



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
CENTRO DE QUÍMICA - INSTITUTO DE CIENCIAS

POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

La matriz densidad reducida de orden uno, elementos diagonales y no diagonales, en la caracterización del enlace químico

Tesis presentada para obtener el grado de Doctorado en Ciencias Químicas
en el área de Fisicoquímica.

Presenta:

M. en C. Jacinto Sandoval Lira

Director de tesis:

Dr. Julio Manuel Hernández Pérez

Asesor de tesis:

Dr. Juan Carlos Ramírez García

Puebla, Pue.

Junio de 2016

*Para Conchita y Felipe, por el fervor con el que viven
y las estrellas con que sueñan.*

Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACyT**) por la beca otorgada durante la realización del Doctorado en Ciencias Químicas. (No. de registro **266627**).



BUAP

A QUIEN CORRESPONDA:

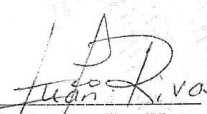
Por este conducto la Comisión Revisora formada por el Dr. Henoc Flores Segura, Dr. Juan Francisco Rivas Silva, Dr. Juan Manuel Solano Altamirano, Dr. Joaquín Barroso Flores y Dr. Ramón Hernández Lamonedada, informan haber leído y aprobado para su impresión, la tesis denominada "**La matriz densidad reducida de orden uno, elementos diagonales y no diagonales, en la caracterización del enlace químico**", que presenta el alumno **M.C. Jacinto Sandoval Lira** con número de matrícula **212570148**, para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Se extiende la presente a los dieciséis días del mes de abril del año dos mil dieciséis.

ATENTAMENTE



Dr. Henoc Flores Segura



Dr. Juan Francisco Rivas Silva



Dr. Juan Manuel Solano Altamirano



Dr. Joaquín Barroso Flores



Dr. Ramón Hernández Lamonedada



Posgrado en Ciencias Químicas
Facultad de Ciencias Químicas
Instituto de Ciencias (ICUAP)

Edificio FCQ 10,
Ciudad Universitaria
Col. San Manuel, Puebla, Pue. C.P. 72570
01 (222) 229 55 00 Ext. 7397
posgrado.quimica@correo.buap.mx

El presente trabajo se desarrolló en el laboratorio de Fisicoquímica Orgánica Teórica de la **Facultad de Ciencias Químicas BUAP** bajo la dirección del **Dr. Julio Manuel Hernández Pérez** y la asesoría del **Dr. Juan Carlos Ramírez García** y en el **Centro de Investigaciones Químicas UAEM** bajo la asesoría del **Dr. Minhuy Hô**, con el apoyo otorgado por el **CONACyT** (Número de registro: **266627**).

De este trabajo se generaron las siguientes publicaciones:

1. **Sandoval-Lira, J.**; Hô, M.; Hernández-Esparza, R.; Ramírez, J. C.; Hernández-Pérez, J. M. "Characterizing off-diagonal regions of one-electron density matrix", *Theoretical Chemistry Accounts*, **2016**, *135*(6), 1-10 (online).
2. **Sandoval-Lira, J.**; Fuentes, L.; Quintero, L.; Höpfl, H.; Hernández-Pérez, J. M.; Terán, J. L.; Sartillo-Piscil, F. "The Stabilizing Role of the Intramolecular C–H···O Hydrogen Bond in Cyclic Amides Derived From α -Methylbenzylamine", *Journal of Organic Chemistry*, **2015**, *80*, 4481–4490.
3. **Sandoval-Lira, J.**; Hernández-Pérez, J. M.; Sartillo-Piscil, F. "Radical 1,4-phenyl migration favored by C–H···O interaction. A theoretical investigation", *Tetrahedron Letters*, **2012**, *53*, 6689–6693.

Publicaciones generadas en el periodo del Doctorado, no incluidas en este trabajo:

1. González-Márquez V.; Cruz-Gregorio S.; **Sandoval-Lira J.**; Quintero L.; Sartillo-Piscil, F. "Total synthesis of the proposed structure of decurrenside D", *Tetrahedron Letters*, **2015**, *56*, 5416–5418.
2. Sánchez-Eleuterio, A.; **Sandoval-Lira, J.**; Garcia-Sanchez, J.; Monterrosas-Pérez, L.; Hernández-Pérez, J. M.; Quintero, L.; Sartillo-Piscil, F. " β -Oxygen Effect in the Barton–McCombie Deoxygenation Reaction: Further Experimental and Theoretical Findings", *Journal of Organic Chemistry*, **2013**, *78*, 9127–9136.

Los resultados obtenidos fueron divulgados en los siguientes eventos:

1. **Topología de Matriz de Densidad Reducida de Orden Uno a lo largo del enlace en moléculas diatómicas**, presentado en la XI REUNIÓN MEXICANA DE FISICOQUÍMICA TEÓRICA, celebrada en el Aula Magna Lic. Adolfo López Mateos del Edificio Central de Rectoría, de la Universidad Autónoma del Estado de México, ubicado en la ciudad de Toluca, del 8 al 10 de noviembre de 2012.
2. **Estudio de interacciones tipo puente de hidrógeno e partir del análisis de MDR-1, AIM, LOL y NBO**, presentado en la XII REUNIÓN MEXICANA DE FISICOQUÍMICA TEÓRICA, celebrada en el Auditorio Flavio Mena del campus Juriquilla de la Universidad Nacional Autónoma de México, ubicado en la ciudad de Queretaro, del 13 al 16 de noviembre de 2013.
3. **Efecto de correlación en los elementos no diagonales de la MDR-1. La topología, información no local y enlace.**, presentado en la XIII REUNIÓN MEXICANA DE FISICOQUÍMICA TEÓRICA, celebrada en el auditorio CSAM de la UNAM, ubicado en la ciudad de Morelia, del 5 al 8 de noviembre de 2014.
4. **Análisis de las interacciones no locales del enlace químico a través de la región no diagonal de la MDR-1**, presentado en la XIV REUNIÓN MEXICANA DE FISICOQUÍMICA TEÓRICA, celebrada en el Centro Universitario de Tonalá de la Universidad de Guadalajara, ubicado en la ciudad de Tonalá, del 19 al 21 de noviembre de 2015.

Resumen

Las propiedades físicas que dependen de un sólo electrón pueden expresarse como función de la matriz densidad de orden uno (MDR-1). Así, desde un punto de vista puramente matemático, es conveniente trabajar con la MDR-1 para calcular algunas propiedades moleculares. Los elementos diagonales de la MDR-1 (densidad electrónica) son los más utilizados. Por otro lado, los elementos fuera de la diagonal no tienen un significado físico directo, sin embargo, se han relacionado con la energía cinética electrónica. A partir de estas características se plantea que la MDR-1 es una función matemática adecuada para estudiar fenómenos químicos.

En el presente trabajo se usa la MDR-1 para estudiar el enlace químico. Para ello se plantearon dos objetivos centrales: desarrollar una metodología para analizar los elementos no diagonales en el estudio de moléculas diatómicas y el empleo de la diagonal principal (densidad electrónica) para analizar una interacción intramolecular del tipo C–H···O en amidas derivadas de la α -metilbencilamina.

Encontramos que los efectos de traslape, contracción y repulsión de los orbitales moleculares se manifiestan fuertemente en la región no diagonal. Particularmente en esta región hallamos un punto crítico cuya naturaleza está relacionada con el tipo de enlace: máximo para enlaces covalentes, mínimo para enlaces de capa cerrada y punto silla para enlaces de transferencia de carga.

Usando los elementos diagonales de la MDR-1 demostramos que algunos compuesto derivados de la α -metilbencilamina presentan una interacción del tipo C–H···O que propicia la formación de sistemas bicíclicos y modifica la conformación y reactividad de estas moléculas.

Abstrac

Physical properties that depend on a single electron can be expressed as a function of the one electron density matrix (ODM). From mathematical point of view, it is convenient to work with the ODM to calculate some molecular properties. The diagonal elements (*i. e.* the electronic density) of the ODM are the most used. Furthermore, the off-diagonal elements do not have a direct physical meaning, nevertheless they have been related to the electronic kinetic energy. From these features it is proposed that the OMD is an appropriate mathematical function to study chemical phenomena.

In this work, the ODM is used to study the chemical bond. For this, two main objectives are proposed: to develop a methodology for analyzing the off-diagonal elements in order to study diatomic molecules, and the employment of the diagonal elements to analyze an intramolecular interaction of the type C–H...O, which are found in some amides derivatives of the α -methylbenzylamine.

We found that the overlap, contraction, and repulsion of molecular orbitals effects are strongly manifested in the off-diagonal region. In particular, we found that the nature of a critical point, located at these regions, is related to the chemical bond type: it is maximum for covalent bond, minimum for closed-shell interaction, and saddle point for charge-shift bond.

We use the diagonal elements of the OMD to demonstrate that some derivatives of the α -methylbenzylamine present a C–H...O interaction, which favors the formation of bicyclic systems and modifies the conformation and reactivity of these molecules.

Índice general

Resumen	IX
Abstrac	XI
Lista de Abreviaturas	XVII
Lista de tablas	XIX
Lista de figuras	XXI
Introducción	1
1. Fundamentos teóricos	3
1.1. Matrices de Densidad	4
1.2. Método Hartree-Fock	5
1.2.1. Correlación electrónica	6
1.3. Métodos Post-Hartree-Fock	7
1.3.1. Interacción de Configuraciones	7
1.3.2. Cúmulos Acoplados (CC)	8
1.3.3. Teoría de Perturbaciones de Muchos Cuerpos (TPMC)	10
1.4. Teoría de funcionales de la densidad	12
1.5. Conjuntos base	14
2. Los END de la MDR-1: vocabulario básico e información no local	17
2.1. Resumen	17
2.2. Introducción	17
2.3. Metodología	18

2.3.1.	Vocabulario básico	18
2.4.	Resultados	20
2.4.1.	MDR-1 de orbitales atómicos	20
2.4.2.	MDR-1 de orbitales moleculares	22
2.4.3.	MDR-1 de moléculas diatómicas	29
2.5.	Conclusiones parciales	32
3.	Los END de la MDR-1: el efecto del enlace químico	35
3.1.	Resumen	35
3.2.	Introducción	35
3.3.	Metodología	37
3.3.1.	Cortes de $\Delta\gamma_{enlace}(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{r}}')$	37
3.3.2.	Vocabulario básico del mapa $\Delta\gamma_{enlace}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$	38
3.4.	Resultados	38
3.4.1.	El caso de H ₂	39
3.4.2.	El caso de LiH	40
3.4.3.	El caso de F ₂	40
3.4.4.	El caso de HF	44
3.4.5.	El caso de He ₂	44
3.5.	Conclusiones parciales	45
4.	Los END de la MDR-1: el efecto de la correlación electrónica	47
4.1.	Resumen	47
4.2.	Introducción	47
4.3.	Metodología	48
4.3.1.	Cortes de $\Delta\gamma_{correlación}(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{r}}')$	49
4.3.2.	Vocabulario básico del mapa $\Delta\gamma_{correlación}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$	49
4.3.3.	Efecto de la correlación electrónica en los números de ocupación de los OM	49
4.4.	Resultados	50
4.4.1.	El caso de H ₂	50
4.4.2.	El caso de F ₂	52

4.4.3.	El caso de HF	53
4.4.4.	El caso de Cl ₂	55
4.4.5.	El caso de HCl	56
4.4.6.	El caso de LiH	57
4.4.7.	El caso de LiF	58
4.5.	Conclusiones parciales	58
5.	Los END de la MDR-1: el campo gradiente	61
5.1.	Resumen	61
5.2.	Introducción	61
5.3.	Metodología	62
5.3.1.	Cortes de $\tilde{\nabla}\gamma(\vec{r};\vec{r}')$	62
5.4.	Resultados	62
5.4.1.	El caso de H ₂	63
5.4.2.	El caso de F ₂	63
5.4.3.	El caso de Cl ₂	64
5.4.4.	El caso de LiH	64
5.5.	Conclusiones parciales	66
6.	Enlaces de hidrógeno intramoleculares en α-metilbencilamidas	67
6.1.	Resumen	67
6.2.	Introducción	67
6.2.1.	Enlaces de hidrógeno C-H \cdots O	68
6.3.	Antecedentes	68
6.4.	Metodología	72
6.5.	Resultados	73
6.5.1.	Influencia del enlace de hidrógeno C-H \cdots O en la migración 1,4-Ph	73
6.5.2.	El papel del enlace de hidrógeno C-H \cdots O intramolecular en la estabilidad de amidas cíclicas derivadas de la α -metilbencilamina	77
6.6.	Conclusiones parciales	88
	Conclusiones generales	89

Apéndice A	91
Apéndice B	93
Bibliografía	95

Lista de Abreviaturas

CC	Cúmulos acoplados
CCD	Cúmulos acoplados con excitaciones dobles
CI	Interacción de configuraciones
CID	Interacción de configuraciones con excitaciones dobles
CLOA	Combinación lineal de orbitales atómicos
CSF	Configuraciones de las funciones de estado
DFT	Teoría de funcionales de la densidad
ELF	Función de localización electrónica
END	Elementos no diagonales
EV	Enlace valencia
GGA	Aproximación de gradiente generalizado
GTO	Orbitales de tipo Gaussiano
HUMO	Orbital molecular de más alta energía ocupado
LDA	Aproximación de densidad local
LED	Detector de electrones localizados
LOL	Localizador de orbitales localizados
LUMO	Orbital molecular de más baja energía desocupado
MDR-1	Matriz densidad reducida de orden uno
MDR-2	Matriz densidad reducida de orden dos
MP2	Teoría de perturbaciones de Møller y Plesset de orden dos

NACP	Punto crítico de atractores nucleares
NBO	Orbitales naturales de enlace
NCI	Índice de interacciones no covalentes
OA	Orbital atómico
OM	Orbital molecular
PCE	Punto crítico de enlace
PCIC	Punto crítico de interacción de core
QTAIM	Teoría cuántica de átomos en moléculas
RHF	Hartree-Fock restringido
RMN	Resonancia magnética nuclear
RoSE	Región de electrones lentos
STO	Orbitales de tipo Slater
TPMC	Teoría de perturbaciones de muchos cuerpos
TPMP	Teoría de perturbaciones de Møller y Plesset
TPRS	Teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger
TS	Estado de transición
UHF	Hartree-Fock no restringido

Lista de tablas

1.1. Forma de los orbitales	14
2.1. Orbitales atómicos con funciones de tipo Slater.	21
3.1. Distancia de equilibrio de las moléculas diatómicas de estudio a nivel de teoría MP2/AVQZ.	37
4.1. Distancia de equilibrio de las moléculas diatómicas de estudio a nivel de teoría CCSD/AVTZ ^d	48
6.1. Producto de reordenamiento vs producto de reducción de las amidas quirales 10 y 11	72
6.2. Parámetros estructurales relevantes para las geometrías optimizadas de α -amídicos 12 y 13	75
6.3. Análisis NBO y AIM para los radicales 1Z , 2Z , 2E , y 2E'	75
6.4. Parámetros calculados de las geometrías optimizadas de 16–18	83
6.5. Frecuencias fundamentales de estiramiento C–H _{α} , distancias y desplazamientos IR relativos calculados.	88

Lista de figuras

- 2.1. Definición de los puntos y regiones de los END más importantes dentro de un mapa hipotético de MDR-1. 19
- 2.2. MDR-1 de orbitales atómicos (a) 1s, (b) 2s y (c) 3s. El intervalo de las líneas de contorno es de -1.1 a 1.1 a_0^{-3} con incrementos de 0.005 a_0^{-3} . Abreviado de aquí en adelante como [-1.1(0.005)1.1] para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo). El exponente orbital ζ es 1.0. 21
- 2.3. MDR-1 de orbitales atómicos 2pz y 3pz. El intervalo de las líneas de contorno es [0.0(0.005)1.1] para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y [-1.1(0.005)0.0] para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul). El exponente orbital ζ es 1.0. 22
- 2.4. MDR-1 de la combinación lineal de dos OA 1s de tipo Slater (el exponente ζ es 2.0). Los OA son centrados en $\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -0.7500$ a. u. y $\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 0.7500$ a. u. El intervalo de las líneas de contorno es [0.0(0.1)2.0] para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y [-2.0(0.1)0.0] para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul). (a) MDR-1 de enlace y (b) MDR-1 de antienlace. 23
- 2.5. MDR-1 de la combinación lineal de dos 2pz de tipo Slater (el exponente ζ es 2.0). Los OA son centrados en $\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.3150$ a. u. y $\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.3150$ a. u. El intervalo de las líneas de contorno es [0.0(0.05)0.75] para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y [-0.75(0.05)0.0] para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul). (a) MDR-1 de enlace y (b) MDR-1 de antienlace. 25
- 2.6. MDR-1 de la combinación lineal de un OA 2pz y un OA 1s de tipo Slater (el exponente ζ es 2.0). Los OA son centrados en $\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -0.7700$ a. u. y $\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 0.7700$ a. u., respectivamente. El intervalo de las líneas de contorno es [0.0(0.1)1.75] para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y [-1.75(0.1)0.0] para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul). (a) MDR-1 de enlace y (b) MDR-1 de antienlace. 27
- 2.7. MDR-1 de H₂ (a) enlace y (b) antienlace. La posición de los núcleos H1 es $\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -0.6900$ u.a y H2 es $\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 0.6900$ u.a. En (a) el intervalo de las líneas de contorno es [-0.7500(0.01)0.7500] y en (b) [-0.7500(0.1)0.7500], para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul). 31

2.8. MDR-1 de LiH (a) enlace y (b) antienlace. La posición de los núcleos Li es $\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -0.8000$ u.a y H es $\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 0.8000$ u.a. El intervalo de las líneas de contorno es $[0.0(0.001)1.1]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y $[-1.1(0.001)0.0]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul).	32
3.1. Definición de los puntos y regiones de los END más importantes dentro de un mapa hipotético de $\Delta\gamma_{enlace}$	38
3.2. MDR-1 para H ₂ : (a) $\gamma_{molécula}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{promolécula}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ y (c) $\Delta\gamma_{enlace}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: \mathbf{A}_{H1} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -0.6849$ u.a.) y \mathbf{B}_{H2} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 0.6849$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno es $[0.0(0.01)0.75]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo).	39
3.3. MDR-1 para LiH: (a) $\gamma_{molécula}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{promolécula}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ y (c) $\Delta\gamma_{enlace}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: \mathbf{A}_{Li} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.4596$ u.a.) y \mathbf{B}_H ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.4596$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno es $[0.0(0.01)0.75]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y $[-0.75(0.01)0.0]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul).	40
3.4. MDR-1 para F ₂ : (a) $\gamma_{molécula}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{promolécula}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ y (c) $\Delta\gamma_{enlace}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: \mathbf{A}_{F1} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.2973$ u.a.) y \mathbf{B}_{F2} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.2973$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno es $[0.0(0.05)0.75]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y $[-0.75(0.05)0.0]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul).	41
3.5. MDR-1 para F ₂ : (a) $\gamma_{molécula}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ sin el OM $\sigma^*(2s - 2s)$, (b) $\gamma_{promolécula}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ sin los OA $2s$ de cada núcleo y (c) $\Delta\gamma_{enlace}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ sin el efecto de repulsión de tres electrones. La posición de los puntos es: \mathbf{A}_{F1} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.2973$ u.a.) y \mathbf{B}_{F2} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.2973$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno es $[0.0(0.05)0.75]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y $[-0.75(0.05)0.0]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul).	42
3.6. ELF para F ₂ : (a) con contribución del OM $\sigma^*(2s - 2s)$, (b) sin contribución del OM $\sigma^*(2s - 2s)$. El isovalor de la superficie es de 0.61 u.a.	43
3.7. MDR-1 para F ₂ : (a) $\Delta\gamma_{enlace}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: \mathbf{A}_{F1} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.2973$ u.a.) y \mathbf{B}_{F2} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.2973$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno es $[0.0(0.05)0.75]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y $[-0.75(0.05)0.0]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul).	43
3.8. MDR-1 para HF: (a) $\gamma_{molécula}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{promolécula}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ y (c) $\Delta\gamma_{enlace}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: \mathbf{A}_F ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -0.8535$ u.a.) y \mathbf{B}_H ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 0.8535$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno es $[0.0(0.001)0.75]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y $[-0.75(0.001)0.0]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul).	44
3.9. MDR-1 para He ₂ : (a) $\gamma_{molécula}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{promolécula}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ y (c) $\Delta\gamma_{enlace}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: \mathbf{A}_{He2} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -2.8463$ u.a.) y \mathbf{B}_{He2} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 2.8463$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno es $[0.0(0.001)0.75]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y $[-0.75(0.001)0.0]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul).	45
4.1. Definición de los puntos y regiones de los END más importantes dentro de un mapa hipotético de $\Delta\gamma_{correlación}$	49

- 4.2. (a) Efecto en los números de ocupación, (b) Cambios en los números de ocupación. 50
- 4.3. MDR-1 para H₂: (a) $\gamma_{\text{CCSD}/\text{AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{\text{HF}/\text{AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (c) $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$ y (d) $\gamma_{\text{LUMO}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: $\mathbf{A}_{\text{H1}} (\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -0.6581 \text{ u.a.})$ y $\mathbf{B}_{\text{H2}} (\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 0.6581 \text{ u.a.})$. El intervalo de las líneas de contorno en (a) y (b) es de $[-0.75(0.01)0.75]$ y en (c) y (d) es de $[-0.75(0.001)0.75]$. En todos los casos para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul). 51
- 4.4. MDR-1 para F₂: (a) $\gamma_{\text{CCSD}/\text{AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{\text{HF}/\text{AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (c) $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ OM $\sigma(2pz - 2pz)$ (ver figura 2.5 (a)) y (d) $\gamma_{\text{CCSD}/\text{AVTZ}(4\text{OM})}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: $\mathbf{B}_{\text{F2}} (\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.3150 \text{ u.a.})$ y $\mathbf{B}_{\text{F2}} (\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.3150 \text{ u.a.})$. El intervalo de las líneas de contorno en (a), (b) y (d) es de $[-0.75(0.05)0.75]$. En todos los casos para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul). 52
- 4.5. MDR-1 para F₂: (a) $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$, (b) $\gamma_{\text{LUMO}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ y (c) $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ OM $\sigma^*(2pz - 2pz)$ (ver figura 2.5 (b)). La posición de los puntos es: $\mathbf{A}_{\text{F1}} (\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.3150 \text{ u.a.})$ y $\mathbf{B}_{\text{F2}} (\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.3150 \text{ u.a.})$. El intervalo de las líneas de contorno en (a) y (b) es de $[-0.75(0.005)0.75]$. En todos los casos para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul). 53
- 4.6. MDR-1 para HF: (a) $\gamma_{\text{CCSD}/\text{AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{\text{HF}/\text{AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (c) $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ OM $\sigma(2pz - 1s)$ (ver figura 2.6 (a)) y (d) $\gamma_{\text{CCSD}/\text{AVTZ}(2\text{OM})}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: $\mathbf{A}_{\text{F}} (\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -0.8600 \text{ u.a.})$ y $\mathbf{B}_{\text{H}} (\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 0.8600 \text{ u.a.})$. El intervalo de las líneas de contorno en (a), (b) y (d) es de $[-1.1(0.01)1.1]$. En todos los casos para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul). 54
- 4.7. MDR-1 para HF: (a) $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$, (b) $\gamma_{\text{LUMO}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ y (c) $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ OM $\sigma^*(2pz - 1s)$ (ver figura 2.6 (b)). La posición de los puntos es: $\mathbf{A}_{\text{F}} (\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -0.8600 \text{ u.a.})$ y $\mathbf{B}_{\text{H}} (\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 0.8600 \text{ u.a.})$. El intervalo de las líneas de contorno en (a) y (b) es de $[-1.1(0.001)1.1]$. En todos los casos para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul). 54
- 4.8. MDR-1 para Cl₂: (a) $\gamma_{\text{CCSD}/\text{AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{\text{HF}/\text{AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (c) $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$ y (d) $\gamma_{\text{LUMO}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: $\mathbf{A}_{\text{Cl1}} (\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.8930 \text{ u.a.})$ y $\mathbf{B}_{\text{Cl2}} (\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.8930 \text{ u.a.})$. El intervalo de las líneas de contorno es: (a) y (b) $[-0.75(0.03)0.75]$, (c) $[-0.75(0.01)0.75]$, (d) y (e) $[-0.75(0.003)0.75]$. En todos los casos para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul). 55
- 4.9. MDR-1 para HCl: (a) $\gamma_{\text{CCSD}/\text{AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{\text{HF}/\text{AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (c) $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$ y (d) $\gamma_{\text{LUMO}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: $\mathbf{A}_{\text{Cl}} (\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.1830 \text{ u.a.})$ y $\mathbf{B}_{\text{H}} (\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.1830 \text{ u.a.})$. El intervalo de las líneas de contorno en (a), (b) y (c) es de $[-1.1(0.01)1.1]$, (d) y (e) $[-1.1(0.001)1.1]$. En todos los casos para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul). 56

