0} \quad (3.44)$$

donde \mathbf{r}_{cp} es el vector de posición del punto crítico y el vector cero significa que cada derivada individual en el operador gradiente, ∇ , es cero y no justamente su suma.

Existen cuatro puntos críticos que tienen un valor distinto de cero:

- ✦ (3,-3): Representa un máximo de la densidad electrónica en el espacio, el cual se alcanza siempre en las posiciones nucleares. Se denomina atractor o NCP (nuclear critical point).
- ✦ (3,-1): Es un máximo en dos direcciones del espacio y mínimo en una. Aparece entre dos átomos enlazados químicamente y por ello se llama punto crítico de enlace o BCP (bond critical point).
- ✦ (3,+1): Máximo en una dirección del espacio y mínimo en dos. Aparece normalmente localizado en el centro de estructuras con forma de anillo y se le denomina punto crítico de anillo o RCP (ring critical point).
- ✦ (3,+3): Es un mínimo en las tres direcciones del espacio y suele aparecer en el interior de estructuras que dejan una cavidad en su interior. Se denomina punto crítico de caja o CCP (cage critical point).

Los máximos pronunciados de la densidad electrónica en las posiciones de los núcleos da lugar a una determinada topología. Esta topología genera una división física del espacio molecular en regiones mononucleares aisladas, Ω , identificado como átomos en moléculas. La superficie que limita un átomo en una molécula es una de flujo cero en el gradiente del campo vectorial de la densidad electrónica, es decir, esta no es atravesada por ninguno de los vectores gradientes $[\nabla\rho(\mathbf{r})]$, lo que es equivalente a satisfacer la condición:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \bullet \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.45)$$

para todo \mathbf{r} perteneciente a la superficie $S\Omega$ donde \mathbf{r} es el vector posición y $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ el vector unitario normal a la superficie $S\Omega$. Las líneas de campo del vector gradiente pertenecientes a una de éstas regiones atómicas, convergen en un núcleo, el cual actúa como un atractor (figura 3.4 a)). Por lo tanto, estas líneas del campo vectorial abarcan una porción del espacio físico asociado a un núcleo y el cual es identificado como la región o “cuenca” de un átomo en una molécula (AIM). Un átomo en una molécula es definido como la unión de un núcleo y su cuenca asociada. Cada cuenca es delimitada por una o por la unión de un número de superficies de flujo cero. Un átomo en una molécula puede ser definido, alternativamente y equivalentemente, como una región del espacio rodeado por una o más superficies de flujo cero.

En la figura 3.4 b) se muestra las líneas de gradiente para la molécula de agua: en verde para el átomo de hidrógeno, líneas azules para el átomo de oxígeno, las líneas en rojo representan las zonas de densidad.

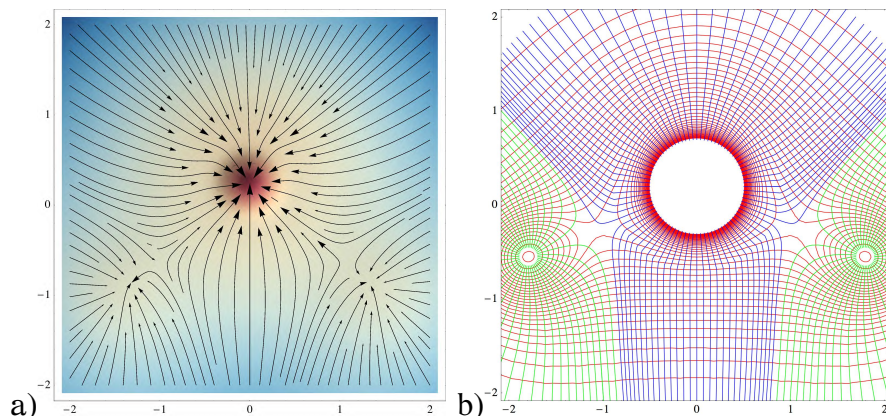


Figura 3.4: Camino de gradiente y punto crítico

Cuando se halla un BCP entre dos átomos, éste está conectado a cada uno de esos dos átomos por una línea de gradiente. A esta línea de gradiente que une ambos átomos se le denomina camino de enlace. En su teoría Bader asegura que en una geometría de equilibrio la existencia de un camino de enlace con un BCP entre dos átomos es condición necesaria y suficiente para la existencia de enlace químico entre esos dos átomos. Otros autores no concuerdan con este punto, asegurando que la presencia de un BCP no es condición necesaria para la existencia de un enlace [53].

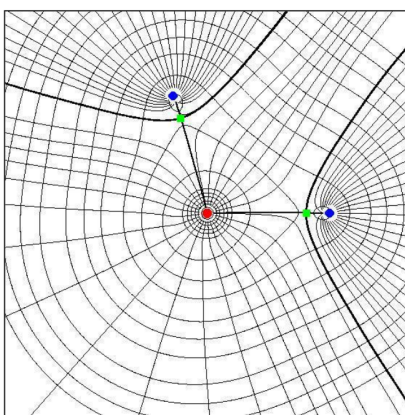


Figura 3.5: Mapa de gradiente de la molécula de agua

En la figura 3.5 se tiene una representación de las líneas del gradiente $\nabla\rho(\mathbf{r})$ junto con las isolíneas de la densidad de la molécula de H_2O (oxígeno en rojo, hidrógenos en azul). Se observa como las líneas de gradiente irradian de los núcleos, mientras que las isolíneas de $\rho(\mathbf{r})$ son perpendiculares a éstas. El oxígeno está conectado a los dos hidrógenos por dos caminos de enlace, cada uno con su correspondiente BCP (en verde).

QTAIM vs F. L. Hirshfeld

La figura 3.6 muestra una representación en mapa de contorno de la densidad de a) Molécula N_2 b) División de la molécula en átomos con el método de Bader c) División de la molécula en átomos con el método de F. L. Hirshfeld. La diferencia fundamental en los dos métodos es que Bader delimita la densidad atómicas en cuencas perfectamente definidas por el contrario las densidades de Hirshfeld se traslapan y se extienden por toda la molécula [54].

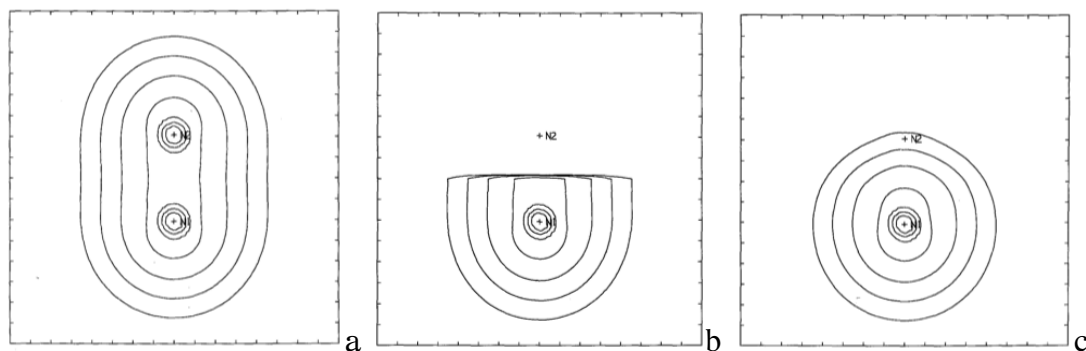


Figura 3.6: Mapa de contorno de la densidad electrónica a) molécula de N_2 b) Método de Bader c) Método de Hirshfeld

Capítulo 4

COMPLEJIDAD DEL ENLACE QUÍMICO

La colaboración intelectual entre dos individuos puede producir una fusión entre ambas esferas de conciencia de un grado tan increíble que lleguen incluso a fundirse dando una unidad empírica.

- Erwin Schrödinger

Los átomos y las moléculas representan las formas básicas de la materia y a través de sus modelos es posible explicar características, propiedades y comportamiento químico y físico de todo lo que existe. Una molécula se forma a partir de la unión de dos o más átomos, esta combinación se realiza mediante algún tipo de enlace, sea covalente o iónico, dándole estabilidad y una carga eléctrica neutra al sistema.

La realización de este estudio se basa en la disociación del enlace sobre molécula y promolécula de diferentes sistemas diatómicos, estos sistemas fueron optimizados para encontrar la distancia de equilibrio, posteriormente se fue variando la distancia de enlace para obtener el perfil energético de disociación.

La **promolécula** que es la superposición de la densidad de los átomos libres cada uno de ellos centrados en la posición que tendrían en la molécula se construyó mediante la siguiente ecuación:

$$\rho_{\text{pro}} = \sum_{i=1}^N \rho_i \quad (4.1)$$

donde ρ_i representa la densidad de cada átomo libre.

Los cálculos se realizaron con dos niveles de teoría el de Møller-Plesset a segundo orden (MP2) y Hartree-Fock (HF) con la base $6-311++G^{**}$, los cuales fueron realizados con el programa Gaussian 09 [55], con ellos se obtuvo la función de onda.

Una vez obtenida la función de onda se calcula la densidad electrónica y con ella el desequilibrio, entropía informacional y complejidad, de acuerdo a las ecuaciones (3.3, 3.20 y 3.22) respectivamente. Para ello se uso un programa de integración numérica implmentado por el profesor Minhuy Hô en el Centro de Investigaciones Químicas en la Universidad Autónoma del Estado de Moleros (UAEM) [56]. Y para el espacio de momento se modificó una parte del programa antes mencionado.

Todos los cálculos computacionales se realizaron en computadora Workstation de dos procesadores Intel(R) Xeon(R) CPU X5670 @ 2.93GHz con 6 Cores cada uno con 48.0 GB en memoria RAM y 32.0 GB en SWAP con sistema operativo Ubuntu Server 10.04.4 LTS x86_64, 2 tarjetas gráficas NVIDIA (Quadro 4000) y dos discos duros de 1.0 TB, que pertenece al laboratorio de Fisicoquímica Teórica de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP.

A continuación se discuten los resultados obtenidos mediante el siguiente análisis:

1. Análisis del enlace covalente en la molécula de H_2 .
2. Análisis de un enlace iónico en la molécula de LiH .
3. Análisis en un enlace que no se forma usando como modelo de estudio el sistema $He - He$.

4.1 Espacio de posición

H₂

Desequilibrio

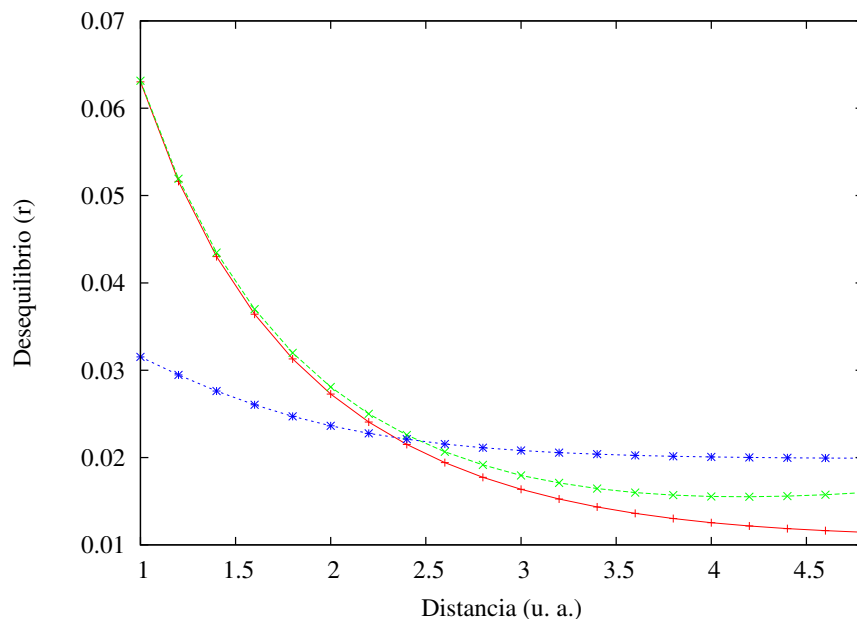


Figura 4.1: Desequilibrio de H₂ en espacio de posición (r)

× Rojo HF, × Verde MP2, * promolécula

El desequilibrio se define como la distancia que separa a la distribución de probabilidad de la uniformidad [3]. En la figura 4.1 se muestra el comportamiento del desequilibrio para H₂ en función de la separación internuclear de la molécula en × Rojo con el método de Hartree-Fock (HF), en × Verde con el método de Møller-Plesset a segundo orden (MP2) y en * Azul para la promolécula, se puede notar que las gráficas presentan el mismo comportamiento pero si se tienen diferencias significativas.

Cuando se acercan demasiado los núcleos la densidad electrónica está muy concentrada en una región pequeña del espacio. Entonces, existe una zona con mayor densidad de probabilidad, que el resto del espacio, y el desequilibrio se hace máximo. A medida en que se separan los núcleos la densidad se distribuye en una región mayor por lo que la distribución de probabilidad está más cerca de la equiprobabilidad y el desequilibrio disminuye.

El gráfico de la promolécula no se presenta con el método de MP2 debido a que su comportamiento es el mismo que con el método Hartree-Fock.

Entropía de Shannon

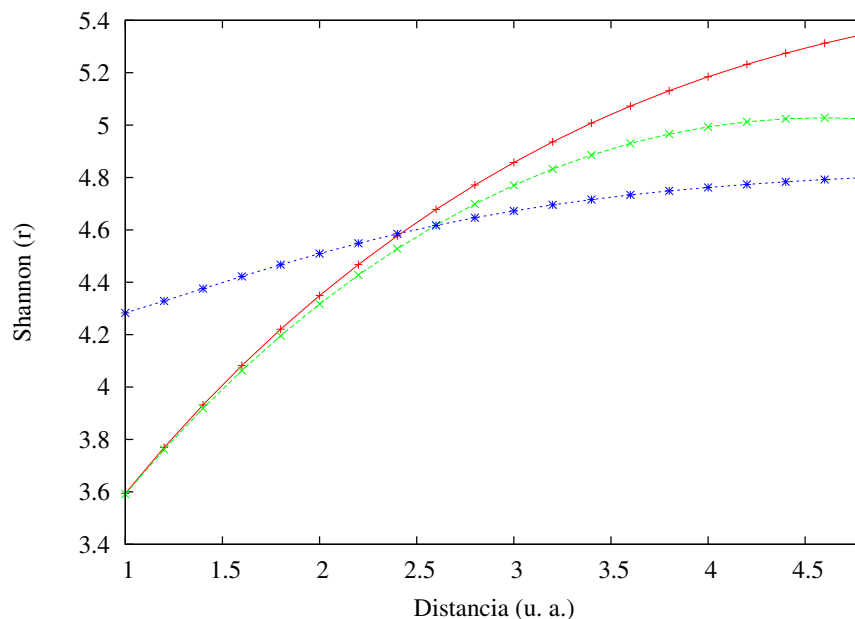


Figura 4.2: Entropía de Shannon (r) de H_2
× HF, × MP2, * promolécula

La entropía de Shannon se interpreta como una medida de localización ó deslocalización; a mayor entropía mayor deslocalización. La figura 4.2 presenta los gráficos de esta componente, se puede observar que la entropía presenta un comportamiento creciente a medida que aumenta la distancia. En el caso de la molécula (× Rojo HF, × Verde MP2,) debido a la formación del enlace se tiene una mayor superficie de distribución para los electrones, mientras que en la promolécula (* Azul) al no existir enlace, los electrones solo están distribuidos alrededor de los núcleos (ver Figura 4.9). Por lo que los electrones de la molécula se encontrarán más localizados en la región de formación del enlace, a medida que los núcleos se alejan la densidad de dicha región se comienza a deformar ocasionando que los electrones se deslocalicen y la entropía del sistema aumente.

Cuando se analiza la promolécula se observa que a distancias muy pequeña las densidades de los átomos se traslapan, haciendo que exista una región en donde los electrones están más localizados pero en comparación con la molécula la deslocalización es mayor debido a que no hay interacción entre los núcleos; a distancia de 2.4 u.a el comportamiento comienza a cambiar por lo que al alejarlos la densidad electrónica no se deforma demasiado y por lo tanto se tienen una entropía menor que la de la molécula.

Complejidad

Una forma de interpretar la complejidad es mediante el grado de estructura que presenta el sistema: a mayor complejidad mayor estructura; esta idea puede ser representada mediante el uso de secciones cónicas cuyo tipo y forma dependen de la excentricidad.

En matemática la excentricidad, ε (épsilon) es un parámetro que determina el grado de desviación de una sección cónica con respecto a una circunferencia:

- ★ La excentricidad de una circunferencia es 0 ($\varepsilon = 0$).
- ★ La excentricidad de una elipse es mayor que cero y menor que 1 ($0 < \varepsilon < 1$).
- ★ La excentricidad de una parábola es 1 ($\varepsilon = 1$).
- ★ La excentricidad de una hipérbola es mayor que 1 ($\varepsilon > 1$).

A medida que se aumenta el valor de ε , el sistema presentará mayor estructura (figura 4.3)

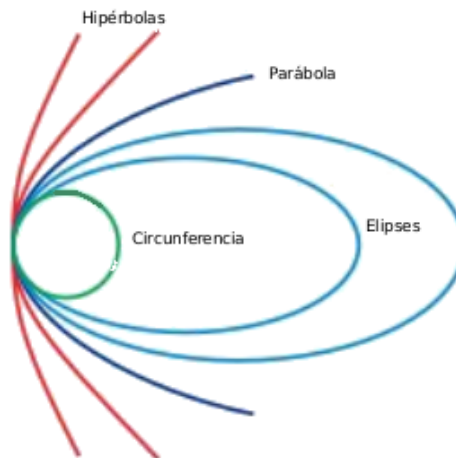


Figura 4.3: Representación de secciones cónicas

Las figuras cónicas también pueden ser vistas en espacio de tres dimensiones (figura 4.4) las cuales modelan mejor la densidad electrónica de los sistemas en estudio.

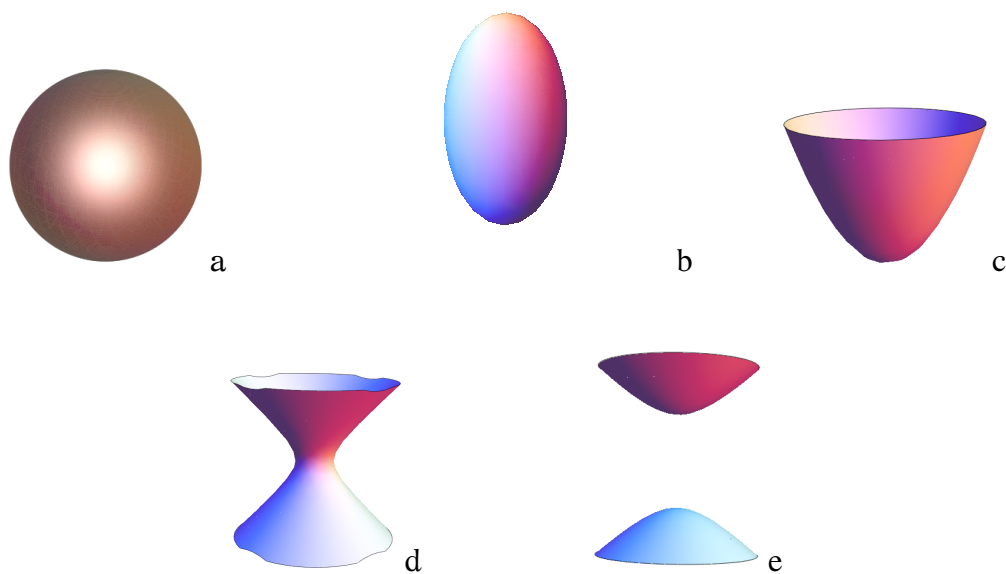


Figura 4.4: Esfera^a Elipsoide^b Paraboloid^c Hiperboloide^d Hiperboloide de 2 hojas^e

Grado de Estructura $e \gg d \gg c \gg b \gg a$

Complejidad $e \gg d \gg c \gg b \gg a$

Esta interpretación geométrica de la complejidad es útil para entender el cambio en la complejidad de la promolécula.

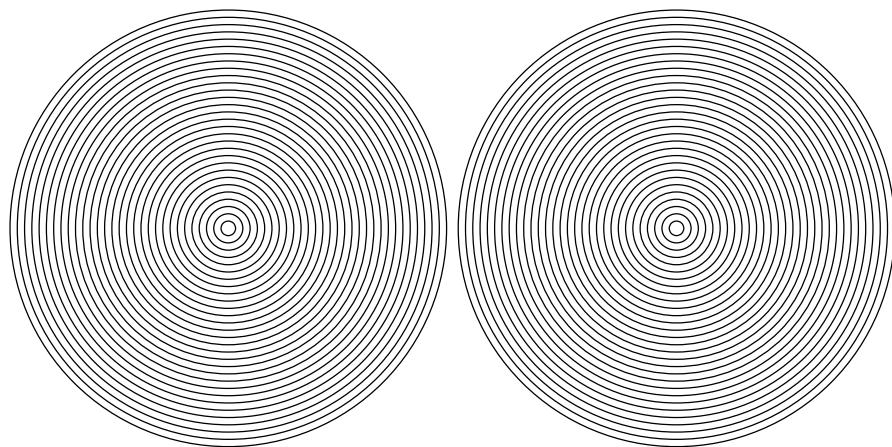


Figura 4.5: Modelo de patrón circular para cada átomo

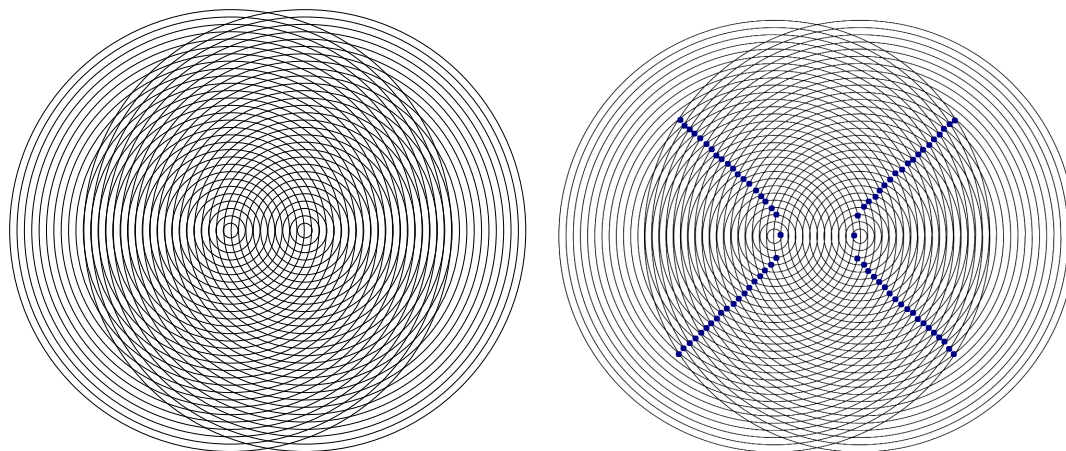


Figura 4.6: Representación esquemática de la formación de la promolécula

En las figuras 4.5 y 4.6 se esquematiza el modelo que se siguió para la realización de la promolécula. En 4.5 cada patrón circular representa un átomo y su densidad electrónica, que en conjunto presenta una forma de esfera. Para hacer la promolécula representada en la figura 4.6, se superponen los átomos y posteriormente se van alejando; a medida que los átomos se encuentran más lejos la densidad electrónica se va deformando al igual que cuando se cambia la excentricidad, adquiriendo las formas descritas anteriormente con esto se observa que cuando el sistema se aleja de la forma esférica la complejidad de este aumenta.

Las ideas descritas anteriormente se utilizarán en la discusión de cada uno de los sistemas en estudio así como de su comportamiento cuando se tiene la formación de un enlace.

En la figura 4.7 se presentan las gráficas de Complejidad con dos niveles de cálculo el de Møller-Plesset a segundo orden (MP2) \times y Hartree-Fock (HF) \times para entender el efecto de la correlación electrónica en la molécula. El gráfico en azul $*$ representa la promolécula

El método MP2 describe la interacción instantánea entre los electrones por lo que al acercarse los núcleos los electrones comienzan a repelerse eso hace que se alejen entre ellos y por lo consiguiente la densidad electrónica se expande lo que permite que exista una región de mayor distribución, que el sistema sea más estable que con Hartree-Fock y que su complejidad disminuya. Pero a distancias mayores a 2.5 u.a el comportamiento comienza a cambiar, es decir, si se alejan los núcleos el efecto de la correlación electrónica comienza a decrecer muy rápido y la complejidad aumenta (figura 4.7).

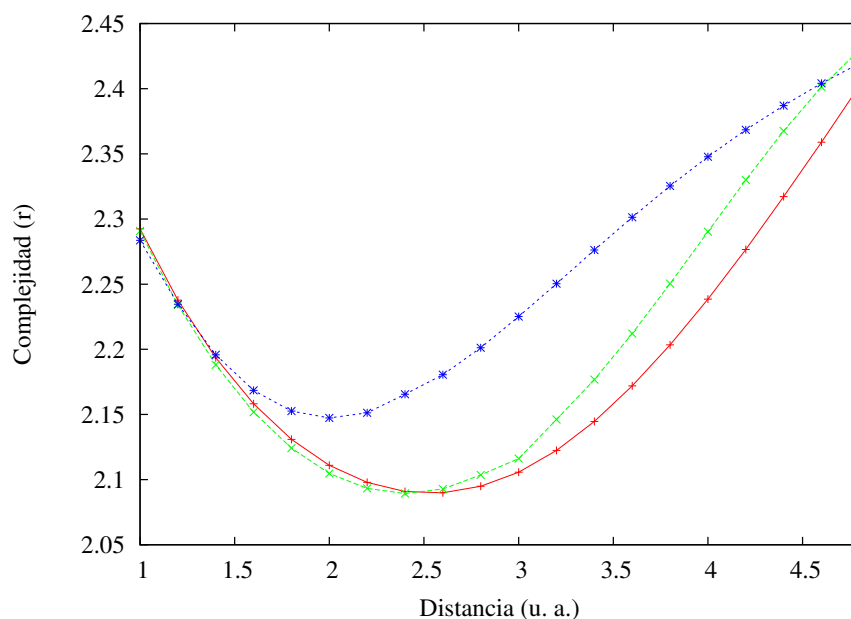


Figura 4.7: Complejidad (r) de H_2

× Rojo HF, × Verde MP2, * Azul promolécula

Como se describió anteriormente la complejidad dependerá de la forma estructural que presente el sistema, a la distancia de equilibrio la molécula presenta la forma de un elipsoide (figura 4.4 a) mientras que la de la promolécula son dos paraboloides (figura 4.4 b); esto permite determinar que la molécula tendrá una menor estructura y por lo tanto menor complejidad que en el caso de la promolécula.

A medida que los núcleos del sistema se van alejando la forma de la densidad cambia por lo que se tendrá una mayor estructura haciendo que la complejidad vaya aumentando. A distancia de 4.8 u.a las densidades de la molécula y promolécula comienzan a tener el mismo comportamiento.

El cambio de densidad en la molécula también se puede ver en la figura 4.12 en la que se presentan isosuperficies de densidad electrónica ($\rho(r) = 0.001$ u.a) a la distancia de 1.0 a), 1.4 b) y 4.8 u.a c). En las gráficas se puede observar que a distancias de 1.0 u.a la molécula presenta la forma de una esfera, a medida que se aumenta la distancia la densidad se deforma adoptando la forma de un elipsoide b) y a distancia de 4.8 u.a tiene forma de un paraboloides.