4.10. MDR-1 para LiH: (a) $\gamma_{\text{CCSD/AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{\text{HF/AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (c) MDR-1 del OM $\sigma^*(1s-1s)$ de tipo Slater con $\zeta = 2$ y $[-1.75(0.1)1.75]$, (d) $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$ y (e) $\gamma_{\text{LUMO}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: \mathbf{A}_{Li} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.4807$ u.a.) y \mathbf{B}_{H} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.4807$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno en (a) y (b) es de $[-1.1(0.01)1.1]$ y en (d) y (e) es de $[-1.1(0.001)1.1]$. En todos los casos para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul).	57
4.11. MDR-1 para LiF: (a) $\gamma_{\text{CCSD/AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{\text{HF/AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (c) $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$ y (d) $\gamma_{\text{LUMO}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: \mathbf{B}_{Li} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.4788$ u.a.) y \mathbf{B}_{F} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.4788$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno en (a) y (b) es de $[-0.75(0.01)0.75]$ y en (c) y (d) es de $[-0.75(0.001)0.75]$. En todos los casos para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul).	59
5.1. $\tilde{\nabla}\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ para H ₂ a nivel de teoría HF/AVTZ. La posición de puntos es: \mathbf{A}_{H1} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -0.6581$ u.a.) y \mathbf{B}_{H2} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 0.6581$ u.a.). Los contornos de $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ son $[-0.75(0.01)0.75]$	63
5.2. $\tilde{\nabla}\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ para F ₂ a nivel de teoría HF/AVTZ. La posición de los núcleos es: \mathbf{A}_{F1} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.2940$ u.a.) y \mathbf{B}_{F2} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.2940$ u.a.). Los contornos de $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ son $[-0.75(0.01)0.75]$	64
5.3. $\tilde{\nabla}\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ para Cl ₂ a nivel de teoría HF/AVTZ. La posición de los núcleos es: \mathbf{A}_{Cl1} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.8930$ u.a.) y \mathbf{B}_{Cl2} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.8930$ u.a.). Los contornos de $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ son $[-0.75(0.01)0.75]$	65
5.4. $\tilde{\nabla}\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ para LiH a nivel de teoría HF/AVTZ. La posición de los puntos es: \mathbf{A}_{Li} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.4807$ u.a.) y \mathbf{B}_{H} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.4807$ u.a.). Los contornos de $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ son $[-0.75(0.01)0.75]$	65
6.1. Enlace de hidrógeno débil en complejos de formilo y ácidos de Lewis	69
6.2. Enantioselectividad de una reacción de Diels-Alder mediada por un enlace de hidrógeno débil	69
6.3. Equilibrio conformacional de 3 que gobierna la reacción de radicales libres	70
6.4. Control estereoquímico de la reacción de ciclación 5-exo-trig mediada por un enlace de hidrógeno débil	71
6.5. α -Bromoacetamidas preparadas para evaluar el efecto del <i>N</i> -sustituyente	71
6.6. Influencia del <i>N</i> -sustituyente en α -bromoacetamidas	72
6.7. Equilibrio <i>Z/E</i> de los radicales 12 y 13 a partir de la rotación restringida del enlace C–N.	74
6.8. Estructuras optimizadas de los puntos estacionarios para los radicales α -amídicos	74
6.9. Grafos moleculares para las estructuras (a) 12Z y (b) 12E'	76

6.10. Superficie de energía potencial para la reacción de migración 1,4-Ph para 12E' con corrección ZPE.	77
6.11. Superficie de energía potencial para la reacción de migración 1,4-Ph para 13E' con corrección ZPE.	77
6.12. Conformaciones moleculares formadas a expensas de una interacción atractiva de enlace de hidrógeno C–H _α ···O en amidas cíclicas derivadas de la α-metilbencimamina	78
6.13. Perfil de energía rotacional de la pirrolidinona 14 . Las estructuras de los mínimos de energía están ilustradas en la proyección de Newman.	79
6.14. Perfil de energía rotacional de la piperidona 15 . Las estructuras de los mínimos de energía están ilustradas en la proyección de Newman.	80
6.15. Estructura de rayos-X de monocristal y desplazamiento químico de RMN de ¹ H para H _α de la piperidona 15	81
6.16. Estructuras de rayos-X de monocristal y desplazamientos químicos de RMN de ¹ H para H _α de 16 , 17 y 18	81
6.17. Perfil de energía rotacional de las piperidonas 16–18 . Las estructuras de los mínimos de energía están ilustradas en la proyección de Newman.	82
6.18. Estructuras de rayos-X de monocristal y desplazamientos químicos de RMN de ¹ H para los átomos C–H _α de 19	83
6.19. Estructuras de rayos-X de monocristal y desplazamientos químicos de RMN de ¹ H para los átomos C–H _α de 20	84
6.20. Perfil de energía rotacional de 20 . Las estructuras de los mínimos de energía están ilustradas en la proyección de Newman.	85
6.21. Equilibrio Z/E esperado para la lactama de ocho-miembros 20	86
6.22. Geometrías optimizadas y desplazamientos de RMN de ¹ H para el equilibrio silla/botectorcido de 21	87
B.1. MDR-1 para Li ₂ : (a) $\gamma_{molécula}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{promolécula}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ y (c) $\Delta\gamma_{enlace}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: \mathbf{A}_{Li1} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.1352$ u.a.) y \mathbf{B}_{Li2} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.1352$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno es [-0.75(0.01)0.75].	93
B.2. MDR-1 para BH: (a) $\gamma_{molécula}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{promolécula}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ y (c) $\Delta\gamma_{enlace}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: \mathbf{A}_B ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -2.4899$ u.a.) y \mathbf{B}_H ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 2.4899$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno es [-0.75(0.05)0.75].	93
B.3. MDR-1 para Cl ₂ : (a) $\gamma_{molécula}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{promolécula}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ y (c) $\Delta\gamma_{enlace}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: \mathbf{A}_{Cl1} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.8428$ u.a.) y \mathbf{B}_{Cl2} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.8428$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno es [-0.75(0.05)0.75].	94

- B.4. (a) Cl_2 : (a) $\gamma_{\text{CCSD}/\text{AVTZ}(12\text{OM})}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: \mathbf{A}_{Cl1} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.8930$ u.a.) y \mathbf{B}_{Cl2} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.8930$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno es $[-0.75(0.01)0.75]$. (b) HCl : $\gamma_{\text{CCSD}/\text{AVTZ}(6\text{OM})}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: \mathbf{A}_{Cl} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.1830$ u.a.) y \mathbf{B}_{H} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.1830$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno es $[-1.1(0.01)1.1]$ 94
- B.5. $\tilde{\nabla}\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ para LiF a nivel de teoría HF/AVTZ . La posición de los puntos es: \mathbf{A}_{Li} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.4788$ u.a.) y \mathbf{B}_{F} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.4788$ u.a.). Los contornos de $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ son $[-0.75(0.01)0.75]$ 94

Introducción

Generalmente la química se basa en el estudio y comprensión del enlace químico, sin embargo, una revisión detallada de la literatura de los últimos años muestra que aún no hay un consenso entre la comunidad científica sobre la explicación *física* de este concepto [1].

Desde sus inicios la mecánica cuántica se utilizó para estudiar el enlace químico. De hecho, el primer cálculo mecánico cuántico realizado a la molécula de hidrógeno por Heitler y London en 1927 [2] valida la conjetura hecha por G. N. Lewis en 1916 de que el enlace covalente entre dos átomos resulta de la compartición de un par de electrones [3]. Actualmente los métodos y las técnicas de la química teórica y computacional proveen de las herramientas necesarias para calcular la función de onda y a partir de ella deducir propiedades que relacionamos con el enlace químico: longitud de enlace, momentos dipolares, frecuencias vibracionales y energías de disociación.

La descripción del enlace químico en términos cuánticos no es sencilla debido a que este concepto (y otros ampliamente usados en la química actual) no corresponde a un observable físico. Como no hay una definición rigurosa, la interpretación que se haga de los resultados obtenidos por la mecánica cuántica estará estrechamente relacionada con la perspectiva que se elija para esta tarea. Actualmente existen dos escuelas de pensamiento respecto a la interpretación del enlace químico.

Siguiendo las ideas de Hellmann [4], Ruedenberg [5] y Kutzelnigg [6], el factor primordial en la formación del enlace es una disminución de la energía cinética asociada con la deslocalización electrónica. En el punto de vista opuesto, Slater [7], Feynman [8] y Bader [9] proponen que la fuerza de la estabilización es la disminución de la energía potencial debida a la redistribución de la densidad electrónica para formar regiones de enlace entre los núcleos.

Esta situación demuestra que aunque la función de onda contiene toda la información química relevante, la obtención de dicha información no es directa, por lo cual es necesario desarrollar herramientas que permitan su análisis. Además, ya que la función de onda de una molécula depende de las coordenadas de todos los electrones que la conforman, el análisis directo de esta función para estudiar el enlace químico es un trabajo prácticamente imposible.

Por otro lado, la teoría de las matrices de densidad reducida nos indica que toda la información de un sistema molecular que depende de una sola partícula está contenida en la matriz densidad de orden uno (MDR-1) [10]. Ignorando la coordenada de espín, esta función dependerá solo de seis variables sin importar el tamaño del sistema, lo que representa una reducción importante en el número de variables a analizar. La diagonal de esta matriz corresponde a la densidad electrónica del sistema, que depende de sólo tres variables. Los elementos fuera de la diagonal se han relacionado con la energía cinética y con la repulsión de los electrones [11].

A partir de éstas características de la matriz densidad de orden uno se deduce que es una función matemática adecuada para estudiar el enlace químico. Por un lado la diagonal principal dará cuenta de los cambios en la densidad electrónica como ha sugerido Bader [9]. Por otro lado, los elementos no diagonales estarán relacionados con la energía cinética electrónica, propiedad marcada por Ruedenberg [5] como la variable importante a estudiar en la formación del enlace.

A pesar de que se ha reportado el uso de la matriz densidad para estudiar el enlace químico [11, 12], desde nuestro punto de vista, no se han explotado todas las posibilidades que nos brinda. Tal vez porque si se desea estudiar los elementos fuera de la diagonal se requiere de un espacio matemático abstracto cuyo análisis no es directo, por lo que se hace necesario desarrollar una metodología que permita analizar esta región.

El presente trabajo propone el uso de la matriz densidad reducida de orden uno para estudiar el enlace químico. Esta tarea planteó dos objetivos centrales: 1) el desarrollo de una metodología para analizar los elementos no diagonales en el estudio de moléculas diatómicas, y 2) el empleo de la diagonal principal de la MDR-1 para analizar una interacción intramolecular que hasta hace algún tiempo no era considerada como tal.

El trabajo se encuentra estructurado de la siguiente forma: El capítulo 1, *fundamentos teóricos*, presenta los temas necesarios para el entendimiento de los resultados reportados, así como la teoría de los métodos y funciones de base que se emplearon en los cálculos de estructura electrónica. El desarrollo de la metodología para analizar los elementos no diagonales de la MDR-1 se describe en los capítulos dos al cinco. El capítulo 6 muestra los resultados obtenidos al analizar interacciones del tipo C–H ··· O en amidas derivadas de la α -metilbencilamina.

En las *conclusiones generales* se mencionan las aportaciones del trabajo de tesis, su relevancia y alcances en el área de investigación básica de la química. En el *apéndice A* se presentan los detalles computacionales necesarios para el cálculo de funciones de onda de alta correlación electrónica. En el *apéndice B* se presenta información complementaria de los capítulos cuatro y cinco.

Capítulo 1

Fundamentos teóricos

En mecánica cuántica un sistema de N partículas en su estado fundamental se describe a partir de la función de onda. La función de onda electrónica en espacio de posición tiene coordenadas espaciales (\vec{r}) y de espín del electrón (σ), la cual se denota como: $\Psi(\vec{X})$, $\{\vec{X} = \vec{r}, \sigma\}$.

La generalización de la función de onda a un conjunto de N electrones indistinguibles que cumpla la antisimetría de la función es el determinante de Slater [13, 14],

$$\Psi(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{X}_1) & \phi_2(\vec{X}_1) & \dots & \phi_N(\vec{X}_1) \\ \phi_1(\vec{X}_2) & \phi_2(\vec{X}_2) & \dots & \phi_N(\vec{X}_2) \\ \phi_1(\vec{X}_3) & \phi_2(\vec{X}_3) & \dots & \phi_N(\vec{X}_3) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(\vec{X}_N) & \phi_2(\vec{X}_N) & \dots & \phi_N(\vec{X}_N) \end{vmatrix}, \quad (1.1)$$

donde la función de onda se escribe a partir de un conjunto de N espín orbitales ortonormales $\{\phi_k(\vec{X})\}$ [15].

En la práctica, las contribuciones de las interacciones de 3 o más partículas son mínimas para las aplicaciones químicas. Partiendo de esta consideración, un operador que puede describir la energía total de un sistema de N electrones y M núcleos es el operador hamiltoniano. El hamiltoniano electrónico en unidades atómicas¹ es,

$$\begin{aligned} H &= \sum_i H_i + \sum_{i<j} H_{ij} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}. \end{aligned} \quad (1.2)$$

Los dos primeros términos en el operador hamiltoniano son operadores de 1 partícula: la energía cinética de N electrones y la atracción coulombica entre el electrón i y el núcleo α con carga Z_{α} separados por una distancia $r_{i\alpha}$. El último término es un operador de 2 partículas que representa la repulsión coulombica entre el electrón i y j a una distancia de separación r_{ij} .

La ecuación de Schrödinger contiene la función de onda y al operador Hamiltoniano

$$H\Psi(\vec{X}) = E\Psi(\vec{X}), \quad (1.3)$$

¹En las unidades atómicas Hartree, la masa en reposo del electrón, la carga del electrón y la constante \hbar se fijan a la unidad.

lo que conduce a la energía electrónica del sistema (E). El hamiltoniano no incluye interacciones de más de dos electrones, por lo tanto sugiere que se puede expresar todo lo relevante químicamente a partir de funciones relacionadas con uno y dos electrones. Funciones de este tipo son las matrices de densidad reducida de orden uno y dos.

1.1 Matrices de Densidad

En mecánica cuántica la matrices de densidad reducida fueron introducidas por Landau [16], von Neumann, y Hussimi [17]. El concepto se establece en química cuántica gracias a los trabajos de Löwdin [10,18] y McWewny [19]. La matriz densidad de orden N es la función principal², la cual matemáticamente se expresa como,

$$\gamma^N(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_N; \vec{X}'_1, \vec{X}'_2, \dots, \vec{X}'_N) = \Psi(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_N) \Psi^*(\vec{X}'_1, \vec{X}'_2, \dots, \vec{X}'_N). \quad (1.4)$$

A partir de la matrices de densidad de orden N (γ^N), una matriz densidad reducida de orden P ($1 \leq P \leq N$), γ^P , puede extraerse de la reducción de las coordenadas de $(N - P)$ partículas,

$$\gamma^P(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_P; \vec{X}'_1, \vec{X}'_2, \dots, \vec{X}'_P) = \binom{N}{P} \int \Psi(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_P, (\vec{X}_{P+1}), \dots, \vec{X}_N) \times \Psi^*(\vec{X}'_1, \vec{X}'_2, \dots, \vec{X}'_P, (\vec{X}_{P+1}), \dots, \vec{X}_N) d(\vec{X}_{P+1}) \dots d\vec{X}_N. \quad (1.5)$$

De acuerdo con la ecuación 1.2, es claro que las matrices densidad reducidas de orden uno (MDR-1) y dos (MDR-2) son las más importantes. Las cuales se definen como,

$$\gamma(\vec{X}_1; \vec{X}'_1) = N \int \Psi(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_N) \Psi^*(\vec{X}'_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_N) d\vec{X}_2 \dots d\vec{X}_N \quad (1.6)$$

y

$$\gamma^2(\vec{X}_1, \vec{X}_2; \vec{X}'_1, \vec{X}'_2) = \binom{N}{2} \int \Psi(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \vec{X}_3, \dots, \vec{X}_N) \Psi^*(\vec{X}'_1, \vec{X}'_2, \vec{X}_3, \dots, \vec{X}_N) d\vec{X}_3 \dots d\vec{X}_N, \quad (1.7)$$

respectivamente.

A partir de las matrices de densidad reducida de orden uno y dos se pueden determinar todas las propiedades de una y dos partículas de la función de onda, pero la obtención de esta información no es sencilla. Pocos trabajos han intentado llenar este vacío de conocimiento de la MDR-1 [11,12,20] y la MDR-2 [21].

Los elementos diagonales de la MDR-1 en espacio de posición determinan la probabilidad de encontrar un electrón dentro del volumen $d\vec{X}_1$ alrededor de la coordenada \vec{X}_1 independientemente de dónde están los demás. Los elementos diagonales de la MDR-1 sin considerar al espín son los más conocidos y corresponden a la densidad electrónica,

$$\rho(\vec{r}) = \int \gamma(\vec{X}_1; \vec{X}'_1) d\sigma. \quad (1.8)$$

De forma análoga, los elementos diagonales de la MDR-2 se relacionan con la probabilidad de encontrar un par de electrones: uno en un volumen $d\vec{X}_1$ alrededor de la coordenada \vec{X}_1 , y el otro

²Un nombre propio para $\gamma^N(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_N; \vec{X}'_1, \vec{X}'_2, \dots, \vec{X}'_N)$, sería kernel de la densidad.

en un volumen $d\vec{\mathbf{X}}_2$ alrededor de la coordenada $\vec{\mathbf{X}}_2$, simultánea e independientemente del resto de los electrones. El significado físico de la MDR-1 y MDR-2 se explica mejor a partir de reformular los valores esperados del hamiltoniano (ecuación 1.3) como,

$$\langle H \rangle = \sum_i \int H_i \gamma(\vec{\mathbf{X}}_1; \vec{\mathbf{X}}_1') d\vec{\mathbf{X}}_1 + \sum_{i < j} \int H_{ij} \gamma^2(\vec{\mathbf{X}}_1, \vec{\mathbf{X}}_2; \vec{\mathbf{X}}_1', \vec{\mathbf{X}}_2') d\vec{\mathbf{X}}_1 d\vec{\mathbf{X}}_2, \quad (1.9)$$

donde el hamiltoniano opera sobre las coordenadas no primadas y después se realiza la integración igualando las coordenadas no primadas con sus correspondientes coordenadas primadas. En la ecuación 1.9 se puede ver que, la MDR-1 y la MDR-2 permiten calcular la energía cinética, la energía de atracción núcleo-electrón (primer término) y la repulsión electrón-electrón del sistema (segundo término).

La ecuación 1.9 es significativa, ya que reduce las $4N$ dimensiones de la función de onda a un problema de 16 dimensiones (3 coordenadas espaciales y una de espín para cada una de las 4 partículas). Sin embargo, para que la energía de la ecuación 1.9 pueda ser variacional, γ^2 tiene que satisfacer la condición de N -representabilidad [22] para garantizar la legitimidad de la ecuación 1.7. Es decir que γ y γ^2 deben corresponder a una función de onda que sea N -representable por una función de onda de N -partículas. De hecho, es más práctico calcular la función de onda de la cual se extraen las matrices de densidad respectivas. No obstante se han hecho algunos intentos de reconstruir matrices de densidad de datos experimentales como la densidad electrónica [23,24].

1.2 Método Hartree-Fock

Para la construcción del método Hartree-Fock (HF), Hartree [25] propone que el electrón se considere como una partícula independiente que experimenta un campo de potencial promedio, creado por los núcleos y el resto de los electrones. Más tarde Fock [26] combinó este modelo de partícula independiente con el determinante de Slater (véase, por ejemplo [27]). Para funciones de onda de un sólo determinante de Slater, la MDR-1 y MDR-2 adquieren formas mucho más sencillas. La MDR-1 en el método HF es conocida como la matriz densidad de Fock-Dirac y puede expresarse en términos de espín-orbitales ocupados

$$\gamma_\phi(\vec{\mathbf{X}}_1; \vec{\mathbf{X}}_1') = \sum_i^{occ.} \phi_i(\vec{\mathbf{X}}_1) \phi_i^*(\vec{\mathbf{X}}_1'). \quad (1.10)$$

La MDR-2 escrita en términos de la matriz densidad Fock-Dirac es:

$$\gamma_\phi^2(\mathbf{X}_1; \mathbf{X}_2; \mathbf{X}_1'; \mathbf{X}_2') = \frac{1}{2} [\gamma_\phi(\vec{\mathbf{X}}_1; \vec{\mathbf{X}}_1') \gamma_\phi(\vec{\mathbf{X}}_2; \vec{\mathbf{X}}_2') - \gamma_\phi(\vec{\mathbf{X}}_1; \vec{\mathbf{X}}_2') \gamma_\phi(\vec{\mathbf{X}}_2; \vec{\mathbf{X}}_1')]. \quad (1.11)$$

El método Hartree-Fock es una aproximación óptima energéticamente para $|\Psi(\vec{\mathbf{X}})\rangle$ en términos de N espín-orbitales, en donde el hamiltoniano se sustituye por el operador de Fock de una partícula

$$F(\vec{\mathbf{X}}_1) = H_{X_1}(\vec{\mathbf{X}}_1) + J(\vec{\mathbf{X}}_1) + K(\vec{\mathbf{X}}_1), \quad (1.12)$$

el cual consta de tres operadores: H_{X_1} , que describe las contribuciones de una partícula (también llamado operador monoeléctrico), el operador Coulómbico $J(\vec{\mathbf{X}}_1)$ es

$$J(\vec{\mathbf{X}}_1) = \int r_{12}^{-1} \gamma_\phi(\vec{\mathbf{X}}_2; \vec{\mathbf{X}}_2) d\vec{\mathbf{X}}_2, \quad (1.13)$$

el cual describe el potencial promedio en la partícula \vec{X}_1 causado por la densidad electrónica de la partícula \vec{X}_2 . Y el operador de intercambio $K(\vec{X}_1)$,

$$K(\vec{X}_1) = - \int r_{12}^{-1} P_{12} \gamma_{\Phi}(\vec{X}_2; \vec{X}'_2) d\vec{X}_2, \quad (1.14)$$

el cual describe el movimiento de dos electrones con espín paralelo, el cual resulta de la antisimetría del determinante de Slater. Las funciones propias de este operador de Fock,

$$F|\phi_i\rangle = \epsilon_i|\phi_i\rangle, \quad (1.15)$$

se conocen como espín-orbitales canónicos de HF (ϕ_i) con energía ϵ_i . En el procedimiento HF-CLOA (Combinación Lineal de Orbitales Atómicos, CLOA) [28], los orbitales de un electrón son combinaciones lineales de un conjunto de funciones de base. El uso de un conjunto completo de funciones de base, conduce a la mejor energía de esta aproximación, la cual se conoce como el límite de Hartree-Fock. Uno de los problemas con el operador de Fock, es que no se ocupa del espín electrónico de manera explícita. En el formalismo Hartree-Fock restringido (RHF, por sus siglas en inglés) un sistema de capa cerrada se describe con los espín-orbitales, los cuales están limitados a tener la misma forma espacial para ambas funciones de espín. Para los sistemas de capa abierta, esta restricción se relaja para permitir diferentes formas espaciales para las funciones de espín lo cual se conoce como el formalismo no restringido de Hartree-Fock (UHF, por sus siglas en inglés). Una función de onda UHF produce mejores energías que una RHF, pero no es una función propia del operador total de espín S^2 . El problema de no ser una función propia del operador de espín genera lo que se conoce como contaminación espín [29].

La ventaja del método HF es que es variacional, es decir que se puede minimizar la energía con respecto a los parámetros de la función de onda, lo cual garantiza el tener una energía que estará por el límite superior de la energía exacta del estado fundamental del sistema. Sin datos experimentales, el principio variacional nos da un sentido de la dirección correcta en la cual podemos mejorar la función de onda. Por otro lado, las energías y densidades HF de n moléculas que no interactúan entre sí son exactamente igual a la suma de las n energías y densidades aisladas respectivamente. El escalamiento adecuado de las propiedades se llama consistencia de tamaño (*size-consistency*)³ [31–33]. Finalmente, la función de onda y la energía HF son invariantes a transformaciones unitarias de los orbitales ocupados, por lo tanto el método HF produce una energía única independientemente del proceso CLOA.

1.2.1 Correlación electrónica

El método HF es insuficiente para describir correctamente muchos sistemas. Su limitación es de origen físico al moverse los electrones en un campo promedio que no permite la corrección de sus movimientos. Para corregir el problema, es necesario incluir la *correlación electrónica*. La energía de correlación electrónica fue definida por Löwdin [29] como la diferencia entre la energía exacta y la energía de Hartree-Fock:

$$E_{corr} = E_{exacta} - E_{HF}. \quad (1.16)$$

³El término extenso de tamaño puede ser utilizado de forma análoga; pero esto en realidad se refiere al escalamiento apropiado de un método con el número de electrones y/o el tamaño molecular (ver Ref. [30]).

Sinanoglu [34], en 1964 dividió la energía de correlación en dinámica y no-dinámica: La correlación dinámica proviene del hecho de sustituir el término interelectrónico

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (1.17)$$

del hamiltoniano de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, por un campo promedio. Es decir, está relacionada con la probabilidad de que los electrones se aproximen entre sí, por lo que también se conoce como de corto alcance. El término interelectrónico genera alrededor de cualquier electrón una región en la cual la probabilidad de encontrar dos electrones simultáneamente es nula (hoyo de Coulomb). Si bien este efecto no es tenido en cuenta por el método Hartree-Fock, si incluye otros. Al ser la función de onda Hartree-Fock antisimétrica, debido al principio de exclusión de Pauli, tampoco podremos encontrar dos electrones del mismo espín en la misma posición simultáneamente (hoyo de Fermi).

La correlación no-dinámica, también conocida como de largo alcance, tiene su origen en el hecho de que el método Hartree-Fock es de un sólo determinante y, por tanto, resulta inadecuado para describir situaciones en las que hay varias configuraciones degeneradas o con energías muy próximas entre sí. Los métodos Post-Hartree-Fock son los que abordan el efecto de la correlación electrónica y a continuación se describen brevemente.

1.3 Métodos Post-Hartree-Fock

1.3.1 Interacción de Configuraciones

La idea fundamental del método de interacción de configuraciones (CI, por sus siglas en inglés) es sencilla. Además de los orbitales ocupados dados en el método HF, en principio, hay un número infinito de orbitales virtuales; si se permite que los electrones ocupen estos orbitales virtuales, hay que resolver varios problemas asociados con la función de onda de un sólo determinante de Slater.

- Los electrones tendrán más espacio para ser ocupado, por lo cual se evitan con mayor facilidad (hoyo de Coulomb).
- Al permitir que los electrones ocupen estados excitados la función de onda resultante recuperará características de estos estados.

Para permitir que los electrones ocupen parcialmente orbitales virtuales, primero se excita a los electrones en todas las posibles combinaciones simples, dobles, \dots , n -ésimas. El grado de la combinación de electrones se puede determinar mediante la ponderación de todas las contribuciones de cada configuración. Matemáticamente, la función de onda exacta puede escribirse como una combinación lineal de todas las configuraciones de las funciones de estado (CSF, por sus siglas en inglés),

$$|\Psi_0\rangle = c_0|\Phi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r|\Phi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs}|\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst}|\Phi_{abc}^{rst}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c<d \\ r<s<t<u}} c_{abcd}^{rstu}|\Phi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots \quad (1.18)$$

donde a, \dots, d indican orbitales ocupados, r, \dots, u orbitales virtuales en la función de onda del estado fundamental y $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$ significa que los electrones de los espín orbitales ϕ_a y ϕ_b han sido sustituidos por ϕ_r y ϕ_s ; y c_{ab}^{rs} es el coeficiente correspondiente.

La ecuación de Schrödinger puede reescribirse en términos de la energía de correlación como

$$(H - E_{HF})|\Psi_0\rangle = E_{corr}|\Psi_0\rangle \quad (1.19)$$

que después de multiplicar ambos lados por $\langle\Phi_0|$, $\langle\Phi_{cd}^{tu}|$ y expandiendo de acuerdo a la ecuación 1.18, resulta

$$E_{corr} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} \langle\Phi_0|H|\Phi_{ab}^{rs}\rangle \quad (1.20)$$

$$c_{cd}^{tu}E_{corr} = \langle\Phi_{cd}^{tu}|H|\Phi_0\rangle + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} \langle\Phi_{cd}^{tu}|H - E_{HF}|\Phi_{ab}^{rs}\rangle \quad (1.21)$$

donde la condición de normalización intermedia es $\langle\Phi_0|\Phi_0\rangle = 1$. Para obtener el resultado se ha usado el teorema de Brillouin [35] y considerando que las excitaciones triples y superiores no se mezclan con Φ_0 . Las ecuaciones anteriores son la versión de doble excitación para la expansión CI. La versión que incluye todas las excitaciones se denomina *full* CI y será consistente con el tamaño, variacional y producirá la energía no relativista exacta de la ecuación de Schrödinger. La MDR-1 puede ser escrita en términos de espín orbitales naturales

$$\gamma(\vec{\mathbf{X}}_1; \vec{\mathbf{X}}'_1) = \sum_i n_i \chi_i(\vec{\mathbf{X}}_1) \chi_i^*(\vec{\mathbf{X}}'_1). \quad (1.22)$$

En analogía con el método HF, los n_i son los números de ocupación. La importancia de usar la base de espín orbitales naturales radica en que la expansión CI converge más rápido y sólo los orbitales naturales con un número de ocupación significativamente alto contribuyen a la energía [27].

El desarrollo de la metodología de CI ha sido importante, sin embargo, el problema de consistencia con el tamaño persiste. Ninguna forma de CI truncada es consistente con el tamaño (excepto para *full* CI) y la presencia (o ausencia) de ciertas CSF puede interpretarse como la causa. Se puede generalizar que el método CI truncado genera una inconsistencia en el número de configuraciones, lo cual ocasiona un escalamiento no físico de la energía.

1.3.2 Cúmulos Acoplados (CC)

Una manera de resolver el problema de consistencia con el tamaño es agrupar a todas las excitaciones en los llamados cúmulos de la función de onda, estas agrupaciones se justifican a partir de una variación lineal de la propiedad de acuerdo al tamaño del sistema. Estas expansiones requieren mucho menos esfuerzo computacional en comparación con el esquema de CI convencional. La aplicación de la aproximación de Cúmulos Acoplados (CC, por sus siglas en inglés) a problemas de estructura electrónica se debió principalmente a Čížek y Paldus [36, 37]. El método CC puede considerarse un caso especial del método de CI. Recordemos que la función de onda exacta puede escribirse como una combinación lineal de las CSF (ecuación 1.18). Con esta premisa

podemos definir los operadores $T_1, T_2, T_3, T_4, \dots$, etc., los cuales se relacionan con las excitaciones que implican uno, dos, tres, cuatro, ..., etc. electrones, como

$$\begin{aligned} T_1|\Phi_0\rangle &= \sum_{ab} t_a^r |\Phi_a^r\rangle \\ T_2|\Phi_0\rangle &= \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} t_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle \\ T_3|\Phi_0\rangle &= \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} t_{abc}^{rst} |\Phi_{abc}^{rst}\rangle \\ T_4|\Phi_0\rangle &= \sum_{\substack{a<b<c<d \\ r<s<t<u}} t_{abcd}^{rstu} |\Phi_{abcd}^{rstu}\rangle, \end{aligned} \quad (1.23)$$

de forma que la interacción completa de N electrones sea justamente la suma total

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_N, \quad (1.24)$$

con ello, la función de onda exacta puede formularse como una *función de onda exponencial*:

$$|\Psi_0\rangle = e^T |\Phi_0\rangle = \left(1 + T_1 + \frac{T_1^2}{2!} + \frac{T_1^3}{3!} + \frac{T_1^4}{4!} + T_1 T_2 + T_1 T_3 + T_2 + \frac{T_2^2}{2!} + T_3 + T_4\right) |\Phi_0\rangle. \quad (1.25)$$

La ecuación 1.25 cobra importancia ya que implica que cualquier expansión exponencial es consistente con el tamaño, independientemente de las excitaciones que sean incluidas en la expresión e^T . El aporte energético del cúmulo de un electrón es pequeño, ya que está bien descrito por el método HF. Pero no se puede hacer la misma generalización para la contribución de tres y cuatro electrones, debido a que el aporte energético es mayor. Sin embargo, de acuerdo a la ecuación 1.2, se puede argumentar que las contribuciones de los cúmulos de tres o más cuerpos disminuyen considerablemente en magnitud. Se concluye que los grupos más importantes son aquellos que involucran dos electrones, lo cual equivale a la aproximación $T = T_2$ en la ecuación 1.25. Como resultado de la expansión de la aproximación de cúmulos acoplados doble de la función de onda es

$$\begin{aligned} |\Psi_0\rangle &= \left(1 + T_2 + \frac{T_2^2}{2!} + \frac{T_2^3}{3!} + \dots\right) |\Phi_0\rangle \\ &= |\Phi_0\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} t_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \frac{1}{2!} \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} t_{ab}^{rs} t_{cd}^{tu} |\Phi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots \end{aligned} \quad (1.26)$$

Finalmente se puede ver que en el enfoque CCD la función de onda puede expresarse simplemente en términos de las excitaciones dobles, es decir, el mismo número de coeficientes a ser determinados en un cálculo CID.

La función de onda exponencial $|\Psi_0\rangle = e^{T_2} |\Phi_0\rangle$ satisface la ecuación de Schrödinger

$$\langle \Phi_0 | H e^{T_2} | \Phi_0 \rangle = E \langle \Phi_0 | e^{T_2} | \Phi_0 \rangle, \quad (1.27)$$

la cual permite obtener un valor de energía total en donde se incluye la energía de correlación.

Algunos de los resultados más precisos del método de cúmulos acoplados son aproximados a un *full-CI*. Aun así, los resultados pueden ser inferiores a los valores exactos ya que CC no

es un método variacional. Se acepta generalmente que con el nivel de precisión en estos métodos, los criterios de variación son de importancia secundaria si los comparamos con el problema de consistencia con el tamaño. Los cálculos son comparables con el equivalente CI en términos del número de los coeficientes a determinar.

1.3.3 Teoría de Perturbaciones de Muchos Cuerpos (TPMC)

Entre las ventajas de la TPMC se encuentra la simplicidad de su formalismo así como la relativa importancia de las excitaciones simples, dobles, triples, y cuádruples, así se pueden incluir estas excitaciones de una manera controlada y guiada.

En la TPMC se asume que el hamiltoniano exacto de la ecuación de Schrödinger se descompone en H_0 , más una pequeña perturbación ϑ más simple. En la práctica, esta perturbación se incorpora en $|\Phi_i\rangle$ y $E_i^{(0)}$ expandiendo Ψ_i y E_i en un serie de Taylor en λ

$$\begin{aligned} |\Psi_i\rangle &= |\Phi_i\rangle + \lambda|\Phi_i^{(1)}\rangle + \lambda_2|\Phi_i^{(2)}\rangle + \dots \\ E_i &= E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda_2 E_i^{(2)} + \dots, \end{aligned} \quad (1.28)$$

siguiendo un esquema que depende del método de partición particular y suponiendo que la serie converge para $\lambda = 1$. Para que la TPMC sea consistente con el tamaño, comúnmente se utiliza la partición de Rayleigh-Schrödinger, lo que reformula la ecuación de Schrödinger como

$$H|\Psi_i\rangle = (H_0 + \lambda\vartheta)|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle. \quad (1.29)$$

Mediante la sustitución de la expansión en serie de $|\Psi_i\rangle$ y E_i de la ecuación 1.28 en la ecuación de Schrödinger (ecuación 1.29) y sustituyendo la constante de normalización intermedia $\langle\Phi_i|\Psi_i\rangle=1$, se puede demostrar que la primeras correcciones a los valores propios no degenerados de la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger (TPRS) son

$$E_i^{(0)} = \langle\Phi_i|H_0|\Phi_i\rangle, \quad (1.30)$$

$$E_i^{(1)} = \langle\Phi_i|\vartheta|\Phi_i\rangle, \quad (1.31)$$

$$E_i^{(2)} = \langle\Phi_i|\vartheta|\Phi_i^{(1)}\rangle = \langle\Phi_i|\vartheta R_i \vartheta|\Phi_i\rangle, \quad (1.32)$$

$$E_i^{(3)} = \langle\Phi_i|\vartheta|\Phi_i^{(2)}\rangle = \langle\Phi_i|\vartheta R_i [\vartheta - E_i^{(1)}] R_i \vartheta|\Phi_i\rangle \quad (1.33)$$

y en las que λ es igual a la unidad y R_i se resuelve a partir de la reducción

$$R_i = \sum_{k \neq i} \frac{|\Phi_k\rangle\langle\Phi_k|}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}}. \quad (1.34)$$

En cuanto a las correcciones de la energía, de la fórmula general de la TPRS, se observa que la corrección de primer orden se debe a la perturbación y para evaluarla se requiere solamente de la función de onda no perturbada. En general, se puede demostrar que las correcciones a la energía

de orden $(2n + 1)$ se pueden obtener de una corrección de orden n de la función de onda [38]. La función de onda perturbada contiene proyecciones de otros estados, los cuales no son diferentes a los de la aproximación CI. Estas proyecciones son proporcionales a la magnitud de la perturbación en los respectivos estados y a sus diferencias de energía. De las expresiones de la segunda y tercera correcciones para la energía, se obtiene la primera y segunda corrección para la función de onda como

$$|\Phi_i^{(1)}\rangle = R_i \vartheta |\Phi_i\rangle = \sum_{k \neq i} \frac{\langle \Phi_k | \vartheta | \Phi_i \rangle}{(\epsilon_i - \epsilon_k)} |\Phi_k\rangle, \quad (1.35)$$

y

$$|\Phi_i^{(2)}\rangle = R_i \left[\vartheta - E_i^{(1)} \right] R_i \vartheta |\Phi_i\rangle \quad (1.36)$$

$$|\Phi_i^{(2)}\rangle = \sum_{k,l \neq i} \frac{\langle \Phi_k | \vartheta | \Phi_l \rangle \langle \Phi_l | \vartheta | \Phi_i \rangle}{(\epsilon_i - \epsilon_k)(\epsilon_i - \epsilon_l)} |\Phi_k\rangle - E_i^{(1)} \sum_{k \neq i} \frac{\langle \Phi_k | \vartheta | \Phi_i \rangle}{(\epsilon_i - \epsilon_k)^2} |\Phi_k\rangle. \quad (1.37)$$

Las contribuciones de los estados $|\Phi_k\rangle$ fueron establecidas por primera vez por Møller y Plesset [39] en 1934 cuando aplicaron la TPRS a un sistema de N -electrones asignando a (ver ecuación 1.12)

$$H_0 = \sum_i F_i = \sum_i [H_1(i) + \vartheta_{HF}(i)], \quad (1.38)$$

$$\vartheta = \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} - \sum_i \vartheta_{HF}(i). \quad (1.39)$$

Las primeras correcciones a la energía de la expansión de la Teoría de Perturbaciones de Møller-Plesset (TPMP) son

$$E_i^{(0)} = \sum_i \epsilon_i, \quad (1.40)$$

$$E_i^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle, \quad (1.41)$$

$$E_i^{(2)} = \sum_{abrs} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s)}, \quad (1.42)$$

donde $\langle ab || rs \rangle$ es la integral antisimétrica de dos electrones y los índices a, b, \dots y r, s, \dots denotan los orbitales ocupados y virtuales, respectivamente.

Se puede ver que la primera corrección de la energía en la TPMP produce la energía HF, por lo tanto, la corrección a la energía de correlación de los electrones inicia con la corrección a segundo orden de la TPMP (comúnmente llamado MP2). Además, los estados $|\Phi_k\rangle$ en la TPRS ahora son estados virtuales desde el determinante HF $|\Phi_0\rangle$ en la TPMP, y el nivel de excitaciones sigue el orden de la corrección.

El método de correlación más popular es posiblemente MP2, ya que es la aproximación más simple y práctica. Formulaciones de mayor orden son más complejas pero el concepto es esencialmente el mismo en lo que se refiere a controlar las excitaciones más altas y la consistencia con el tamaño. Sin embargo, además del hecho de que no es un método variacional, su deficiencia principal radica en la convergencia de la expansión perturbativa. En general, no hay ninguna garantía que la expansión de la serie converja a los valores exactos, a pesar de que los resultados de correcciones de alto orden para sistemas pequeños lo indican [40,41].

1.4 Teoría de funcionales de la densidad

En la búsqueda de funciones que impliquen menos variables que la función de onda y que se puedan utilizar para calcular la energía y otras propiedades ha surgido la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) [42, 43]. La DFT se fundamenta en el hecho de que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía molecular del estado fundamental, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas están determinadas unívocamente por la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$, una función de solamente tres variables.

El punto de partida para su aplicación química son los teoremas de Hohenberg y Kohn [44]:

Teorema 1. Para cualquier sistema de partículas interactuantes en un potencial externo, el potencial externo es determinado unívocamente por la densidad electrónica del estado base.

Teorema 2. Para cualquier potencial externo particular, la energía del estado base del sistema que es un funcional de la densidad, es el valor mínimo absoluto de este funcional, y la densidad que minimiza el funcional es la densidad electrónica exacta del estado base.

Puesto que la energía es un funcional de la densidad, se puede afirmar que sus componentes también lo son:

$$E_0[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{en}[\rho] + V_{nn}, \quad (1.43)$$

donde el término T es la energía cinética electrónica, E_{ee} y E_{en} representan las interacciones electrón-electrón y electrón-núcleo, respectivamente, y finalmente el término V_{nn} representa la repulsión internuclear.

La ecuación 1.43 se puede dividir en la parte dependiente del sistema, que es la que contempla la atracción electrón-núcleo E_{en} , y la independiente con validez universal, que se representa como F_{HK} y define como funcional de Hohenberg-Kohn [?],

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho]. \quad (1.44)$$

Si se conociera este funcional, se podría resolver de manera exacta la ecuación de Schrödinger. El problema estriba en que este funcional no es conocido. En el funcional F_{HK} se puede dividir la parte de interacción electrón-electrón en un término que corresponde a la interacción clásica de Coulomb de una densidad electrónica consigo misma, $J[\rho]$, y otro término que describe el resto de interacciones no clásicas (intercambio, correlación o corrección a la autointeracción),

$$E_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (1.45)$$

Finalmente, la energía se puede escribir como:

$$E_0[\rho] = E_{en}[\rho] + V_{nn} + J[\rho] + (T[\rho] + E_{xc}[\rho]), \quad (1.46)$$

Los términos dentro del paréntesis, energía cinética e intercambio-correlación, no tienen forma conocida y se evalúan por distintos modelos. Los métodos DFT se clasifican según el método utilizado para calcular el término de intercambio-correlación:

- Aproximación de Densidad local (LDA, por sus siglas en inglés)

LDA se empleó originalmente dentro de la DFT para indicar el valor de la energía de intercambio y correlación (E_{xc}) en una posición \vec{r} , la cual puede ser obtenida exclusivamente a partir del valor local de la densidad electrónica ρ . En principio, el único requerimiento sobre ρ es que ésta tenga un valor único en cada punto. En la práctica, los funcionales que siguen esta definición y que han sido aplicados son los que se derivan del análisis del gas electrónico uniforme, donde la densidad electrónica tiene el mismo valor en cada posición. En un sistema molecular, la densidad electrónica no es espacialmente uniforme, lo que hace que la aproximación LDA tenga serias limitaciones en su aplicabilidad sobre estos sistemas. Una forma obvia de mejorar el funcional de correlación es hacerlo dependiente, no sólo del valor local de la densidad electrónica, sino de la variación local que experimenta la densidad: *el gradiente de la densidad electrónica*.

- Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA y meta-GGA)

El siguiente paso para aproximarnos a un funcional que describa mejor los sistemas de interés químico es romper esa homogeneidad de la densidad, que como sabemos, en los sistemas moleculares no varía lentamente. Este cambio lo obtenemos al expresar el funcional E_{xc} como una función de la densidad y del gradiente de ésta:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))d\vec{r}. \quad (1.47)$$

El siguiente paso natural, consiste en añadir elementos locales de densidad, esto nos lleva a una tercera aproximación denotada como meta-GGA, donde E_{xc} es ahora función de la densidad, del gradiente, laplaciano y de las densidades de los orbitales cinéticos de Kohn-Sham $\tau_\sigma(\vec{r})$ los cuales se expresan de la siguiente forma:

$$\tau_\sigma(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{occ.} |\nabla\phi_{i\sigma}(\vec{r})|^2. \quad (1.48)$$

El funcional de intercambio y correlación dentro de la aproximación meta-GGA queda expresado:

$$E_{xc}^{MGGA}[\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}), \nabla^2\rho(\vec{r}), \tau_\sigma(\vec{r}))d\vec{r}. \quad (1.49)$$

- Métodos híbridos

Existen también funcionales que denominamos híbridos. Estos funcionales combinan las partes del funcional de intercambio como el de correlación, partiendo de la siguiente ecuación,

$$E_{xc} = E_x + E_c. \quad (1.50)$$

Un funcional muy utilizado es el funcional B3LYP que mezcla el funcional de intercambio de Becke (B88) [45] con el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr (LYP), en este funcional el número indica la cantidad de parámetros *empíricos*. El funcional queda definido por,

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_xE_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP}, \quad (1.51)$$

donde $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$ y $a_c = 0.81$ son los parámetros empíricos y se escogieron por que ajustaban mejor un conjunto de datos experimentales.