Para observar el efecto de la complejidad asociada a la correlación electrónica se define una ΔC como: $\Delta C = C_{MP2} - C_{HF}$; como se describió anteriormente con el método MP2 se toma en cuenta la correlación electrónica, si los núcleos se alejan

la complejidad comienza a aumentar, la figura 4.8 muestra que se llega a un máximo y la complejidad comienza a decrecer; a diferencia de HF que no incluye la correlación por lo que el único efecto que interviene en la complejidad es el de un átomo sobre la densidad del otro, haciendo que los cambios de complejidad no sean muy marcados.

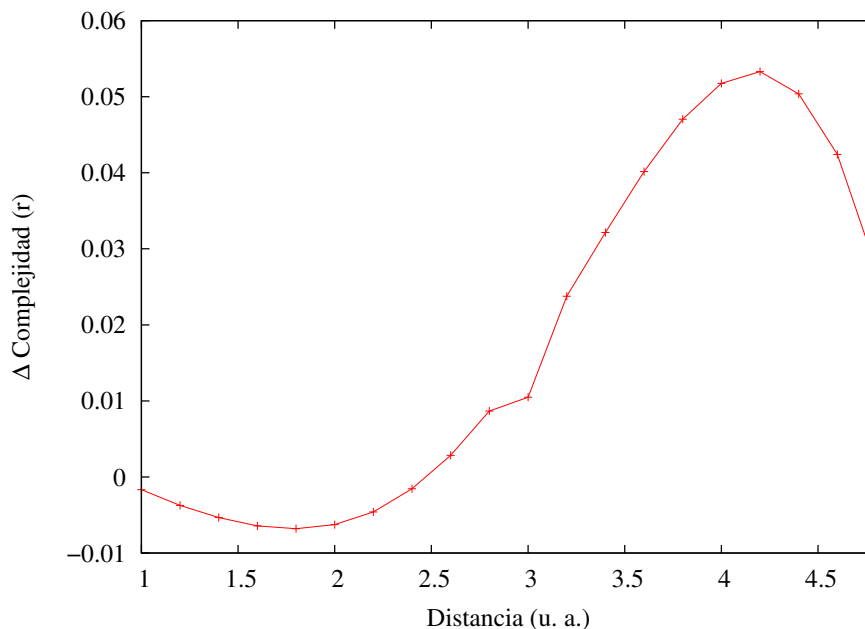


Figura 4.8: Variación de la Complejidad cuando se incluye la Correlación electrónica de H_2 en (r)

El análisis realizado en la molécula y la promolécula de H_2 permite determinar que cuando los átomos están cercanos uno del otro, pero sin que exista un enlace, aumenta la complejidad. Por el contrario, la formación del enlace permite que se tenga una mayor región de distribución y que los electrones migren a esta región (Véase figura 4.9) disminuyendo la complejidad de la molécula. Entonces, se puede concluir que la formación de un enlace químico estabiliza la molécula y disminuye la estructura de la densidad electrónica resultante.

Lo anterior se puede entender mejor analizando la densidad electrónica de la molécula y la promolécula a lo largo del eje internuclear. En la figura 4.10 se muestra la densidad electrónica del sistema a distancia de 2.4 y 2.6 u.a que son las distancias donde se presenta el mínimo de complejidad en la molécula, en esta la distribución de la densidad se encuentra alrededor de los núcleos y en el enlace por lo que se tiene un mínimo poco profundo. Por otro lado, en la promolécula se presenta un mínimo más pronunciado en el origen y la densidad es más aguda alrededor de los núcleos; esto se debe a que en la molécula, al existir un enlace,

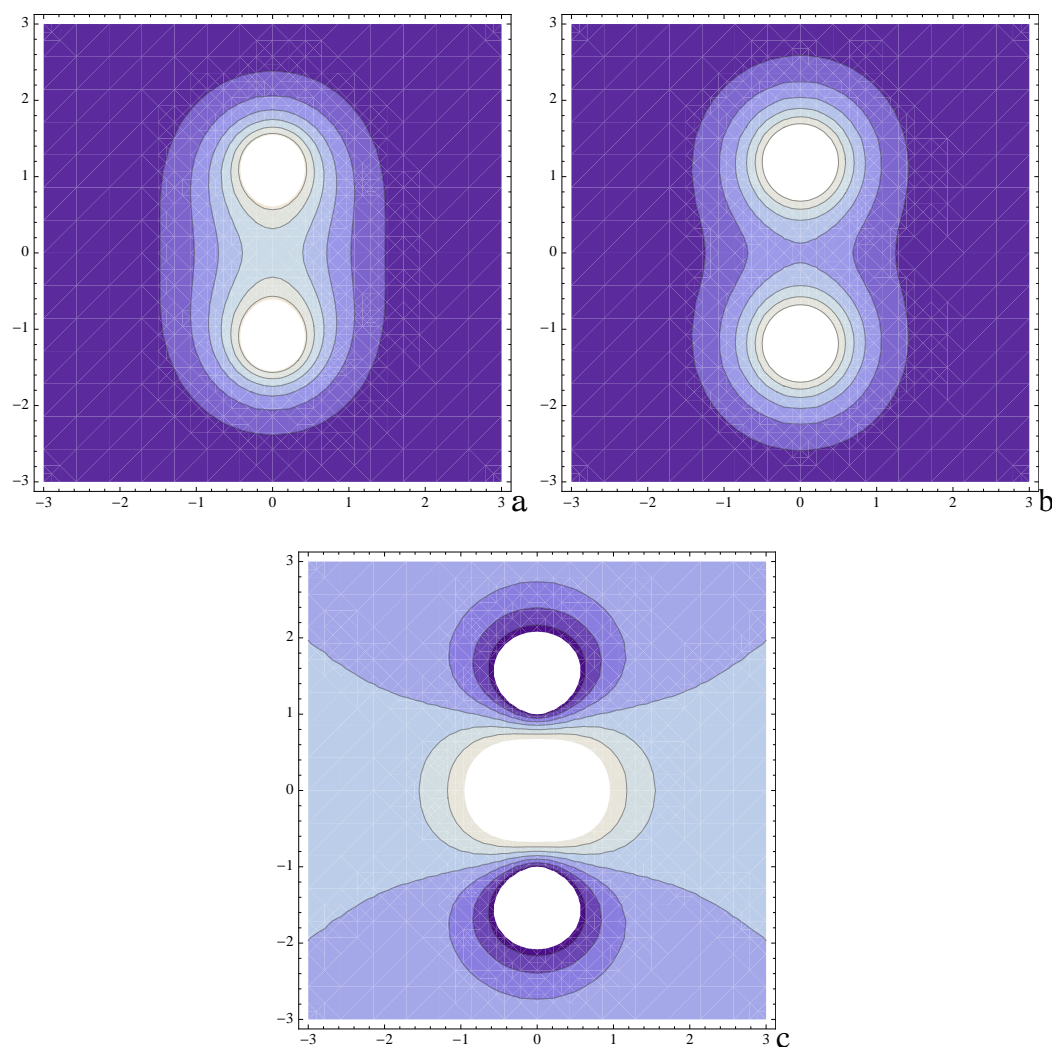


Figura 4.9: Densidad electrónica de molécula ^a, promolécula ^b y resta de molécula menos promolécula ^c

se tiene mayor volumen en el que se pueden distribuir los electrones y conforme se van alejando los núcleos la densidad electrónica se deforma. En la promolécula al no existir enlace la densidad se mantiene concentrada alrededor de los núcleos.

A distancia de 4.8 u.a las densidades de la molécula y la promolécula comienzan a tener un comportamiento parecido; el enlace de la molécula se va rompiendo por lo que la densidad se comienza a concentrar en los núcleos, para describir este comportamiento se analiza la densidad electrónica representada en la figura 4.11. Se puede observar que en los mínimos de la densidad la diferencia entre la molécula y promolécula es mínima, por lo que la interacción de los electrones que existía en la molécula en esta región cada vez es menor. De igual forma, se

observa que en la promolécula se tiene por otro lado, que en la promolécula se tiene una altura mayor alrededor de los núcleos que como se menciono anteriormente es debida a que no existe la región de enlace donde los electrones se puedan distribuir haciendo que estén concentrados en los núcleos.

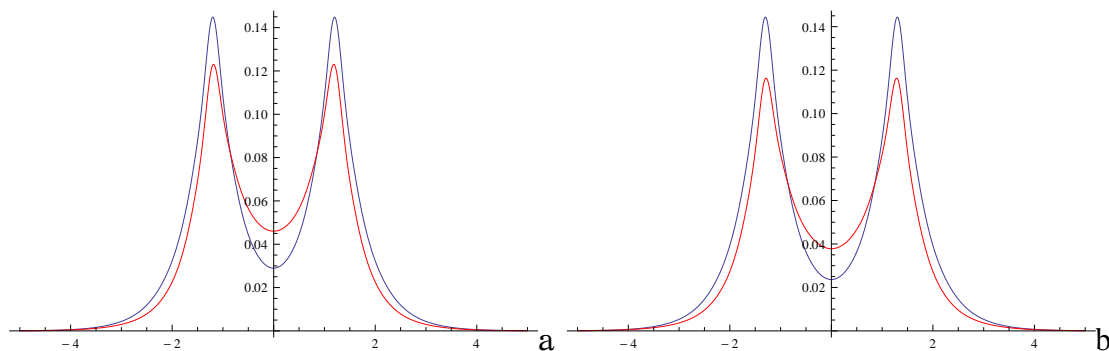


Figura 4.10: Densidad electrónica de H_2 distancia de 2.4 y 2.6 u.a para molécula en rojo y promolécula en azul

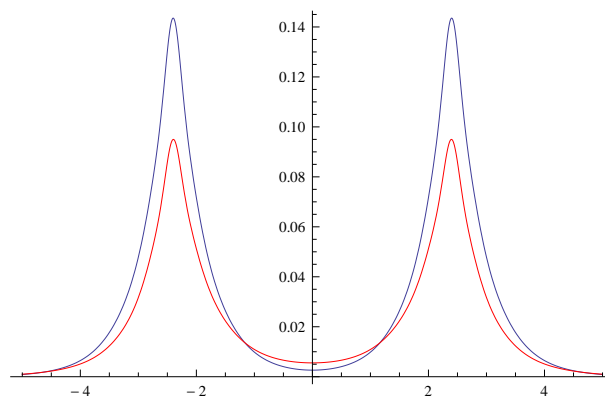


Figura 4.11: Densidad electrónica de H_2 distancia de 4.8 u.a para molécula rojo y promolécula azul

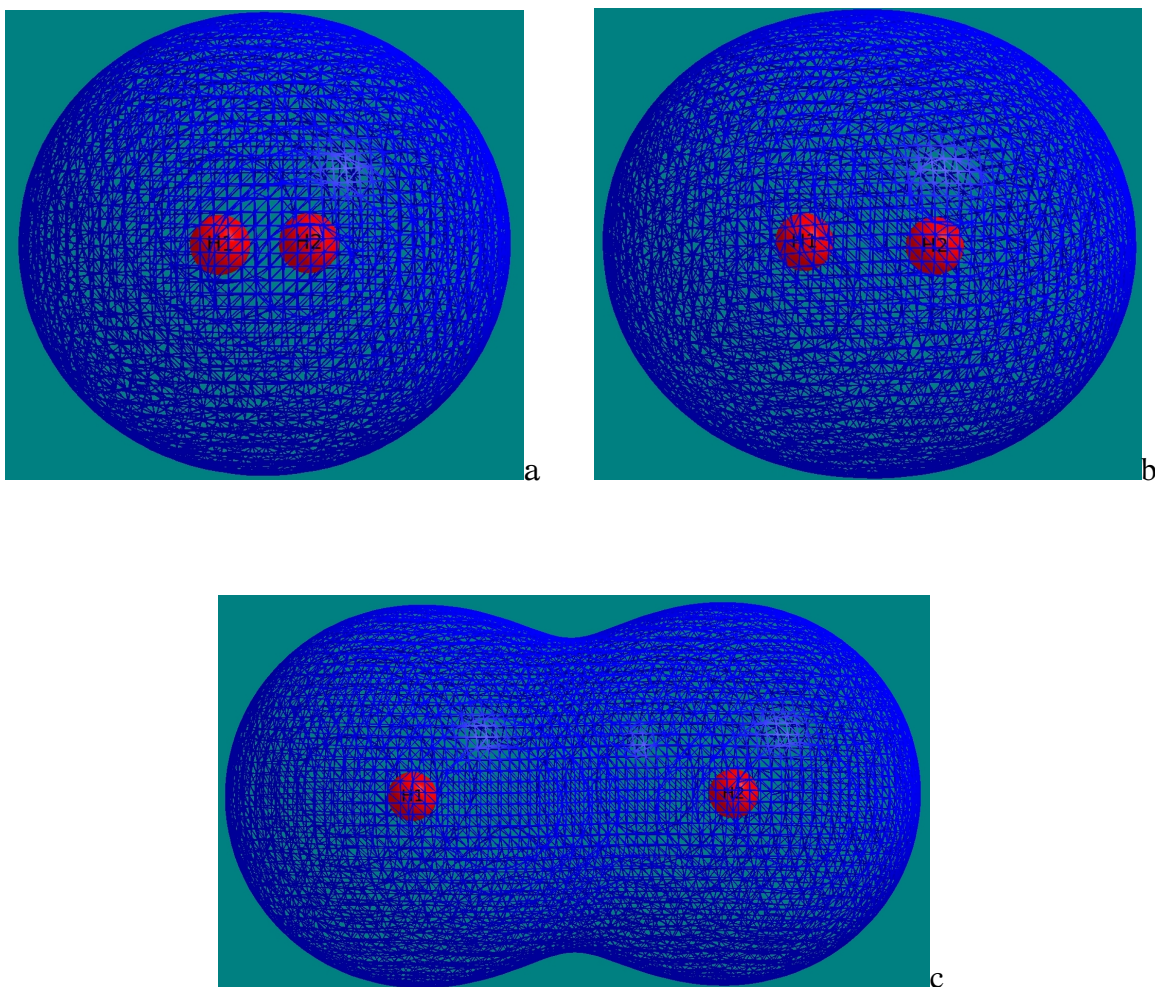


Figura 4.12: Densidad electrónica de H₂ a distancia de 1.0, 1.4 y 4.8 u.a

LiH

En este sistema se tiene la presencia de un anión (H^-) átomo que tienen un exceso de electrones) y un catión (Li^+) átomo que ha perdido electrones). En la figura 4.13 se muestra el comportamiento de la entropía como función de la distancia. A mayor distancia la entropía aumenta debido a una mayor deslocalización electrónica; como el hidrógeno tiene los dos electrones, existen interacciones de repulsión entre ellos, esto hace que su densidad aumente, permitiendo que los electrones tengan una mayor región para distribuirse y aumente la deslocalización. Esto puede verificarse analizando la densidad electrónica a una distancia de 4.8 u.a, esta densidad se muestra en la figura 4.14 b). En ella se observa que el volumen es mucho mayor que el obtenido para una distancia de, por ejemplo, 1.4 u.a inciso a). Siguiendo con el criterio de complejidad como el grado de estructura de un sistema; en el inciso a) se puede notar que la densidad del hidrógeno (lado derecho) adopta la forma de una esfera (4.4 a)); mientras que en b) la densidad se deforma y presenta la forma de un elipsoide (4.4 b)). Al ir acercando los átomos sus volúmenes comienzan a traslaparse, esto permite que los electrones del hidrógeno se distribuyan en la densidad electrónica del litio, y se tengan regiones de distribución más pequeñas haciendo que los electrones se encuentren más localizados y la entropía disminuye. Esto también se puede ver en la figura 4.15 y 4.16, en la que se muestran las densidades electrónicas a distancia de 1.4, 1.6 y 4.8 u.a (en rojo), se observa que a distancias menores la densidad del hidrógeno (en eje negativo) presenta un máximo menos pronunciado.

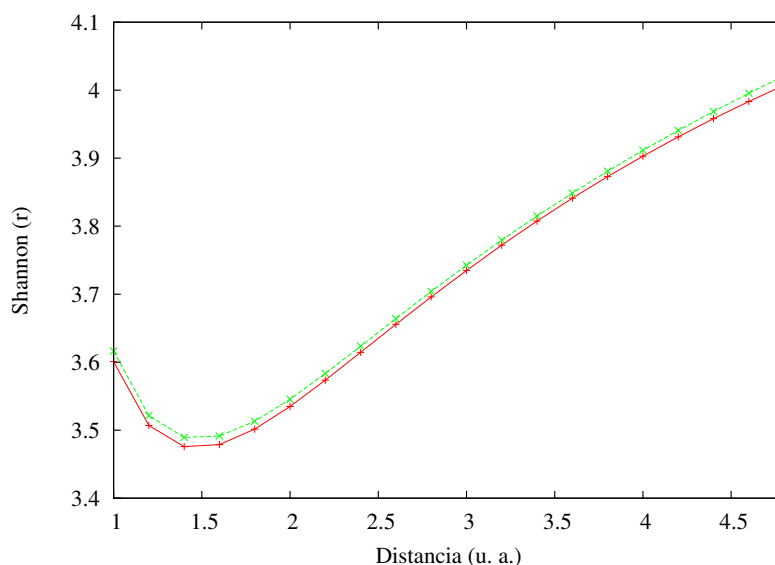


Figura 4.13: Entropía de Shannon (r) de LiH

× HF, × MP2

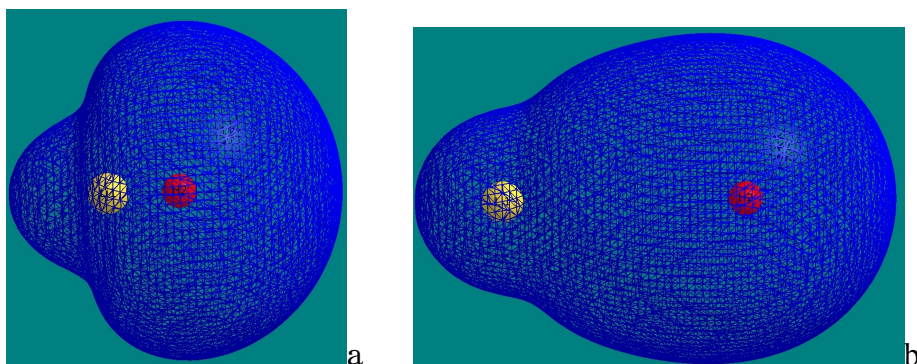


Figura 4.14: Densidad electrónica de LiH a distancia de 1.4^a y 4.8^b u.a

En la gráfica 4.15 en azul se muestra la densidad de la promolécula. Se puede notar que si se aumenta la distancia la densidad en el núcleo es la misma, pero cuando los átomos están cercanos en la región del enlace la densidad aumenta debido a las interacciones entre los núcleos; a distancia mayores las interacciones disminuyen y la densidad es menor. En la figura 4.16 se describe el comportamiento de la molécula y promolécula a distancia de 4.8 u.a. En la región del enlace se tiene un mínimo muy pronunciado y la densidad electrónica en esa zona es mínima, alrededor de los núcleos la densidad es muy aguda.

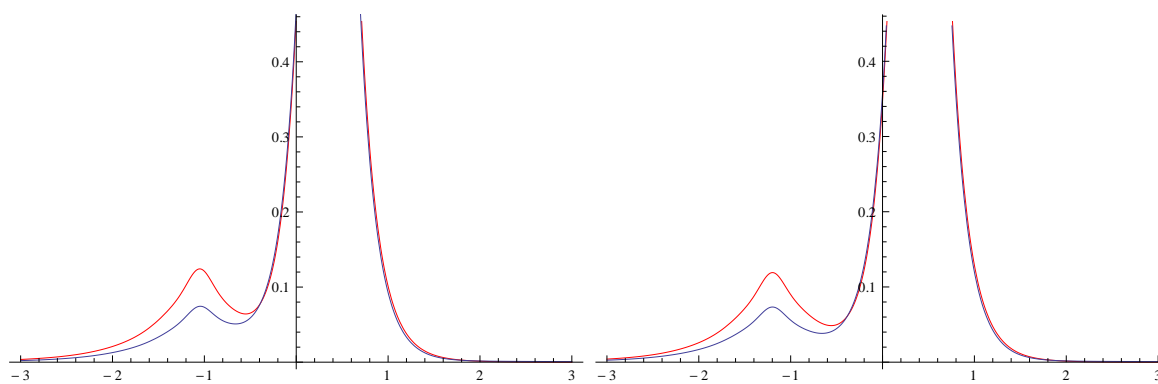


Figura 4.15: Densidad electrónica de LiH de molécula rojo y promolécula azul a distancias de 1.4 y 1.6

En la figura 4.17 se muestra el desequilibrio de LiH, debido a que esta componente presenta el mismo comportamiento para H_2 y LiH, la componente que le da a la complejidad sus características es la Entropía de Shannon por lo que sólo se describirán los gráficos de Entropía de Shannon y Complejidad para este sistemas.

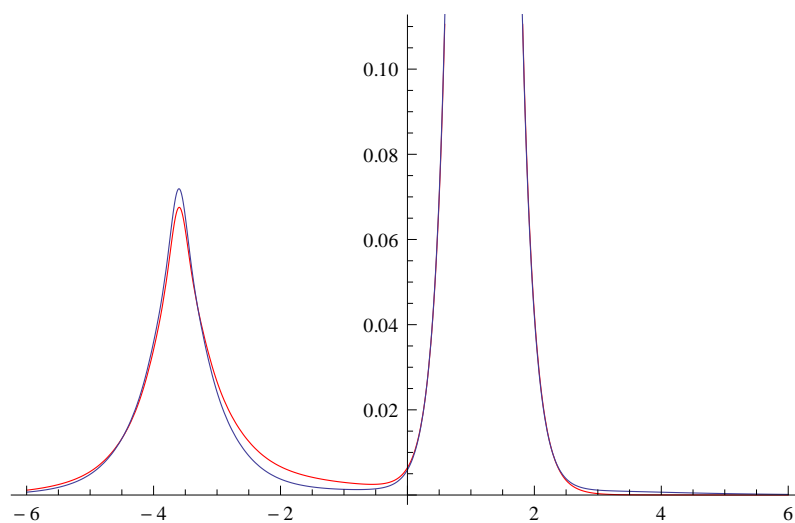


Figura 4.16: Densidad electrónica de LiH de molécula rojo y promolécula azul a distancia de 4.8

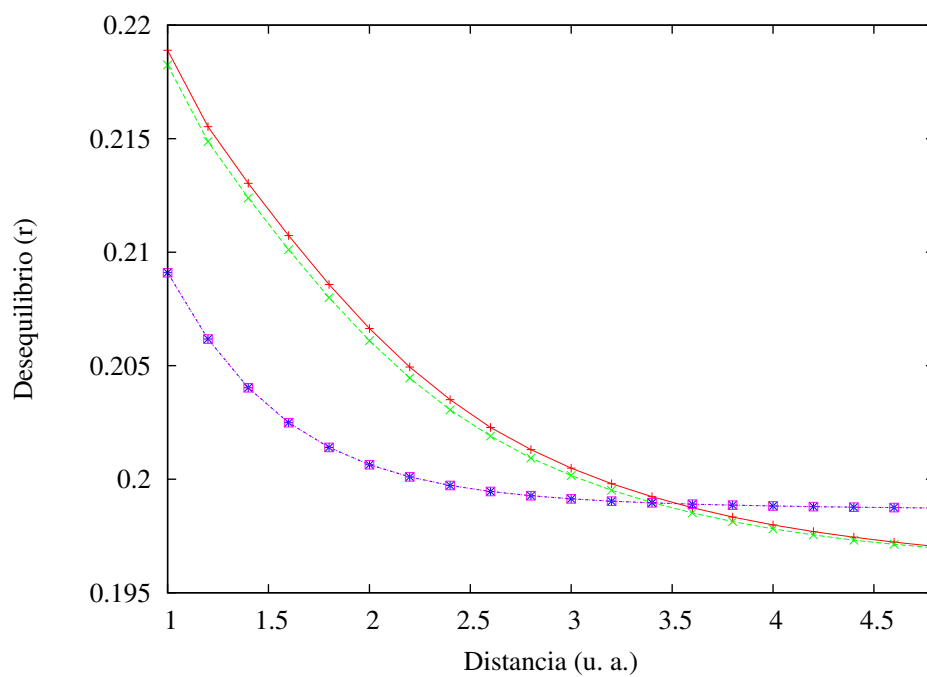


Figura 4.17: Desequilibrio en espacio de posición(r) de LiH \times HF, \times MP2

En la figura 4.18 se representa la entropía de Shannon de la promolécula; al no formarse el enlace las densidades de los átomos sólo se superponen pero los electrones de un átomo no se redistribuyen en la densidad del otro, cuando se alejan los núcleos la densidad total aumenta hasta que los átomos se separan completamente la densidad se mantiene constante y el sistema se vuelve más deslocalizado.

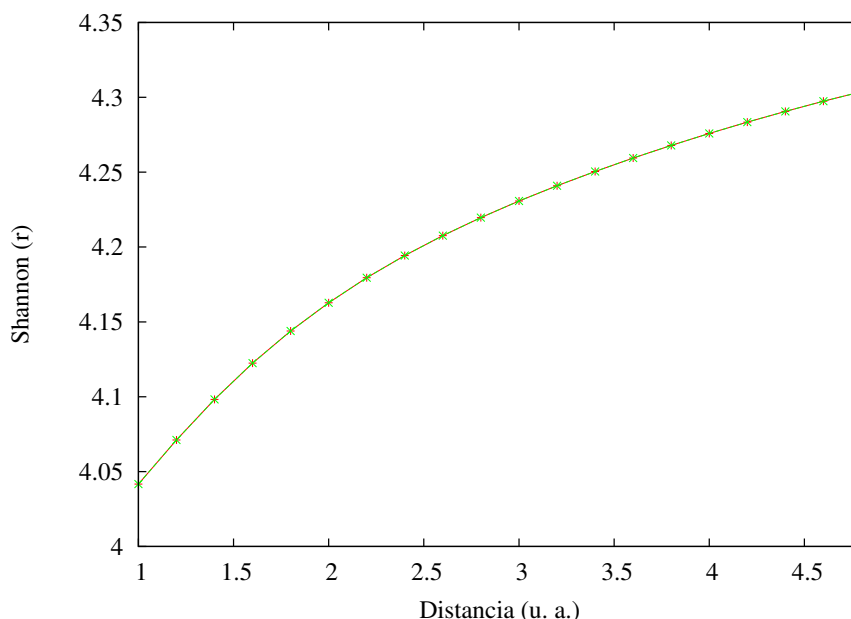


Figura 4.18: Entropía de Shannon (r) de promolécula de LiH \times HF, \times MP2

La figura 4.19 muestra la complejidad de la molécula calculada con los métodos MP2 (\times verde) y HF (\times rojo). Se observa que cuando los átomos se encuentran muy alejados la complejidad de la molécula es muy grande, esto se debe a que los electrones del Hidrógeno están muy cercanos uno de otro y presentan fuertes interacciones de repulsión; a medida que los átomos se acercan estos electrones son atraídos por la carga positiva del litio, lo que permite que la repulsión sea menor y que la complejidad disminuya hasta un valor mínimo. Después de este valor la complejidad aumenta rápidamente. Esto también se puede observar en la figura 4.15 en la que se presentan las densidades de la molécula (rojo) y promolécula (azul) a distancia de 1.4 y 1.6 u.a que es la distancia mínima de complejidad. En ella se observa que el Li^+ presenta un máximo en la densidad debido a que los electrones del H^- se redistribuyan alrededor del Li^+ , también se observa que en la región de formación del enlace se tiene un aumento en la densidad. A medida que aumenta la distancia entre los átomos (figura 4.15) la densidad del núcleo y del enlace disminuye.

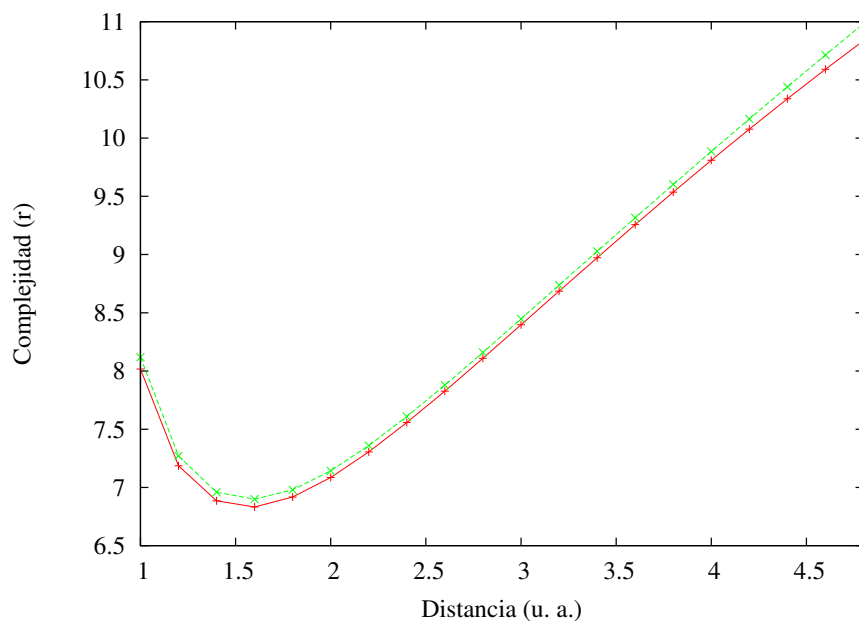


Figura 4.19: Complejidad de LiH (r) \times HF, \times MP2,

Como se mencionó en el sistema anterior, para saber la influencia de la correlación electrónica se define una $\Delta C = C_{MP2} - C_{HF}$, la figura 4.20 muestra su comportamiento en función de la distancia. En el gráfico se observa que el ΔC es siempre positivo, es decir, la complejidad siempre es mayor para la densidad MP2. Se observa también que en la región entre 2.5 y 3 u.a la complejidad entre la densidad HF y MP2 es muy parecida.

Cuando los átomos están a distancias muy cercanas los electrones del H^- comienzan a interactuar con los de la capa 1s del Li^+ lo que hace que la repulsión aumente y la complejidad sea mayor; conforme se van alejando los átomos estas repulsiones son menores por lo que la correlación electrónica ya no tiene tanto efecto sobre el sistema y la complejidad disminuye. Si los átomos se encuentran muy separados los electrones estarán concentrados nuevamente en los núcleos, en el caso del hidrógeno el exceso de electrones hará que en el sistema se aumente la complejidad.

Para la promolécula (figura 4.21) la complejidad tiene un comportamiento monótono, conforme aumenta la distancia entre los núcleos la complejidad aumenta. También se observa que la complejidad no cambia mucho si se calcula con HF o MP2.

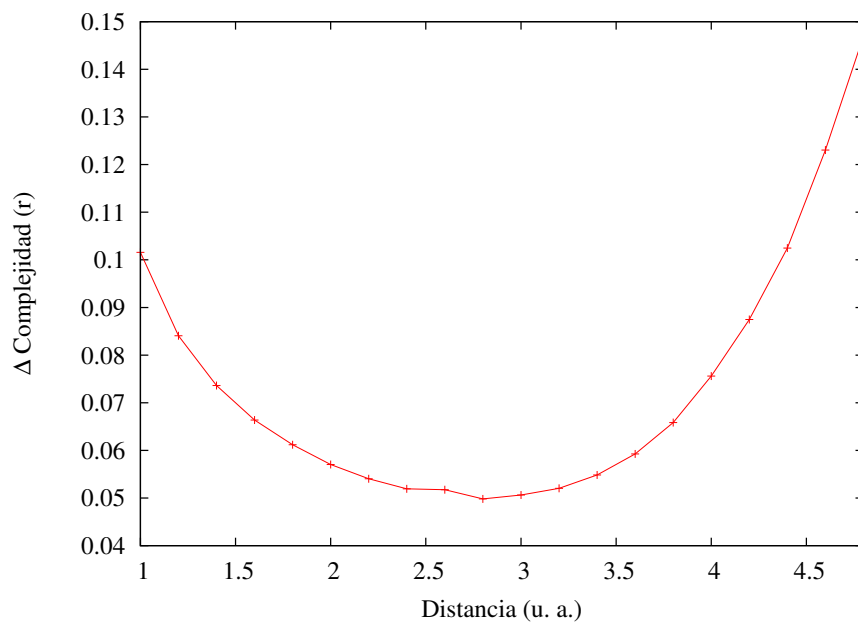


Figura 4.20: Variación de la Complejidad cuando se incluye la correlación electrónica de LiH en (r)

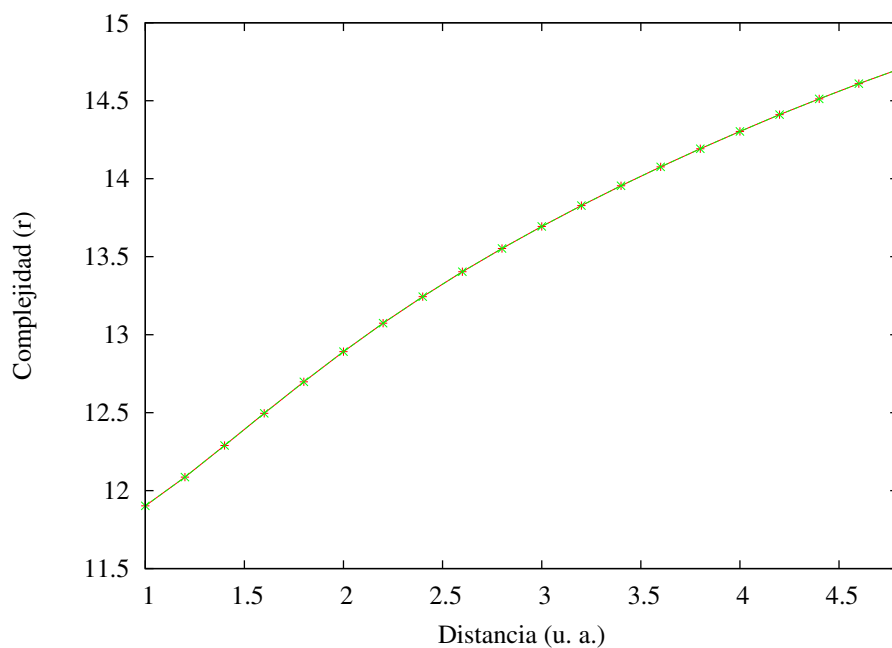


Figura 4.21: Complejidad de promolécula de LiH (r) \times HF, \times MP2

La figura 4.22 se representan en gráfica de contornos las densidades de la molécula, promolécula y la resta de molécula menos promolécula en blanco se representa el máximo de densidad y el morado indica un mínimo en densidad. En el gráfico C) la región de formación del enlace se representa en morado, en esa zona se tiene un mínimo muy profundo, lo que indica que no se forma un enlace covalente como en el caso de la molécula H_2 .

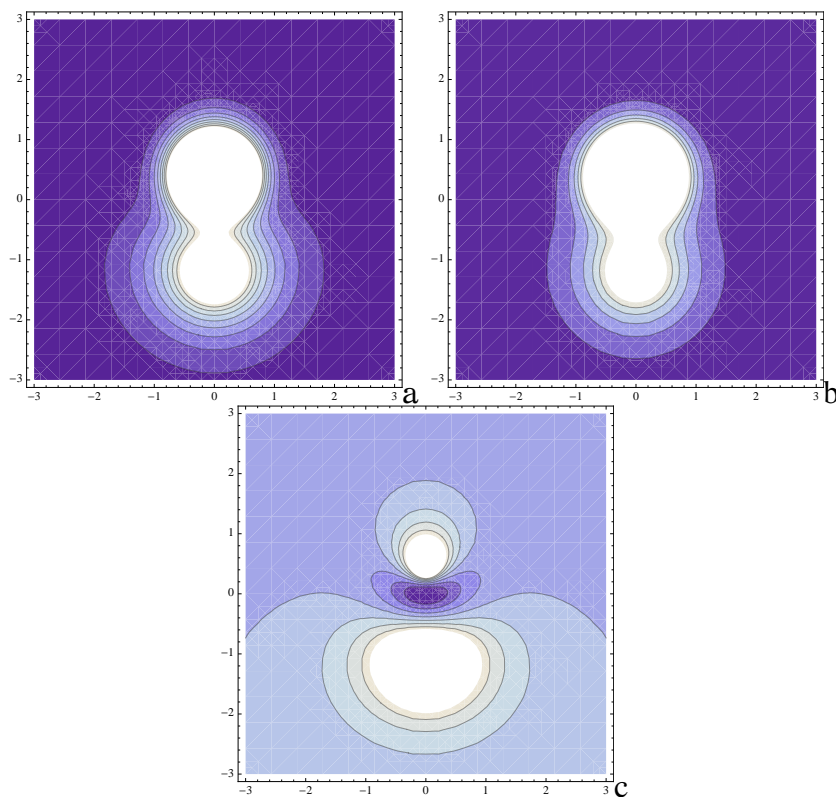


Figura 4.22: Densidad electrónica de molécula ^a, promolécula^b y región del enlace ^c en gráfica de contornos

Interacción del dimero He – He

Como se mencionó anteriormente se hizo un análisis en un sistema donde no se forma un enlace covalente, para lo cual se eligió el sistema de Helio (He–He). En la figura 4.23 se muestra como sería el diagrama de energía de los orbitales para He₂. Según la teoría de Orbital molecular simple el Helio molecular no existe, debido a que los orbitales de enlace (σ) y los de antienlace (σ^*) están doblemente ocupados por lo que el orden de enlace es cero. Sin embargo, existen estudios donde se ha encontrado que a una distancia de 6.0 u.a se tiene una fuerza de dispersión muy baja de tipo London [57], generalmente representado como una interacción entre dipolos eléctricos fluctuantes de los dos átomos causadas por desviaciones instantáneas de sus nubes de electrones de simetría esférica perfecta. En el presente trabajo se utiliza al dimero de He–He como modelo de un sistema en el que no se tiene interacciones de tipo covalente.

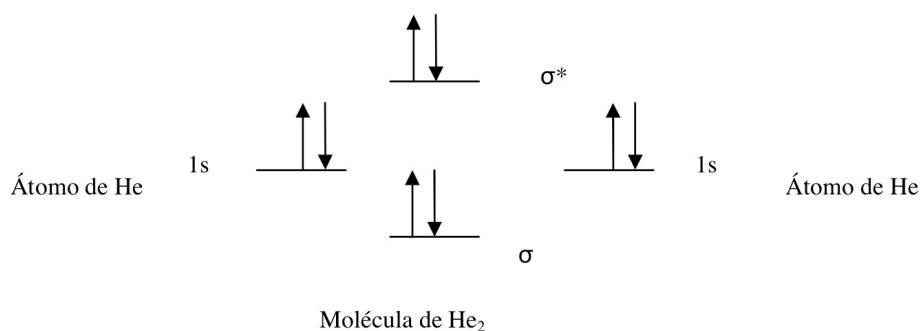


Figura 4.23: Diagrama de niveles de energía para He₂

Desequilibrio

En la gráfica 4.24 se muestra el comportamiento del desequilibrio del sistema de He₂. En esta se observa que el desequilibrio disminuye conforme se aumenta la distancia de separación entre los núcleos, esta disminución es muy rápida hasta unas 3.0 u.a después de esta distancia la disminución es muy pequeña y el desequilibrio tiene un comportamiento asintótico. Cuando los núcleos se encuentran muy cercanos el desequilibrio es alto, es decir, el sistema se encuentra muy alejado de la uniformidad, a medida que estos se alejan el desequilibrio comienza a disminuir lentamente, debido a que el He tiene ocupada su última capa, cuando se acerca o aleja otro átomo de He su densidad electrónica no es tan deformable lo que hace que se tengan cambios muy pequeños.

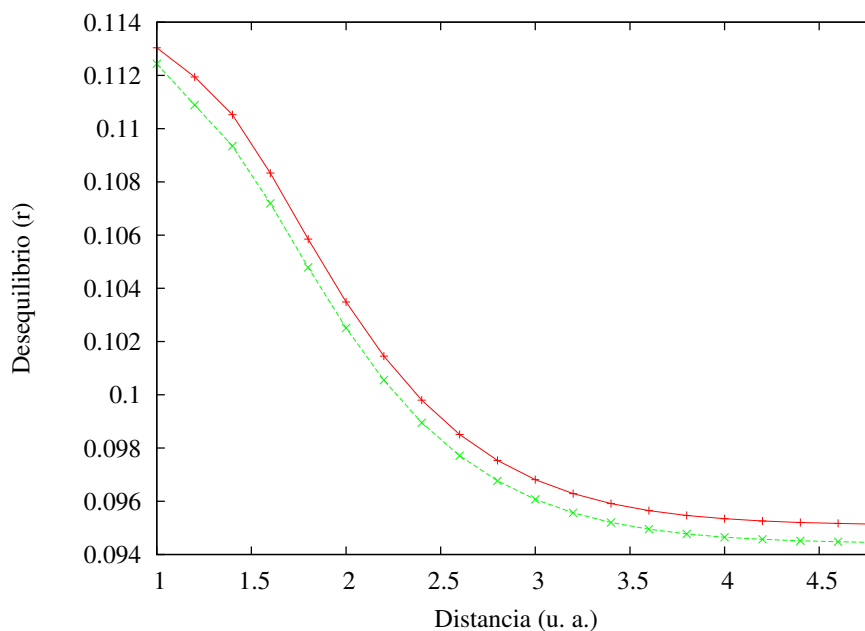


Figura 4.24: Desequilibrio de He_2 en espacio de posición (r)
× Rojo HF, × Verde MP2

Entropía de Shannon

En la figura 4.25 se muestra la gráfica de Entropía de Shannon de He_2 . Cuando los átomos se encuentran a distancias muy lejanas (4.8 u.a) la superficie de densidad será grande por lo que los electrones tienen un gran volumen en el que se pueden distribuir, haciendo que se encuentren deslocalizados y tengan una alta entropía. A medida que los núcleos se van acercando el volumen de densidad comienza a disminuir al igual que la entropía, permitiendo que los electrones se encuentren más localizados; a distancias menores de 1.5 u.a el sistema tendrá un comportamiento diferente, los electrones de los átomos al estar a distancias muy cercanas comienzan a ejercer fuertes repulsiones entre sí, esto hace que la densidad aumente de tamaño, los electrones se deslocalicen y aumente la entropía. En la promolécula (figura 4.26) no se tiene el enlace pero las densidades electrónicas están superpuestas, a distancias cercanas la región de distribución es pequeña y los electrones se encuentran más localizados, al ir alejando los núcleos las densidades se deforman aumentando la superficie esto hace que los electrones se deslocalicen alrededor del núcleo y la entropía aumente. En la figura se puede apreciar que con MP2 (en verde) es mayor la entropía, al tomar en cuenta la correlación electrónica la región de distribución en los átomos es mayor debido a que entre los electrones existen interacciones de repulsión lo que hace que se alejen y la densidad se deslocalice.

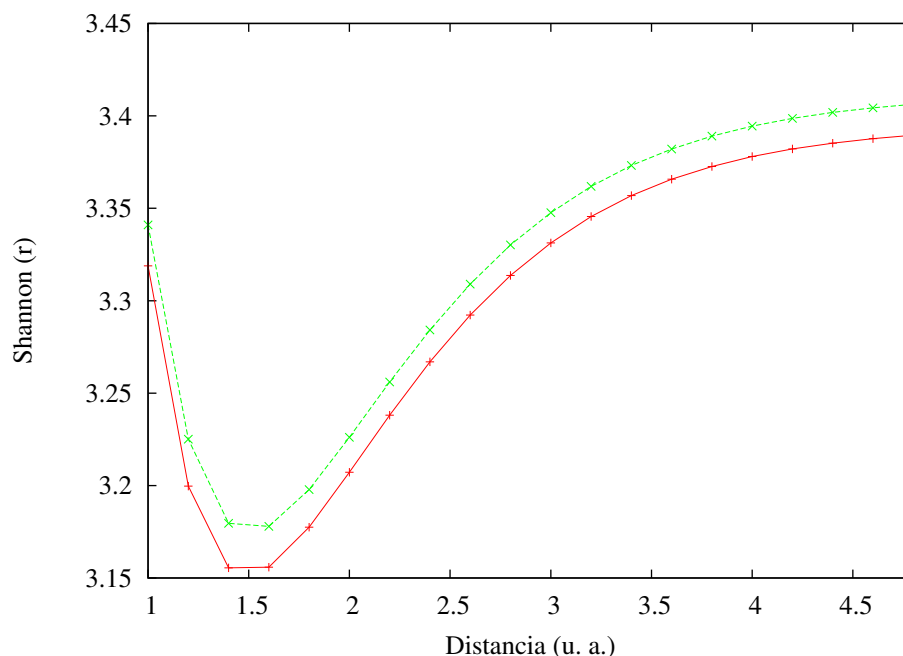


Figura 4.25: Entropía de Shannon (r) de He_2
 × Rojo HF, × Verde MP2,

Complejidad

Como se describió anteriormente la complejidad indica que tan estructurado está un sistema. En la figura 4.27 se muestra el comportamiento de complejidad para He_2 , se puede observar en la gráfica que se presenta un mínimo, esto debido al efecto de la entropía de Shannon (figura 4.25).

A distancia de 2 u.a se observa que la complejidad comienza a aumentar; a esta distancia la molécula comenzará a tomar la forma de dos esferas, por lo que se presenta un efecto de aditividad, es decir, cada esfera tendrá la misma complejidad pero lo que se presenta en la gráfica es la suma de las dos esferas, después de 4.8 u.a los núcleos están completamente separados por lo que ya no se tiene efecto de un núcleo sobre otro, y la complejidad se mantendrá constante.

Al igual que en los sistemas anteriores se realizó el estudio con los métodos Hartree – Fock × y MP2 × para observar el efecto de la correlación electrónica en la complejidad. Con el método MP2 la complejidad del sistema es mayor que con Hartree – Fock, debido a que el primero toma en cuenta las interacciones entre los electrones, y como en el sistema se tienen fuertes repulsiones de ellos la complejidad será mayor.

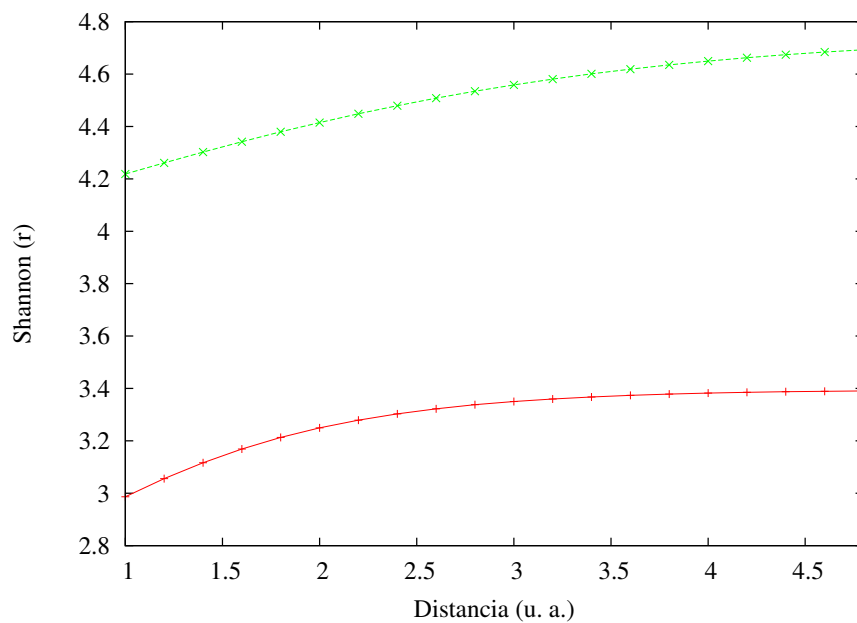


Figura 4.26: Entropía de Shannon (r) de He_2 promolécula
× Rojo HF, × Verde MP2,

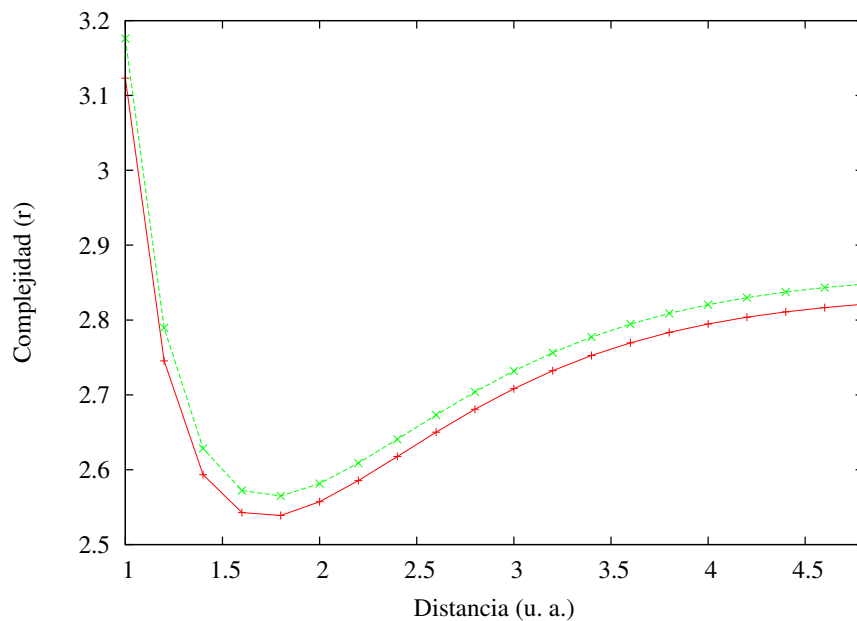


Figura 4.27: Complejidad (r) de He_2
× Rojo HF, × Verde MP2,

En la promolécula (figura 4.28) se muestra la complejidad del sistema los dos métodos anteriormente descritos; se observa que con MP2 la complejidad es menor que con HF.

Debido a que las densidades están superpuestas, para el método MP2 no hay interacción de los electrones de un núcleo con los del otro, pero en la región donde se traslapan las densidades se tendrá una mayor superficie para que los electrones de cada núcleo se distribuyan lo que disminuye la complejidad.

En el caso de HF al no tomar en cuenta estas interacciones, la región de traslape será menor que con MP2, por lo que esto es similar a tener cada átomo por separado y se produce un efecto de aditividad, haciendo que la complejidad de este sistema sea mayor. Esto también se puede observar en la figura 4.29 en la cual se define la cantidad $\Delta C = C_{MP2} - C_{HF}$. Comparando las gráficas de C_{MP2} y C_{HF} se observa que en el caso de MP2 se tiene una menor complejidad que para HF esto se debe a que conforme los núcleos se alejan la interacción entre electrones se hace cada vez menor lo que permite que la complejidad disminuya.

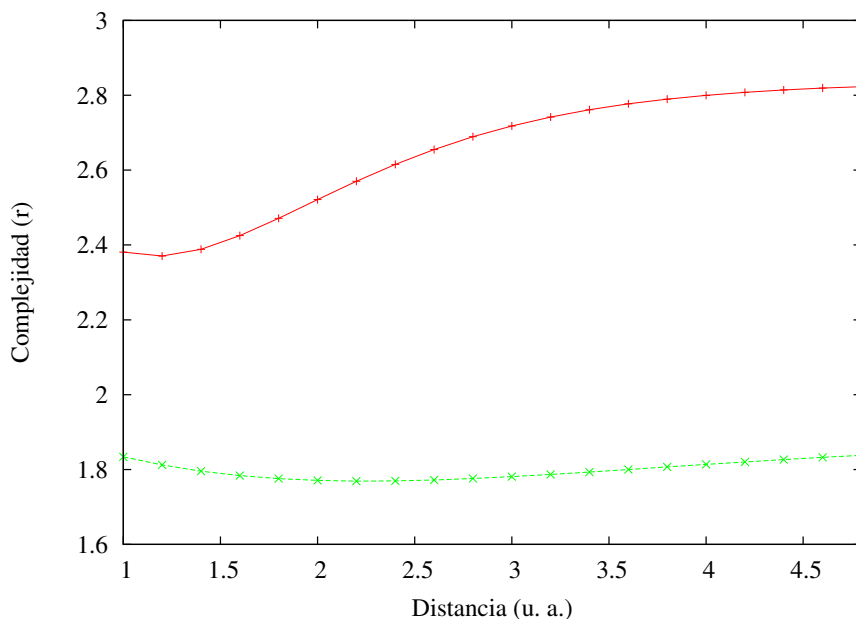


Figura 4.28: Complejidad (r) de He_2 promolécula
× Rojo HF, × Verde MP2,

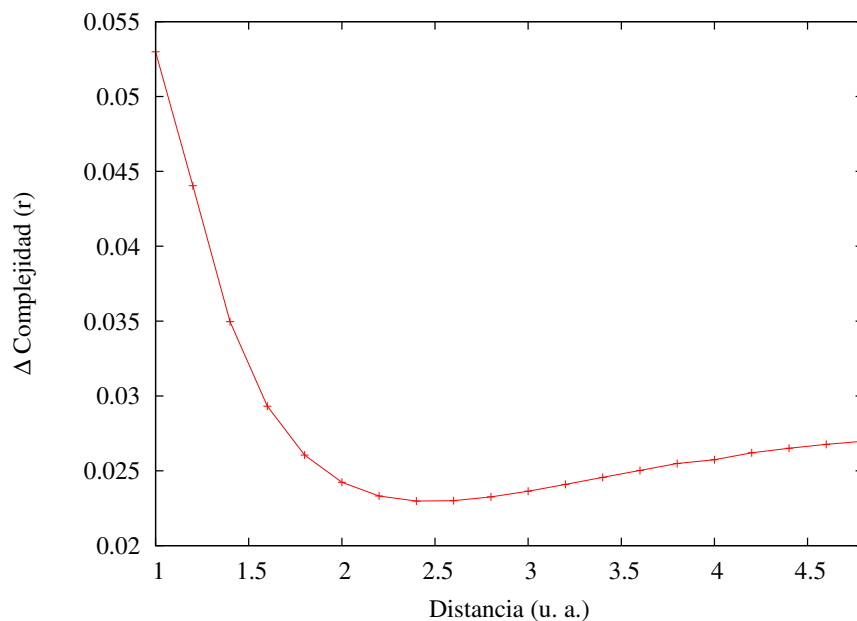


Figura 4.29: Variación de la Complejidad cuando se incluye la Correlación electrónica de He_2 en (r)

Para entender mejor el comportamiento del sistema se analizan los gráficos de densidades a distancia de 1.6 y 1.8 u.a (figura 4.30). En la molécula (rojo) al acercar los núcleos, los electrones ejercen fuerzas de repulsión entre ellos, esto hace que la densidad se redistribuya sobre los núcleos y en la región del enlace disminuya. En la promolécula (azul) la densidades solo se traslapan por lo que no existen interacciones de los electrones de un átomo con los del otro y la densidad electrónica se mantiene distribuida sobre cada uno de los núcleos.

Por otro lado, a distancias grandes, por ejemplo 4.8 u.a, los núcleos están completamente separados por lo que en la molécula y promolécula la densidad es la misma y está distribuida alrededor de cada núcleo. Véase Figura 4.31.

En la figura 4.32 se tiene una representación en gráfico de contornos de la densidad de la molécula y promolécula en esta se muestra que en ninguno de los dos casos se forma el enlace, pero en la molécula existe cierta deformación en esa zona, que es indicativo de que entre los electrones de los dos núcleos si existe alguna interacción.