1.5 Conjuntos base

En los cálculos de estructura electrónica se debe determinar el número de integrales que se utilizarán para cada electrón del sistema, así como la forma de la función de onda, la cual se representa por un **conjunto base**. Para seleccionar una base adecuada para un cálculo se debe considerar la complejidad del sistema y el tiempo de cómputo. Al elegir una base pequeña se obtienen cálculos muy rápidos, pero poco precisos; mientras que al aumentar el número de funciones base se ocupa un mayor tiempo de cómputo, sin embargo, proporcionan una mejor representación del sistema [46, 47]. Las funciones base que más se utilizan en los cálculos de estructura electrónica son las funciones orbitales de tipo Slater (STO, por sus siglas en inglés) y las funciones orbitales de tipo gaussiano (GTO, por sus siglas en inglés).

Las funciones STO tienen la siguiente forma:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{(2-l)}e^{-\zeta r} \quad (1.52)$$

donde N es la constante de normalización, $Y_{l,m}$ son funciones conocidas como armónicos esféricos. Las funciones STO dependen de la distancia r entre el núcleo y los electrones.

Las funciones GTO se escriben, en coordenadas esféricas, como:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{(2n-2-l)}e^{-\zeta r^2}, \quad (1.53)$$

o bien, en coordenadas cartesianas, como

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2}, \quad (1.54)$$

donde l_x, l_y , y l_z son tres números enteros relacionados con el tipo de orbital atómico (ver Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Forma de los orbitales

$l_x + l_y + l_z$	Tipo de orbital
0	s
1	p
2	d
3	f
4	g
⋮	⋮

La distancia entre el núcleo y los electrones, r , depende del exponencial, el cual es más pequeño en las funciones GTO que en las funciones STO, es decir, las funciones tipo Slater decaen

más lentamente.

Por otra parte, en el núcleo, una función GTO tiene pendiente 0,

$$\left[\frac{d}{dr} e^{-\alpha r^2} \right]_{r=0} = 0 \quad (1.55)$$

mientras que las funciones STO tienen una derivada discontinua,

$$\left[\frac{d}{dr} e^{-\zeta r} \right]_{r=0} \neq 0. \quad (1.56)$$

En general, las funciones GTO no describen adecuadamente a la función de onda. Sin embargo, el producto de dos funciones gaussianas, centradas en dos diferentes puntos, puede reducirse a una tercera gaussiana en un punto centrado entre ambas funciones. Es por ello que al realizar combinaciones lineales de estas funciones, se logra una descripción mejor de la función de onda [46].

Además de la forma, también se puede definir el tamaño de la base. Existen diversos tipos de funciones base, por ejemplo las de funciones base de Pople, las cuales se escriben mediante una secuencia de números y letras de la forma $k-nlmG$, donde la k se refiere a la función de los electrones internos *core*, y nlm se refieren al número de funciones utilizadas para describir a los electrones de valencia, compuestas por combinaciones lineales de gaussianas primitivas, G . Sin embargo, para obtener mejores resultados podemos mejorar la base, aplicando alguno de los siguientes esquemas:

- **bases polarizadas.** En este esquema cada átomo se describe con funciones de alto momento angular, es decir, a los elementos del primer periodo de la tabla periódica se les adicionan orbitales p y a los del segundo (Li a Ne) orbitales d . Esta distribución electrónica en el enlace es diferente, lo que genera una descripción mejor del enlace químico. Las bases polarizadas se denotan colocando la función que se aumentó entre paréntesis, 6-31G(d,p), o colocando un asterisco para el orbital d y dos para el orbital p , 6-31G**.
- **bases difusas.** En este esquema los átomos no son descritos por funciones de alto momento angular. Por el contrario, se aumenta el tamaño de la función respetando la forma del orbital y se incrementa la distancia entre el núcleo y los electrones (su exponente es más pequeño), describiendo mejor a los electrones que se encuentren más alejados del núcleo. Este conjunto de base proporciona mejores resultados cuando se trata de describir aniones, estados excitados y pares de electrones libres. Las bases difusas se representan con dos signos + cuando se añaden a los elementos del primer y segundo periodo, 6-31G++(d,p), y con un signo + cuando se añade sólo a los elementos del segundo periodo, 6-31G+(p) [46].

Otro conjunto de bases son las llamadas **bases consistentes con la correlación**, desarrolladas por Dunning [47–49]. Este conjunto de base recupera de manera equilibrada la energía de correlación e incluyen funciones con alto momento angular (d, f, g, \dots), las cuales reducen el error en la energía de correlación en 1 kcal/mol o menos. Su desarrollo se basa en el hecho de que las funciones de base se pueden agrupar en conjuntos de funciones que dan cuenta en una cantidad aproximadamente equivalente de la energía de correlación, y cuya eficiencia es máxima en la

agrupación establecida. Por ejemplo, la primera función d proporciona una cantidad importante de energía de correlación, pero la contribución de la segunda función d es equivalente a la primera función f , y una tercera función d tiene una aportación similar a la segunda f y la primera función g .

En concreto, la **base consistente con la correlación de valencia polarizada doble-zeta** (cc-pVDZ), contiene la función primitiva $(9s4p1d/4s, 1p)$ contraída en la función $[3s2p1d/2s, 1p]$, la V indica un esquema de contracción particular para los orbitales de valencia.

Una notación que es más antigua, pero que aún se emplea y es la que utilizaremos en este trabajo de tesis, consiste en el uso del acrónimo TZV (de valencia triple-zeta) indicando que hay tres contracciones de valencia, tales como en una base 6-311G. Los acrónimos SZ y DZ se utilizan para simple zeta y doble zeta, respectivamente. Una p en esta notación indica el uso de funciones de polarización.

Una extensión a esta última notación es aug-cc-pVTZ. El aug denota que es una base aumentada (es decir se incluyen funciones difusas). El cc denota que es una base consistente con la correlación, esto es, que las funciones fueron optimizadas para un mejor desempeño en los cálculos correlacionados. La p denota que las funciones de polarización se incluyen sobre todos los átomos. El VTZ para triple zeta de valencia significa que los orbitales de valencia se describen por tres contracciones.

Los elementos no diagonales de la matriz densidad reducida de orden uno: vocabulario básico, contribuciones a partir de orbitales atómicos y moleculares

2.1 Resumen

En este capítulo se presenta por primera vez una manera alterna de estudiar a los elementos no diagonales (END) de la matriz densidad reducida de orden uno (MDR-1). Para ello se define un vocabulario básico *ad hoc*, el cual describirá las regiones de información no local de los mapas de la MDR-1. Se estudian las MDR-1 de orbitales moleculares (OM), construidas a partir de orbitales atómicos (OA) utilizando funciones de tipo Slater. En la última sección se presenta la MDR-1 para dos casos de moléculas sencillas: H₂ y LiH. El objetivo es interpretar a los END de la MDR-1 a partir de la contribución de los OA a los OM de enlace y antienlace.

2.2 Introducción

La densidad electrónica sólo proporciona la descripción del sistema de manera local, por ello es necesario recurrir a la matriz densidad reducida de orden uno (MDR-1), la cual incluye una extensión no local de la densidad electrónica. Este hecho es particularmente relevante en el estudio del enlace químico, ya que las regiones no diagonales de la MDR-1 están directamente relacionadas con la energía cinética de los electrones [11]. Es más, se ha encontrado que la estructura de la MDR-1 está claramente influenciada por el tipo de enlace presente en el sistema químico de estudio, como en el caso de los enlaces covalentes [11]. Sin embargo, y debido a la dimensionalidad de la MDR-1 ($\gamma(\vec{r}; \vec{r}')$), el análisis directo de ésta como base de estudio del enlace químico se hace impracticable, por lo que se recurre a funciones de ella que conservan su información no local (no diagonal) [50]. Una alternativa para abordar el problema de la dimensionalidad es proyectar a la MDR-1 a lo largo del eje del enlace internuclear. Si el enlace es alineado en el eje z y $x = x' = 0$ y $y = y' = 0$, se obtiene una proyección bidimensional de la MDR-1 ($\gamma(z; z')$). A pesar de tener una representación adecuada de la MDR-1, la estructura de la región no diagonal es muy compleja y difícil de abordar. Con la finalidad de contribuir al entendimiento de la estructura no diagonal y de recuperar información relacionada con el enlace químico, optamos por definir algunos elemen-

tos geométricos¹ (regiones y puntos). Para entender la estructura de los elementos no diagonales se estudia en ellos las contribuciones de los orbitales atómicos, los orbitales moleculares, y finalmente el enlace químico. Los orbitales atómicos de interés son del tipo s y p , debido a que son los que participan de manera más importante en los enlaces σ entre elementos representativos.

2.3 Metodología

Formalmente, la MDR-1 es un objeto matemático del cual se puede extraer información de la función de onda relacionada con las propiedades de una partícula. Al integrar la ecuación 1.10 sobre la coordenada de espín, se obtiene la MDR-1 libre de espín

$$\gamma(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{r}}') = \int \gamma(\vec{\mathbf{X}}_1; \vec{\mathbf{X}}_1') d\sigma, \quad (2.1)$$

donde los elementos diagonales son la densidad electrónica $\rho(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{r}}' = \vec{\mathbf{r}})$. Por otro lado, hasta el momento pocos estudios están dedicados al análisis e interpretación de elementos no diagonales [11, 12]. Una forma alterna de estudiar a los END es dividirlos en regiones.

A partir de la MDR-1 de un sistema molecular, evaluada en términos de orbitales moleculares ψ_i con números de ocupación n_i ,

$$\gamma(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{r}}') = \sum_i^{\text{occ}} n_i \psi_i(\vec{\mathbf{r}}) \psi_i^*(\vec{\mathbf{r}}'), \quad (2.2)$$

se puede realizar una proyección del sistema de estudio si lo alineamos al eje \mathbf{z} (eje internuclear), es decir, $\gamma(\vec{\mathbf{r}}|_{x=0, y=0}; \vec{\mathbf{r}}'|_{x'=0, y'=0})$. En la siguiente sección se describe una proyección bidimensional para la MDR-1.

2.3.1 Vocabulario básico

La figura 2.1 muestra un mapa bidimensional de la MDR-1 para una molécula diatómica hipotética AB. El objetivo es plantear un vocabulario básico en el cual se muestra la división de los END en regiones que caracterizan a la *información no local*. Llamaremos *información no local* a los puntos y las regiones de la MDR-1 que se encuentren fuera de la diagonal identificada con la densidad electrónica. Estos puntos y regiones revelan información química relacionada sólo con una partícula contenida en la función de onda, la cual es originada por el producto de la misma función de onda en dos puntos diferentes. En este estudio la *información local* corresponde a $\mathbf{z} = \mathbf{z}'$. Las regiones de información no local pueden ayudar a la interpretación de la naturaleza del enlace químico. La descripción en detalle de los puntos y las regiones marcados en este mapa es:

1. El punto $\mathbf{z}_A = \mathbf{z}'_A$, lo denotamos como **A** y coincide con la posición del núcleo A. En este punto $\gamma(\mathbf{A}) = \gamma(\mathbf{z}_A; \mathbf{z}'_A) = \rho(\mathbf{A})$.

¹La descripción de los elementos geométricos se presenta en la sección 2.3.1.

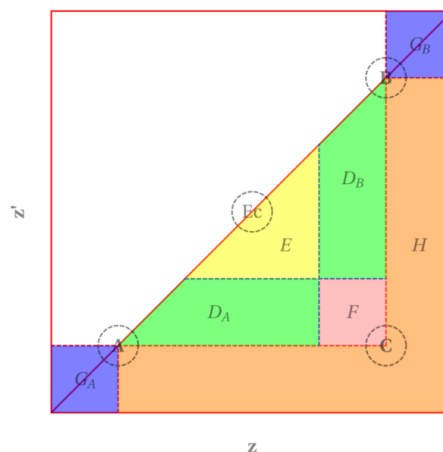


Figura 2.1. Definición de los puntos y regiones de los END más importantes dentro de un mapa hipotético de MDR-1.

2. El punto $\mathbf{z}_B = \mathbf{z}'_B$, lo denotamos como **B** y coincide con la posición del núcleo B. En este punto $\gamma(\mathbf{B}) = \gamma(\mathbf{z}_B; \mathbf{z}'_B) = \rho(\mathbf{B})$.
3. La recta que se forma cuando $\mathbf{z} = \mathbf{z}'$ corta los puntos **A** y **B**; a lo largo de esta recta $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ se reduce a la $\rho(\mathbf{z})$.
4. El punto **Ec**, también llamado punto crítico de enlace (PCE), se caracteriza por un mínimo entre los puntos **A** y **B** (en el contexto de la teoría cuántica de átomos en moléculas desarrollada por Bader, *et al* [9]).
5. La recta que se forma cuando $\mathbf{z} = -\mathbf{z}'$ es llamada diagonal secundaria. La diagonal secundaria es un corte perpendicular a la densidad electrónica. En sistemas homonucleares esta diagonal cruza el punto **Ec**, en cambio, para sistemas heteronucleares la diagonal secundaria se desplaza del origen del sistema coordenado al PCE.
6. El punto **C** es el elemento no diagonal más importante, este punto se define mediante $(\mathbf{z}_B; \mathbf{z}'_{-A}(\mathbf{B}))$ y en él, el valor de $\gamma(\mathbf{z}_B; \mathbf{z}'_{-A}(\mathbf{B}))$ corresponde al producto de la función de onda de los puntos **A** y **B**.² La magnitud y estructura de la MDR-1 en este punto dependerá de los puntos **A** y **B**.

En la figura 2.1 se observa que las regiones D_A , D_B , E y F corresponden a áreas cercanas al **Ec** (PCE) por lo que las relacionamos con el enlace químico y las regiones G_A , G_B y H son las que no participan en el enlace químico.

- Las regiones relacionadas con el enlace químico son las que se encuentran en el triángulo definido por los puntos **A**, **B** y **C**.

1. La región D_A se define como una región de información no local de *corto alcance*³ cerca de **A**, la cual proviene de las contribuciones de la región interna (core) de **A**.

²De aquí en adelante **C** será llamado *punto crítico de interacción de core, PCIC*.

³Todos los puntos de la MDR-1 que se encuentren fuera de la densidad electrónica, en las cercanías de los puntos **A**, **B** y **Ec** los llamaremos información no local de *corto alcance*.

2. La región D_B se define como una región de información no local de corto alcance cerca de \mathbf{B} , la cual proviene de las contribuciones del core de \mathbf{B} .
3. La región E se define como una región de información no local de corto alcance cerca de \mathbf{E}_c . Esta región es relevante para el estudio del efecto del enlace químico (capítulo 3) y el efecto de la correlación electrónica (capítulo 4), ya que contiene información de las regiones de valencia de \mathbf{A} y \mathbf{B} .
4. La región F se define como una región de información no local de *largo alcance*⁴ cerca de \mathbf{C} . La información que contiene esta región se debe al producto de las regiones D_A y D_B que contienen la contribución del core de \mathbf{A} y \mathbf{B} al enlace químico.

Para moléculas diatómicas tenemos que considerar dos casos:

1. Homonucleares (tomando en cuenta que la posición de núcleos son las coordenadas de puntos \mathbf{A} y \mathbf{B}).
 - La magnitud de $\rho(\mathbf{z}_A; \mathbf{z}'_A) = \rho(\mathbf{z}_B; \mathbf{z}'_B)$.
 - El punto \mathbf{E}_c se encuentra en el origen del mapa de la MDR-1.
 - La MDR-1 es simétrica respecto a la diagonal secundaria.
2. Heteronucleares
 - La magnitud de $\rho(\mathbf{z}_A; \mathbf{z}'_A) \neq \rho(\mathbf{z}_B; \mathbf{z}'_B)$.
 - La posición del punto \mathbf{E}_c no es el origen del mapa de la MDR-1; su ubicación dependerá de la naturaleza química de los núcleos centrados en los puntos \mathbf{A} y \mathbf{B} .
 - Dada la posición del punto \mathbf{E}_c , la MDR-1 no es simétrica respecto a la diagonal secundaria.

A partir de las definiciones anteriores se abordarán los mapas de MDR-1: (i) orbitales atómicos, (ii) orbitales moleculares y (iii) dos casos modelo de moléculas diatómicas en el contexto de la teoría de orbital molecular; todos ellos construidos a partir de funciones STO. El objetivo de seguir este procedimiento es entender de forma gradual los cambios en los END de la MDR-1, producidos en principio por un OA, en seguida por la combinación de dos OA (un orbital molecular) y sus efectos en la formación de un enlace químico.

2.4 Resultados

2.4.1 MDR-1 de orbitales atómicos

Los mapas de MDR-1 para orbitales atómicos fueron construidos a partir de

$$\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') = \phi_{\text{STO}}(\mathbf{z})\phi_{\text{STO}}^*(\mathbf{z}'), \quad (2.3)$$

⁴Todos los puntos de la MDR-1 que se encuentren fuera de la densidad electrónica, en las cercanías del punto \mathbf{C} serán llamados información no local de *largo alcance*.

donde $\phi_{\text{STO}}(\mathbf{z})$ corresponde a los OA en términos de funciones de tipo Slater con $\mathbf{x} = 0$ y $\mathbf{y} = 0$. En la tabla 2.1 se presentan las funciones de onda correspondientes a los OA, con las cuales fueron contruidos los mapas de MDR-1 de esta sección.

Tabla 2.1. Orbitales atómicos con funciones de tipo Slater.

Orbital	1s	2s	2pz	3s	3pz
$\phi_{\text{STO}}(\vec{\mathbf{r}})$	$\sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} e^{-\zeta \vec{\mathbf{r}}}$	$\sqrt{\frac{\zeta^5}{3\pi}} \vec{\mathbf{r}} e^{-\zeta \vec{\mathbf{r}}}$	$\sqrt{\frac{\zeta^5}{\pi}} \mathbf{z} e^{-\zeta \vec{\mathbf{r}}}$	$\sqrt{\frac{2\zeta^7}{45\pi}} \vec{\mathbf{r}}^2 e^{-\zeta \vec{\mathbf{r}}}$	$\sqrt{\frac{2\zeta^7}{15\pi}} \vec{\mathbf{r}} \mathbf{z} e^{-\zeta \vec{\mathbf{r}}}$
	$ \vec{\mathbf{r}} = \sqrt{\mathbf{x}^2 + \mathbf{y}^2 + \mathbf{z}^2}$				

Los casos 1s, 2s y 3s

En la figura 2.2 se muestran los mapas de la MDR-1 correspondientes a los orbitales atómicos 1s, 2s y 3s, contruidos a partir de la ecuación 2.3 utilizando las funciones de onda mostradas en la tabla 2.1. El exponente ζ se elige de manera arbitraria: para los OA de tipo s se asignó el valor de 1.0. El origen del mapa de la MDR-1 es el centro del sistema coordenado. Para el caso 1s, en el mapa de la MDR-1 podemos identificar la forma de un cuadrado con vértices en los ejes coordenados, dicha forma se atribuye a la condición de cúspide nuclear [51] típica de las funciones STO. Los mapas de la MDR-1 para los casos 2s y 3s presentan la misma estructura. Finalmente, todos los mapas de MDR-1 de OA de tipo s reflejarán solo la contribución de la parte radial de la función STO (comúnmente llamada extensión del orbital) [27].

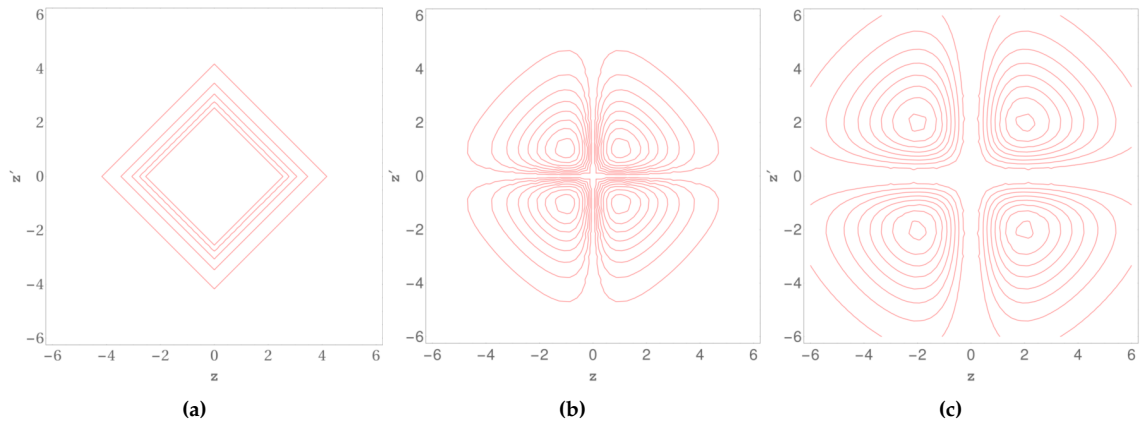


Figura 2.2. MDR-1 de orbitales atómicos (a) 1s, (b) 2s y (c) 3s. El intervalo de las líneas de contorno es de -1.1 a $1.1 a_0^{-3}$ con incrementos de $0.005 a_0^{-3}$. Abreviado de aquí en adelante como $[-1.1(0.005)1.1]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo). El exponente orbital ζ es 1.0.

Los casos $2pz$ y $3pz$

La figura 2.3 muestra los mapas de la MDR-1 correspondientes a los orbitales atómicos $2pz$ y $3pz$, contruidos de manera similar a los anteriores. El valor del exponente ζ es 1.0 y el origen del mapa de la MDR-1 es el centro del sistema coordenado. En los orbitales de tipo p los END de la MDR-1, además de la extensión orbital, reflejan una característica muy importante que es la fase, la cual se origina por la contribución de la parte angular del OA. En el mapa de MDR-1 se observan regiones positivas a lo largo de los elementos diagonales (densidad electrónica) y regiones negativas en los END, originando líneas nodales que cruzan el origen del mapa. Estos nodos son la característica más importantes en estos mapas.

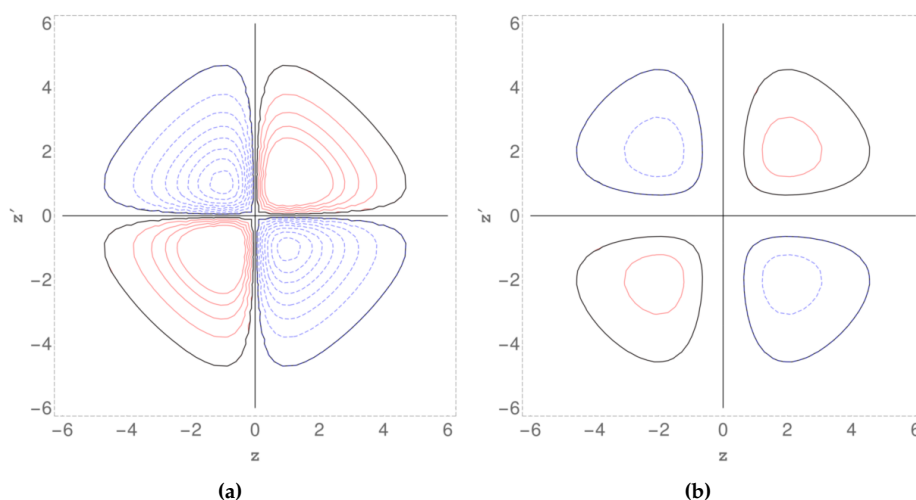


Figura 2.3. MDR-1 de orbitales atómicos $2pz$ y $3pz$. El intervalo de las líneas de contorno es $[0.0(0.005)1.1]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y $[-1.1(0.005)0.0]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul). El exponente orbital ζ es 1.0.