En la figura 4.33 se muestran las densidades de He_2 a distancia de 1.0 u.a y 4.8 u.a; cuando los átomos de He están muy separados adoptan la forma de una esfera, mientras que a distancias muy cercanas se tienen una forma de mayor estructura.

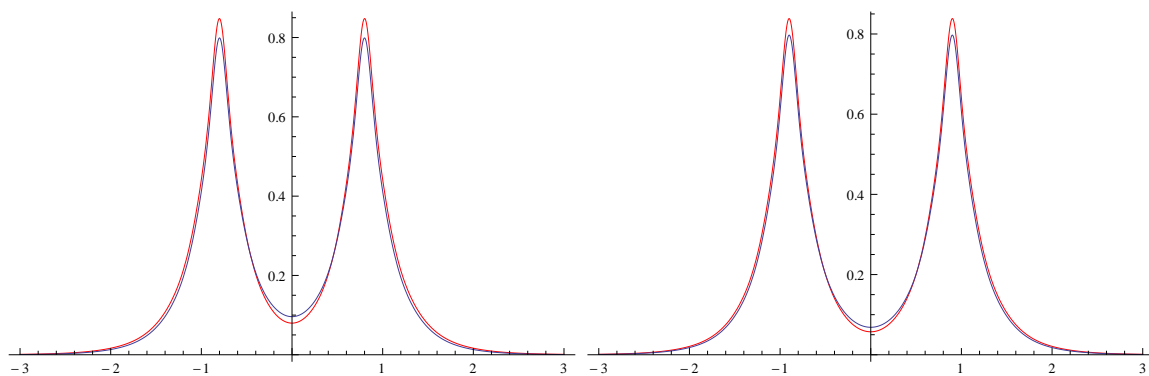


Figura 4.30: Densidad electrónica de He_2 de molécula rojo y promolécula azul a distancias de 1.6 y 1.8

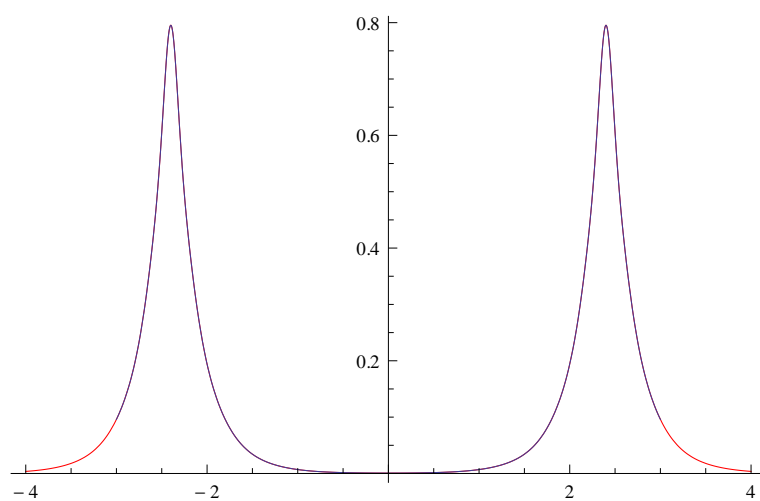


Figura 4.31: Densidad electrónica de He_2 de molécula rojo y promolécula azul a distancia de 4.8

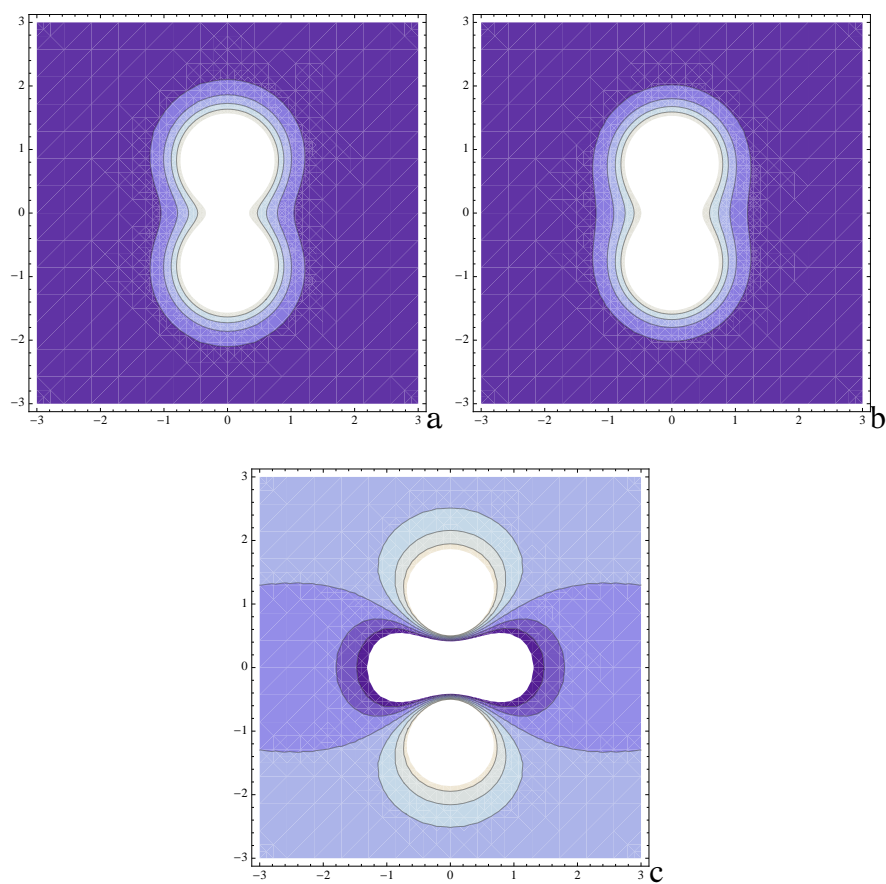


Figura 4.32: Densidad electrónica de molécula ^a, promolécula ^b y resta de molécula menos promolécula ^c

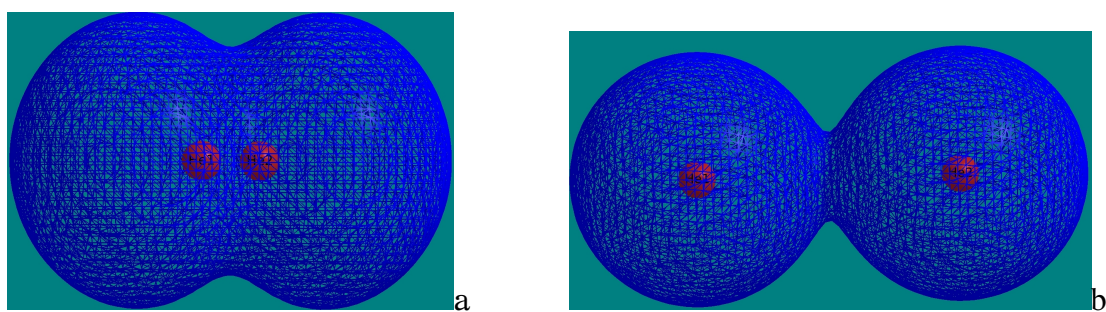


Figura 4.33: Densidad electrónica de He_2 a distancias de 1.0^a y 4.8^b u.a

Continuando con el estudio de la influencias de la complejidad en el enlace, se extendió el estudio para una serie de moléculas isoelectrónica ($10e^-$). El estudio se realizó con el método HF/6-311++G** sobre la geometría de equilibrio. En la tabla 4.1 se presenta la complejidad de molécula y promolécula para esta serie, en esta se observa que la complejidad de la molécula siempre es menor que en el caso de la promolécula por lo que se puede decir que la complejidad es favorecida por la formación de un enlace, es decir, la complejidad disminuye con la formación del enlace. En otras palabras, la estructura de la densidad electrónica disminuye con la formación del enlace químico.

	Complejidad	
	Molécula	Promolécula
CH ₄	16.762	21.062
NH ₃	17.972	21.896
H ₂ O	17.479	20.362
HF	15.670	17.257

Tabla 4.1: Complejidad de Molécula y Promolécula para serie de $10 e^-$

4.2 Conclusiones

Existen diversos estudios que proporcionan información sobre el tipo o la fuerza del enlace químico, el presente trabajo permite analizar el comportamiento de la molécula así como el grado de estructura que adopta cuando se forma un enlace mediante la cantidad llamada *Complejidad*. A partir del análisis realizado es posible obtener información sobre los factores que afectan la formación del enlace.

De acuerdo a los resultados obtenidos hasta el momento, se tienen las siguientes conclusiones:

- ❖ En los sistemas en estudio se pudo comprobar que la complejidad disminuye por la formación de un enlace, lo cual indica que los sistemas serán más estables como molécula que como especies libres, excepto en el caso de el dímero de Helio.
- ❖ La entropía de Shannon presentara un mínimo en el enlace no covalente, siendo esta componente la que le da las características a la complejidad, en los sistemas en estudio.

- ❖ De acuerdo al tipo de enlace que se tenga el comportamiento de complejidad será distinto con el cambio de la distancia, en un enlace covalente el cambio en complejidad es muy lento debido a que se tiene un enlace fuerte; en un enlace iónico, la complejidad aumenta de manera rápida indicando que es más fácil su ruptura; en el caso de el sistema que no forma enlace la complejidad va a disminuir conforme se cambia la distancia, por lo que las especies libres serán más estable que la molécula.
- ❖ El análisis de complejidad puede ser representado mediante el uso de secciones cónicas, determinando la forma estructural del sistema.
- ❖ La complejidad si es afectada por efecto de la correlación electrónica de modo que aumenta si se toma en cuenta este efecto.
- ❖ Una molécula será más estable en cuanto más se parezca a una forma esférica.

Capítulo 5

COMPLEJIDAD EN ESPACIO DE MOMENTO

No es posible obtener una mayor precisión en el conocimiento absoluto de una de las variables sin perder precisión en nuestro conocimiento de la otra variable.

- Werner Karl Heisenberg

En mecánica cuántica, se puede obtener dos representaciones de la densidad electrónica para una función de onda, la más conocida es la representación en espacio de posición que nos representa la probabilidad de encontrar un electrón en determinada posición en un sistema de coordenadas (x,y,z). Otra forma de analizar la densidad electrónica es el espacio de momentos $\gamma(p)$ la cual está relacionada con la probabilidad de encontrar un electrón con momento lineal p.

Existen dos maneras de obtener la densidad en espacio de momentos, la primera consiste en resolver la ecuación de Schrödinger en el espacio de momentos, la segunda a partir de la solución en el espacio de posición y la aplicación de la transformada de Fourier sobre esta solución se puede llegar a la ecuación que describe la densidad en espacio de momentos [58]:

$$\Phi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi e^{-i\vec{p}\vec{r}/\hbar} d\vec{r} \quad (5.1)$$

$$\gamma(\mathbf{p}) = N \sum_{\sigma} \int |\Phi(\mathbf{p})|^2 d\mathbf{p} \quad (5.2)$$

De acuerdo con la ecuación 5.2 y a las ecuaciones definidas en el capítulo 2, se obtienen expresiones para calcular la complejidad y sus componentes en espacio de momento:

$$S_{\gamma} = - \int_{-\infty}^{\infty} \gamma(\mathbf{p}) \ln \gamma(\mathbf{p}) d\mathbf{p} \quad (5.3)$$

$$D_{\gamma} = \int_{-\infty}^{\infty} \gamma^2(\mathbf{p}) d\mathbf{p} \quad (5.4)$$

$$C_{\gamma} = \text{Exp} \left[- \int_{-\infty}^{\infty} \gamma(\mathbf{p}) \ln \gamma(\mathbf{p}) d\mathbf{p} \right] * \int_{-\infty}^{\infty} \gamma^2(\mathbf{p}) d\mathbf{p} \quad (5.5)$$

$$C_{\gamma} = \text{Exp} [S_{\gamma}] * D_{\gamma} \quad (5.6)$$

donde $\gamma(\mathbf{p})$ es la densidad electrónica de momento normalizada a la unidad.

A continuación se describen los resultados obtenidos para cada uno de los sistemas en estudio.

El análisis de los gráficos mostró que la complejidad, entropía de Shannon y desequilibrio para el caso de la promolécula se mantiene constante, esto se debe a que los electrones tendrán siempre la misma velocidad sin importar a que distancia se encuentre un núcleo del otro, por lo que sólo se analizan las gráficas de la molécula de los sistemas en estudio.

5.1 Espacio de momento

H₂

Desequilibrio

En la figura 5.1 se muestra el gráfico de desequilibrio a dos niveles de cálculo, Hartree-Fock (HF) \times Møller-Plesset a segundo orden (MP2) \times , se observa que el desequilibrio tiene un comportamiento creciente, en el caso de HF es casi lineal, mientras que en MP2 va aumentando de manera más lenta y a distancias muy grandes (4.4 u.a) comienza a decrecer. En el espacio de momento el desequilibrio será definido como la distancia que separa a la distribución de probabilidad de la uniformidad, tomando en cuenta el número de velocidades; es decir, la probabilidad de encontrar a los electrones con determinada velocidad. A mayor desequilibrio existe un menor número de valores posibles para el momento de los electrones, es decir, podemos pensar que existen ciertos valores de momento privilegiados, por el contrario a menor desequilibrio habrá una mayor gama de valores de momento. En el desequilibrio mínimo todos los momentos son igualmente probables.

Cuando los núcleos se encuentran muy cercanos se tendrá un bajo desequilibrio, es decir, se tienen una distribución de velocidad más ancha, esto se debe a que los electrones de cada núcleo están muy cercanos uno del otro por lo que se presentan interacciones de repulsión entre ellos lo que permite que su energía cinética aumente y por tanto tendrán mayor velocidad; a distancias mayores estas interacciones disminuyen por lo que la velocidad disminuye.

En el caso de la gráfica con MP2 (figura 5.1) su comportamiento se debe a que al tomar en cuenta las interacciones entre los electrones, a distancias cercanas, como se mencionó anteriormente, los electrones tendrán interacciones de repulsión, estas interacciones son mayores en el caso de MP2. En la gráfica se puede observar que a distancias pequeñas se tiene un desequilibrio pequeño, a medida que los núcleos se alejan, el desequilibrio va aumentando de manera lenta, llega a un máximo a distancia de 4.2 u.a y después comienza a decrecer, esto debido a que las interacciones entre los electrones de un núcleo sobre el otro va disminuyendo, por lo que la velocidad de los electrones se va haciendo cada vez menor.

Lo anteriormente descrito puede verse en la figura 5.6 en la que se representa las gráficas de densidad a distancias en espacio de momento de 1.0, 3.00, y 4.8 u.a, se puede notar que lo que cambia es el ancho de la distribución; si se tiene una distribución más ancha existe un conjunto mayor de velocidades, a medida que se aumenta la distancia, en la figura se puede observar como va disminuyendo el ancho de la distribución lo que indica que se va acercando a una sola velocidad.

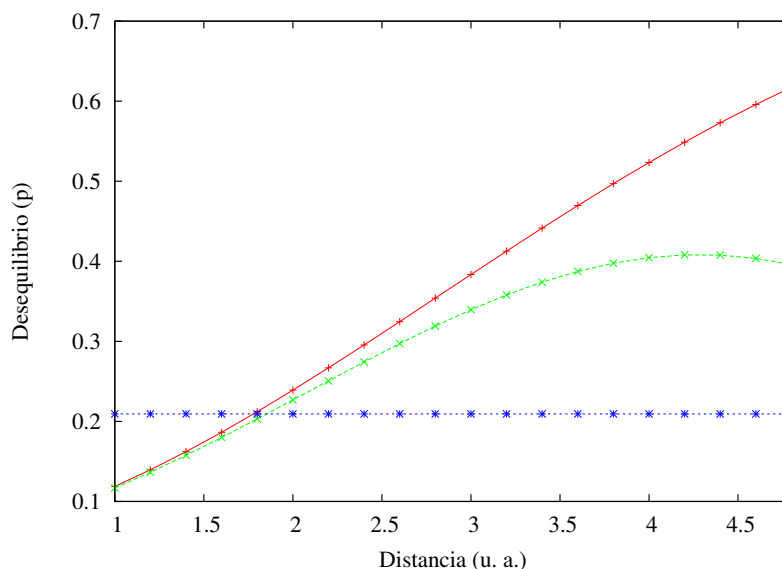


Figura 5.1: Desequilibrio de H_2 en espacio de momento (p) \times HF, \times MP2, $*$ promolécula

Entropía de Shannon

La entropía de Shannon, como se mencionó en el capítulo anterior, se interpreta como una medida de localización/deslocalización; a mayor entropía mayor deslocalización. En la figura 5.2 se muestra el comportamiento de entropía con respecto de la distancia, se observa en rojo \times método de Hartree-Fock, en verde \times método MP2 y en azul $*$ la promolécula. La gráfica de HF y MP2 presentan un comportamiento decreciente, pero en MP2 la disminución es más lenta, llega a un mínimo a distancia de 4.0 u.a y posteriormente comienza a subir.

Cuando los núcleos están muy cercanos uno de otro se tiene una alta entropía, esto indica que se tiene una mayor distribución de velocidades y se tendrá una mayor deslocalización, a medida que los núcleos se alejan, se tendrá una distribución de velocidades menor, lo que permite que la entropía vaya disminuyendo. Con MP2 debido a que se toma en cuenta la correlación electrónica esta hace que los electrones tengan una mayor velocidad, a medida que se alejan los núcleos las interacciones van disminuyendo, de una manera lenta, por lo que se tiene una menor entropía, y la distribución de velocidades estará más localizada, a 4.0 u.a se llega a un mínimo, después de esta distancia comienza nuevamente aumentar; a distancias muy grandes las interacciones entre los núcleos se hacen pequeñas, pero las interacciones entre los electrones de cada núcleo aumentan, haciendo que los electrones se muevan más rápido y la entropía aumente.

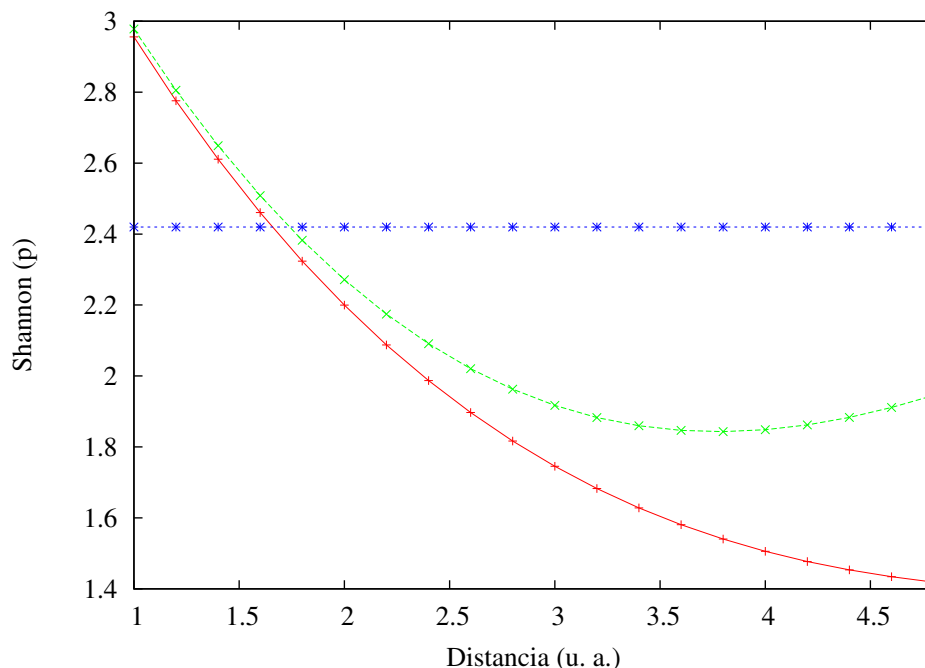


Figura 5.2: Entropía de Shannon (p) de H_2 \times HF, \times MP2, $*$ promolécula

Complejidad

En la figura 5.3 se muestra el comportamiento de la complejidad en verde con MP2 y en rojo HF, se puede notar que a distancia de 2.2 u.a la gráfica presenta un mínimo, siendo esta la distancia de equilibrio, posterior a esta distancia la complejidad tiene un comportamiento creciente.

Cuando los núcleos están muy cercanos se presentan fuertes interacciones de repulsión ocasionando que la velocidad de los electrones aumente y se presente un mayor número de velocidades en el sistema, viéndose reflejado con un aumento en la complejidad, conforme se van alejando los núcleos las repulsiones serán menores lo que ocasiona que la velocidad de los electrones sea menor, llegando a un mínimo, después de determinada distancia (2.2 u.a) el efecto de un núcleo sobre otro será cada vez menor, pero aumentan las interacciones entre los electrones de cada núcleo, lo que ocasiona que se tenga un mayor número de velocidades por lo que la complejidad aumenta. Con el método de MP2 las interacciones electrónicas serán mayores, por ello, se tiene una complejidad mucho mayor que en HF.

De manera análoga al capítulo anterior se definió una cantidad $\Delta C = C_{MP2} - C_{HF}$,

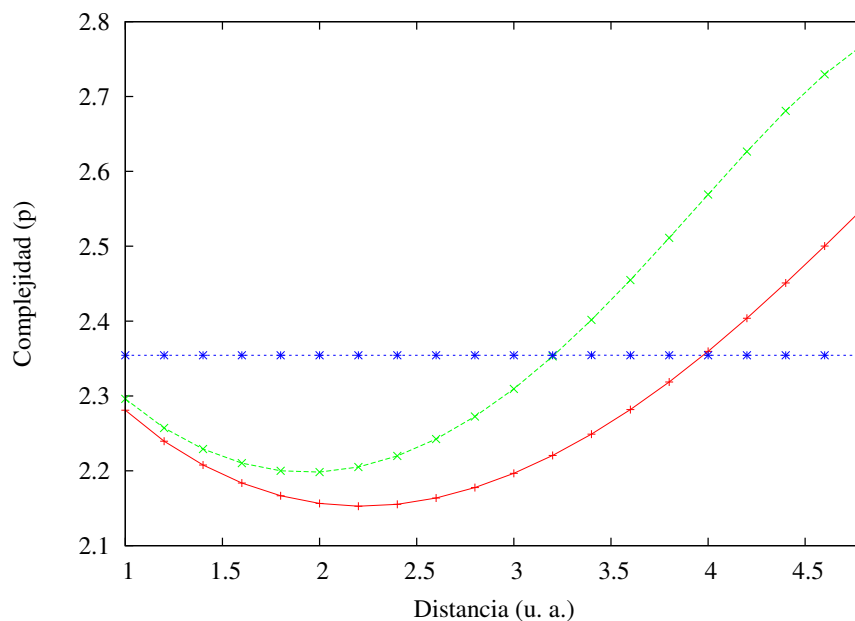


Figura 5.3: Complejidad (p) de H_2 \times HF , \times $MP2$, $*$ promolécula

para analizar la influencia de la correlación electrónica en la complejidad, en la figura 5.10 se muestra el gráfico obtenido para la cantidad definida, se observa que cuando los núcleos están muy cercanos el efecto de la correlación no es muy grande, a medida que se alejan los núcleos el efecto se hace más notorio esto por la interacciones que existen en cada núcleo.

En la figura 5.5 se presentan los gráficos de la densidad electrónica a distancia de 1.00, 1.4 y 4.80 u.a. En las gráficas se representa la probabilidad de encontrar a un conjunto de electrones con determinada velocidad, por lo que en la región donde aparece un máximo se tendrá una mayor probabilidad, en el caso de la distancia de 4.8 u.a se tiene una mayor distribución de velocidades, razón por la cual se observan tres máximos. Retomando la idea de la complejidad como grado de estructura y su semejanza con las figuras geométricas, se puede observar que cuando los núcleos se encuentran cercanos la forma de la densidad se asemeja a una esfera, lo que hace que la estructura y la complejidad del sistema sea menor; a menor complejidad menor estructura, a medida que se alejan los núcleos la densidad se va deformando adoptando otras formas por lo que la complejidad del sistema será mayor.

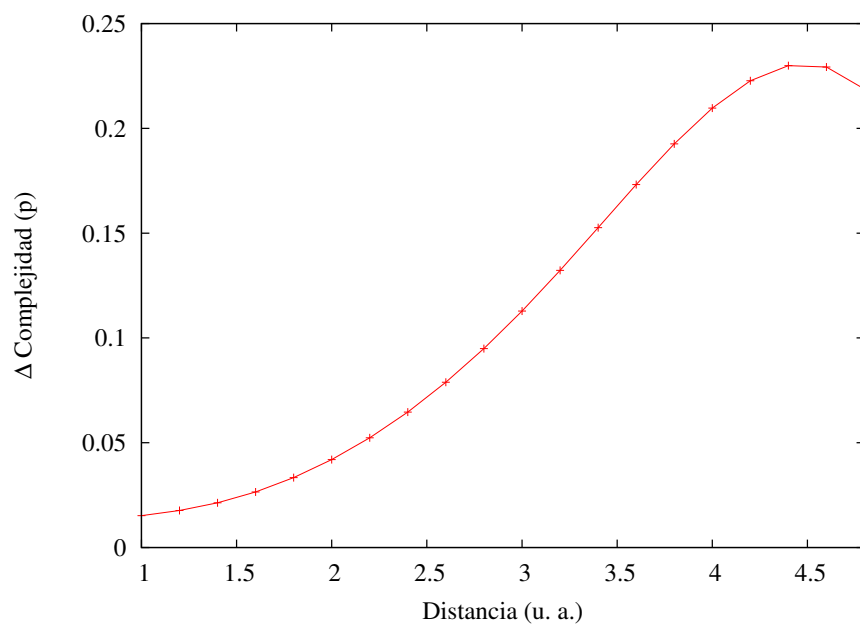


Figura 5.4: Variación de la complejidad cuando se incluye la correlación electrónica de H_2 en espacio de momento (p)

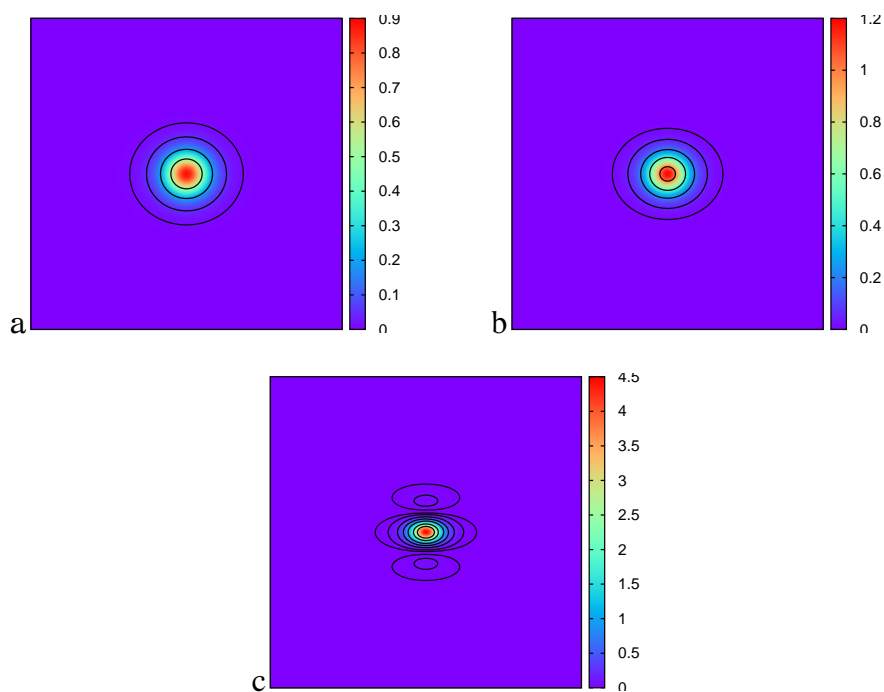


Figura 5.5: Gráficos de la densidad en espacio de momento de H_2 a distancia de 1.00, 1.4, y 4.8 u.a en el plano $p_x - p_y$

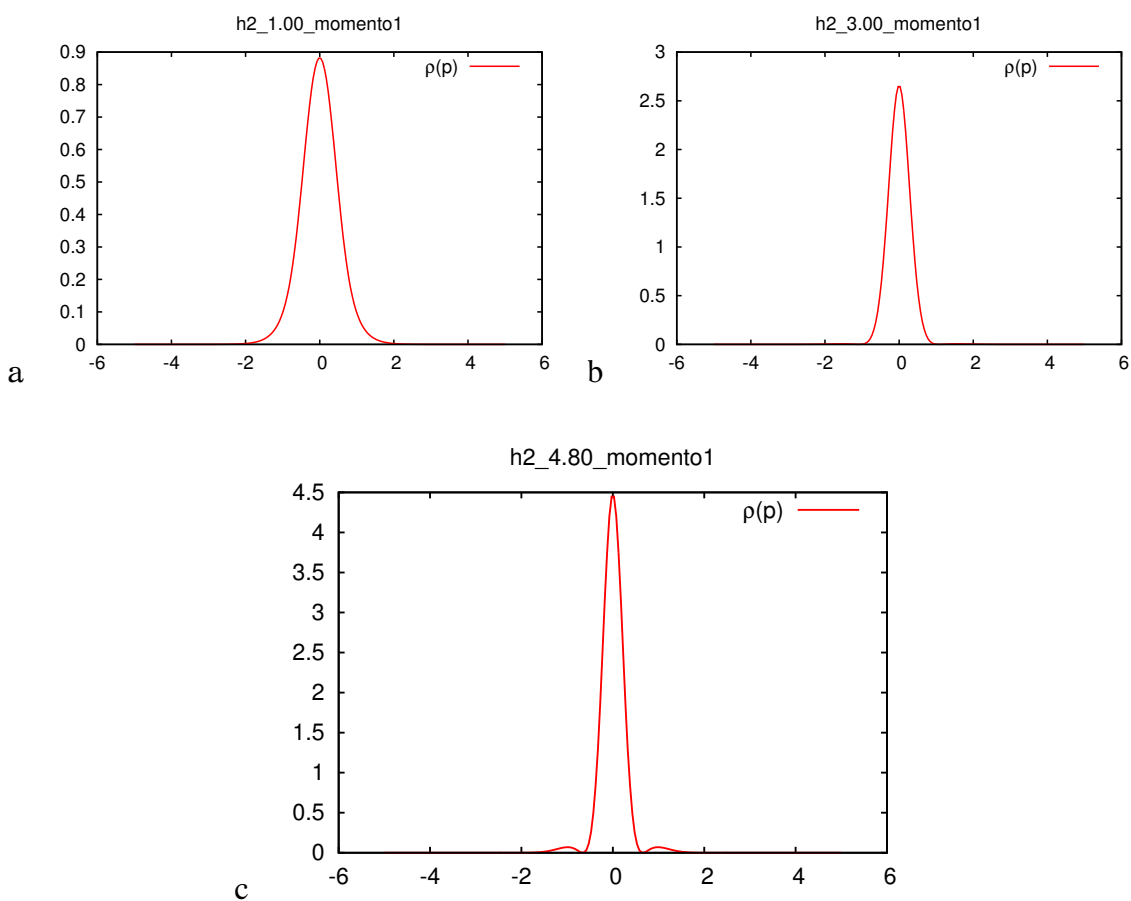


Figura 5.6: Distribución de densidad en espacio de momento de H_2 a distancia de 1.00, 3.00, y 4.8 u.a en el eje p_x

LiH

Como se mencionó en el capítulo anterior este sistema está formado por un enlace de tipo iónico; es decir, el átomo de hidrógeno se tiene un exceso de electrones y el litio ha perdido electrones. En la figura 5.7 se muestra el comportamiento del desequilibrio en rojo con el método de Hartree-Fock, verde con MP2 y azul-magenta para la promolécula. Se observa que el desequilibrio presenta un mínimo a una distancia de 1.4 u.a., después de esta distancia, tiene un comportamiento creciente. Este comportamiento se debe a que cuando los núcleos se encuentran alejados los electrones solo están distribuidos en el hidrógeno por lo que se tendrá una distribución de velocidad, haciendo que el desequilibrio sea alto, a distancias cercanas los electrones del hidrógeno se distribuyen alrededor del litio, lo que permite que se tenga una mayor posibilidad de velocidad, y el desequilibrio vaya disminuyendo.

Lo anterior puede ser observado en la figura 5.11, en la que se representan las densidades electrónicas en espacio de momentos para el LiH a distancias de a) 1.0 y b) 4.8 u.a. En el inciso a) se observa que la distribución es más grande que en el caso de b), por lo que se tendrá una mayor gama de velocidades cuando los núcleos estén cercanos.

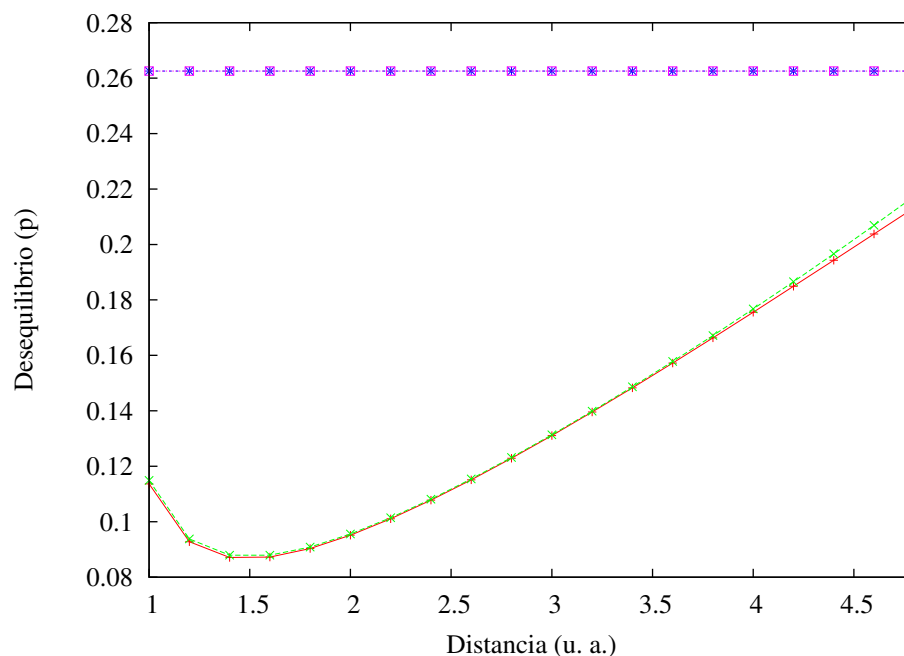


Figura 5.7: Desequilibrio (p) de LiH \times HF, \times MP2, $*$ promolécula MP2, \square promolécula HF

En la figura 5.8 se presenta el comportamiento de la entropía de LiH, en rojo método HF, en verde método MP2, se puede observar que el comportamiento de la entropía es decreciente a medida que se aumenta la distancia. Esto se debe a que a distancias cercanas existe una redistribución de los electrones de hidrógeno sobre el litio, por lo que se tendrá una mayor distribución de velocidades ocasionando que los electrones se deslocalicen y la entropía aumente, a medida que los núcleos se alejan los electrones se distribuirán únicamente sobre el hidrógeno, ocasionando que las distribuciones de velocidad sean menores y la entropía disminuya por lo que el sistema se encontrará más localizado.

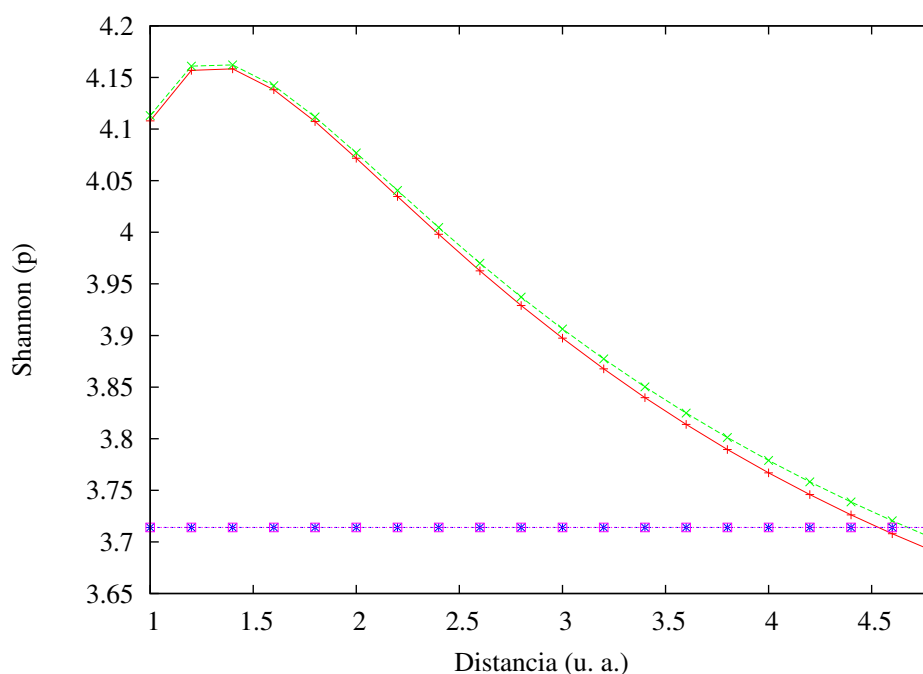


Figura 5.8: Entropía de Shannon (p) de LiH
 × HF, × MP2, * promolécula MP2, □ promolécula HF

La gráfica de complejidad es representada en la figura 5.9, en esta se observa que la complejidad es pequeña cuando los núcleos están a distancias cercanas, a medida que se alejan la complejidad aumenta, esto por la distribución de los electrones. En la figura 5.12 se tiene un corte de la densidad electrónica representada en la figura 5.11 a distancia de 1.0 y 4.8 u.a; a distancia de 1.0 u.a la distribución es más ancha, es decir, se tienen una mayor gama de velocidades, a distancia de 4.8 u.a la velocidades son menores, en la gráfica se observa con una distribución más delgada.

En las gráficas anteriores se observa que la representación con el método MP2 (verde) es mayor que la de HF, esto se debe a que MP2 al tomar en cuenta las interacciones entre electrones, en el sistema se tendrá una mayor densidad, viéndose reflejado con un aumento en las propiedades. En la gráfica 5.10 se muestra el comportamiento de la complejidad al tener en cuenta la correlación electrónica, cuando los núcleos están cercanos se tendrán menor interacciones entre los electrones del hidrógeno, si los núcleos están alejados las interacciones son mayores debido a que los electrones están distribuidos sólo en el hidrógeno.

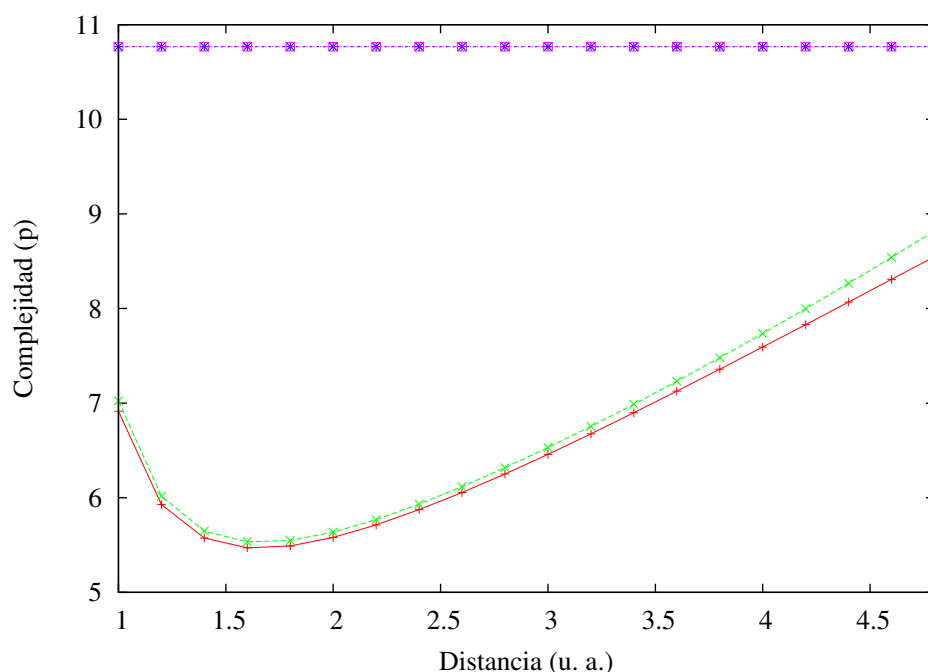


Figura 5.9: Complejidad (p) de LiH

× HF, × MP2, * promolécula MP2, □ promolécula HF

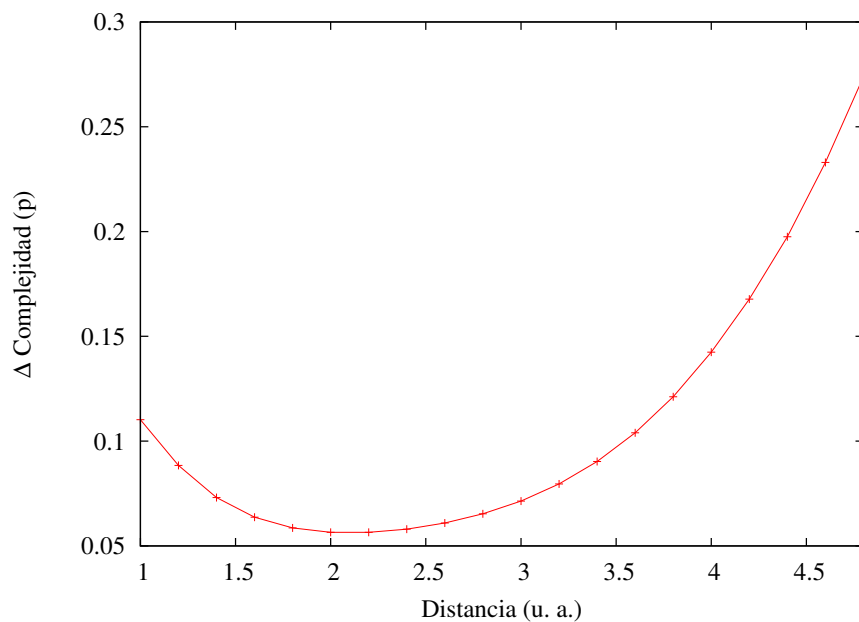


Figura 5.10: Variación de la complejidad cuando se incluye la correlación electrónica de LiH en espacio de momento (p)

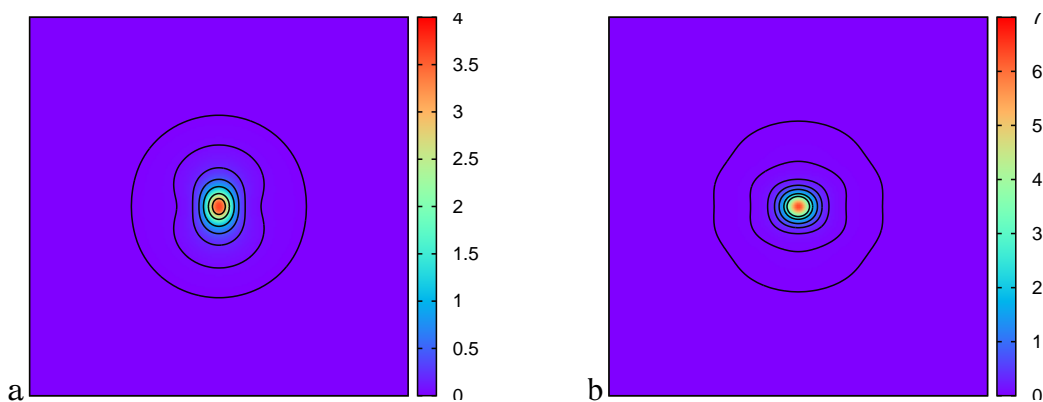


Figura 5.11: Gráficos de la densidad en espacio de momento de LiH a distancia de 1.00 y 4.8 u.a en el plano $p_x - p_y$

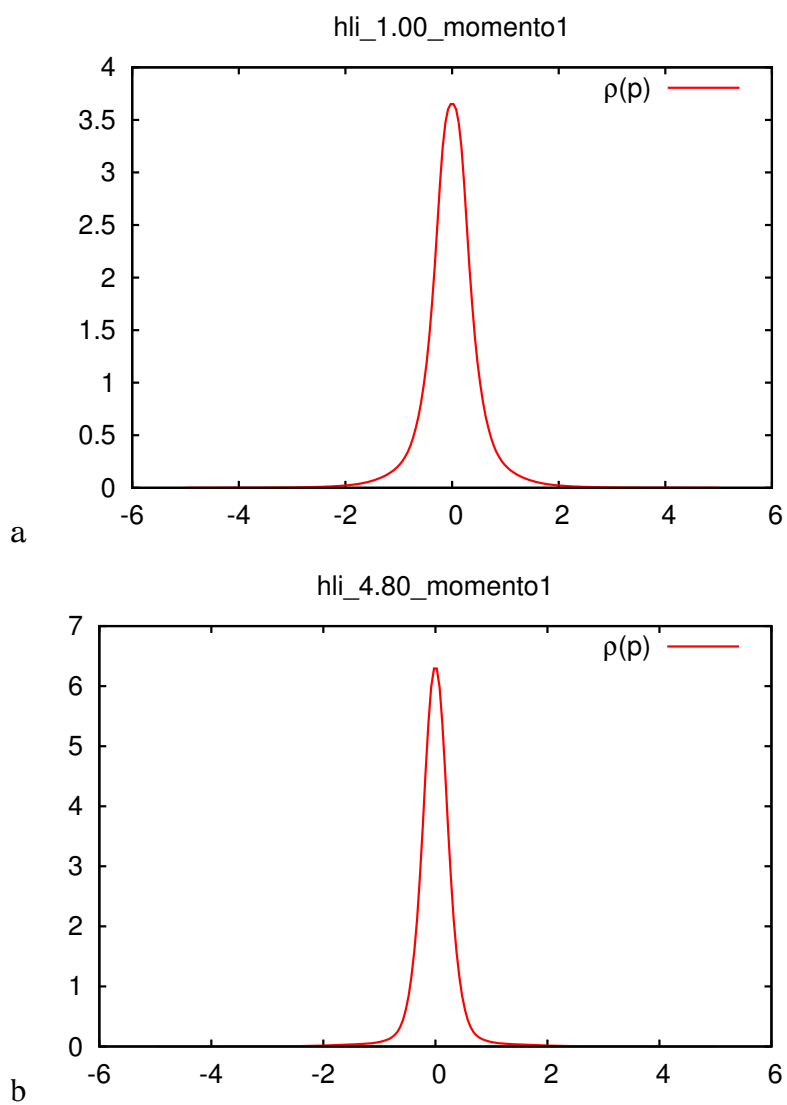


Figura 5.12: Distribución de densidad en espacio de momento de LiH a distancia de 1.00 y 4.8 u.a en el eje p_x

He – He

Como se mencionó en el capítulo anterior no se presenta un enlace covalente. En este sistema se presentan alta correlación electrónica, debido a que cada uno de los átomos de helio su última capa de electrones esta llena, esto también impide que se una a otro átomo para formar una molécula.

La figura 5.13 muestra como se comporta el desequilibrio cuando se acercan o alejan dos átomos de helio para intentar formar una molécula. En \times se presenta el método MP2, en \times HF, en la gráfica se observa que cuando los núcleos están muy alejados se tendrá un alto desequilibrio el esto debido a que hay muy pocas interacciones entre los electrones por lo que se tiene hay un menor número de velocidades privilegiadas, por lo que se tendrá un desequilibrio alto. A medida que los átomos se acercan los electrones presentan altas interacciones de repulsión aumentando su velocidad, ocasionando que se presente un mayor número de velocidades privilegiadas, por lo tanto, el desequilibrio disminuye lo que indica que el sistema se acerca a la uniformidad.

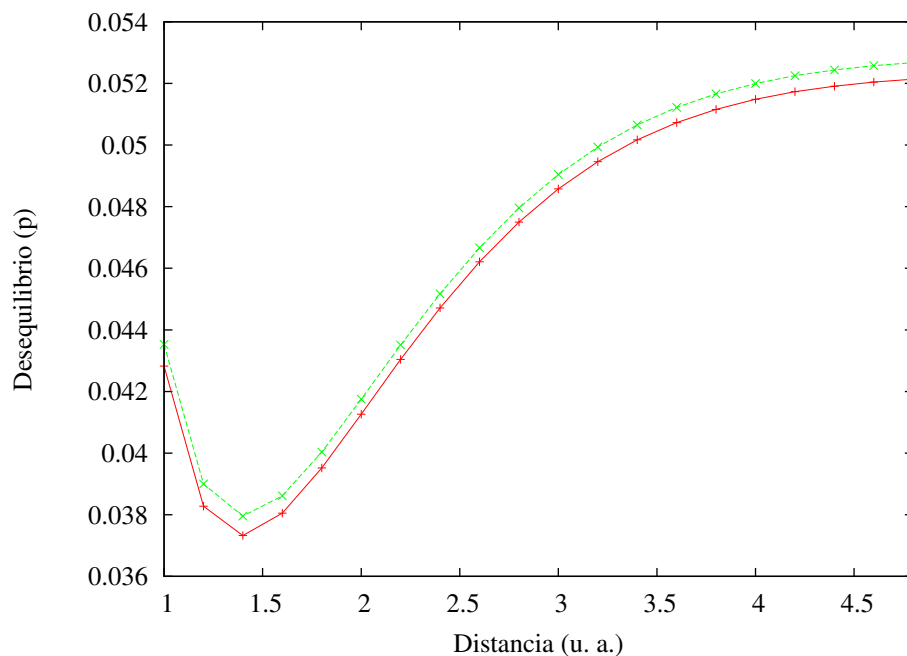


Figura 5.13: Desequilibrio de He_2 en espacio de momento (p)

\times HF, \times MP2, * Azul promolécula

El comportamiento de la entropía de Shannon es mostrado en la figura 5.14, el cual decrece conforme aumenta la distancia. Cuando los núcleos se encuentran a distancias muy cercanas presentan altas interacciones de repulsión, por lo que se tendrá un mayor conjunto de velocidades, y por lo tanto una mayor entropía y mayor deslocalización. Si los núcleos se alejan las interacciones disminuyen y se tendrá un menor conjunto de velocidades permitiendo que la entropía disminuya y el sistema este más localizado.

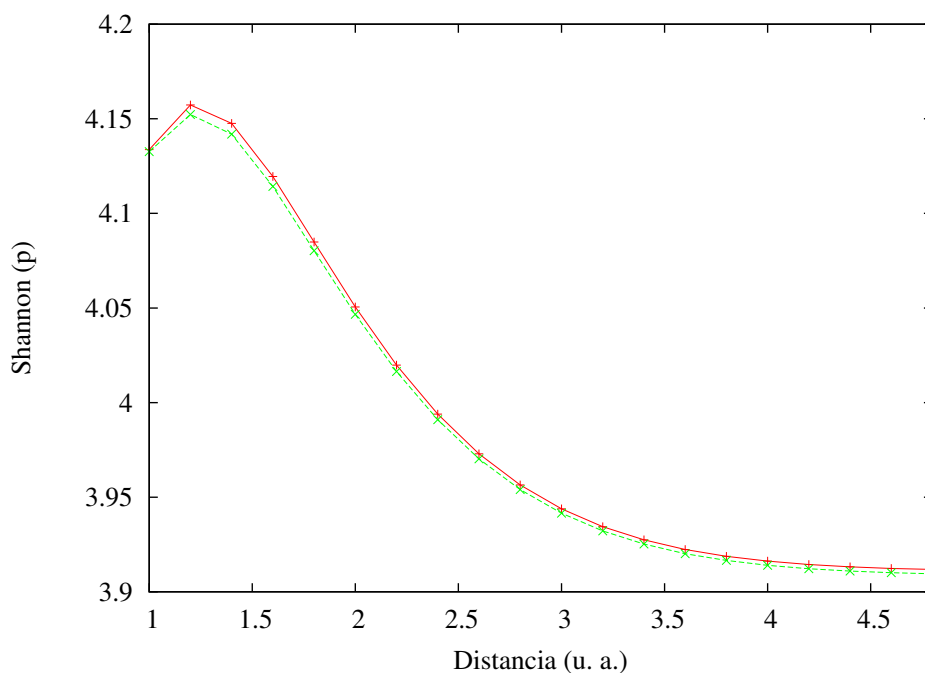


Figura 5.14: Entropía de Shannon (p) de He_2
× Rojo HF, × Verde MP2,

En la figura 5.15 se presenta los gráficos de complejidad, en rojo con HF en verde con MP2, en esta se observa que el sistema presenta un mínimo de complejidad a distancia de 1.6 u.a, pero a distancias diferentes la complejidad es alta, esto debido a la correlación electrónica, a distancia menores a 1.6 u.a los electrones de los núcleos están muy cercanos, por lo que tiene fuertes interacciones de repulsión lo que ocasiona que se tenga un mayor distribución de velocidades (véase figura 5.17 inciso a)), si los núcleos están alejados las interacciones de los electrones entre los núcleos disminuye, sin embargo, los electrones de cada núcleo presentarán mayores interacciones, por lo que se tendrán las mismas distribución de velocidades en cada en cada núcleo. En la figura 5.17, se muestra una representación de la densidad electrónica a distancia de 1.0, 1.4 y 4.8 u.a. en esta se puede observar que a distancia de 4.8 u.a se tiene la misma distribución de probabilidad para las velocidades del sistema.

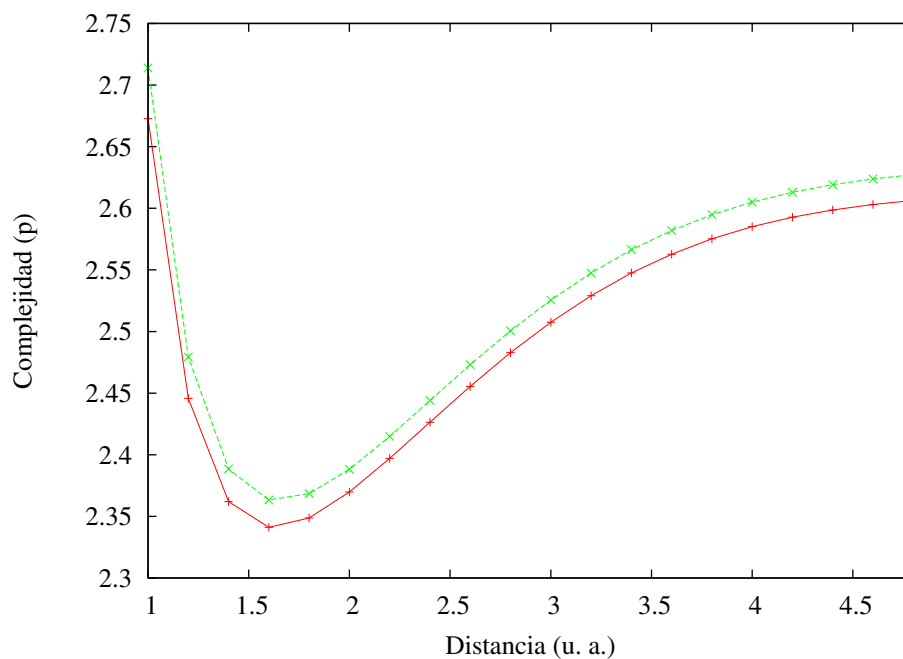


Figura 5.15: Complejidad (p) de He_2

× Rojo HF, × Verde MP2,

Debido a las altas interacciones de repulsión con el método de MP2 se tiene una mayor complejidad que en el caso de HF, para analizar la influencia de la correlación electrónica se define una $\Delta C = C_{\text{MP2}} - C_{\text{HF}}$, y su comportamiento es mostrado en la figura 5.16; a medida que la distancia entre los núcleos aumenta las interacciones se hacen menores, por lo que la diferencia de complejidad entre MP2 y HF es menor.