2.4.2 MDR-1 de orbitales moleculares

Los mapas de MDR-1 para orbitales moleculares fueron contruidos a partir de:

$$\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') = \psi_i(\mathbf{z})\psi_i^*(\mathbf{z}'), \quad (2.4)$$

donde los OM $\psi_i(\mathbf{z})$ y $\psi_i^*(\mathbf{z}')$ se definen con orbitales atómicos de tipo Slater de la forma:

$$\psi_i(\mathbf{z}) = \phi_A(\mathbf{z}) \pm \phi_B(\mathbf{z}), \quad (2.5)$$

$$\psi_i^*(\mathbf{z}') = \phi_A^*(\mathbf{z}') \pm \phi_B^*(\mathbf{z}'). \quad (2.6)$$

La combinación positiva o en fase de los OA da como resultado un OM de enlace y la combinación negativa o fuera de fase genera un OM de antienlace. Con el objetivo de interpretar e identificar la información a nivel no local que aportan los END al enlace químico, en términos de la contribución de un solo OM, se estudian los mapas de la MDR-1 de los OM de enlace y antienlace de tipo σ

$(1s - 1s, 2pz - 1pz, 2pz - 1s)$. Estos mapas son descritos en términos de las regiones definidas en la sección 2.3.1. Sin embargo, es importante hacer notar que los mapas descritos en esta sección sólo reflejan las contribuciones de una sola interacción dada por un OM. Una consecuencia de ello, es que la región F se incluye en la región E^5 .

El caso 1s-1s

La MDR-1 de enlace 1s-1s se genera a partir de la combinación positiva de dos OA 1s, los cuales están separados por una distancia de 1.4564 u.a. y un exponente orbital $\zeta = 2.0$. El mapa de MDR-1 de antienlace se construye a partir de la combinación negativa de los OA a la misma distancia. La figura 2.4 muestra los mapas de la MDR-1 para los OM de enlace y antienlace. En estos dos mapas se identifica a todos los puntos y las regiones de la MDR-1 definidos en la sección 2.3.1. Los orbitales atómicos 1s están centrados en los puntos **A** y **B**. La descripción en detalle es la siguiente:

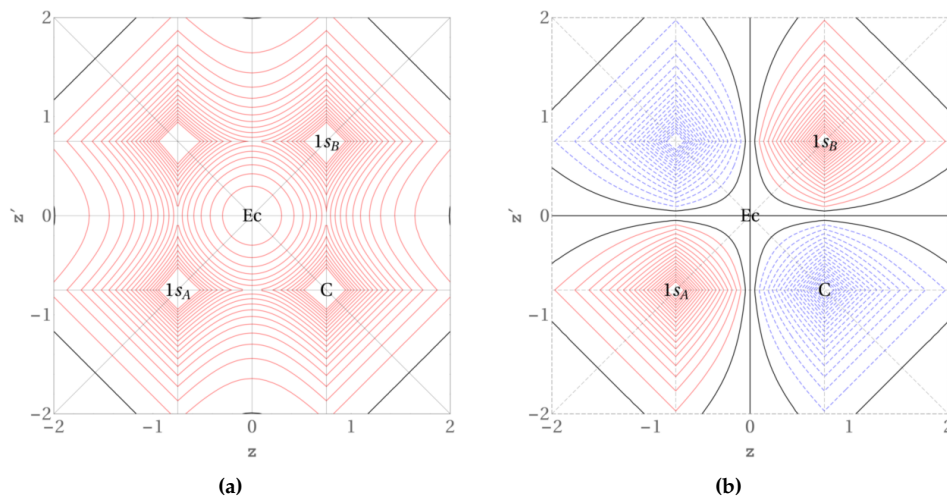


Figura 2.4. MDR-1 de la combinación lineal de dos OA 1s de tipo Slater (el exponente ζ es 2.0). Los OA son centrados en $\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -0.7500$ a. u. y $\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 0.7500$ a. u. El intervalo de las líneas de contorno es $[0.0(0.1)2.0]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y $[-2.0(0.1)0.0]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul). (a) MDR-1 de enlace y (b) MDR-1 de antienlace.

1. MDR-1 de enlace $\sigma(1s - 1s)$

- El OA $1s_A$ está ubicado en $\{\mathbf{z}; \mathbf{z}'\} = \{-0.7500; -0.7500\}$ y el OA $1s_B$ está ubicado en $\{\mathbf{z}; \mathbf{z}'\} = \{0.7500; 0.7500\}$; la magnitud de $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ en ambos puntos es la misma.
- El punto **C** se localiza en $\{\mathbf{z}; \mathbf{z}'\} = \{0.7500; -0.7500\}$, la magnitud de $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ es **positiva** derivada del producto de los dos OA $1s_A$ y $1s_B$.
- Como $1s_A = 1s_B$, el punto Ec se ubica en el origen de la MDR-1 ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 0.0$).

⁵Los mapas de MDR-1 que son descritos por más de una interacción orbital conservan la regiones E y F .

- En el mapa de la MDR-1 se puede observar que las regiones de los END están conectados a la densidad electrónica ($\rho(\mathbf{z}; \mathbf{z}' = \mathbf{z})$). La conexión se da a partir de las trayectorias $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{1s}_A$, $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{1s}_B$ y $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{Ec}$, las cuales son postuladas por primera vez (una manera rigurosa de caracterizar las trayectorias es a partir del estudio del campo gradiente de $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, ver capítulo 5).
- La región E se extiende hasta los puntos $\{\mathbf{z}; \mathbf{z}'\} = \{0.0; -0.7500\}$, $\{0.7500; 0.0\}$ y $\{0.0; 0.0\}$, localizados en las trayectorias ya mencionadas. En esta región se ha definido la trayectoria $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{Ec}$, la cual es de **descenso**⁶ o “camino de enlace a nivel no local”. Las trayectorias de descenso que se extienden hasta $\mathbf{z} = 0.0$, para $\mathbf{z}' = \mathbf{1s}_A$ constante ($\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{1s}_A$) y $\mathbf{z}' = 0.0$, para $\mathbf{z} = \mathbf{1s}_B$ constante ($\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{1s}_B$), manifiestan el efecto multiplicativo o de interferencia de los OA que generan el OM de enlace (interferencia de los orbitales de core y de valencia) los cuáles están centrados en la posición de los OA $\mathbf{1s}_A$ y $\mathbf{1s}_B$.
- Las trayectorias $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{1s}_A$ y $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{1s}_B$ en las regiones D_A y D_B , son trayectorias de **ascenso** que se extienden desde $\mathbf{z} = 0.0$ hasta $\mathbf{z} = \mathbf{1s}_A$ con $\mathbf{z}' = \mathbf{1s}_A$ y desde $\mathbf{z} = \mathbf{1s}_B$ hasta $\mathbf{z} = 0.0$ con $\mathbf{z}' = 0.0$, respectivamente. Estas regiones se encuentran cerca de $\mathbf{1s}_A$ en la dirección de \mathbf{C} a $\mathbf{1s}_A$ y cerca de $\mathbf{1s}_B$ en la dirección de \mathbf{C} a $\mathbf{1s}_B$.
- Las trayectorias $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{1s}_A$ y $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{1s}_B$ no presentan ningún nodo pero un sí mínimo en los puntos $\{\mathbf{z}; \mathbf{z}'\} = \{0.0, -0.7500\}$ y $\{0.7500; 0.0\}$ que determinan la extensión de los OA $\mathbf{1s}_A$ y $\mathbf{1s}_B$.

2. MDR-1 de antienlace $\sigma^*(1s - 1s)$

- El OA $\mathbf{1s}_A$ está ubicado en $\{\mathbf{z}; \mathbf{z}'\} = \{-0.7500; -0.7500\}$ y el punto $\mathbf{1s}_B$ está ubicado en $\{\mathbf{z}; \mathbf{z}'\} = \{0.7500; 0.7500\}$. La interferencia de $\psi_i(\mathbf{z})$ con $\psi_i^*(\mathbf{z}')$ en la posición $\mathbf{1s}_A$ y $\mathbf{1s}_B$ es siempre de magnitud positiva, sin importar la fase de la función de onda que describe el OM. Todos los puntos a lo largo de diagonal principal de la MDR-1 serán de magnitud positiva; este efecto no se presenta en la densidad electrónica del orbital molecular $\sigma^*(1s - 1s)$.
- El punto \mathbf{C} se localiza en $\{\mathbf{z}; \mathbf{z}'\} = \{0.7500; -0.7500\}$ y es de magnitud **negativa**, reflejando claramente el efecto multiplicativo de fases diferentes ($\psi_i(\mathbf{z} = \mathbf{1s}_B)\psi_i^*(\mathbf{z}' = \mathbf{1s}_A)$) como una región negativa en los END. Las contribuciones negativas en las cercanías del punto \mathbf{C} son características de una interacción de antienlace.
- En el mapa de la MDR-1 de OM $\sigma^*(1s - 1s)$ se observa que los END están conectados a $\rho(\mathbf{z}; \mathbf{z}' = \mathbf{z})$. La región E se extiende hasta los puntos $\{\mathbf{z}; \mathbf{z}'\} = \{0.0; -0.7500\}$, $\{0.7500; 0.0\}$ y $\{0.0; 0.0\}$, localizados en las trayectorias ya mencionadas. En esta región, se ha definido la trayectoria $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{Ec}$, la cual ahora es de **ascenso**⁷ o “camino de antienlace no local”. Las trayectorias de ascenso que se extienden hasta $\mathbf{z} = 0.0$, para $\mathbf{z}' = \mathbf{1s}_A$ constante ($\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{1s}_A$) y $\mathbf{z}' = 0.0$, para $\mathbf{z} = \mathbf{1s}_B$ constante ($\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{1s}_B$), corresponden a la interferencia de los OA que generan el OM de antienlace (interferencia de los orbitales de core y de valencia con fase diferente) los cuáles están centrados en la posición de los OA $\mathbf{1s}_A$ y $\mathbf{1s}_B$.

⁶El punto \mathbf{C} donde se origina la trayectoria es un máximo y el punto \mathbf{Ec} donde termina es un mínimo.

⁷El punto \mathbf{C} donde se origina la trayectoria es un mínimo y el punto \mathbf{Ec} donde termina es un máximo.

- Las trayectorias $C \rightarrow 1s_A$ y $C \rightarrow 1s_B$ en las regiones D_A y D_B , son trayectorias de **ascenso** que se extienden desde $z = 0.0$ hasta $z = 1s_A$ con $z' = 1s_A$ y desde $z = 1s_B$ hasta $z = 0.0$ con $z' = 0.0$, respectivamente. Un punto en esta trayectoria está cerca de $1s_A$ en la dirección de C a $1s_A$ y cerca de $1s_B$ en la dirección de C a $1s_B$.
- Las trayectorias $C \rightarrow 1s_A$ y $C \rightarrow 1s_B$, presentan dos nodos perpendiculares. Los nodos son etiquetados como nodo vertical y nodo horizontal, respectivamente. Los nodos son originados por la combinación negativa o fuera de fase de dos OA $1s$ de tipo Slater. Las trayectorias cruzan los puntos $\{z; z'\} = \{0.0; -0.7500\}$ y $\{0.7500; 0.0\}$, los cuales delimitan la extensión de los OA $1s_A$ y $1s_B$ o extensión de la característica de antienlace.

El caso $2pz-2pz$

La figura 2.5 muestra los mapas de MDR-1 de enlace y de antienlace de dos orbitales $2pz$ de tipo Slater, los cuales están separados por una distancia de 1.8596 u.a y un exponente orbital $\zeta = 2.0$. En estos dos mapas se identifican todos los puntos y regiones que caracterizan a los END de la MDR-1 (ver sección 2.3.1). Las funciones de onda de los dos OA ($2pz$) se ubican en los puntos **A** y **B**. Se puede observar que el mapa de la MDR-1 es un caso especial dado que presenta dos nodos: uno vertical y uno horizontal, que cruzan a los puntos $2pz_A$ y $2pz_B$, respectivamente. La presencia de estos dos nodos se debe a la parte angular de la función orbital $2pz$. Una descripción en detalle es la siguiente:

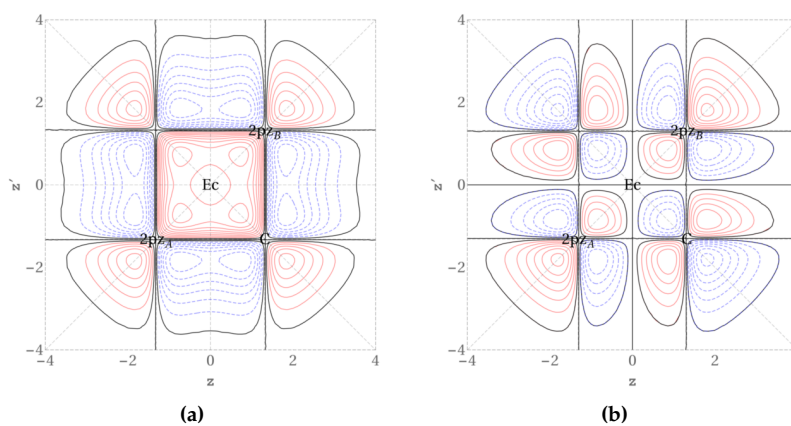


Figura 2.5. MDR-1 de la combinación lineal de dos $2pz$ de tipo Slater (el exponente ζ es 2.0). Los OA son centrados en $z = z' = -1.3150$ a. u. y $z = z' = 1.3150$ a. u. El intervalo de las líneas de contorno es $[0.0(0.05)0.75]$ para $\gamma(z; z') > 0$ (líneas continuas en rojo) y $[-0.75(0.05)0.0]$ para $\gamma(z; z') < 0$ (líneas discontinuas en azul). (a) MDR-1 de enlace y (b) MDR-1 de antienlace.

1. MDR-1 de enlace $\sigma(2pz - 2pz)$

- El OA $2pz_A$ está ubicado en $\{z; z'\} = \{-1.3150; -1.3150\}$ y el OA $2pz_B$ está ubicado en $\{z; z'\} = \{1.3150; 1.3150\}$; la magnitud de $\gamma(z; z')$ en estos puntos es cero.

- El punto **C** se localiza en $\{\mathbf{z}; \mathbf{z}'\} = \{1.3150; -1.3150\}$ y el valor de $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ en este punto es cero, dado que es descrito por $\psi_i(\mathbf{z} = 2\mathbf{pz}_B)\psi_i^*(\mathbf{z}' = 2\mathbf{pz}_A)$.
- Como $\mathbf{A} = \mathbf{B}$, el punto **Ec** está ubicado en el origen de la MDR-1 ($\{\mathbf{z}; \mathbf{z}'\} = \{0.0; 0.0\}$).
- La conexión de los END con la densidad electrónica en el mapa de la MDR-1 se da a través de las trayectorias $\mathbf{C} \rightarrow 2\mathbf{pz}_A$ (línea nodal), $\mathbf{C} \rightarrow 2\mathbf{pz}_B$ (línea nodal) y $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{Ec}$.
- La región *E* es más compleja que en el caso de MDR-1 del OM $\sigma(1s - 1s)$, sin embargo, abordamos su estudio a partir de su extensión hasta los puntos $\{\mathbf{z}; \mathbf{z}'\} = \{0.0; -1.3150\}$, $\{1.3150; 0.0\}$ y $\{0.0; 0.0\}$. Estos tres puntos definen la región de corto alcance relacionada con la interacción orbital de enlace (región positiva). En esta región se encuentra la trayectoria $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{Ec}$, la cual es de **ascenso-descenso**⁸ o “camino de enlace a nivel no local”. Las trayectorias o líneas nodales que se extienden desde **C** hasta $\mathbf{z} = 0.0$, para $\mathbf{z}' = 2\mathbf{pz}_A$ constante y desde **C** hasta $\mathbf{z}' = 0.0$, para $\mathbf{z} = 2\mathbf{pz}_B$ constante, muestran la información que se origina por el efecto multiplicativo de los orbitales de tipo *p* (en fase o situación de enlace) $2\mathbf{pz}_A$ y $2\mathbf{pz}_B$ en las direcciones de **C** a $2\mathbf{pz}_A$ y **C** a $2\mathbf{pz}_B$, respectivamente.
- Las trayectorias $\mathbf{C} \rightarrow 2\mathbf{pz}_A$ y $\mathbf{C} \rightarrow 2\mathbf{pz}_B$ en las regiones D_A y D_B son parte de la línea nodal que cruzan los OA $2\mathbf{pz}_A$ y $2\mathbf{pz}_B$. Un punto sobre esta trayectoria está cerca de $2\mathbf{pz}_A$ en la dirección de **C** a $2\mathbf{pz}_A$ y cerca de $2\mathbf{pz}_B$ en la dirección de **C** a $2\mathbf{pz}_B$.
- Las trayectorias $\mathbf{C} \rightarrow 2\mathbf{pz}_A$ y $\mathbf{C} \rightarrow 2\mathbf{pz}_B$ no presentan ningún nodo perpendicular.

2. MDR-1 de antienlace $\sigma^*(2pz - 2pz)$

- El OA $2\mathbf{pz}_A$ está ubicado en $\{\mathbf{z}; \mathbf{z}'\} = \{-1.3150; -1.3150\}$ y el punto $2\mathbf{pz}_B$ está ubicado en $\{\mathbf{z}; \mathbf{z}'\} = \{1.3150; 1.3150\}$; la magnitud de $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ en estos puntos es cero.
- El punto **C** se localiza en $\{\mathbf{z}; \mathbf{z}'\} = \{1.3150; -1.3150\}$ y es un **nodo** descrito por el producto de: $\psi_i(\mathbf{z} = 2\mathbf{pz}_B)\psi_i^*(\mathbf{z}' = 2\mathbf{pz}_A)$. Valores negativos de $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ a lo largo de la diagonal secundaria serán indicativos de una interacción de antienlace [11].
- La conexión de los END con la densidad electrónica en el mapa de la MDR-1 se da a través de las trayectorias $\mathbf{C} \rightarrow 2\mathbf{pz}_A$ (línea nodal), $\mathbf{C} \rightarrow 2\mathbf{pz}_B$ (línea nodal) y $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{Ec}$.
- La extensión de la región *E* se define hasta los puntos $\{\mathbf{z}; \mathbf{z}'\} = \{0.0; -1.3150\}$, $\{1.3150; 0.0\}$ y $\{0.0; 0.0\}$. En esta región se encuentra la trayectoria $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{Ec}$, la cual es de **descenso-ascenso**⁹ o “camino de antienlace a nivel no local”. Las trayectorias o líneas nodales que se extienden desde **C** hasta $\mathbf{z} = 0.0$, para $\mathbf{z}' = 2\mathbf{pz}_A$ constante y desde **C** hasta $\mathbf{z}' = 0.0$, para $\mathbf{z} = 2\mathbf{pz}_B$ constante, se originan por el efecto de interferencia de los orbitales de tipo *p* (fuera de fase o situación de antienlace) $2\mathbf{pz}_A$ y $2\mathbf{pz}_B$ en las direcciones de **C** a $2\mathbf{pz}_A$ y **C** a $2\mathbf{pz}_B$, respectivamente.
- Las trayectorias $\mathbf{C} \rightarrow 2\mathbf{pz}_A$ y $\mathbf{C} \rightarrow 2\mathbf{pz}_B$ en las regiones D_A y D_B , son parte de la línea nodal que cruza los puntos $2\mathbf{pz}_A$ y $2\mathbf{pz}_B$. Estas regiones son cercanas a $2\mathbf{pz}_A$ en la dirección de **C** a $2\mathbf{pz}_A$ y cerca de $2\mathbf{pz}_B$ en la dirección de **C** a $2\mathbf{pz}_B$.

⁸El punto **C** donde se origina la trayectoria es un nodo y el punto **Ec** donde termina es un mínimo, entre estos dos puntos hay un máximo.

⁹El punto **C** donde se origina la trayectoria es un nodo y el punto **Ec** donde termina es un punto silla, entre estos dos puntos hay un mínimo.

- Las trayectorias $C \rightarrow A$ y $C \rightarrow B$ presentan dos nodos perpendiculares etiquetados como nodo vertical y nodo horizontal. Los nodos son originados por la combinación negativa o fuera de fase los dos OA $2pz$ de tipo Slater, a diferencia de los nodos verticales y horizontales que cruzan a los OA $2pz_A$ y $2pz_B$ (parte angular del OA $2pz$). Los nodos cruzan las trayectorias $C \rightarrow 2pz_A$ y $C \rightarrow 2pz_B$ en los puntos $\{z; z'\} = \{0.0, -1.3150\}$ y $\{1.3150; 0.0\}$ y son consecuencia de la extensión del orbital $2pz$ de los dos OA $2pz_A$ y $2pz_B$ o la extensión de la característica de antienlace.

El caso $2pz-1s$

La figura 2.6 muestra los mapas de MDR-1 de enlace (combinación positiva o en fase) y antienlace (combinación negativa o fuera de fase) de un orbital $2pz$ con un orbital $1s$ de tipo Slater, separados por una distancia de 1.0889 u.a y un exponente orbital $\zeta = 2.0$. Estos mapas tendrán una mezcla de las características discutidas en los dos casos anteriores. La descripción en detalle de las regiones definidas en la sección 2.3.1 es la siguiente:

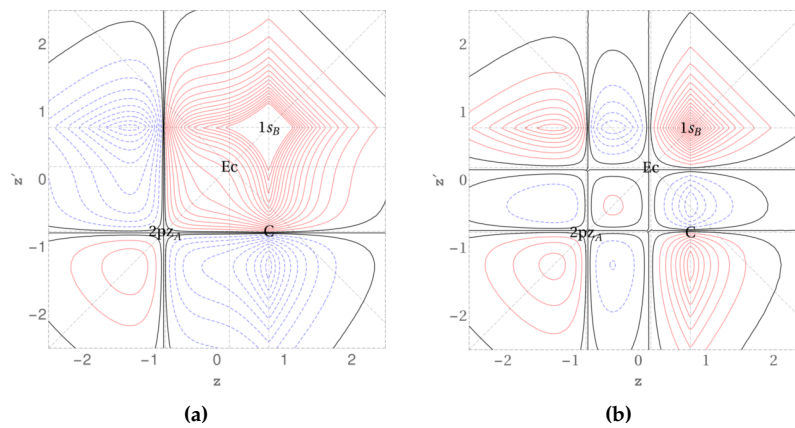


Figura 2.6. MDR-1 de la combinación lineal de un OA $2pz$ y un OA $1s$ de tipo Slater (el exponente ζ es 2.0). Los OA son centrados en $z = z' = -0.7700$ a. u. y $z = z' = 0.7700$ a. u., respectivamente. El intervalo de las líneas de contorno es $[0.0(0.1)1.75]$ para $\gamma(z; z') > 0$ (líneas continuas en rojo) y $[-1.75(0.1)0.0]$ para $\gamma(z; z') < 0$ (líneas discontinuas en azul). (a) MDR-1 de enlace y (b) MDR-1 de antienlace.