En la figura 5.18 se tiene una representación de la densidad electrónica en el eje p_x a distancia de a) 1.0 y b) 4.8 u.a, en la primera gráfica se observa que existen dos distribuciones de probabilidad, pertenecientes a cada uno de los núcleos, en el gráfico b) distancia de 4.8 u.a se tiene una mayor probabilidad de velocidades, es decir, se tiene una sola distribución de probabilidad.

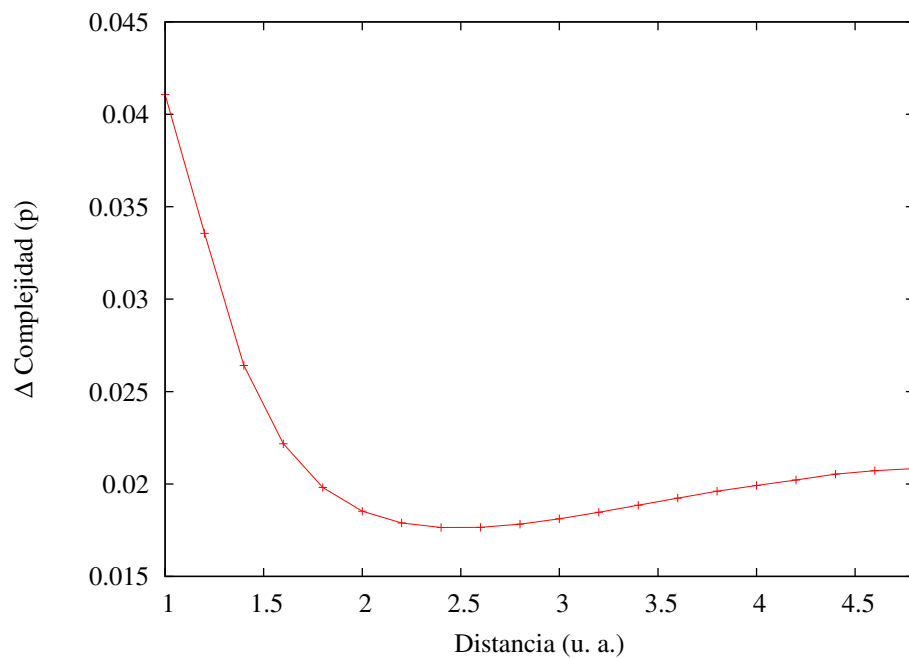


Figura 5.16: Variación de la complejidad en espacio de momento (p) cuando se incluye la correlación electrónica de He_2

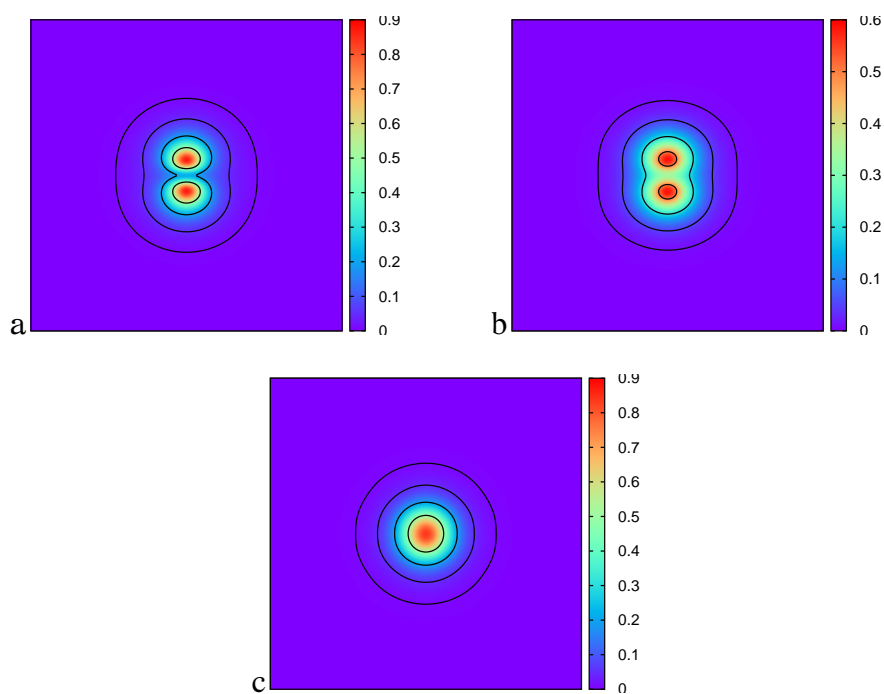


Figura 5.17: Gráficos de la densidad electrónica de He_2 a distancia de 1.00, 1.4, y 4.8 u.a en el plano $p_x - p_y$

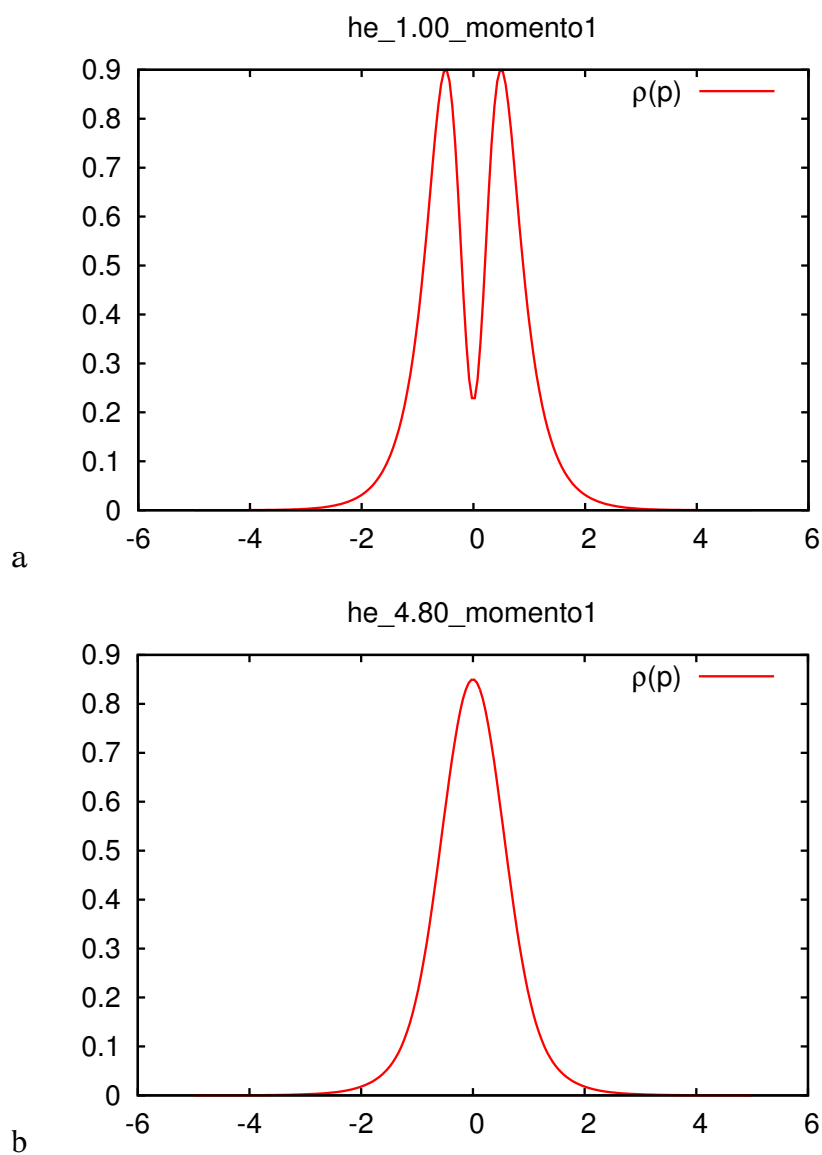


Figura 5.18: Distribución de densidad electrónica de He_2 a distancia de 1.00 y 4.8 u.a en el eje p_x

Si se hace una comparación entre el espacio de posición y el espacio de momentos se puede observar que se sigue un comportamiento inverso en la entropía de Shannon y el desequilibrio, es decir, si alguna de estas componentes en el espacio de posición aumenta, en espacio de momentos disminuye, esto concuerda con el principio de indeterminación de Heisenberg, es imposible conocer simultáneamente la posición y la velocidad del electrón, y por tanto es imposible determinar su trayectoria. Mediante el análisis de complejidad se observó que esta cantidad no cambia si se cambia de espacio, es decir, la complejidad tendrá el mismo comportamiento, por lo que permite caracterizar el tipo de enlace.

La cantidad denominada desequilibrio presentara un mínimo en enlaces no covalentes, esta componente es la que le da las características a la complejidad.

En la promolécula no se muestra cambio alguno en la distribución de velocidades, por lo que se tiene un comportamiento lineal.

Al igual que en el espacio de posición la complejidad, entropía y desequilibrio en espacio de momento van a ser afectados por la correlación electrónica.

Capítulo 6

COMPLEJIDAD LOCAL

La disposición de los átomos en las partes más esenciales de un organismo, y su mutua interacción, difieren de modo fundamental de todos aquellos casos que hasta ahora han ocupado, teórica o experimentalmente, a físicos y químicos.

- Erwin Schrödinger

El lenguaje de la química reside en el concepto de moléculas, las cuales están compuestas por átomos. Una vez hecho el análisis poblacional en moléculas podemos determinar cual es el comportamiento estructural que tiene un átomo cuando se une a otro para formar una molécula.

Si el volumen molecular puede ser dividido de alguna manera en subsecciones, cada una perteneciendo a ciertos núcleos, entonces el cuadrado de la función de onda puede ser integrado para dar el número de electrones presentes en cada uno de esos volúmenes. Existen distintas formas de dividir un volumen molecular en subespacios atómicos, algunos métodos que hacen esta partición son el método de Hirshfeld y el método de Bader; con estos y con las ecuaciones para complejidad definidas en el capítulo 2 se obtuvieron ecuaciones que definen una complejidad local y sus componentes, es decir, analizar el comportamiento de los átomos presentes en una molécula.

Frederick L. Hirshfeld

De acuerdo al método de F. L. Hirshfeld iterativo se obtiene la densidad electrónica ρ_A y con esta se calculan la complejidad local y sus componentes mediante las siguientes ecuaciones:

$$S_A = - \int_{-\infty}^{\infty} \rho_A(r) \ln \rho_A(r) dr \quad (6.1)$$

$$D_A = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_A^2(r) dr \quad (6.2)$$

$$C_A = \text{Exp} \left[- \int_{-\infty}^{\infty} \rho_A(r) \ln \rho_A(r) dr \right] * \int_{-\infty}^{\infty} \rho_A^2(r) dr \quad (6.3)$$

$$C_A = \text{Exp} [S_A] * D_A \quad (6.4)$$

y para la carga

$$Q = Z_A - N_A \quad (6.5)$$

donde N_A es:

$$N_A = \int_A \rho(r) dr \quad (6.6)$$

QTAIM

Como se mencionó anteriormente la teoría de Bader divide la densidad de carga molecular en las cuencas correspondientes a los átomos del sistema. Cada uno de estos subsistemas está delimitada por una superficie cero de flujo $T(r)$ que satisface [59]

$$\nabla \rho(r) * n = 0 \quad \forall r \in T(r) \quad (6.7)$$

donde n es una unidad normal a la superficie $T(r)$ del vector. La entropía del subsistema Ω_i se puede definir como

$$S_{\Omega_i} = - \int_{\Omega_i} \rho(r) \ln \rho(r) dr \quad (6.8)$$

donde la integración es la cuenca, Ω_i . Además, la suma de las entropías del subsistema da la entropía global

$$S_\rho = \sum_i S_{\Omega_i}. \quad (6.9)$$

De igual forma se calcula el desequilibrio y la complejidad de los subsistemas El desequilibrio total D_ρ y el desequilibrio local D_{Ω_i} están relacionados por:

$$\begin{aligned} D_\rho &= \int \rho(r)^2 dr \\ &= \sum_{i=1}^N \int_{\Omega_i} \rho(r)^2 dr \end{aligned} \quad (6.10)$$

$$= \sum_{i=1}^N D_{\Omega_i} \quad (6.11)$$

donde

$$D_{\Omega_i} = \int_{\Omega_i} \rho(r)^2 dr \quad (6.12)$$

Por lo que el desequilibrio es una propiedad aditiva. Con estas definiciones podemos definir la complejidad local, en el contexto de la teoría de Bader como:

$$C_{\Omega_i} = \text{Exp} \left[- \int_{\Omega_i} \rho(r) \ln \rho(r) dr \right] * \int_{\Omega_i} \rho(r)^2 dr \quad (6.13)$$

$$C_{\Omega_i} = \text{Exp} [S_{\Omega_i}] * D_{\Omega_i} \quad (6.14)$$

y para la carga

$$Q = Z_A - N_{\Omega_i} \quad (6.15)$$

donde N_{Ω_i} es:

$$N_{\Omega_i} = \int_{\Omega_i} \rho(r) dr \quad (6.16)$$

La diferencia entre los dos métodos es que para Hirshfeld se hace uso de la promolécula y la densidad de los átomos libres para definir cual es la contribución de cada átomo en la molécula. En Bader se definen cuencas atómicas de acuerdo a región de los átomos donde el gradiente es igual a cero. Para el método de Bader dada la manera de dividir la densidad tanto la entropía como el desequilibrio son aditivos a diferencia del método de Hirshfeld-I. Hasta dónde se tiene conocimiento este es el primer reporte en donde se define una complejidad local. Esta complejidad tiene la característica de no ser una cantidad aditiva esto se explica ya que la cantidad $H = e^S$.

$$H_{\Omega_i} = e^{S_1+S_2+S_3\dots S_i} \quad (6.17)$$

es

$$H_{\Omega_i} = e^{S_1} * e^{S_2} * e^{S_3} \dots e^{S_i} \quad (6.18)$$

esto no concuerda con la definición de complejidad. Por lo tanto

$$H_{\Omega_i} \neq H_p \quad (6.19)$$

A continuación se describen los resultados obtenidos con cada uno de los métodos antes mencionados.

6.1 Discusión de resultados Hirshfeld - I

Para hacer el análisis de la partición de la densidad electrónica con el método de Hirshfeld-I se implementó un código en el programa *Mathematica* [60] de acuerdo a las ecuaciones (3.31 - 3.33). Con este programa se obtuvo la densidad electrónica local y con esta se calculó la complejidad y sus componentes para series de moléculas isoelectrónicas: CH₄, NH₃, H₂O, HF (diez electrones), HCN, CO (catorce electrones), CH₃OH, CH₃OH, HCl y HOOH (dieciocho electrones). La función de onda requerida en los cálculos se obtuvo con el método de HF (Hartree-Fock) con el nivel de teoría 6 - 311 + +G**.

En la tabla 6.1 se presentan los datos de las moléculas estudiadas, se encuentran ordenadas de menor a mayor electronegatividad del átomo central, esto para ver como influye esta propiedad en la complejidad.

La **electronegatividad** es la tendencia o capacidad de un átomo, en una molécula, para atraer hacia sí los electrones. La electronegatividad de un elemento depende de su estado de oxidación y, por lo tanto, no es una propiedad atómica invariable. Esto significa que un mismo elemento puede presentar distintas electronegatividades dependiendo del tipo de molécula en la que se encuentre [61].

En el caso de la entropía de Shannon se observa que esta disminuye conforme aumenta la electronegatividad. cuanto mayor es la electronegatividad más pequeño es el radio atómico, esto hace que los electrones estén más localizados, y a mayor localización menor entropía.

Por otro lado, se observa que el desequilibrio presenta un carácter creciente conforme aumenta la electronegatividad, los átomos más electronegativos al presentar un radio de densidad menor los electrones se encuentran más localizados, y al estar más localizados la distancia a la equiprobabilidad es mayor lo que provoca que el desequilibrio sea mayor.

En el caso de la complejidad, como se mencionó en el capítulo anterior, esta propiedad proporciona el grado de estructura de un sistema, a mayor complejidad el sistema es más estructurado. En la tabla se observa que la complejidad disminuye conforme aumenta la electronegatividad del átomo, esto indica que la densidad de los átomos se va deformando de modo que atrae densidad de los átomos unidos a él, permitiendo que los electrones tengan una mayor superficie para distribuirse por lo que la complejidad disminuye.

No existe una forma única de asignar las cargas a los átomos dentro de una molécula, dado que toda partición de la densidad de electrones entre los distintos núcleos es, hasta cierto punto, arbitraria. Hay que recordar que la carga de un átomo en una molécula no es un observable.

La carga atómica depende de la población electrónica, si se tiene mayor población electrónica que con respecto al átomo libre la carga es más negativa, lo cual indica que el átomo esta ganando densidad electrónica.

En la tabla se aprecia que los átomos en los que se obtuvo una carga negativa son los más electronegativos, en términos de densidad, estos átomos están quitando densidad y atrayendo electrones de los átomos menos electronegativos.

En la figura 6.1 se tiene una representación de la densidad electrónica de a) la molécula de H₂O, b) la división que se hace con Hirshfeld-I. En el inciso b) se observa que la forma de la densidad de los átomos es esférica, esta representación se debe a que el método de Hirshfeld-I asemeja la densidad de los átomo a la de su correspondientes átomo libre, en la figura se observa la contribución que tiene cada átomo en la molécula. La misma representación pero en gráfico de contornos

CH ₄	Shannon	Desequilibrio	Complejidad	Carga
C	3.176	0.756	18.140	-0.424
H	3.652	0.066	2.573	0.106
NH ₃				
N	3.073	0.830	17.953	-0.912
H	3.540	0.077	2.658	0.304
H ₂ O				
O	2.807	1.012	16.768	-0.952
H	3.496	0.083	2.759	0.476
HF				
F	2.436	1.314	15.018	-0.549
H	3.474	0.085	2.774	0.549
HCN	14 e ⁻			
N	2.934	0.973	18.315	-0.330
C	2.928	0.913	17.074	0.135
H	3.596	0.071	2.602	0.195
CO				
C	2.948	0.961	18.331	0.265
O	2.606	1.188	16.105	-0.265
CH ₃ OH	18 e ⁻			
C	2.908	0.918	16.838	0.177
O	2.750	1.073	16.794	-0.687
H	3.681	0.064	2.577	0.017
H	3.657	0.066	2.589	0.048
H	3.681	0.064	2.577	0.017
H	3.532	0.081	2.773	0.428
CH ₃ F				
C	2.914	0.912	16.825	0.155
F	2.362	1.392	14.777	-0.272
H	3.653	0.066	2.577	0.039
HOOH				
O	2.659	1.142	16.329	-0.423
H	3.518	0.082	2.793	0.423
HCl				
Cl	2.277	3.346	32.635	-0.262
H	3.720	0.065	2.686	0.262

Tabla 6.1: Entropía de Shannon, desequilibrio, complejidad y carga para la series de 10, 16 y 18 e⁻

se muestra en la figura 6.2.

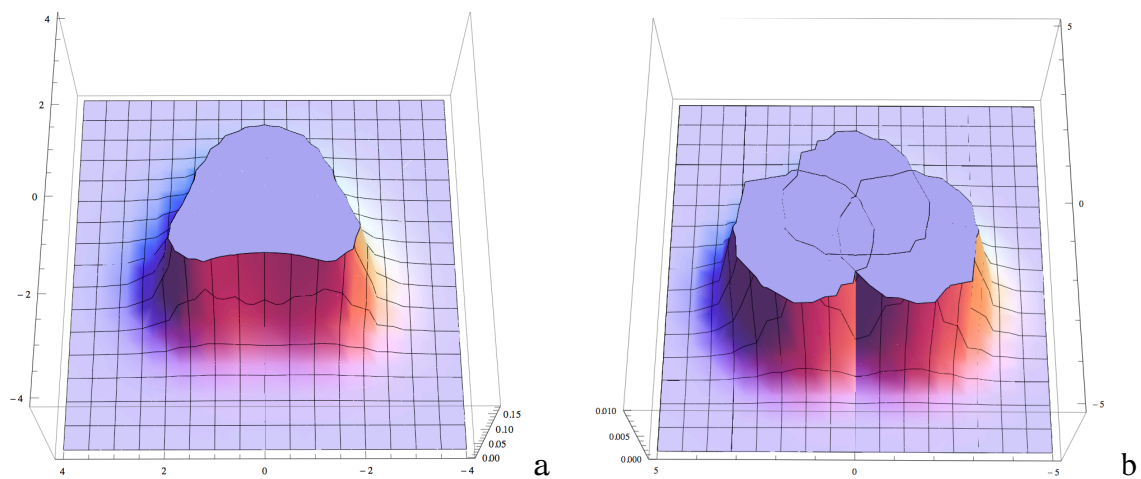


Figura 6.1: Gráfica de la densidad electrónica a) molécula de H_2O b) Densidad de los átomos y su distribución en la molécula de H_2O

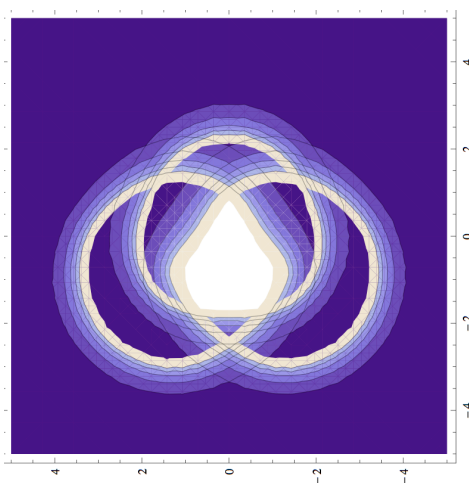


Figura 6.2: Mapa de contorno de la densidad electrónica molécula de H_2O

6.2 Discusión de resultados teoría de Bader

Continuando con el estudio de complejidad local se realizó un análisis de población con la teoría de Bader para la serie de moléculas isoelectrónicas de $10e^-$, $14e^-$ y $18e^-$ mencionadas en la sección anterior. Se calculó la función de onda con el método de HF (Hartree-Fock) y CISD (Interacción de Configuraciones simples y dobles) para ver efectos de correlación electrónica con el nivel de teoría $6-311++G**$. Las propiedades locales como entropía de Shannon, desequilibrio, complejidad y carga de la molécula se calcularon de acuerdo a las ecuaciones 6.8 - 6.15 respectivamente, para ello se utilizó una versión modificada del programa PROAIM [62]. Para el análisis de resultados en la tablas se ordenan las moléculas de acuerdo a electronegatividad, de menor a mayor.

En la tabla 6.2 se muestran los datos de entropía de Shannon con el método de HF, CISD y $\Delta S = \text{CISD} - \text{HF}$. Se observa que esta propiedad es menor conforme aumenta la electronegatividad; como los átomos más electronegativos presentan un menor radio, tendrán un menor volumen de densidad, por consiguiente, los electrones al tener una menor superficie para distribuirse se encontraran más localizados sobre los núcleos lo que hace que la entropía disminuya. Por otro lado, cuando estos átomos se encuentran formando una molécula tienden a atraer electrones de los átomos unidos a él, esto permite que los electrones se redistribuyan en el otro átomo por lo que el volumen de densidad del átomo más electronegativo aumenta pero las interacciones entre los electrones se hacen menores haciendo que la entropía disminuya. Lo anterior se muestra en la figura 6.3 en esta se tiene la densidad de la molécula de H_2O , dividida de acuerdo a la teoría de Bader. En rojo se indica la densidad asociada al oxígeno y en blanco a los hidrógenos

Por otro lado, se define una cantidad $\Delta S = \text{CISD} - \text{HF}$, la cual permite analizar la influencia de la correlación electrónica en el sistema, es decir, en los átomos pertenecientes a cada molécula. La tabla muestra que la cantidad ΔS siempre es mayor o igual a cero, esto indica que cuando se incluye la correlación electrónica (método CI), los electrones presentan interacciones de repulsión entre ellos esto hace que la densidad sea mayor y por lo tanto el sistema se hace más deslocalizado.

Para el desequilibrio en la tabla 6.3 se muestran los datos de esta propiedad, en ella se observa que el desequilibrio va aumentando si aumenta la electronegatividad. Como se ha mencionado antes, el desequilibrio se entiende como la distancia a la equiprobabilidad, a menor desequilibrio se tendrá un mayor número de distribuciones por lo que se tendrá una mayor probabilidad de encontrar al electrón. En los sistemas estudiados un aumento en el desequilibrio indica que los electrones tendrán solo una distribución privilegiada, por lo que el sistema estará muy lejos de la equiprobabilidad.

Entropía de Shannon

CH ₄	Hartree-Fock	CISD	ΔS
C	2.510	2.524	0.014
H	2.992	3.001	0.009
NH ₃			
N	2.984	2.991	0.007
H	2.361	2.382	0.021
H ₂ O			
O	2.801	2.801	0
H	2.012	2.067	0.054
HF			
F	2.476	2.479	0.003
H	1.576	1.635	0.058
HCN	14 e ⁻		
C	2.129	2.180	0.051
N	3.045	3.045	0
H	2.705	2.708	0.002
CO			
C	2.216	2.229	0.013
O	2.783	2.790	0.007
CH ₃ OH	18 e ⁻		
C	2.191	2.213	0.021
H	2.969	2.975	0.005
H	2.920	2.928	0.007
O	2.751	2.753	0.001
H	2.015	2.059	0.044
CH ₃ F			
C	2.200	2.222	0.022
F	2.420	2.423	0.002
H	2.913	2.919	0.006
HOOH			
O	2.583	2.594	0.011
H	1.951	1.984	0.032
HCl			
Cl	2.252	2.253	0.001
H	2.717	2.725	0.007

Tabla 6.2: Entropía de Shannon para los sistemas estudiados

Desequilibrio

CH ₄	Hartree-Fock	CISD	ΔD
C	0.916	0.910	-0.006
H	0.100	0.099	-0.001
NH ₃			
N	0.770	0.770	0
H	0.194	0.190	-0.004
H ₂ O			
O	0.956	0.960	0.004
H	0.288	0.272	-0.015
HF			
F	1.261	1.262	0.001
H	0.444	0.420	-0.024
HCN	14 e ⁻		
C	1.344	1.309	-0.034
N	0.754	0.763	0.009
H	0.132	0.132	0
CO			
C	1.457	1.449	-0.008
O	0.937	0.939	0.002
CH ₃ OH	18e ⁻		
C	1.132	1.120	-0.012
H	0.102	0.101	-0.001
H	0.106	0.106	0
O	0.953	0.957	0.004
H	0.286	0.273	-0.013
H	0.102	0.101	-0.001
CH ₃ F			
C	1.128	1.116	-0.012
F	1.271	1.272	0.001
H	0.108	0.107	-0.001
HOOH			
O	1.093	1.093	0
H	0.304	0.293	-0.011
HCl			
Cl	3.342	3.342	0
H	0.129	0.128	-0.001

Tabla 6.3: Desequilibrio para los sistemas estudiados

Los resultados de complejidad son presentados en la tabla 6.4, en esta se aprecia que a medida que aumenta la electronegatividad del átomo central, la complejidad de este va aumentando, esto debido, como se explicó anteriormente los átomos electronegativos tienen menor volumen de densidad electrónica, esto ocasiona que los electrones tengan un menor volumen de distribución por lo que se presentarán mayores interacciones de repulsión entre ellos.