1. MDR-1 de enlace $\sigma(2pz - 1s)$

- El OA $2pz_A$ se localiza en $\{z; z'\} = \{-0.7700; -0.7700\}$ y es de magnitud cero (parte angular del OA $2pz$). El OA $1s_B$ se localiza en $\{z; z'\} = \{0.7700; 0.7700\}$ y el valor de $\gamma(z; z')$ en este punto es positivo.
- El punto C se localiza en $\{z; z'\} = \{0.7700; -0.7700\}$ y es un nodo; prevalece la parte angular del OA $2pz_A$.
- Como $2pz_A \neq 1s_B$, el punto Ec no coincide con el origen de la MDR-1. El punto crítico de enlace Ec , ($\{z; z'\} = \{0.1900; 0.1900\}$), se ubica cerca de $1s_B$.
- La región E es positiva y se extiende hasta los puntos $\{z; z'\} = \{0.1900; -0.7700\}$, $\{0.7700; 0.1900\}$ y $\{0.1900; 0.1900\}$. En esta región se puede observar que la trayectoria $C \rightarrow Ec$

es de **ascenso**¹⁰ o “**camino de enlace a nivel no local**”. La línea nodal que se extiende de **C** hasta $z = 0.1900$, para $z' = 2pz_A$ constante, es parte de la trayectoria $C \rightarrow 2pz_A$ y muestra la contribución del OA $2pz_B$ en la dirección de **C** a $2pz_A$. Por otro lado, en el intervalo de **C** hasta $z' = 0.1900$ para $z = 2pz_B$ constante se puede observar la contribución del OA $2pz_A$.

- La trayectoria $C \rightarrow 2pz_A$ en la región D_A es un línea nodal que cruza el punto $2pz_A$, donde se observan las contribuciones de corto alcance del OA $2pz_A$ en la dirección de **C** a $2pz_A$.
- La trayectoria $C \rightarrow 2pz_B$ en la región D_B es una trayectoria de ascenso que muestra las contribuciones de corto alcance del OA $1s_B$ al enlace en la dirección de **C** a $1s_B$, las cuales son influenciadas por la extensión espacial del OA $2pz_A$ hasta las cercanías del OA $1s_B$ de manera muy fuerte pero deslocalizada.
- Las trayectorias $C \rightarrow 2pz_A$ y $C \rightarrow 2pz_B$ no presentan nodos perpendiculares.
- La diagonal secundaria no cruza a la densidad electrónica en el origen del eje coordenado del mapa de la MDR-1 si no que la corta en el punto Ec ¹¹ ($\{z; z'\} = \{0.1900; 0.1900\}$).

2. MDR-1 de antienlace $\sigma^*(2pz - 1s)$

- El OA $2pz_A$ está ubicado en $\{z; z'\} = \{-0.7700; -0.7700\}$ y es de magnitud cero. El OA $2pz_B$ está ubicado en $\{z; z'\} = \{0.7700; 0.7700\}$ y el valor de $\gamma(z; z')$ es positivo.
- El punto **C** se localiza en $\{z; z'\} = \{0.7700; -0.7700\}$ y es un nodo y en él prevalece la parte angular de OA $2pz_A$.
- Como $2pz_A \neq 1s_B$, el punto **Ec** no coincide con el origen de la MDR-1. El punto **Ec** se localiza en $\{z; z'\} = \{0.1900; 0.1900\}$, cerca de $1s_B$.
- La región E es negativa, lo cual refleja la característica de antienlace [11]. Se extiende hasta los puntos $\{z; z'\} = \{0.1900; -0.7700\}$, $\{0.7700; 0.1900\}$ y $\{0.1900; 0.1900\}$. En esta región se observa que la trayectoria $C \rightarrow Ec$ es de **descenso**¹² o “**camino de antienlace a nivel no local**” y no sigue el curso definido por la diagonal secundaria. La línea nodal que se extiende de **C** hasta $z = 0.1900$, para $z' = A$ constante, es parte de la trayectoria $C \rightarrow 2pz_A$ y muestra la contribución de $1s_B$ en la dirección de **C** a $2pz_A$. La trayectoria $C \rightarrow 1s_B$ en el intervalo de **C** hasta $z' = 0.1900$, para $z = 1s_B$ constante, es de **descenso-ascenso** y está limitada por dos nodos: al inicio por un nodo originado por el OA $2pz_A$ y al final por un nodo horizontal que delimita la característica de antienlace.
- La trayectoria $C \rightarrow 2pz_A$ en la región D_A es un línea nodal que cruza el OA $2pz_A$. En esta región se observan las contribuciones de antienlace de $2pz_A$ en la dirección de **C** a $2pz_A$.
- La trayectoria $C \rightarrow 1s_B$ en la región D_B es una trayectoria de **ascenso**. En esta región se observan las contribuciones de antienlace de $1s_B$ en la dirección de **C** a **B**.
- Las trayectorias $C \rightarrow 2pz_A$ y $C \rightarrow 1s_B$ presentan dos nodos perpendiculares que cruzan al punto **Ec**. Las líneas nodales delimitan la extensión de las regiones F , G_A y G_B

¹⁰El punto **C** donde se origina la trayectoria es un nodo y el punto **Ec** donde termina es un máximo.

¹¹Punto crítico de enlace en el contexto de la QTAIM [9].

¹²El punto **C** donde se origina la trayectoria es un nodo y el punto **Ec** donde termina es un punto silla.

en la dirección de \mathbf{C} a $2\mathbf{p}_{zA}$ y \mathbf{C} a $1s_B$, respectivamente. Los nodos vertical y horizontal delimitan la extensión de la zona de antienlace.

- La diagonal secundaria no cruza a la densidad electrónica en el origen, la corta en el punto E_c ($\{\mathbf{z}; \mathbf{z}'\} = \{0.1900; 0.1900\}$).

La información que revelan los END se utilizará en la siguiente sección; en ella se analizarán los mapas de la MDR-1 obtenidos de manera analítica de las moléculas diatómicas H_2 y LiH en situación de enlace y antienlace.

2.4.3 MDR-1 de moléculas diatómicas

Esta sección presenta en detalle un desarrollo para obtener la MDR-1 a partir de la función de onda de OM. Los casos modelo de enlace químico que se estudian son las moléculas diatómicas H_2 y LiH cuyas funciones de onda fueron construidas utilizando orbitales de tipo Slater (ver tabla 2.1).

El caso de H_2

La molécula H_2 representa el ejemplo más simple de una molécula diatómica homonuclear. La función de onda puramente electrónica en el contexto de la teoría de orbital molecular (OM) puede ser escrita en términos de un sólo determinante de Slater como,

$$\Psi_{OM}(\vec{X}_1, \vec{X}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma(\vec{X}_1)\alpha(\vec{X}_1) & \sigma(\vec{X}_2)\beta(\vec{X}_1) \\ \sigma(\vec{X}_1)\alpha(\vec{X}_2) & \sigma(\vec{X}_2)\beta(\vec{X}_2) \end{vmatrix}, \quad (2.7)$$

donde σ es el OM de enlace definido por

$$\sigma = \frac{a + b}{\sqrt{2(1 + S_{ab})}}. \quad (2.8)$$

En esta expresión S_{ab} es la integral de traslape entre a y b (ver ecuación 2.9) y α denota el orbital con espín $\frac{1}{2}$ y β el orbital con espín $-\frac{1}{2}$. De manera operativa, los orbitales a y b son sustituidos por orbitales $1s$: $\phi_a(\vec{X}_1)$ y $\phi_b(\vec{X}_2)$, con el mismo exponente orbital ζ . La integral de traslape en la función de onda total $\Psi_{OM}(\vec{X}_1, \vec{X}_2)$ está dada por:

$$S_{ab} = \left[1 + R + \frac{R^2}{3} \right] \exp(-R), \quad (2.9)$$

donde R es la distancia internuclear en unidades atómicas.

La MDR-2 analítica se construye a partir de las ecuaciones 2.7-2.9, después de una integración sobre la variable de espín se obtiene la MDR-2 libre de espín y finalmente una integración sobre la partícula \vec{X}_2 nos permite obtener la MDR-1 libre de espín ($\gamma_{H_2}(\vec{r}; \vec{r}')$) para H_2 . Una proyección de la MDR-1 de H_2 en el eje z (eje internuclear), es decir $\gamma(\vec{r}|_{x=0, y=0}; \vec{r}'|_{x'=0, y'=0})$, da como resultado:

$$\gamma_{\sigma_{H_2}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}') = \frac{1}{2(1 + S_{ab})} [\phi_a(\mathbf{z})\phi_a(\mathbf{z}') + \phi_a(\mathbf{z})\phi_b(\mathbf{z}') + \phi_b(\mathbf{z})\phi_a(\mathbf{z}') + \phi_b(\mathbf{z})\phi_b(\mathbf{z}')]. \quad (2.10)$$

La ecuación 2.10 es la forma analítica de la MDR-1 de enlace para el sistema H_2 . De manera similar se obtiene la MDR-1 de antienlace:

$$\gamma_{\sigma_{H_2}^*}(\mathbf{z}; \mathbf{z}') = \frac{1}{2(1 - S_{ab})} [\phi_a(\mathbf{z})\phi_a(\mathbf{z}') - \phi_a(\mathbf{z})\phi_b(\mathbf{z}') - \phi_b(\mathbf{z})\phi_a(\mathbf{z}') + \phi_b(\mathbf{z})\phi_b(\mathbf{z}')]. \quad (2.11)$$

En la figura 2.7 se muestran los mapas de la MDR-1 de (a) enlace y (b) antienlace para la molécula H_2 , construidas con las ecuaciones 2.10 y 2.11. La distancia de equilibrio es: $R = 1.3850$ u.a. y el exponente ζ es 1.24 [52]. Para la MDR-1 de enlace la posición de los núcleos **H1** y **H2** son $\{\mathbf{z}; \mathbf{z}'\} = \{-0.6900; -0.6900\}$ y $\{\mathbf{z}; \mathbf{z}'\} = \{0.6900; 0.6900\}$, respectivamente. El PCE (**Ec**) se localiza en el origen del sistema coordenado ($\{\mathbf{z}; \mathbf{z}'\} = \{0.0; 0.0\}$). Se observa, de manera cualitativa, que la magnitud de $\rho(\mathbf{z}; \mathbf{z}' = \mathbf{z})$ en **Ec** es de menor magnitud comparada con la del mapa modelo de la MDR-1 del OM $\sigma(1s - 1s)$ (ver figura 2.4 (a)). El efecto es atribuido a la integral de traslape (S_{ab}), la cual es considerada para la construcción de la MDR-1 de la figura 2.7 (a) (ver ecuación 2.10), a diferencia del mapa de la MDR-1 del OM $\sigma(1s - 1s)$ de la figura 2.4 (a) que no incluye la S_{ab} . El punto **C** de los END se localiza en $\{\mathbf{z}; \mathbf{z}'\} = \{0.6900; -0.6900\}$ y es de igual magnitud que los núcleos **H1** y **H2** debido a la alta simetría de la molécula. Una consecuencia de la simetría de H_2 es que la MDR-1 también sea simétrica con respecto a la diagonal secundaria. La región de corto alcance de los END relacionada con el enlace es E^{13} . En particular la región *E* es positiva y describe una interacción de enlace de tipo $\sigma(1s-1s)$. Las regiones G_{H1} y G_{H2} son debidas a la contribución de corto alcance de cada uno los núcleos **H1** y **H2**, en la dirección del otro. La trayectorias $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{Ec}$, $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{H1}$ y $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{H2}$ son cualitativamente iguales a las mostradas en la figura 2.4 (a) y por tanto interpretadas de la misma manera. Por otro lado, en el mapa de la MDR-1 de antienlace de la molécula H_2 (figura 2.7(b)) se pueden observar las siguientes características: (i) El punto **C**, la región *E* es negativa y la trayectoria $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{Ec}$ es de ascenso, todos indicativos de una interacción de antienlace de tipo $\sigma^*(1s-1s)$. (ii) Las regiones G_{H1} y G_{H2} son positivas y por tanto las trayectorias $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{H1}$ y $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{H2}$ presentan dos nodos perpendiculares que cruzan el punto **Ec**, los cuales delimitan la extensión de la característica de antienlace.

El caso de LiH

La molécula LiH es uno de los ejemplos más sencillos de una molécula diatómica heteronuclear. La función de onda electrónica para LiH en la teoría de OM se define por el producto de dos orbitales centrados en los átomos, denotados por *a* y *b*, y un producto de un orbital ortogonal de *core* o *1s* doblemente ocupado (designado como χ). La función de onda puede representarse en términos de un determinante de Slater de la forma:

$$\Psi_{\text{OM}}(\vec{\mathbf{X}}_1, \vec{\mathbf{X}}_2, \vec{\mathbf{X}}_3, \vec{\mathbf{X}}_4) = \frac{1}{\sqrt{4}} \det \left| \chi(\vec{\mathbf{X}}_1)\alpha(\vec{\mathbf{X}}_1)\chi(\vec{\mathbf{X}}_2)\beta(\vec{\mathbf{X}}_2)\sigma(\vec{\mathbf{X}}_3)\alpha(\vec{\mathbf{X}}_3)\sigma(\vec{\mathbf{X}}_4)\beta(\vec{\mathbf{X}}_4) \right|. \quad (2.12)$$

Con la finalidad de obtener la MDR-1 para LiH se sustituye el orbital de enlace (σ) de la ecuación 2.8 en la ecuación 2.12, donde *a* es sustituido por un orbital *2s* de tipo Slater ($\phi_a(\vec{\mathbf{X}}_3)$) correspondiente al núcleo de Li, y *b* por un orbital *1s* $\phi_b(\vec{\mathbf{X}}_4)$ de tipo Slater para el núcleo de H. Por otro lado, χ es sustituido por un orbital *1s* para el Li $\phi_\chi(\vec{\mathbf{X}}_1, \vec{\mathbf{X}}_2)$, el cual es ortogonal con respecto $\phi_a(\vec{\mathbf{X}}_3)$ y

¹³Considerando que la molécula H_2 es descrita por un solo orbital molecular sin incluir el efecto de la correlación electrónica, la región *F* está incluida en *E*.

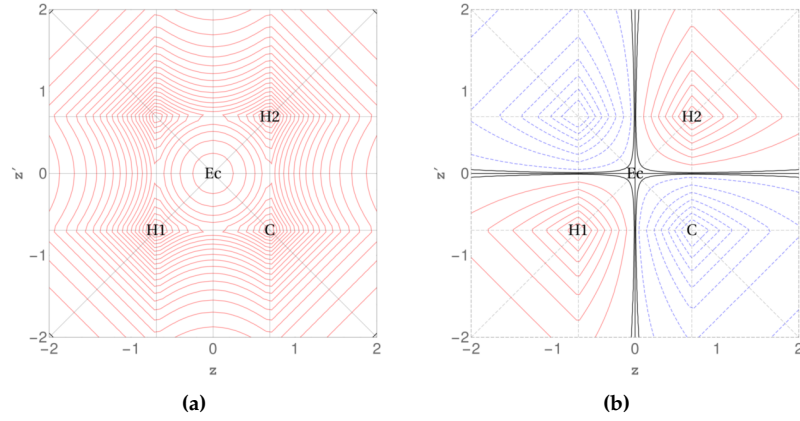


Figura 2.7. MDR-1 de H_2 (a) enlace y (b) antienlace. La posición de los núcleos $H1$ es $z = z' = -0.6900$ u.a y $H2$ es $z = z' = 0.6900$ u.a. En (a) el intervalo de las líneas de contorno es $[-0.7500(0.01)0.7500]$ y en (b) $[-0.7500(0.1)0.7500]$, para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul).

$\phi_b(\vec{X}_4)$. Para el caso de LiH, los valores de los parámetros ζ_{Li-1s} , ζ_{Li-2s} y ζ_{H-1s} , para la distancia internuclear de equilibrio ($R=1.6000$ u.a.) son: 2.69, 0.80 y 1.24, respectivamente, y el valor de la integral de traslape $S_{ab} = 0.48$ (datos tomados de la literatura [52,53]).

La MDR-1 analítica se obtiene de manera análoga a la del H_2 (a partir de las ecuaciones 2.7-2.9. La MDR-4 libre de espín del LiH se obtiene a partir de la integración sobre la variable de espín. Posteriormente, se obtienen las MDR-n ($n = 3, 2, 1$) a partir de la integración de sobre las partículas \vec{X}_4 , \vec{X}_3 y \vec{X}_2 . Una proyección de la MDR-1 $\gamma_{LiH}(\vec{r}; \vec{r}')$ de LiH en el eje z (eje internuclear), es decir $\gamma(\vec{r}|_{x=0,y=0}; \vec{r}'|_{x'=0,y'=0})$, da como resultado:

$$\gamma_{\sigma_{LiH}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}') = \frac{3}{128(1 + S_{ab})} [\phi_a(\mathbf{z})\phi_a(\mathbf{z}') + \phi_a(\mathbf{z})\phi_b(\mathbf{z}') + \phi_b(\mathbf{z})\phi_a(\mathbf{z}') + \phi_b(\mathbf{z})\phi_b(\mathbf{z}')] + \frac{3}{64(1 + S_{ab})^2} [\phi_\chi(\mathbf{z})\phi_\chi(\mathbf{z}') + 2S_{ab}\phi_\chi(\mathbf{z})\phi_\chi(\mathbf{z}') + S_{ab}^2\phi_\chi(\mathbf{z})\phi_\chi(\mathbf{z}')]. \quad (2.13)$$

La ecuación 2.13 es la forma analítica de la MDR-1 de enlace para LiH. La MDR-1 de antienlace de LiH es,

$$\gamma_{\sigma_{LiH}^*}(\mathbf{z}; \mathbf{z}') = \frac{3}{128(1 - S_{ab})} [\phi_a(\mathbf{z})\phi_a(\mathbf{z}') - \phi_a(\mathbf{z})\phi_b(\mathbf{z}') - \phi_b(\mathbf{z})\phi_a(\mathbf{z}') + \phi_b(\mathbf{z})\phi_b(\mathbf{z}')] + \frac{3}{64(1 - S_{ab})^2} [\phi_\chi(\mathbf{z})\phi_\chi(\mathbf{z}') + 2S_{ab}\phi_\chi(\mathbf{z})\phi_\chi(\mathbf{z}') + S_{ab}^2\phi_\chi(\mathbf{z})\phi_\chi(\mathbf{z}')]. \quad (2.14)$$

En la figura 2.8 se muestran los mapas del la MDR-1 de (a) enlace y (b) antienlace para la molécula LiH, construidas con las ecuaciones 2.13 y 2.14. El PCE (E_c) se localiza en $\{z; z'\} = \{-0.3000; 0.3000\}$. Para la MDR-1 de enlace el punto C de los END, se localiza en $\{z; z'\} = \{0.8000; -0.8000\}$, es positivo y de magnitud muy pequeña. Las regiones de corto alcance de los END relacionadas con el enlace son E , G_{Li} y G_H . En particular la región E muestra valores muy pequeños, esto en principio puede ser indicativo de la polarización del enlace o separación de los núcleos en la forma Li^+H^- . Por otro lado, las regiones G_{Li} y G_H revelan pérdida y ganancia de densidad

electrónica, respectivamente. Finalmente, las trayectorias $C \rightarrow Li$ y $C \rightarrow H$ son de ascenso. En el mapa de la MDR-1 de antienlace de la molécula LiH (figura 2.8 (b)) se observan las siguientes características: (i) El punto C es de valor positivo, la región E es positiva y la trayectoria $C \rightarrow Ec$ es de descenso, todos indicativos de una interacción de enlace. (ii) Las regiones G_{Li} y G_H son positivas.

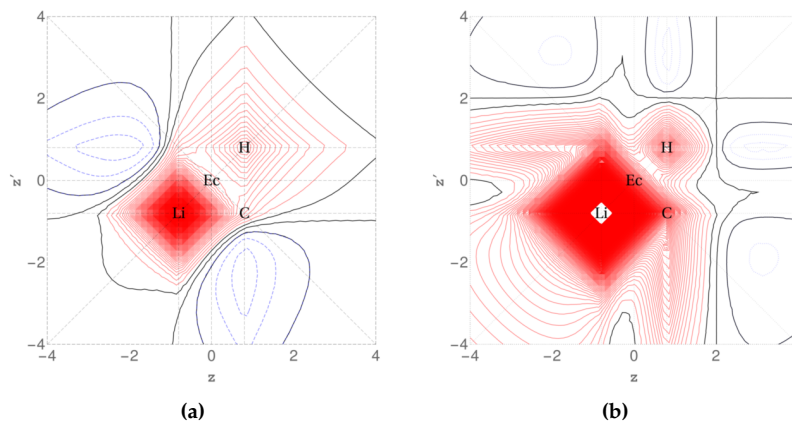


Figura 2.8. MDR-1 de LiH (a) enlace y (b) antienlace. La posición de los núcleos Li es $z = z' = -0.8000$ u.a y H es $z = z' = 0.8000$ u.a. El intervalo de las líneas de contorno es $[0.0(0.001)1.1]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y $[-1.1(0.001)0.0]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul).

2.5 Conclusiones parciales

Si bien es clara la existencia de un número reducido de trabajos dedicados al estudio de los END de la MDR-1 [11, 12, 24], la aportación de éste es mostrar una alternativa de abordar e interpretar a los END, a partir de la cual es posible obtener información a nivel *no local* del enlace químico que complementa a los distintos tipos de análisis teóricos.

Con los resultados obtenidos en este capítulo podemos concluir lo siguiente:

1. El mapa de $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ nos permite explorar las regiones que no son accesibles en el perfil de $\rho(\mathbf{z}; \mathbf{z}' = \mathbf{z})$.
2. Los END de la MDR-1 pueden dividirse en regiones de información no local.
3. Se postula que los END de $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ están conectados a los puntos más importantes (Núcleos y PCE) de la $\rho(\mathbf{z}; \mathbf{z}' = \mathbf{z})$. Las conexiones son las trayectorias que unen los máximos, mínimos y puntos de silla de los END que cruzan las regiones más relevantes del enlace químico (en la diagonal principal).
4. Los END contienen información no local que puede cuantificar la característica de antienlace que no está disponible en la $\rho(\mathbf{z}; \mathbf{z}' = \mathbf{z})$.
5. Es posible identificar la característica de antienlace (área negativa en las trayectorias $C \rightarrow Ec$, $C \rightarrow A$ y $C \rightarrow B$) en un sistema y podemos ubicar precisamente la extensión de

esta característica (nodos verticales y horizontales en las trayectorias $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{A}$ y $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{B}$, respectivamente) en términos de la interacción no local de OM.

6. Los END de los mapas de MDR-1 de H_2 y LiH construidos con funciones STO revelan la naturaleza del tipo de interacción química.
7. Es necesario realizar un análisis del campo gradiente de $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, para delimitar de manera rigurosa las regiones de información no local así como confirmar la existencia de las trayectorias que conectan los puntos más relevantes del mapa de la MDR-1.

Análisis de las interacciones no locales del enlace químico a través de la región no diagonal de la matriz densidad reducida de orden uno

3.1 Resumen

Los mapas de la diferencia de la densidad entre una molécula y su promolécula ($\Delta\rho_{enlace}$), se utilizan con frecuencia para el estudio del enlace químico, más las definiciones e interpretaciones apropiadas de estos mapas aun están en discusión. En un intento por abordar estos problemas y de recuperar información que escapa a la densidad electrónica ($\rho(\vec{r})$), se presentan los mapas para la diferencia de la MDR-1 entre la molécula y su promolécula ($\Delta\gamma_{enlace}$). Las matrices promoleculares se construyen mediante el modelo de átomo independiente con funciones de onda atómicas esféricas. El punto C^E (*punto crítico de interacción de core*, PCIC) en la región no diagonal del mapa $\Delta\gamma_{enlace}$ revela características importantes relacionadas con la naturaleza del enlace químico: máximo para el enlace covalente, mínimo para el enlace iónico y punto de silla para el enlace de transferencia de carga.

3.2 Introducción

Se han hecho esfuerzos considerables para determinar distribuciones electrónicas con gran exactitud en moléculas y sólidos, tanto experimental como teóricamente, todos ellos con la finalidad de comprender de manera más profunda al enlace químico. Una parte significativa de las interacciones intermoleculares se debe a las fuerzas electrostáticas. Estas contribuciones son importantes, por ejemplo, para el orden de empaquetamiento de cristales moleculares, la estructura de líquidos polares y la descripción de la reactividad de ácidos y bases. Por otro lado, la densidad total de electrones también determina unívocamente la energía total intramolecular [44]. Sin embargo, no hay un funcional de la densidad universal, simple y robusto, que describa al enlace químico. Se han realizado intentos de relacionar las energías de enlace y/o fuerzas entre los átomos en una molécula con los mapas de la diferencia de densidad ($\Delta\rho_{enlace}$) entre la molécula real y su promolécula, construida a partir de las densidades atómicas esféricas de los átomos libres (comúnmente llamado "*modelo de átomo independiente*") [54,55]. Otro enfoque para la descripción

del enlace químico utiliza las segundas derivadas de la densidad molecular [56]. En este contexto, se afirma que la acumulación de densidad en la región del enlace (máximos en el mapa $\Delta\rho_{enlace}$ o mínimos en el mapa $\nabla^2\rho$) son indicativos de un enlace covalente [57,58], los cambios longitudinales y transversales del mapa $\Delta\rho_{enlace}$ implican la existencia de enlaces polarizados y enlaces no lineales, respectivamente, mientras que acumulaciones de carga detrás de los átomos pueden considerarse indicadores de pares electrónicos libres. Los valores típicos de los máximos en la región de enlace y de pares electrónicos libres en el mapa $\Delta\rho_{enlace}$ son del orden de $+1/2 e/\text{\AA}^3$. Todos estos resultados aportan información relevante al estudio del enlace químico, no obstante, se han publicado críticas al uso de los mapas $\Delta\rho_{enlace}$ [59–62]. Por ejemplo, en sistemas formados con átomos de la segunda fila en la tabla periódica, de capa p abierta y estados fundamentales P degenerados (en particular B, O, F), los mapas $\Delta\rho_{enlace}$ presentan patrones completamente diferentes. Ellos exhiben densidades negativas muy grandes del orden de $-3 e/\text{\AA}^3$ en las regiones del enlace y en la posición esperada de los pares electrónicos libres [55]. Estos hallazgos inesperados han llevado a proponer un tipo especial de enlace covalente para moléculas ricas en pares de electrones libres (por ejemplo, F_2 o H_2O_2 [57,63]), donde las interacciones de enlace comparten ciertas características de repulsión, típicas de los sistemas de capa cerrada (por ejemplo, el He_2). Aunque sin duda existen tales repulsiones de los pares libres de no enlace de los átomos F y O en F_2 o H_2O_2 , al parecer la existencia de un enlace covalente convencional además de las repulsiones de los pares libres de no enlace es un concepto útil y en muchos casos necesario para el entendimiento intuitivo de la química de dichas moléculas.

Las características de las densidades negativas en el mapa $\Delta\rho_{enlace}$ que acabamos de mencionar pueden explicarse fácilmente si se toma en cuenta que estas diferencias de densidades se definen con respecto a densidades esféricas de los átomos libres [62,64]. Los valores más grandes de densidad negativa en $\Delta\rho_{enlace}$ reflejan el hecho de que un átomo libre en el estado fundamental puede tener estados degenerados con distribuciones de densidad electrónica no esférica [65]. Por lo tanto, la densidad de referencia promolecular se construye con densidades atómicas no esféricas, donde la densidad de los átomos libres tienen una orientación preferente, a la que nos referimos, de manera intuitiva, como el eje internuclear de enlace.

Un consenso para el uso único de densidades promoleculares de referencia construidas con densidades atómicas esféricas y no esféricas, aún parece estar lejos. Sin embargo, es bien conocido el hecho de que el enlace en los sistemas F_2 y H_2O_2 muestra diferencias con respecto a la contribución puramente covalente de la energía de disociación, en comparación con la de un enlace típico covalente (H_2) [66]. Por lo tanto, la idea de un nuevo tipo de enlace para estos sistemas fue retomada por S. Shaik y col. [67–70] a finales de los años 90, en el marco de la teoría de enlace valencia (EV), lo que da origen al concepto de enlace de transferencia de carga (*bond shift-charge*). El enlace de transferencia de carga se caracteriza por tener una energía de resonancia entre las estructuras covalentes e iónicas muy grande (53-79 kcal/mol). Con la teoría de EV, se ha descrito el enlace de transferencia de carga utilizando la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM, por sus siglas en inglés) [71], la función de localización electrónica (ELF, por sus siglas en inglés) [72,73]. Pero uno de los logros más importantes que ha tenido el concepto del enlace de transferencia de carga ha sido, sin lugar a duda, el de emerger desde el contexto de la teoría de orbital molecular (OM) [74]. El enlace de transferencia de carga en la teoría de OM se describe a partir de un esta-

do de referencia representado por un orbital molecular puramente covalente definido a partir de una función de onda que incluye una combinación restringida de dos configuraciones: (i) estado fundamental y (ii) estado doblemente excitado. Dos observaciones generales de los enlaces ricos en pares de electrones libres pueden caracterizar de manera indirecta al enlace de transferencia de carga. La primera, es la propuesta por R. Sanderson [75], la cual explica el efecto de debilitamiento del enlace a partir de la repulsión de pares libres de no enlace. La segunda es la depresión de la densidad en la región del enlace en el mapa $\Delta\rho_{enlace}$, antes mencionada.

Dados los problemas en las interpretaciones de los mapas de la $\Delta\rho_{enlace}$, buscamos aportar información a la descripción del enlace químico presentando el estudio de la regiones no diagonales del mapa de la diferencia de la MDR-1 entre una molécula y su promolécula ($\Delta\gamma_{enlace}$), en un espacio abstracto. Utilizamos las regiones no diagonales de los mapas $\Delta\gamma_{enlace}$ para interpretar los efectos de la interacción no local de los orbitales moleculares, la repulsión no local de los pares electrónicos de no enlace y la depresión de la densidad en la región del enlace del mapa $\Delta\rho_{enlace}$. Debido a que originan la disminución de la energía cinética de los electrones en la región del enlace [68] y por consecuencia la formación del enlace químico [1]. Es por ello que, deben observarse en los END de la MDR-1 cambios relacionados con la energía cinética de los electrones en la región del enlace [11, 12].

3.3 Metodología

Los mapas de la diferencia de la MDR-1 entre una molécula y su promolécula se generan a partir de

$$\Delta\gamma_{enlace}(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{r}}') = \gamma_{molécula}(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{r}}') - \gamma_{promolécula}(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{r}}'). \quad (3.1)$$

La MDR-1 de la promolécula se define de manera similar a partir de la MDR-1 atómica superpuesta en los sitios nucleares de la molécula. Las funciones de onda moleculares y de los átomos libres en su estado fundamental fueron obtenidas a partir de cálculos *ab-initio* a nivel de teoría MP2(FULL)/AVQZ¹, utilizando el programa MOLPRO [76,77]. Los detalles computacionales se discuten en el *apéndice A*. La tabla 4.1 muestra las geometrías de equilibrio de las moléculas diatómicas en su estado fundamental. Las MDR-1 y la función de localización electrónica [72] se obtienen con el programa DensToolKit [78] desarrollado en nuestro grupo de investigación.

Tabla 3.1. Distancia de equilibrio de las moléculas diatómicas de estudio a nivel de teoría MP2/AVQZ.

Sistemas	H ₂	LiH	F ₂	HF	He ₂
Distancia (Å)	0.7360	1.5690	1.3940	0.9180	3.0060

3.3.1 Cortes de $\Delta\gamma_{enlace}(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{r}}')$

Los sistemas de estudio se alinean con el eje \mathbf{z} , a lo largo la de línea internuclear y la matriz se proyecta sobre este eje, es decir $\gamma(\vec{\mathbf{r}}|_{\mathbf{x}=0, \mathbf{y}=0}; \vec{\mathbf{r}}'|_{\mathbf{x}'=0, \mathbf{y}'=0})$. Los mapas de $\Delta\gamma_{enlace}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ se grafican

¹También conocida como: aug-cc-pVQZ.

en líneas de contornos utilizando el programa Mathematica 10 [79]. Las líneas continuas representan valores positivos de los mapas de la MDR-1 para la molécula, promolécula y la diferencia entre ellos respectivamente. Las líneas discontinuas representan valores negativos de los mismos mapas. La intersección de líneas paralelas a los ejes \mathbf{z} y \mathbf{z}' en la diagonal principal corresponden a la posición de los átomos dentro de la molécula. El intervalo de las líneas de contornos se presentan de forma explícita en todas las figuras.

3.3.2 Vocabulario básico del mapa $\Delta\gamma_{enlace}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$

Una adaptación de la división de los END de la MDR-1 (ver capítulo 2), se retoma para el estudio de los mapas $\Delta\gamma_{enlace}$. Los puntos y regiones de los END en el mapa $\Delta\gamma_{enlace}$, se estudian e interpretan en el mismo sentido que en el capítulo anterior. Lo relevante es que las contribuciones en estos puntos ahora solo reflejarán el efecto del enlace químico. Es por ello que las etiquetas presentan un superíndice E como distintivo (ver figura 3.1).

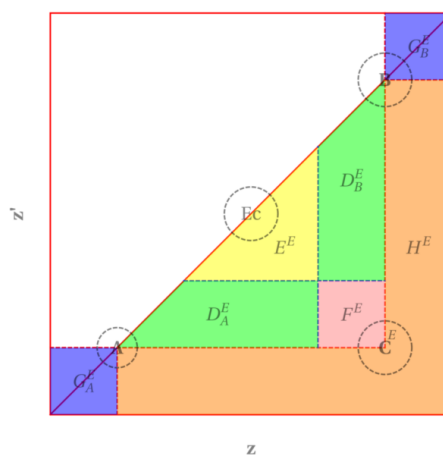


Figura 3.1. Definición de los puntos y regiones de los END más importantes dentro de un mapa hipotético de $\Delta\gamma_{enlace}$.

3.4 Resultados

Un análisis de los elementos no diagonales de la MDR-1, en los mapas $\Delta\gamma_{enlace}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ de moléculas prototipo de enlaces químicos, muestra una idea más profunda de las interacciones no locales de los orbitales moleculares que gobiernan al enlace químico. Los resultados se han dividido en cuatro secciones en las cuales se discuten las características más importantes: (i) el mapa $\Delta\gamma_{enlace}$ de la molécula H_2 prototipo de enlace covalente, (ii) el mapa $\Delta\gamma_{enlace}$ para enlaces de tipo iónico como el LiH, (iii) el mapa $\Delta\gamma_{enlace}$ del F_2 , donde el objetivo es identificar características relacionadas con el enlace de transferencia de carga, (iv) el mapa $\Delta\gamma_{enlace}$ para una molécula polar como HF y (v) el mapa $\Delta\gamma_{enlace}$ de un sistema no enlazado $(He_2)^2$ [80].

²Los resultados han sido publicados en: Jacinto Sandoval-Lira, Minhuy Hô, Raymundo Hernández-Esparza, Juan Carlos Ramírez, Julio M. Hernández-Pérez, *Theoretical Chemistry Accounts*, **2016**, 135(6), 1-10 (online).

Otros ejemplos de mapas de $\Delta\gamma_{enlace}$, para las moléculas Li_2 , BH y Cl_2 , apoyan las mismas observaciones que se describen a continuación. Los datos adicionales de estas moléculas se encuentran en el Apéndice B.

3.4.1 El caso de H_2

El prototipo de enlace covalente se encuentra en la molécula de hidrógeno, y un análisis del mapa de la diferencia de la MDR-1 revela información a nivel no local que es complementaria al mapa de la diferencia de la densidad.

La figura 3.2 muestra los mapas de la MDR-1 molecular, promolecular y la diferencia entre ellos para H_2 . El mapa $\Delta\gamma_{enlace}$ (ver figura 3.2 (c)) exhibe aspectos químicos interesantes. En primer lugar, se confirma que la estructura y forma de las regiones de los END de la MDR-1 son dependientes del tipo de enlace químico [11, 12]. En particular, para el caso de H_2 el PCIC C^E es un máximo, que junto con la región internuclear de corto alcance³ E^E revelan la contribución a nivel no local debida a la interacción de los OA 1s. En segundo lugar, en las regiones de corto alcance D_{H1}^E y D_{H2}^E de los END se puede observar el resultado de que los OA 1s centrados en los núcleos se contraigan, desde regiones de largo alcance de la MDR-1 promolecular (ver figura 3.2 (b)) hasta el límite entre las regiones de corto alcance (D_{H1} y D_{H2}) y la región de largo alcance (F), en las trayectorias $C \rightarrow H1$ y $C \rightarrow H2$ en la MDR-1 molecular (ver figura 3.2 (a)). En tercer lugar, las regiones de corto alcance detrás de los núcleos G_{H1}^E y G_{H2}^E son regiones negativas e indican una pérdida de densidad de carga a lo largo de la diagonal principal. Finalmente, en el punto Ec^E hay una acumulación de la densidad de carga, este resultado coincide con los mapas de la diferencia de la densidad [57, 61].

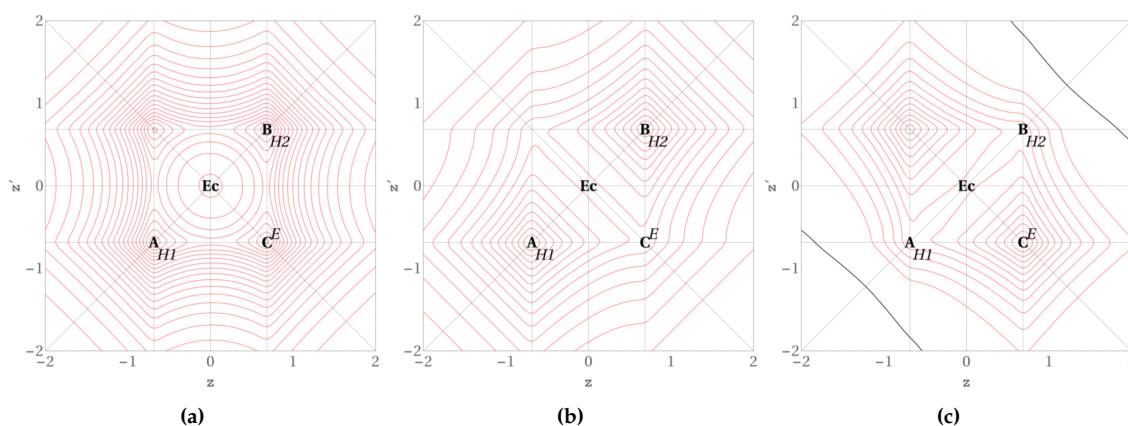


Figura 3.2. MDR-1 para H_2 : (a) $\gamma_{molécula}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{promolécula}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ y (c) $\Delta\gamma_{enlace}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: \mathbf{A}_{H1} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -0.6849$ u.a.) y \mathbf{B}_{H2} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 0.6849$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno es $[0.0(0.01)0.75]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo).

³En interacciones químicas descritas por un OM, la región F^E es incluida en la región E^E , como el caso de la MDR-1 analítica de H_2 (ver sección 2.4.3).

3.4.2 El caso de LiH

El enlace en la molécula LiH es un prototipo de enlace iónico, una exploración del mapa de la diferencia de la MDR-1 revela aspectos químicos a nivel no local que son complementarios al mapa de la diferencia de la densidad [58].

La figura 3.3 muestra los mapas de la MDR-1 molecular, promolecular y la diferencia entre ellos para LiH. El mapa $\Delta\gamma_{enlace}$ (ver figura 3.3 (c)) manifiesta características químicamente interesantes, y completamente diferentes a las de la molécula de H_2 . Estas características son: (i) El PCIC C^E es un mínimo y la región de largo alcance F^E es negativa, ambos hechos son indicativos de la contribución a nivel no local de una interacción de capa cerrada de los OA $1s^2$ de los núcleos Li y H esto, a su vez, indica la polarización de los núcleos en la forma Li^+ y H^- . Adicionalmente, la trayectoria $C^E \rightarrow Li$ en el mapa $\Delta\gamma_{enlace}$ revela la dirección de pérdida de carga del núcleo Li o la dirección de la polarización del enlace. (ii) Por otro lado, en las regiones de corto alcance D_{Li}^E y D_H^E se evidencian los cambios de la polarización del enlace. Estos cambios se identifican por la presencia de un nodo horizontal que corta a la trayectoria $C^E \rightarrow H$. El nodo horizontal se extiende hasta la región de corto alcance D_{Li}^E en la dirección de C^E a Li (incluso sobrepasa al punto Ec^E en la misma dirección) y rodea al núcleo H delimitando la forma y direcciones de la contracción del OA $1s$ de hidrógeno, el cual presenta una alta simetría en la MDR-1 promolecular (ver figura 3.3 (b)). Finalmente, todas estas características no son observadas en los mapas de la diferencia de la densidad [57,58], es por ello que el mapa $\Delta\gamma_{enlace}$ resulta mejor para el análisis del enlace químico.

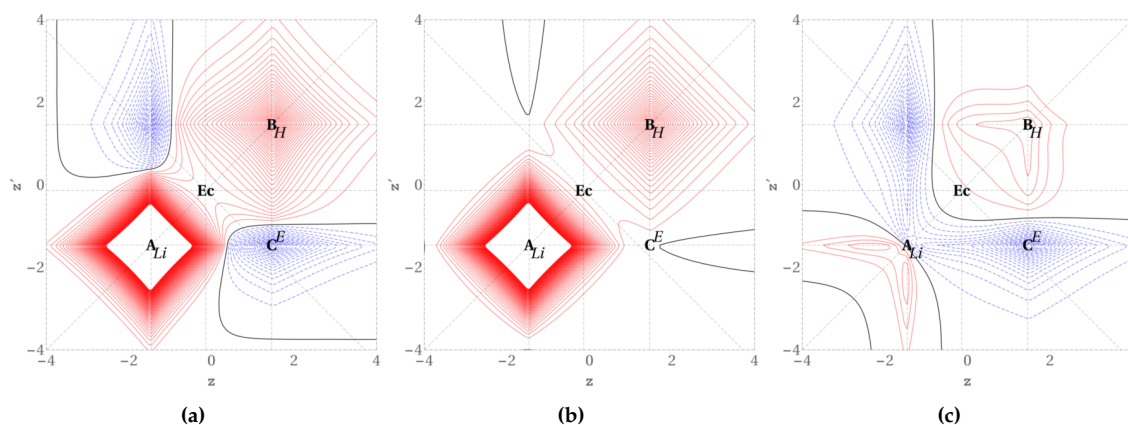


Figura 3.3. MDR-1 para LiH: (a) $\gamma_{molécula}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{promolécula}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ y (c) $\Delta\gamma_{enlace}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: \mathbf{A}_{Li} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.4596$ u.a.) y \mathbf{B}_H ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.4596$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno es $[0.0(0.01)0.75]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y $[-0.75(0.01)0.0]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul).

3.4.3 El caso de F₂

El F₂ es una de las moléculas diatómicas de mayor interés para el estudio del enlace químico. Los mapas $\Delta\rho_{enlace}$ revelan una disminución de la densidad en la región del enlace [57]. Este resultado, en principio es relevante e indicativo de que F₂ no presenta un enlace covalente. El ori-

gen y la interpretación de la densidad negativa en la región del enlace de la molécula F_2 se puede explicar partir del efecto de repulsión de los electrones de enlace y los pares de electrones que poseen la misma simetría que el par electrónico de enlace [75].⁴ Con base en esta interpretación, y en cálculos *ab-initio* en el marco de las teorías de EV [68] y OM [74] hechos por Shaik y col., han clasificado al enlace en F_2 como un nuevo tipo de enlace químico, el llamado enlace de transferencia de carga [70]. En el contexto del estudio del enlace químico, hasta el momento, hemos mostrado que los END del mapa $\Delta\gamma_{enlace}$ distinguen la naturaleza del enlace los sistemas H_2 y LiH .

En esta sección, analizamos en detalle los END del mapa $\Delta\gamma_{enlace}$ para F_2 con el objetivo de identificar características en términos de las interacciones de los OM a nivel no local que describan la naturaleza del enlace químico de tan enigmática molécula. La figura 3.4 muestra los mapas de la MDR-1 molecular, promolecular y la diferencia entre ellos para F_2 .

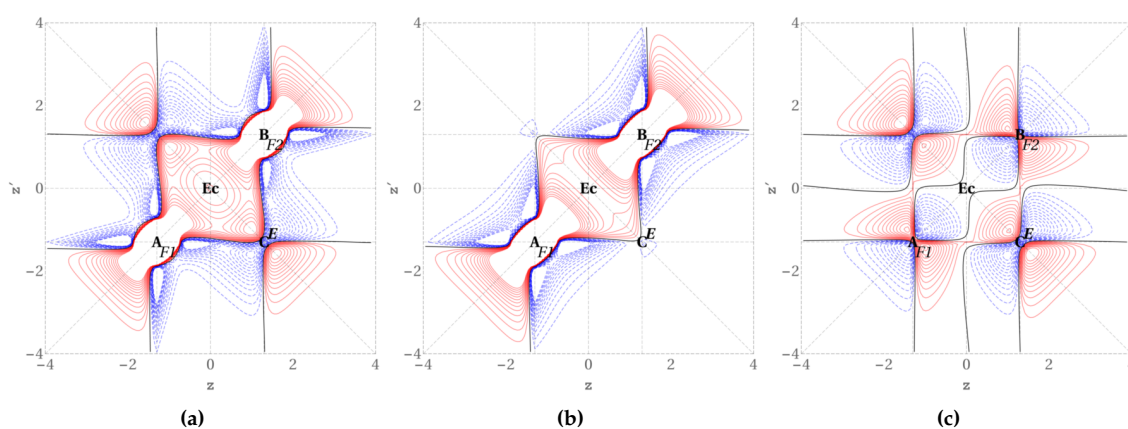


Figura 3.4. MDR-1 para F_2 : (a) $\gamma_{molécula}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{promolécula}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ y (c) $\Delta\gamma_{enlace}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: \mathbf{A}_{F1} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.2973$ u.a.) y \mathbf{B}_{F2} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.2973$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno es $[0.0(0.05)0.75]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y $[-0.75(0.05)0.0]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul).

La MDR-1 promolecular se construye con el átomo de F esféricamente poblado ($2px^{5/3}$, $2py^{5/3}$, $2pz^{5/3}$). A simple vista, la región no diagonal del mapa $\Delta\gamma_{enlace}$ expone aspectos químicos que son producto de la mezcla de los casos covalente e iónico. En particular, el PCIC C^E de los END es un punto de silla debido a que se identifica dos mínimos que son perpendiculares a la diagonal secundaria en este punto y dos máximos cercanos al mismo punto en la diagonal secundaria. Este resultado es relevante ya que muestra una clara diferencia con respecto al PCIC en H_2 (máximo) y LiH (mínimo). La región no diagonal de largo alcance F^E es una región positiva (característica del enlace covalente). Sin embargo, las regiones no diagonales de corto alcance D_{F1}^E y D_{F2}^E son regiones negativas bien definidas que evidencian que las interacciones de los orbitales moleculares de no enlace juegan un rol importante en el enlace de F_2 . Por otro lado, la región de corto alcance E^E es negativa e indica la presencia de una densidad negativa el punto Ec^E , como se ha mostrado en el mapa $\Delta\rho_{enlace}$ [57,61]. Las trayectorias $C^E \rightarrow F1$ y $C^E \rightarrow F2$ conectan la posición

⁴Comúnmente llamada repulsión de tres electrones.

de los núcleos y el punto C^E . El punto C^E es un mínimo a lo largo de la trayectoria $C^E \rightarrow Ec^E$, esta característica es representativa de las interacciones de capa cerrada como en el caso del LiH. Finalmente, las regiones de corto alcance detrás de los núcleos G_{F1}^E y G_{F2}^E son regiones negativas y reflejan la pérdida de densidad de carga. Toda esta información no local en conjunto es indicativa de que el enlace en la molécula de F_2 no es de tipo covalente.