Para la carga (tabla 6.5) que los átomos más electronegativos son los que presentan carga negativa, esto indica que estos átomos aumentan la densidad electrónica.

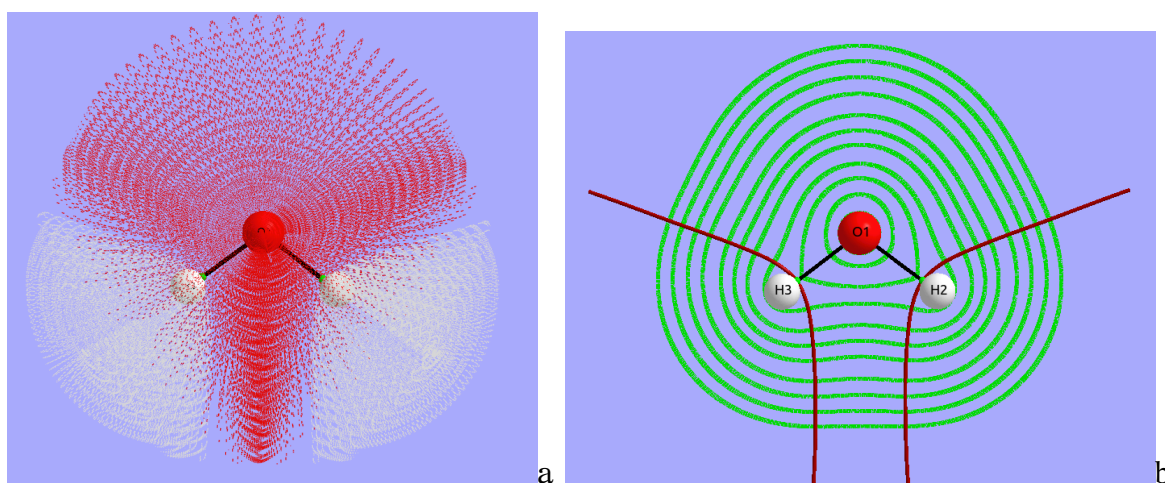


Figura 6.3: a) Densidad electrónica. b) Gráfico de contornos de la molécula de agua con método de Bader

Complejidad

CH ₄	Hartree-Fock	CISD	ΔC_{LMC}
C	11.355	11.267	0.088
H	1.991	1.990	0.001
NH ₃			
N	15.227	15.320	0.093
H	2.059	2.058	-0.001
H ₂ O			
O	15.738	15.804	0.066
H	2.154	2.152	-0.002
HF			
F	15.000	15.047	0.047
H	2.150	2.154	0.004
HCN	14 e ⁻		
C	11.293	11.584	0.291
N	15.851	16.024	0.173
H	1.977	1.977	0
CO			
C	13.366	13.463	0.097
O	15.149	15.286	0.137
CH ₃ OH	18 e ⁻		
C	10.125	10.232	0.106
H	1.981	1.982	0.001
H	1.974	1.975	0.001
O	14.934	15.010	0.076
H	2.143	2.138	-0.005
CH ₃ F			
C	10.178	10.293	0.115
F	14.305	14.354	0.049
H	1.982	1.983	0.001
HOOH			
O	14.467	14.631	0.163
H	2.142	2.133	-0.008
HCl			
Cl	31.794	31.812	0.018
H	1.957	1.958	0.001

Tabla 6.4: Complejidad para los sistemas estudiados

Carga

CH ₄	Hartree-Fock	CISD	ΔQ
C	0.140	0.123	-0.017
H	-0.035	-0.031	0.004
NH ₃			
N	-1.239	-1.238	0.001
H	0.413	0.413	0
H ₂ O			
O	-1.224	-1.206	0.020
H	0.612	0.603	-0.010
HF			
F	-0.753	-0.750	0.004
H	0.753	0.750	-0.004
HCN	14 e ⁻		
C	1.157	1.097	-0.060
N	-1.365	-1.315	0.05
H	0.208	0.218	0.009
CO			
C	1.341	1.328	-0.012
O	-1.341	-1.329	0.013
CH ₃ OH	18 e ⁻		
C	0.737	0.709	-0.028
H	-0.046	-0.040	0.006
H	-0.011	-0.006	0.005
O	-1.238	-1.220	0.019
H	0.604	0.596	-0.008
H	-0.046	-0.040	0.006
CH ₃ F			
C	0.725	0.699	-0.027
F	-0.716	-0.711	0.005
H	-0.003	0.004	0.007
HOOH			
O	-0.627	-0.625	0.002
H	0.627	0.625	-0.002
HCl			
Cl	-0.275	-0.277	-0.002
H	0.275	0.277	0.002

Tabla 6.5: Carga atómica para los sistemas estudiados

6.3 Algunas aplicaciones

Con los resultados obtenidos hasta el momento se pensó en la complejidad local de un átomo como una medida de la disposición electrónica, en otras palabras, se propone que cuanto más estructurada esta la densidad electrónica de un átomo, mayor será la disposición de esta para participar en una reacción química donando esta densidad. Entonces se analizó la complejidad de dos conjuntos de sistemas, aminas alquílicas y radicales libres buscando una posible relación entre la complejidad y el comportamiento químico del sistema.

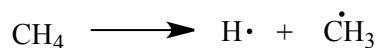
6.3.1 Radicales

Un radical alquilo es una entidad molecular inestable derivada de un alcano que ha perdido un átomo a través de una ruptura homolítica, y ha quedado con un electrón desapareado. El radical formado está centrado sobre el átomo de carbono, es decir, el electrón desapareado está localizado sobre dicho átomo, por poseer mayor densidad de espín. En la figura 6.4 se muestra la reacción de formación de radicales, en esta se observa la ruptura homolítica del enlace C – H y la energía necesaria para la disociación de dicho enlace, la cual es mayor en el metilo y el radical que requiere menor energía para su formación es el terciario. Lo que permite determinar el orden de estabilidad de los radicales [63]. Una vez formado el radical queda el electrón desapareado, dicho electrón se muestra como un punto en los diagramas o fórmulas estructurales.

El orden de estabilidad de los radicales alquilo se muestra en la figura 6.5, pero ¿de qué depende esta estabilidad?, para responder a esta pregunta, analicemos la estructura del radical metilo. La figura 6.6 a) muestra que este radical adopta una configuración casi plana, es decir, una hibridación sp^2 , y el electrón desapareado ocupa el orbital p perpendicular al plano molecular; en el inciso b) se puede ver que existe un conformero en el radical etilo en el que un enlace C – H del grupo CH_3 esta alineado y se superpone a uno de los lóbulos del orbital p. Esta disposición permite que los pares de electrones del orbital s se puedan deslocalizar en el lóbulo p parcialmente vacío, a este fenómeno se le conoce como **hiperconjugación** [64], a mayor número de enlace C – H cercanos al lóbulo p, mayor estabilidad tendrá el radical.

Con lo anteriormente descrito surge una pregunta ¿se puede obtener otra forma para caracterizar la estabilidad de los radicales?. Para responde esta pregunta se analizó el conjunto de radicales mediante complejidad local, con la siguiente metodología: se construyeron los radicales y se optimizaron con el método de HF/6 – 311 + +G ** para obtener la geometría de mínima energía y la función de onda requerida para calcular complejidad, desequilibrio y entropía de Shannon. En la tabla 6.6 se muestra los datos obtenidos para el conjunto de radicales alquílicos,

Formación de un radical metilo



Energía de disociación de enlace:

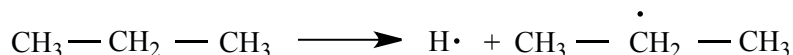
$$\Delta H = 104\text{kcal (435kJ)}$$

Formación de un radical primario (1°)



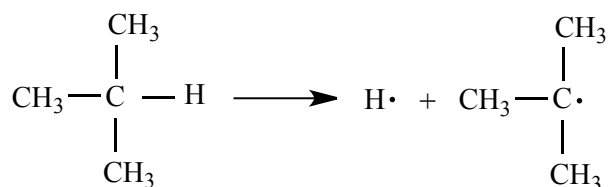
$$\Delta H = 98\text{kcal (410kJ)}$$

Formación de un radical secundario (2°)



$$\Delta H = 95\text{kcal (397kJ)}$$

Formación de un radical terciario (3°)



$$\Delta H = 91\text{kcal (381kJ)}$$

Figura 6.4: Reacción de formación de radicales

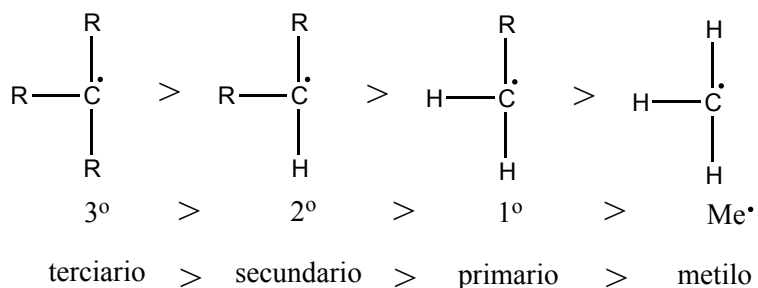


Figura 6.5: Estabilidad de radicales

se observa que a medida que se aumenta el número de metilo, la complejidad disminuye.

En términos globales la densidad de carga se deslocaliza en los orbital sigma de los metilos adyacentes; sin embargo, a nivel local la densidad en el átomo de carbono disminuye por lo tanto los electrones se encuentran más localizados y la entropía de Shannon disminuye. Esta disminución en la entropía provoca una disminución en la complejidad por lo que podemos decir que la densidad en el radical terbutilo es menos estructurada y por lo tanto menos compleja. Esto concuerda con lo mostrado en el capítulo tres donde las especies menos complejas

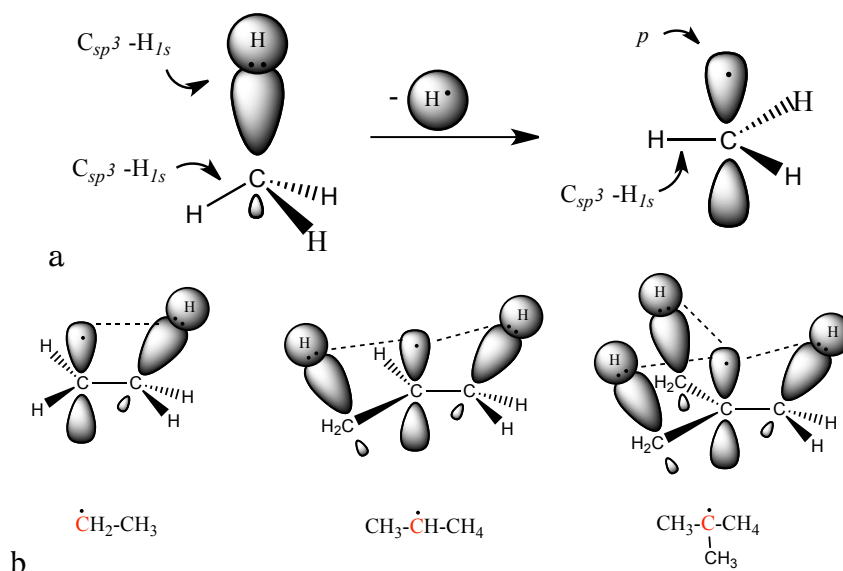


Figura 6.6: Hiperconjugación de radicales libres

son menos estructuradas y por lo tanto más estable.

Radicales	Shannon	Desequilibrio	Complejidad	N
CH_3	2.73410	0.86392	13.30088	6.03450
C_2H_5	2.68026	0.86443	12.61103	6.03298
C_3H_7	2.62858	0.86561	11.99221	6.02885
C_4H_9	2.58038	0.86694	11.44550	6.02420

Tabla 6.6: Entropía de Shannon, desequilibrio, complejidad y Número de electrones (N) para algunos radicales alquilo

En la figura 6.7, se muestran las gráficas de contornos de la densidad electrónica de los radicales en está se observan las líneas de gradiente de flujo cero (rojo) que nos delimitan la región de densidad entre un átomo y otro, se puede notar que dichas líneas se vuelven planas a medida que los sustituyentes metilo aumentan, indicando que hay una disminución en la densidad electrónica en la región del carbono que tienen el radical, esto se debe a que se cambia un enlace C–H por uno C–C; el primero, al tener mayor electronegatividad el carbono jala más densidad del hidrógeno, esto se puede observar en el número de electrones, a mayor número de sustituyentes metilo el número de electrones va disminuyendo en el carbono que tienen el radical.

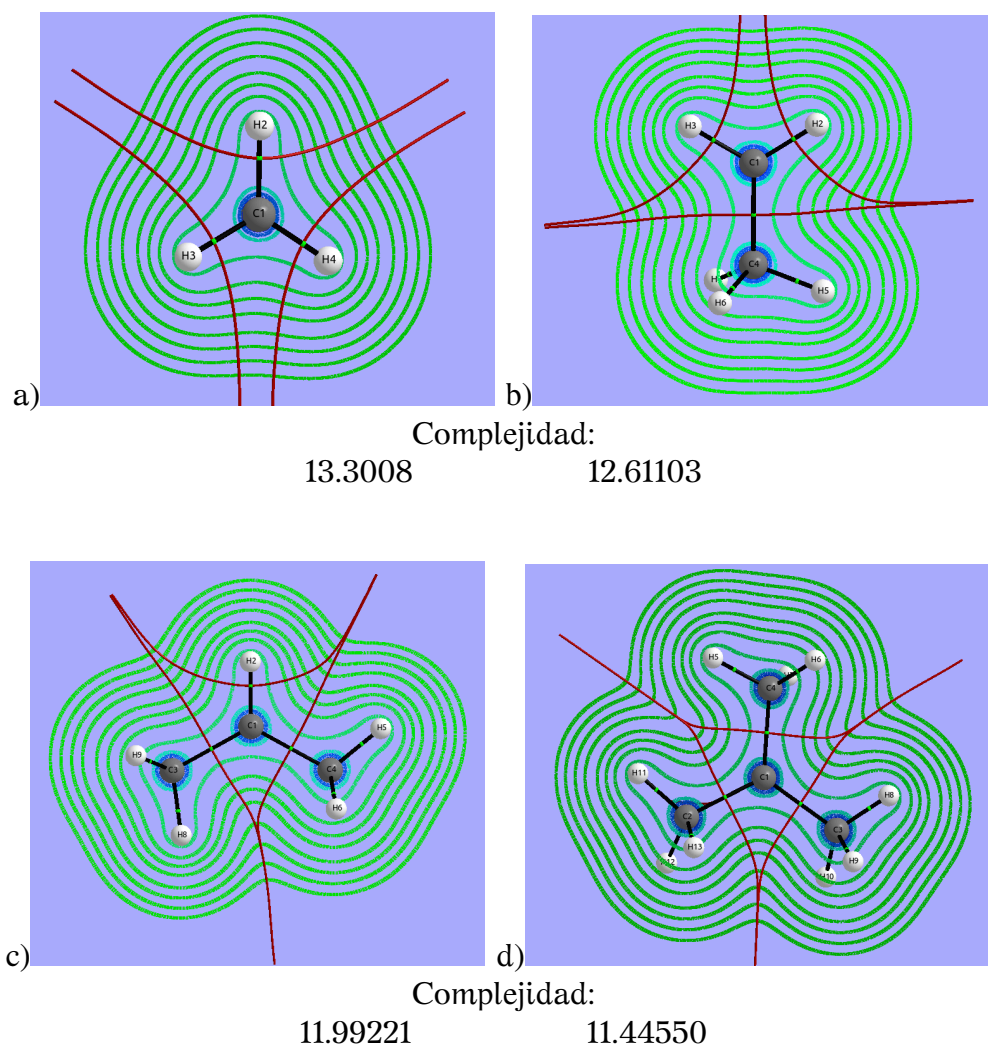


Figura 6.7: Gráfico de contornos de radicales a) CH_3^\bullet b) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2^\bullet$ c) $(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2^\bullet$ d) $(\text{CH}_3)_3 - \text{CH}_2^\bullet$

6.3.2 Aminas

Las aminas son compuestos químicos orgánicos, que se consideran derivados del amónico y resultan de la sustitución de los hidrógenos de la molécula por grupos alquilo. Dependiendo de la cantidad de sustituyentes las aminas pueden ser primarias, secundarias o terciarias (Figura 6.8).

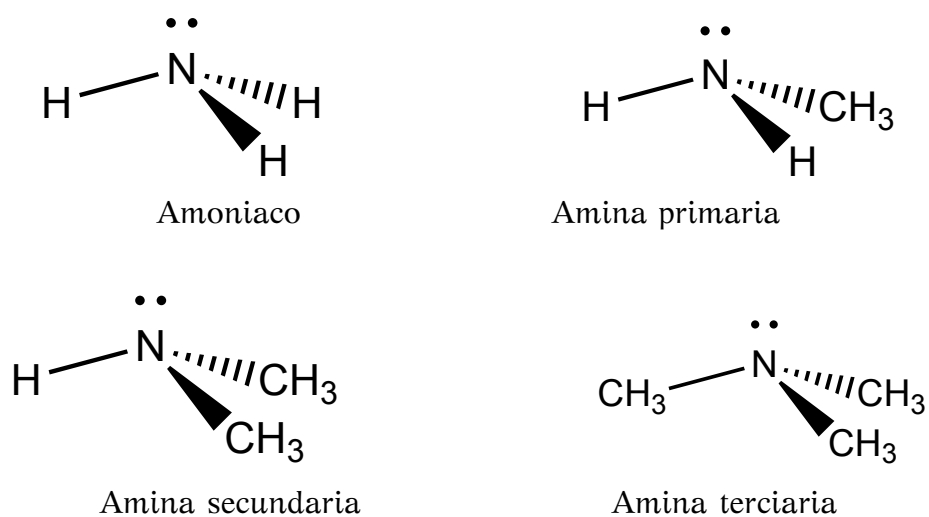


Figura 6.8: Clasificación de las aminas

El átomo de nitrógeno de la molécula de amoniaco contiene un par de electrones libres, de manera que la forma de esta molécula es tetraédrica ligeramente distorsionada (piramidal) figura 6.9. El par aislado de electrones se encuentra en uno de los vértices del tetraedro. En la figura se muestra el ángulo del enlace H – N – H del amoniaco que es de 107° (y tanto la forma de la molécula como el valor anterior se pueden explicar admitiendo una hibridación sp^3 en el átomo de nitrógeno. El par electrónico libre provoca una compresión del ángulo que forman entre sí los orbitales híbridos sp^3 , reduciéndolo de 109 a 107 grados.

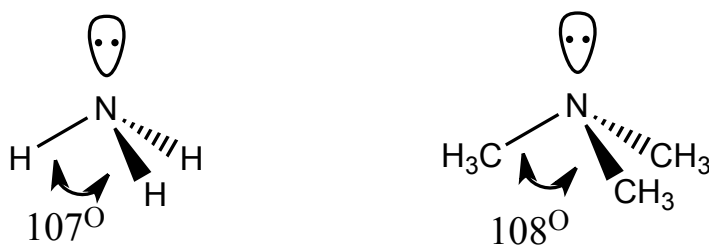


Figura 6.9: Ángulo de enlace de aminas

En las aminas terciarias, como la trimetilamina $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, el ángulo del enlace $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ no está tan comprimido como en el amoníaco porque los grupos alquilo abren ligeramente el ángulo.

Como se sabe las aminas pueden actuar como bases al donar el par de electrones libre a un aceptor adecuado. La fortaleza de dicha basicidad se determina en base su reacción con agua. (Figura 6.10)

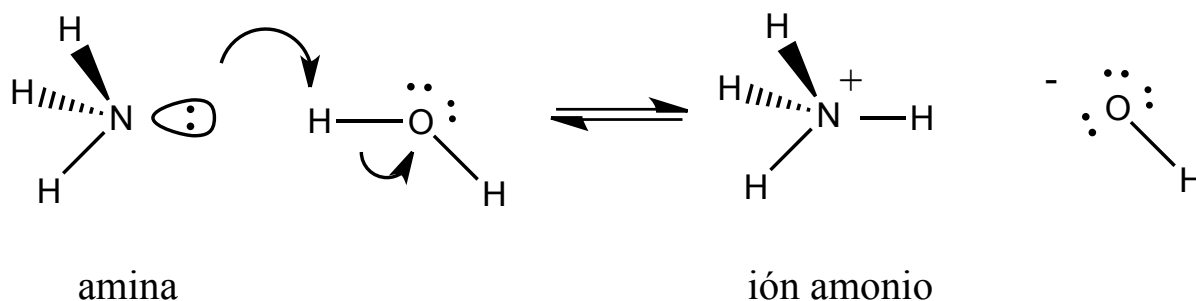
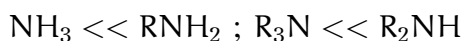


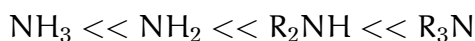
Figura 6.10: Reacción de aminas

En solución acuosa la fortaleza básica de las aminas tiene la siguiente tendencia:



Menos básica ----->Más básica

En fase gaseosa, la tendencia cambia en $\text{R}_3\text{N} \ll \text{R}_2\text{NH}$:



Menos básica ----->Más básica

La diferencia entre ambas tendencias se debe a la presencia de puentes de hidrógeno entre los protones del NH y las moléculas de agua; en la fase gaseosa los puentes de hidrógeno no pueden formarse. Con base en este hecho se decidió realizar un estudio para determinar que tan disponibles están par de electrones libres de las aminas, por lo que se calculó la complejidad local, desequilibrio y entropía de Shannon de amoníaco y aminas primarias, secundarias y terciarias.

La función de onda requerida en los cálculos se obtuvo con el programa Gaussian 09 [55], con el método de Hartree – Fock y la base $6-311++G^{**}$.

Los datos que se obtuvieron para este conjunto de moléculas se muestran en la tabla 6.7. En esta se observa que tanto la complejidad como sus componentes disminuye conforma aumenta el número de sustituyente metilo en el amoníaco.

Como se mencionó anteriormente el ángulo de enlace en e los pares de electrones del amoniaco es mayor que en los sustituyentes, esto hace que los electrones tengan un mayor espacio para distribuirse por lo que se deslocalizan y aumenta su entropía, al igual que su complejidad.

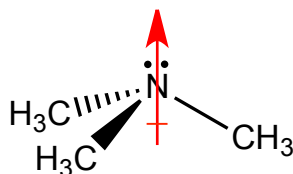


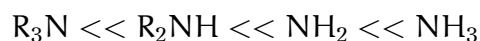
Figura 6.11: Momento dipolar de aminas

En la figura 6.11 se observa el momento dipolar de una amina terciaria, en esta se observa que los sustituyentes donan densidad al nitrógeno, aumentando el número de electrones (véase tabla), este efecto estabiliza al nitrógeno, a mayor número de sustituyentes el sistema se vuelve más estable y su complejidad disminuye, sin embargo, el momento dipolar se va haciendo mayor en los pares de electrones, esto ocasiona que estén más disponibles para ser donados.

Aminas	Shannon	Desequilibrio	Complejidad	N
NH ₃	2.98446	0.76998	15.22703	8.23906
NH ₂ (CH ₃)	2.94017	0.75688	14.31941	8.31151
NH(CH ₃) ₂	2.89722	0.74455	13.49398	8.38128
N(CH ₃) ₃	2.86977	0.72817	12.83970	8.47731

Tabla 6.7: Entropía de Shannon, desequilibrio, complejidad y No. electrones (N) de aminas

Orden de aminas de acuerdo a Complejidad



Menos compleja ----->Más compleja

En la figura 6.12 se presentan las gráficas de contornos de la densidad electrónica de las aminas, en esta se observa la línea en la cual el gradiente $\nabla \rho \cdot n = 0$

(línea rojo) la cual delimita la región de un átomo y otro. Se puede notar que a medida que aumentan los grupo metilo la densidad en el átomo de nitrógeno se ve ligeramente aumentada permitiendo una mejor distribución de electrones con menos repulsiones y por lo tanto una configuración más estable.

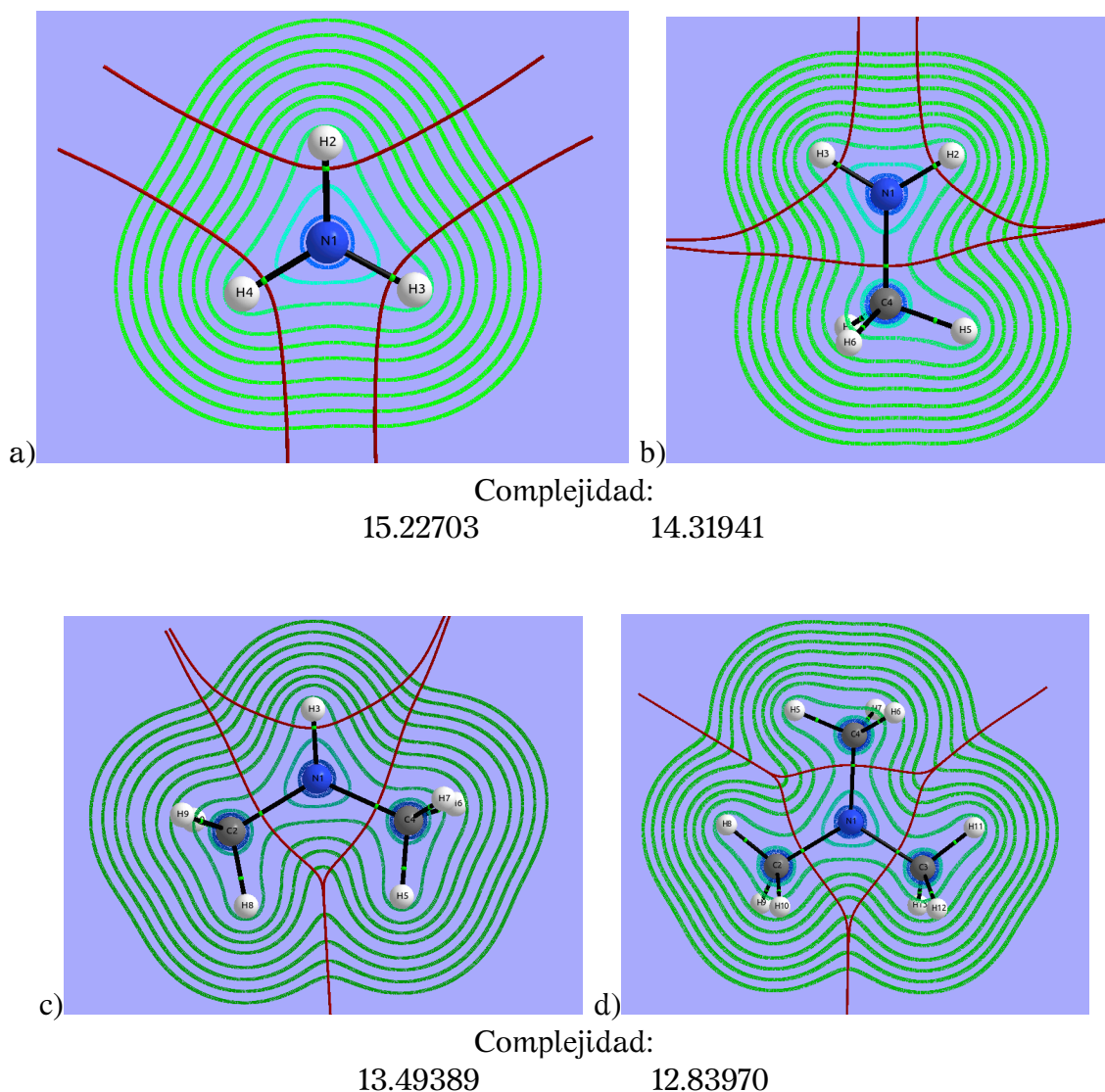


Figura 6.12: Gráfico de contornos de aminas a) NH_3 b) $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$ c) $(\text{CH}_3)_2 - \text{NH}_2$ d) $(\text{CH}_3)_3 - \text{NH}_2$

6.3.3 β -fragmentación

La desoxigenación de alcoholes es una transformación importante en síntesis orgánica, especialmente en el área de la química de productos naturales. Existen distintos métodos de llevar a cabo una desoxigenación, pero se presentan inconvenientes para el caso de alcoholes secundarios impedidos estéricamente, en los que la reacción S_N2 no está favorecida por lo que resulta más difícil. La deshidratación tampoco es una buena alternativa, ya que este proceso ocurre a través de carbocationes, los cuales pueden dar reordenamientos y migraciones. El método radicalario introducido por Barton y McCombie en 1975 [65] suele ser el método más utilizado para la desoxigenación de alcoholes secundarios. En esta reacción se sustituye el grupo hidroxilo por un hidrógeno de tal manera que se obtiene un alcano. En la figura 6.13 se muestra la secuencia general de la reacción de Barton-McCombie.

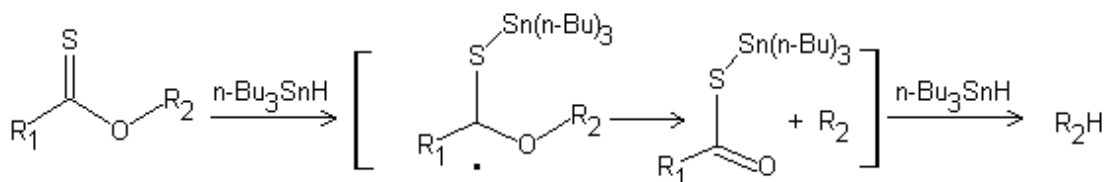


Figura 6.13: Reacción de Barton-McCombie

Como se puede observar en la figura, uno de los pasos de la reacción de Barton es la β -fragmentación, ésta es una reacción química donde la característica principal es la escisión de un enlace β al átomo que lleva un radical. Una reacción que implica β escisión de un enlace en una entidad molecular resulta en la formación de un radical como un producto con la formación simultánea de una insaturación en el otro producto.

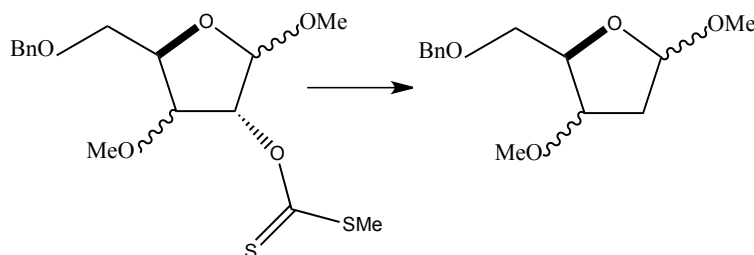


Figura 6.14: Reacción de desoxigenación

En la figura 6.14 se muestra la desoxigenación de una reacción de xantatos derivados de la xilo y ribo furanosa [66], en la cual se obtienen un aducto radicalario como producto al reaccionar con otro radical $\text{Bu}_3\text{Sn}\cdot$; esta reacción puede ser observada en la figura 6.15, en ella se muestra la entrada del radical estanil el cual permite la salida de un estanilester, quedando el radical sobre el carbono de furano, de esta reacción se pueden obtener cuatro estereoisómeros (diastereoisómeros): 7α , 7β , 8α , y 8β con una configuración de $3R,5R$; $3R,5S$; $3S,5R$; y $3S,5S$; respectivamente, dependiendo de la orientación que adoptan los MeO.

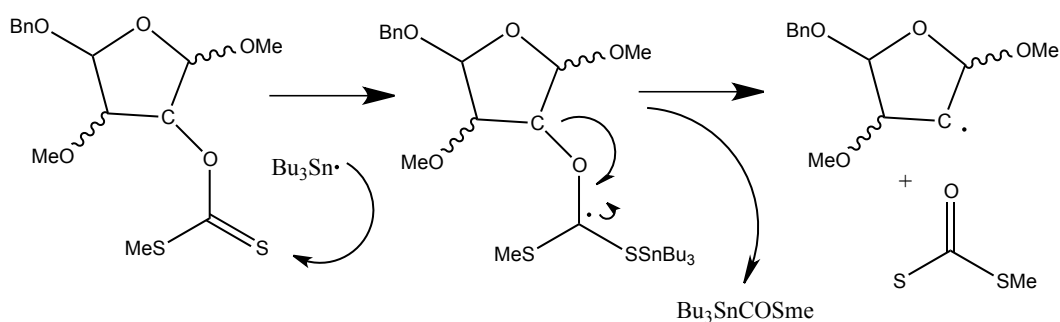


Figura 6.15: β -fragmentación y formación de aducto radicalario

La característica principal de esta reacción es que los diastereoisómeros que se obtienen de la reacción sólo varían en la posición de los metoxilos, por lo que es de esperar que los productos obtenidos estén en igual cantidad; En la figura 6.16 se muestran los rendimientos obtenidos para cada uno de los diastereoisómeros, en esta se puede observar que los rendimientos de los productos no son los mismo dando un 100% para el diastereoisómero $3R,5R$, un 48% para $3R,5S$, un 46% $3S,5R$ y 0% para el diastereoisómero $3S,5S$. Con estos resultados surge la pregunta ¿puede la distribución espacial de un sustituyente afectar el rendimiento de una reacción?.

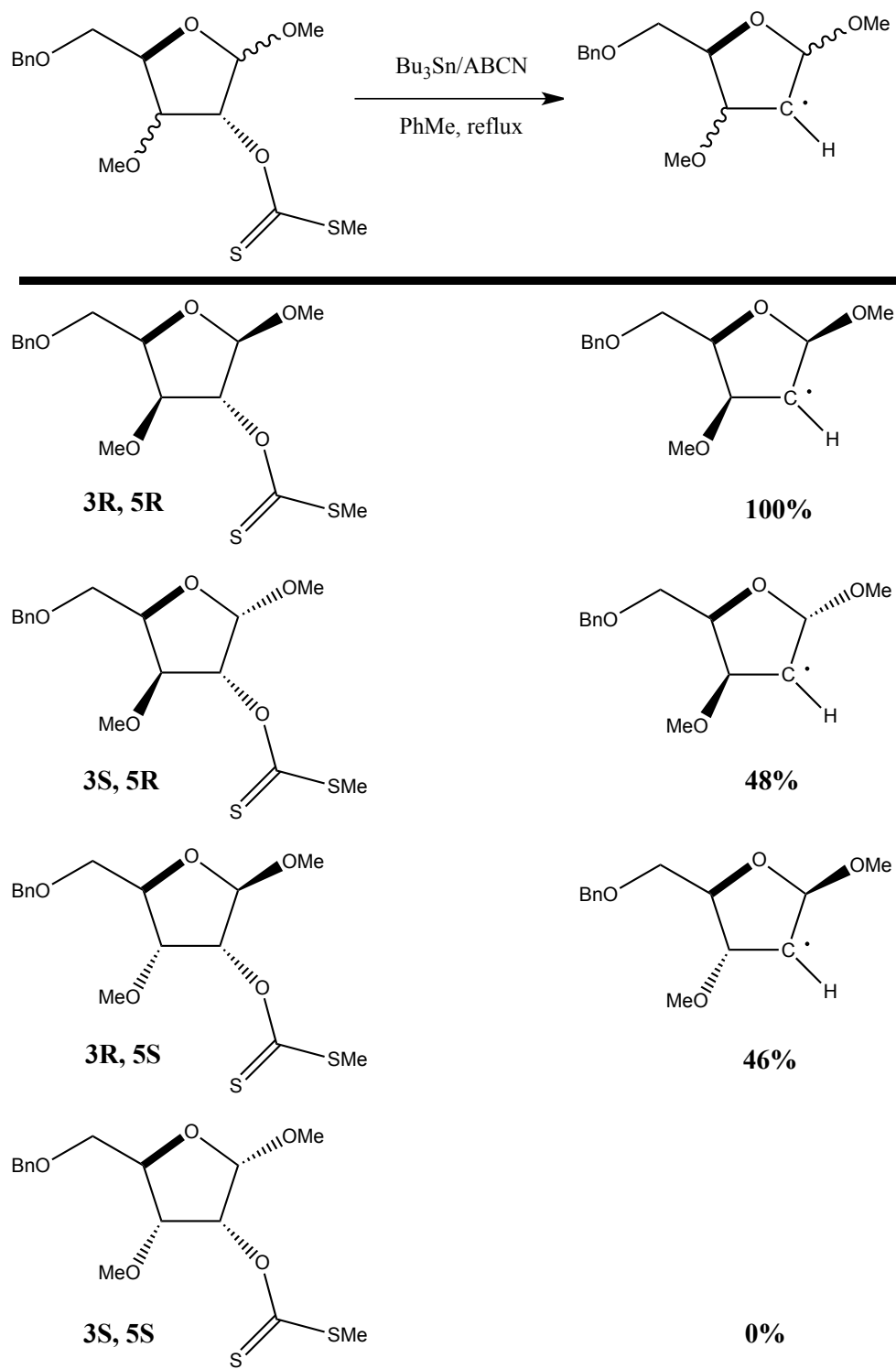


Figura 6.16: Rendimientos de productos de los derivados de la xilo

Para responder la pregunta anterior se procedió a determinar la complejidad en el aducto radicalario obtenido en la reacción. Se construyeron los cuatro diastereoisómeros y se optimizaron con el método de HF con la base 6-311++G** para obtener la geometría de mínima energía al igual que la función de onda y la energía.

Con la función de onda obtenida se calculó la complejidad global de la molécula, pero no se obtuvo diferencia alguna ya que fue la misma para todos los diastereoisómeros de 14.23, por lo que un parámetro global no es útil para describir diferencias en los diastereoisómeros; por lo que se procedió al realizar un análisis local del radical, calculando complejidad, entropía de Shannon y desequilibrio del carbono que tiene el radical.

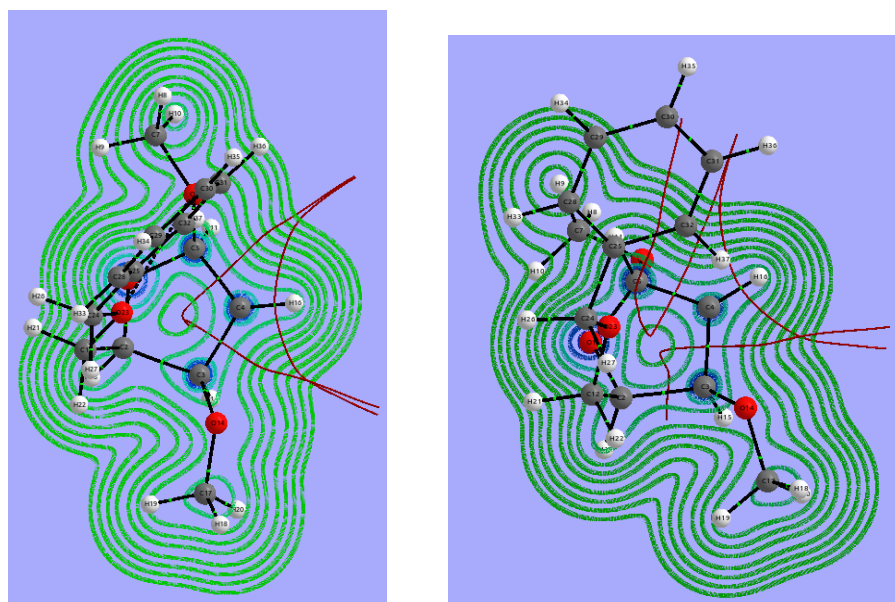
En la tabla 6.8 se muestran los datos locales obtenidos para cada diastereoisómero, en esta se observa que si se presentan diferencias significativas en cada una de las propiedades locales. El diastereoisómero que presenta la mayor complejidad es el 3R,5R, el cual es el que tuvo el mejor rendimiento en la reacción, posteriormente la complejidad va disminuyendo conforme se cambia la distribución espacial de los metoxilos.

Molécula	Shannon	Desequilibrio	Complejidad
3R,5R	2.60853	0.86521	11.74876
3R,5S	2.61203	0.85871	11.70149
3S,5R	2.60100	0.86453	11.65143
3S,5S	2.61073	0.85676	11.65962

Tabla 6.8: Entropía de Shannon, desequilibrio y complejidad

Para entender mejor lo que sucede en la molécula se analiza la densidad electrónica del radical. En la figura 6.3.3 se tiene una representación en gráfico de contornos de la densidad electrónica de cada diastereoisómero. En rojo se representan las líneas en la cual el gradiente $\nabla\rho = 0$. Se puede ver que si la distribución de algún sustituyente cambia, en este caso el MeO, se produce una deformación en la densidad electrónica afectando la distribución de los electrones.

En el caso de entropía de Shannon, si la densidad aumenta se tienen una mayor superficie en la que los electrones se distribuyen y por lo tanto se encuentran más deslocalizados; para el desequilibrio, si este aumenta, se tendrá una distribución menos privilegiada por lo que se aleja uno de la equipartición.

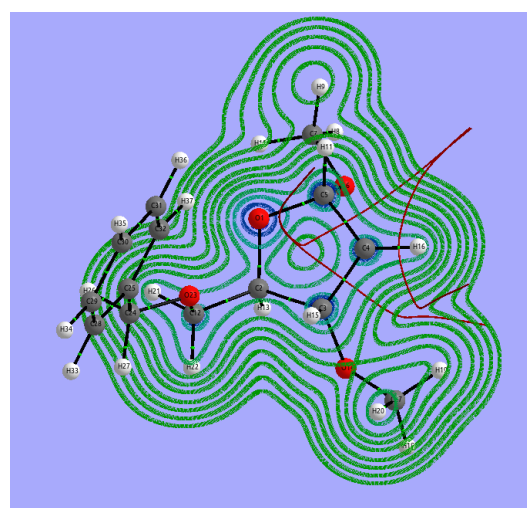
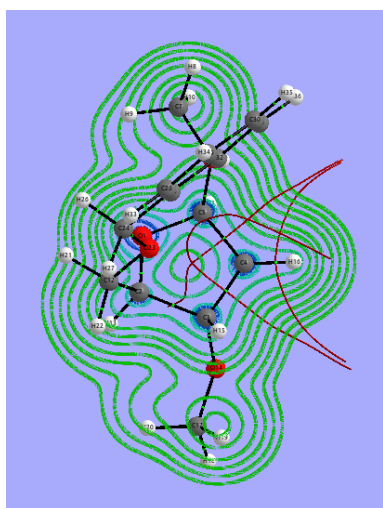


Complejidad

$$C_{3R,5R}=11.74$$

$$C_{3R,5S}= 11.70$$

Con lo descrito anteriormente se puede decir que la energía no es un parámetro suficiente para determinar los resultados de una reacción química, al igual que la complejidad global, la cual no mostró cambio alguno en los diastereoisómeros. Con el estudio de la complejidad local se puede determinar que la distribución espacial de los sustituyentes de una molécula pueden afectar el resultado de una reacción, además de que con este parámetro se puede predecir el rendimiento de una reacción a mayor complejidad, mayor rendimiento.



Complejidad

$$C_{3S,5R} = 11.65$$

$$C_{3S,5S} = 11.65$$

6.4 Conclusiones

Uno de los problemas para obtener la complejidad local es la forma de definir la densidad de un átomo en una molécula. La forma en que asignamos la densidad electrónica a un átomo en una molécula no es única, por lo que no existe un método para determinar densidades atómicas que pueda ser considerado mejor o peor. Y los resultados dependerán de una elección personal.

El estudio de complejidad local se realizó mediante el uso de dos teorías que hacen la división de la densidad electrónica de átomos en una molécula, el método de Hirshfeld y la teoría de Bader. Con el análisis realizado para complejidad local sobre moléculas pequeñas se tienen las siguientes conclusiones:

- ❖ La complejidad va a depender de propiedades atómicas como electronegatividad.
- ❖ Los efectos de la correlación electrónica se observan con un aumento en la complejidad.
- ❖ El estudio de complejidad local puede explicar características de las moléculas que afectan su reactividad, las cuales no pueden ser obtenidas con parámetros globales.

Capítulo 7

CONCLUSIONES GENERALES

“Tener éxito en la vida no es llegar a tener fama, sino a realizar aquello que realmente deseas.”

Anónimo

Con los resultados obtenidos de complejidad aplicada a la formación del enlace químico se determina que la distancia entre los núcleos afecta la densidad electrónica de las especies involucradas en la formación de la molécula, lo que permite caracterizar la fuerza de enlace por medio de complejidad, a mayor complejidad el enlace es más débil. Mediante este análisis del enlace se observó que la formación de este, tiende a ser menos complejo el sistema que sus especies libres.

El estudio del enlace químico permite analizar las características de la molécula así como la posible ruptura del enlace y la formación de nuevas interacciones, las cuales van a estar determinadas de acuerdo a las características de cada átomo, dado que en una reacción las interacciones se dan en determinada zona de la molécula.

Con la partición de la densidad electrónica y su aplicación a complejidad, se obtiene un nuevo parámetro local que permite medir reactividad en radicales libres, así como también medir la disponibilidad de pares de electrones libres en algunos sistemas.

7.1 Perspectivas

Para tener un análisis más detallado, se plantea en un estudio futuro, la aplicación de complejidad local a una mayor cantidad de sistemas y clasificarlos de acuerdo a la disponibilidad de los pares de electrones libres.

Para el análisis de la complejidad local con el método de Hirshfeld se propone la realización de un programa en Fortran que permita calcular de manera más rápida la complejidad local.

Debido a que las aminas pueden formar puentes de hidrógeno en solución acuosa y esto afecta su fortaleza básica se propone considerar el efecto de disolvente en un estudio posterior.

El análisis de complejidad local realizado en los enantiomeros se efectuó sobre el intermediario radicalario, se propone hacer el estudio sobre la ruta de reacción.

Realizar un estudio de complejidad local en espacio de momento.

REFERENCIA

- [1] Mitchell M., *Complexity: a guide tour*, Oxford University Press, 2009.
- [2] Sen K. D., *Statistical Complexity. Applications in Electronic Structure*, Springer, 2011.
- [3] López-Ruiz R., Mancini H. L., y Calbet X., *Phys. Lett. A* **209**, 321 (1995).
- [4] Molina-Espíritu M., Esquivel R. O., Angulo J. C., Antolín J., y Dehesa J. S., *J. Math. Chem.* , 1 (2012).
- [5] Chattraaj P., *Chemical Reactivity Theory*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2009.
- [6] Castillo-López S. G., *Estudio de la complejidad estadística LMC y su aplicación en la localización de orbitales moleculares*, Tesis licenciatura BUAP Facultad de Ciencias Químicas, 2013.
- [7] Monterrosas-Pérez L., *Estudio de la actividad antioxidante de radicales libres usando teoría de la información*, Tesis Licenciatura BUAP, 2011.
- [8] Feldman. D. y Crutchfield J., *Phys. Lett. A* **238**, 244 (1998).
- [9] Kauffman S. A., *The Origins of Order: Self-Organization and Selection in Evolution*, Oxford University Press, 1993.
- [10] Gell-Mann. M. y Lloyd S., *Information measures, effective complexity, and total information*, volume 2, Complexity, 1996.
- [11] Lloyd S., *IEEE Control Systems Magazine* (2001).
- [12] Adami C., *BioEssays* **24**, 1085 (2002).

-
- [13] Catalán R. G., Garay J., y López-Ruiz R., *Phys. Rev. E.* **66**, 011102 (2002).
- [14] Perakh M., *Defining complexity. Comentario a un artículo de Charles H. Bennett.* <http://www.talkreason.org/articles/complexity.pd>. Fecha de consulta: 22 de abril de 2014, volume .
- [15] Onicescu O., *C. R. Acad. Sci. Paris A* **263**, 25 (1966).
- [16] Carbo R., Leyda L., y Arnau M., *Int. J. Quantum Chem.* **17**, 1185 (1980).
- [17] Pennini F. y Plastino A., *Phys. Lett. A* **365**, 263 (2007).
- [18] Shannon C. E., *The Bell System Technical Journal* **27**, 379 (1948).
- [19] Ben-Naim A., *A farewell to Entropy: statistical termodinamics based of information*, World Scientific, 2008.
- [20] Cover T. M. y Thomas J. A., *Elements of Information Theory 2^a Edición*, New York, 07 2006.
- [21] Bonchev D. y Trinajstic N., *J. Chem. Phys.* **67**, 4517 (1977).
- [22] Hô M., Sagar R. P., Pérez-Jordá J. M., Smith V. H. J., y Esquivel R. O., *Chem. Phys. Lett.* **219**, 15 (1994).
- [23] Guevara N., Sagar R., y Esquivel R., *Phys. Rev. A.* **67**, 012507 (2003).
- [24] Sen K. D., *J. Chem. Phys.* **123**, 074110 (2005).
- [25] Corzo H. H., Laguna H. G., y Sagar R. P., *J. Math. Chem.* **XX**, 1 (2011).
- [26] Hô M., *The Deslocalization of electrons in position and momentum space densities: A study of shannon information entropies*, Tesis doctoral Queen's University King Ontario Canada, 1998.
- [27] Noorizadeh S. y Shakerzadeh E., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 4742 (2010).
- [28] Nagy A., Sen K. D., y Montgomery J. H. E., *Phys. Lett. A* **373**, 2552 (2009).
- [29] Calbet X. y López-Ruiz R., *Phys. Rev. E.* **63**.
- [30] Yu Z. y Chen G., *Comm. Theor Phys. (Beijing China)* **33**, 673 (2000).
- [31] Sánchez J. y López-Ruiz R., *Discrete Dyn. Nat. Soc.* **9**, 337 (2005).
- [32] Chatzisavvas K., Moustakidis C., y CP.Panos, *J. Phys. Chem.* **123**, 174111 (2005).
- [33] Panos C., Chatzisavvas K., Moustakidis C., y Kyrkou E., *Phys. Lett. A* **363**, 78 (2007).

REFERENCIAS

- [34] Borgoo A., F D. P., Geerlings P., y Sen K., *Chem. Phys. Lett.* **444**, 186 (2007).
- [35] Angulo J. y Antolín J., *J. Chem. Phys.* **128**, 164109 (2008).
- [36] Grade S., Sears S., Chakravorty S., y Bendale R., *Phys. Rev. A.* **32**, 2602 (1985).
- [37] Angulo J. C., Antolín J., y Sen K. D., *Phys. Lett. A* **372**, 670 (2008).
- [38] Panos C., Nikolaidis N., Chatzisavvas K., y Tsouros C., *Phys. Lett. A* **373**, 2343 (2009).
- [39] Sañudo J. y López-Ruíz R., *Phys. Lett. A* **373**, 2549 (2009).
- [40] Jr. H. E. Montgomery and K. Sen, *Phys. Lett. A* **372**, 2271 (2008).
- [41] Angulo J. C., Antolin J., y Esquivel R. O., Atomic and Molecular Complexities: Their Physical and Chemical Interpretations, in Sen K. D., editor, *Statistical Complexity. Applications in Electronic Structure*, pages 167–213, Springer, 2011.
- [42] Esquivel R. O., Molina-Espíritu M., Dehesa J. S., Angulo J. C., y Antolín J., *Int. J. Quantum Chem.* **112**, 3578 (2012).
- [43] Molina-Espíritu M., Esquivel R. O., Angulo J. C., Antolín J., Iuga C., y Dehesa J. S., **113**, 2589 (2013).
- [44] Rousseau B., Peeters A., y Alsenoy C., *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **538**, 235 (2001).
- [45] Guerra C. F., Handgraaf J., Baerends E., y Bickelhaupt. F., *J Comput Chem* **25(2)**, 189 (2004).
- [46] Hirshfeld F. L., *Theor. Chem. Acc.* **44**, 129 (1977).
- [47] Ayers P. W., *J. Chem. Phys.* **113**, 10886 (2000).
- [48] Parr R. G., Ayers P. W., y Nalewajski R. F., *J. Phys. Chem. A* **109**, 3957 (2005).
- [49] Parr R. G. y Nalewajski R. F., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* **97**, 8879 (2000).
- [50] Bultick P., Alsenoy C. V., Ayers P. W., y Carbó-Dorca R., *J. Chem. Phys.* **126**, 144111 (2007).
- [51] Bader R. F. W., *Atoms in Molecules*, Oxford University Press, 1990.
- [52] Bader R. F. W., *A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Appllcatlons*, Chem Rev.

-
- [53] Poater J., Solà M., y Bickelhaupt F. M., *An. Quím* **102**, 36 (2006).
- [54] Ernest R., Davidson, y Chakravorty S., *Theor. Chem. Acc.* **83**, 319 (1992).
- [55] Gaussian W. C. ., I, Gaussian 09, Revision B.01, M. J. Frisch and G. W. Trucks and H. B. Schlegel and G. E. Scuseria and M. A. Robb and J. R. Cheeseman and G. Scalmani and V. Barone and B. Mennucci and G. A. Petersson and H. Nakatsuji and M. Caricato and X. Li and H. P. Hratchian and A. F. Izmaylov and J. Bloino and G. Zheng and J. L. Sonnenberg and M. Hada and M. Ehara and K. Toyota and R. Fukuda and J. Hasegawa and M. Ishida and T. Nakajima and Y. Honda and O. Kitao and H. Nakai and T. Vreven and J. A. Montgomery, Jr. and J. E. Peralta and F. Ogliaro and M. Bearpark and J. J. Heyd and E. Brothers and K. N. Kudin and V. N. Staroverov and T. Keith and R. Kobayashi and J. Normand and K. Raghavachari and A. Rendell and J. C. Burant and S. S. Iyengar and J. Tomasi and M. Cossi and N. Rega and J. M. Millam and M. Klene and J. E. Knox and J. B. Cross and V. Bakken and C. Adamo and J. Jaramillo and R. Gomperts and R. E. Stratmann and O. Yazyev and A. J. Austin and R. Cammi and C. Pomelli and J. W. Ochterski and R. L. Martin and K. Morokuma and V. G. Zakrzewski and G. A. Voth and P. Salvador and J. J. Dannenberg and S. Dapprich and A. D. Daniels and O. Farkas and J. B. Foresman and J. V. Ortiz and J. Cioslowski and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- [56] Hô M., Entropía de la densidad electrónica v.1.0, 2010.
- [57] Lawrence L. L. y Blinder S. M., *Science and Education* **84**, 860 (2007).
- [58] Chattaraj P. K., *Chemical Reactivity Theory: A Density Functional View*, CRC Press, 2009.
- [59] Hô M. y Robin S. P., *J. Mex. Chem. Soc.* **52**, 60 (2008).
- [60] Wolfram S., Wolfram Mathematica 8, 2010.
- [61] John C. K., Paul M. T., y Gabriela C. W., *Química y reactividad química*, volume 6 Ed. New York, Thomson., 2005.
- [62] <http://www.chemistry.mcmaster.ca/aimpac>. Fecha de consulta 28 de Abril de 2014.
- [63] Wade L., *Química orgánica*, Pearson Prentice Hall. Madrid, 2004.
- [64] Vollhardt K. P. C. y Schore. N. E., *Organic Chemistry Structure and Function 6th Edition*, W. H. Freeman and Company New York, 2009.
- [65] Barton D. H. R. y McCombie S. W., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **16**, 1574 (1975).

REFERENCIAS

- [66] Sánchez-Eleuterio A., Sandoval-Lira J., García-Sánchez J., Monterrosas-Pérez L., Hernández-Pérez J. M., Quintero L., y Sartillo-Piscil F., *J. Org Chem* **78**, 9127 (2013).