No obstante, se resalta que las características de los END del mapa $\Delta\gamma_{enlace}$ tienen su origen en el efecto de repulsión de tres electrones [75]. Para esto, hemos construido los mapas de la MDR-1 molecular y promolecular del F_2 con y sin la contribución del OM $\sigma^*(2s - 2s)$ y de los OA $2s$, respectivamente (ver figura 3.5 (a) y (b)). La región no diagonal del mapa $\Delta\gamma_{enlace}$ de F_2 que no incluye las contribuciones del OM ni los OA de no enlace que originan el efecto de la repulsión de tres electrones muestran que hay un enlace covalente. Las características más importantes del mapa $\Delta\gamma_{enlace}$ (ver figura 3.5 (c)) son: (i) El punto C^E de los END es un máximo y la región no diagonal de largo alcance F^E es una región positiva, ambas características coinciden con las de H_2 (donde hay un típico enlace covalente). (ii) Las regiones no diagonales de corto alcance D_{F1}^E y D_{F2}^E son regiones negativas originadas por orbitales moleculares de no enlace más internos al $\sigma^*(2s - 2s)$. (iii) La región de corto alcance E^E es positiva e indica un aumento de la densidad carga el punto Ec^E , como se ha mostrado en los mapas $\Delta\rho_{enlace}$ para los casos covalentes [57,61].

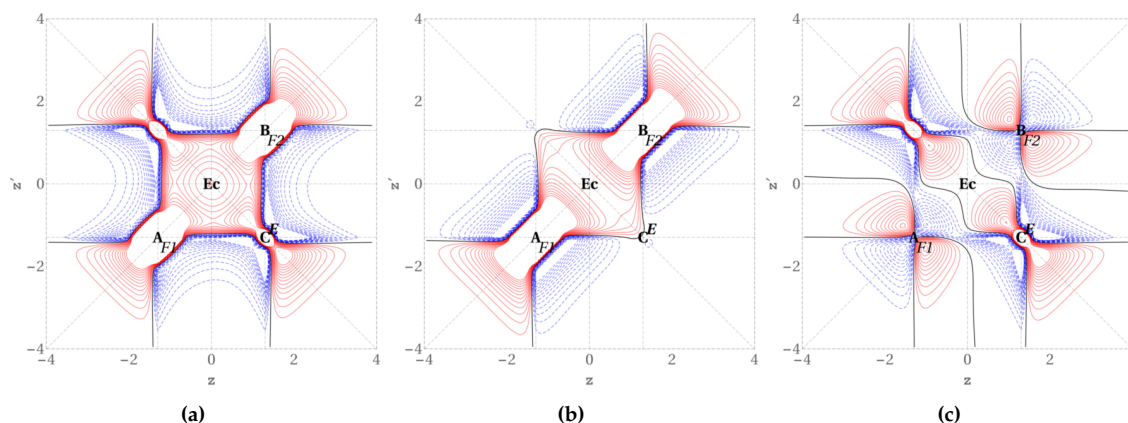


Figura 3.5. MDR-1 para F_2 : (a) $\gamma_{molécula}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ sin el OM $\sigma^*(2s - 2s)$, (b) $\gamma_{promolécula}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ sin los OA $2s$ de cada núcleo y (c) $\Delta\gamma_{enlace}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ sin el efecto de repulsión de tres electrones. La posición de los puntos es: \mathbf{A}_{F1} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.2973$ u.a.) y \mathbf{B}_{F2} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.2973$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno es $[0.0(0.05)0.75]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y $[-0.75(0.05)0.0]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul).

La repulsión de tres electrones en el F_2 se manifiesta en los END del mapa $\Delta\gamma_{enlace}$, como un punto de silla en el PCIC C^E indicativo del enlace de transferencia de carga, a diferencia del caso covalente (máximo) e iónico (mínimo). La ELF es uno de los índices más utilizados para medir la localización electrónica [72]. Utilizamos la ELF para corroborar que el efecto de la repulsión de tres electrones es el causante de la localización mínima de electrones en la región del enlace. La figura 3.6 muestra la ELF para el F_2 calculada con y sin contribución del OM $\sigma^*(2s - 2s)$. La ELF revela que el efecto de la repulsión de tres electrones da origen al enlace de transferencia de carga en el F_2 [73]. Además, la ELF del F_2 sin la contribución OM $\sigma^*(2s - 2s)$ manifiesta una acumu-

lación de densidad de carga en la región de enlace como en los casos covalentes. Se confirma, a partir de la región no diagonal del mapa $\Delta\gamma_{enlace}$ y la ELF, que el efecto de la repulsión entre el OM $\sigma^*(2s - 2s)$ y el OM $\sigma(2pz - 2pz)$ es el causante localización mínima de electrones en la región del enlace o el aumento de la energía cinética en la misma región, lo que da origen al enlace de transferencia de carga.

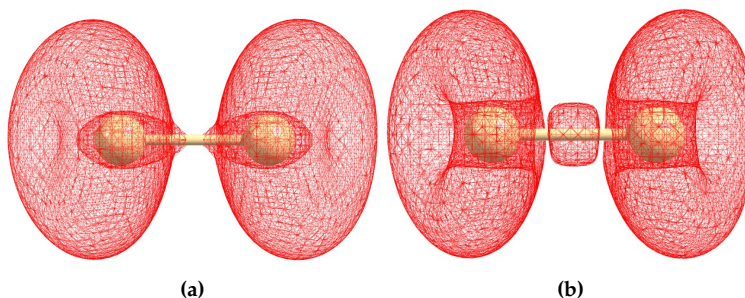


Figura 3.6. ELF para F_2 : (a) con contribución del OM $\sigma^*(2s - 2s)$, (b) sin contribución del OM $\sigma^*(2s - 2s)$. El isovalor de la superficie es de 0.61 u.a.

Puesto que hemos utilizado funciones de onda atómicas esféricas en nuestro estudio del F_2 , la cuestión planteada por Schwarz [61, 62] aún queda, con respecto si se desea utilizar o no densidades de referencia atómicas no esféricas orientadas o esféricas. La figura 3.7 muestra el mapa $\Delta\gamma_{enlace}$ donde se utilizaron funciones de onda atómicas no esféricas. Las funciones de onda no esféricas se generaron a partir de un cálculo no restringido para el estado 2P del F con el orbital atómico $2p$ menos ocupado en la dirección del enlace. Como era de esperar, la diferencia de densidad en el punto crítico de enlace Ec^E es positivo, lo que no se esperaba es que el PCIC C^E se conservara como un punto de silla, lo que indica que F_2 posee un enlace de transferencia de carga y, al menos en este caso, el PCIC C^E es independiente de la esfericidad de la función de onda atómica.

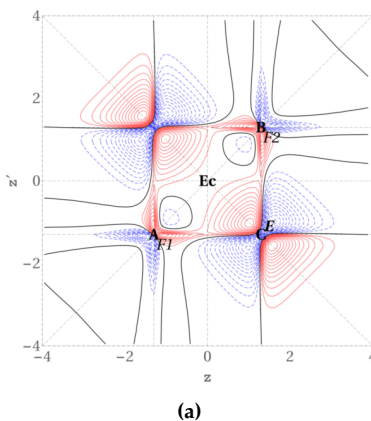


Figura 3.7. MDR-1 para F_2 : (a) $\Delta\gamma_{enlace}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: $\mathbf{A}_{F1} (\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.2973 \text{ u.a.})$ y $\mathbf{B}_{F2} (\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.2973 \text{ u.a.})$. El intervalo de las líneas de contorno es $[0.0(0.05)0.75]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y $[-0.75(0.05)0.0]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul).

3.4.4 El caso de HF

La figura 3.8 muestra los mapas de la MDR-1 molecular, promolecular y la diferencia entre ellos para la molécula HF. En el mapa $\Delta\gamma_{enlace}$ (ver figura 3.7 (c)) se observan características in-

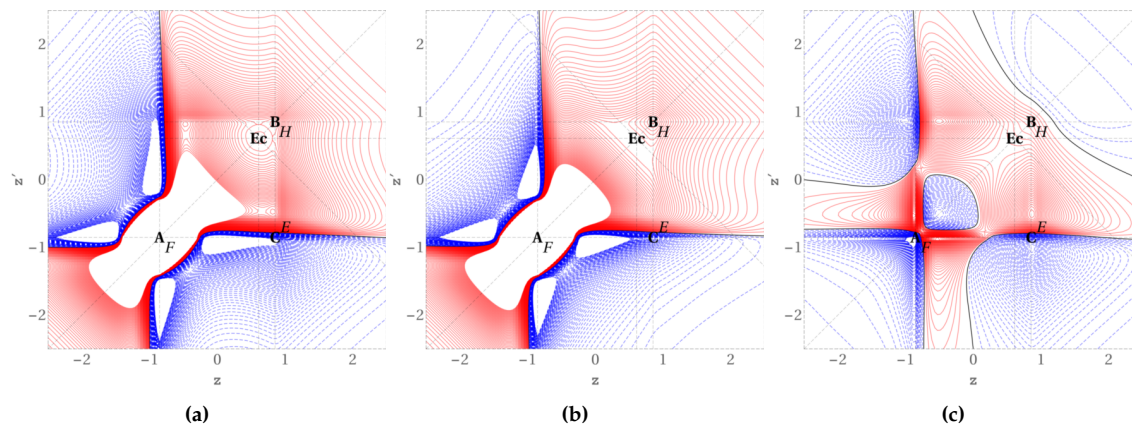


Figura 3.8. MDR-1 para HF: (a) $\gamma_{molécula}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{promolécula}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ y (c) $\Delta\gamma_{enlace}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: \mathbf{A}_F ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -0.8535$ u.a.) y \mathbf{B}_H ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 0.8535$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno es $[0.0(0.001)0.75]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y $[-0.75(0.001)0.0]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul).

terantes. Una de ellas es que el punto C^E es negativo y otra es que la región de largo alcance F^E es positiva, ambas características sugieren que el enlace en la molécula HF tiene características de un enlace de transferencia de carga y no de enlace covalente. El punto Ec^E , es positivo pero muy pequeño. La trayectoria $C^E \rightarrow F$ en el mapa $\Delta\gamma_{enlace}$ es una línea nodal y se debe a la parte angular de los orbitales p del átomo F. La trayectoria $C \rightarrow H$ es de ascenso-decenso-acenso. La región de corto alcance D_F^E es negativa y al igual que en la molécula de F_2 muestra las contribuciones de los orbitales internos (de no enlace $2s$) del átomo de F, en contraste la región D_H^E es positiva.

3.4.5 El caso de He₂

El He₂ es el sistema molecular más sencillo donde el orden de enlace es cero. Por tanto, el mapa de la diferencia de la MDR-1 y en particular de sus END deben dar información no local que complementa al mapa de la diferencia de la densidad [61].

La figura 3.9 muestra los mapas de la MDR-1 moleculares, promolecular y la diferencia entre ellos para He₂. El mapa $\Delta\gamma_{enlace}$ (ver figura 3.9 (c)) la región de los END es negativa y es debido a las contribuciones de las interacciones de los OM de antienlace, esto se observa también en el mapa de la MDR-1 molecular [11]. Las regiones de corto alcance en el mapa $\Delta\gamma_{enlace}$ no muestran contribuciones. Finalmente, contribuciones negativas en los END del mapa $\Delta\gamma_{enlace}$ ayudan a identificar de manera más sencilla las contribuciones de antienlace de los OM, lo cual escapa a la densidad electrónica [58, 61].

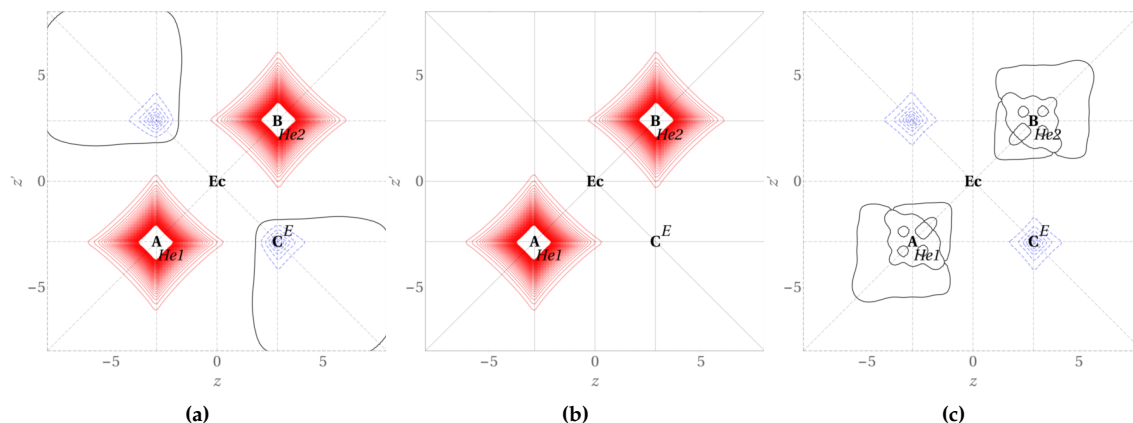


Figura 3.9. MDR-1 para He_2 : (a) $\gamma_{\text{molécula}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{\text{promolécula}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ y (c) $\Delta\gamma_{\text{enlace}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: \mathbf{A}_{He_2} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -2.8463$ u.a.) y \mathbf{B}_{He_2} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 2.8463$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno es $[0.0(0.001)0.75]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y $[-0.75(0.001)0.0]$ para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul).

3.5 Conclusiones parciales

En este capítulo presentamos el uso del mapa $\Delta\gamma_{\text{enlace}}$ para estudiar la naturaleza del enlace químico de moléculas diatómicas.

Con los resultados obtenidos en este capítulo podemos concluir los siguiente:

1. El mapa de $\Delta\gamma_{\text{enlace}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ nos permite explorar las regiones que no son accesibles en los mapas $\Delta\rho_{\text{enlace}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}' = \mathbf{z})$.
2. Los efectos de interferencia, contracción y repulsión de los orbitales moleculares son identificados a nivel no local en los END del mapa $\Delta\gamma_{\text{enlace}}$.
3. Los END contienen información no local, en particular el PCIC, que puede diferenciar la naturaleza del enlace químico y clasificarlos como covalentes, iónicos y de transferencia de carga. Lo anterior es más difícil de realizar si uno considera un análisis que sólo incluya $\rho(\mathbf{z})$.
4. El PCIC es independiente de la esfericidad de la función de onda atómica.
5. Lo más interesante del PCIC, es que plantea la importancia de la contribución de los orbitales de core que tradicionalmente han sido ignorados en favor de los orbitales de valencia.
6. Los mapas $\Delta\gamma_{\text{enlace}}$ construidos son basados en la teoría de OM, sin embargo, su análisis conlleva a las mismas conclusiones que los resultados en el marco de la teoría de EV, proporcionando así un vínculo interpretativo de ambas teorías .

Estudio del efecto de la correlación electrónica en el enlace químico a partir de la región no diagonal de la matriz densidad reducida de orden uno

4.1 Resumen

Estudiamos el efecto de correlación electrónica en la región no diagonal de la MDR-1, a partir del mapa $\Delta\gamma_{\text{correlación}} = \gamma_{\text{CCSD/AVTZ}} - \gamma_{\text{HF/AVTZ}}$, para una serie de moléculas diatómicas. Los resultados muestran que el mapa $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$ de enlaces covalentes está determinado por el cambio de los números de ocupación de los orbitales moleculares, en particular por el del orbital molecular de más baja energía desocupado (LUMO, por sus siglas en inglés). En los enlaces de tipo iónico el mapa $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$ muestra que las interacciones de los orbitales moleculares son más direccionales y localizadas.

4.2 Introducción

La correlación electrónica es un concepto muy importante en la química [29]. Se ha estudiado el efecto de la correlación electrónica en diversas propiedades como: poblaciones atómicas [81], polarizabilidades y momentos dipolares [82], frecuencias vibracionales [83], geometrías de equilibrio [84] y el enlace químico [85,86]. El efecto de la correlación electrónica representa la interacción instantánea de dos electrones en el sistema. Como es bien conocido, los hoyos de Fermi y de Coulomb son los términos introducidos para describir esta interacción entre los electrones [87,88]. Los primeros intentos para estudiar el efecto de la correlación electrónica fueron hechos por Lester y Krauss para el átomo de He a través de tomar cortes de los hoyos de correlación [89]. Doggett analizó la correlación electrónica en moléculas lineales a partir de una proyección longitudinal y transversal de la función de distribución de pares [90]. Por otro lado, Sanders y Banyard plantean un enfoque alternativo [91]; la distribución electrónica “de prueba” en un plano del sistema molecular se muestra como una función de una distribución electrónica “de referencia” en una posición de los átomos preseleccionada.

Un gran número de trabajos dedicados al estudio del efecto de la correlación electrónica en funciones relacionadas con el enlace químico se encuentra reportado en la literatura. En primer lugar, se ha estudiado el efecto de correlación electrónica en la densidad electrónica para un conjunto de sistemas con diferente tipo de enlace [92–95]. También se ha estudiado el mismo efecto en los parámetros topológicos de la densidad electrónica [96]. En todos estos estudios se ha encontrado una acumulación menor de la densidad de carga en la región del enlace debido a que las funciones de onda correlacionadas incluyen nuevas configuraciones con números de ocupación de los OM pequeños. Una formulación de la ELF que utiliza funciones de onda con correlación electrónica ha sido aplicada al estudio del enlace químico de los sistemas H_2O_2 , FCl^- y F_2 donde el efecto de la correlación es muy importante [97]. La ELF a nivel CISD/6-311+G(2df, 2p) para F_2 , mostró cambios drásticos con respecto a la ELF de referencia HF/6-311+G(2df, 2p), los resultados revelan dos cuencas $V(\text{F},\text{F})$ para CISD y una para HF, este resultado indica que el enlace en F_2 posee características especiales [73]. De todo, lo anterior se infiere que incluir el efecto de la correlación electrónica en el estudio del enlace químico es un requisito indispensable. Es por ello que, en este capítulo, se estudia el efecto de correlación electrónica en la región no diagonal de la MDR-1, a partir del mapa $\Delta\gamma_{\text{correlación}} = \gamma_{\text{CCSD}/\text{AVTZ}} - \gamma_{\text{HF}/\text{AVTZ}}$. Usamos la región no diagonal del mapa $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$ para interpretar los cambios de los números de ocupación de los OM, dados por la correlación electrónica. Los orbitales HOMO¹ y LUMO son los OM que reflejan los cambios más importantes debidos a efectos de enlace y anti enlace en un sistema molecular, es por ello que se busca características de estos OM en la región no diagonal del mapa $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$ y se espera encontrar una relación con el tipo de enlace.

4.3 Metodología

Los mapas del efecto de la correlación electrónica de la MDR-1 se evalúan a partir

$$\Delta\gamma_{\text{correlación}}(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{r}}') = \gamma_{\text{CCSD}}(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{r}}') - \gamma_{\text{HF}}(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{r}}'). \quad (4.1)$$

Las funciones de onda de alta correlación (CCSD/AVTZ²) y sin correlación electrónica (HF/AVTZ) de las moléculas diatómicas en su estado fundamental y geometrías de equilibrio (ver Tabla 4.1) fueron obtenidas utilizando el programa MOLPRO [76, 77]. Los detalles computacionales para guardar información de densidades correlacionadas se encuentra en el Apéndice A.

Tabla 4.1. Distancia de equilibrio de las moléculas diatómicas de estudio a nivel de teoría CCSD/AVTZ^a.

Sistemas	H ₂	F ₂	HF	Cl ₂	HCl	LiH	LiF
Å	0.7420	1.3920	0.9170	2.0030	1.2720	1.5920	1.5900 ^b

^a Tomados de la base de datos (cccbdb.nist.gov)

^b CCSD(T)/AVTZ

¹Orbital molecular de más alta energía ocupado (HOMO, pos sus siglas en inglés).

²También conocida como: aug-cc-pVTZ.

4.3.1 Cortes de $\Delta\gamma_{\text{correlación}}(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{r}}')$

A partir de la función de onda en formato AIMPAC (`file.wfn`) se puede obtener la MDR-1 con el programa `DensToolKit` [78]. En los sistemas de estudio el eje internuclear se alinea a lo largo del eje \mathbf{z} , es decir $\gamma(\vec{\mathbf{r}}|_{x=0,y=0}; \vec{\mathbf{r}}'|_{x'=0,y'=0})$. Los mapas de $\Delta\gamma_{\text{correlación}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ se grafican en líneas de contornos utilizando el programa `Mathematica 10` [79]. Las líneas continuas representan valores positivos de los mapas de la MDR-1 CCSD, HF y $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$. Las líneas discontinuas representan valores negativos de los mismos mapas. Se dibujan además dos líneas paralelas a los ejes \mathbf{z} y \mathbf{z}' cuya intersección en la diagonal principal corresponde a la posición de los átomos dentro de la molécula. El intervalo de las líneas de contornos se presentan de forma explícita en todas las figuras.

4.3.2 Vocabulario básico del mapa $\Delta\gamma_{\text{correlación}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$

Una adaptación de la división de los END de la MDR-1 (ver capítulo 2), se toma para el estudio de los mapas $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$. Los puntos y regiones de los END en el mapa $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$ se estudian e interpretan de la misma manera que en los capítulos anteriores, lo relevante está en que las contribuciones en estos puntos ahora sólo reflejarán el efecto del correlación electrónica en el enlace químico; es por ello que las etiquetas presentan un superíndice C como distintivo (ver figura 4.1).

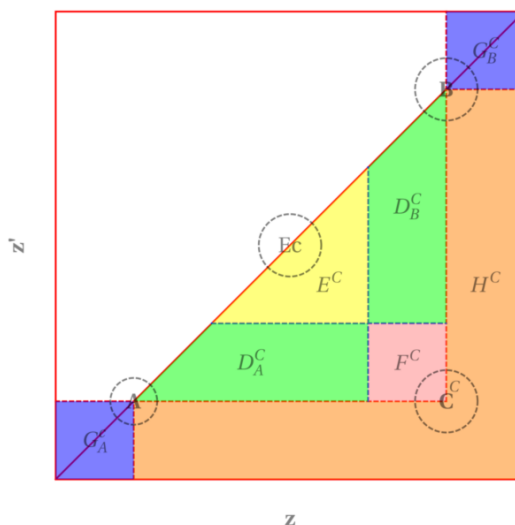


Figura 4.1. Definición de los puntos y regiones de los END más importantes dentro de un mapa hipotético de $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$.

4.3.3 Efecto de la correlación electrónica en los números de ocupación de los OM

La figura 4.2 muestra cómo cambian los números de ocupación de los OM al incluir el efecto de la correlación electrónica. En la figura 4.2, se observa la línea roja la cual representa a

los números de ocupación dados por el método Hartree-Fock los cuales son 2 para todos los OM. En cambio, cuando incluimos el efecto de correlación electrónica con un método, por ejemplo Interacción de Configuraciones (CI), Teoría de Perturbaciones (MP2, MP3, MP4, ...), Teoría de Cúmulos Acoplados (CCSD, CCSD(T), ...), los números de ocupación de los OM están, entre 0 y 2 (ver figura 4.2 (a)). En la figura 4.2 (b), se observa que los OM que presentan un mayor cambio en los números de ocupación son el HOMO y LUMO. Por lo tanto, se espera que en el mapa $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$ se reflejen estos orbitales.

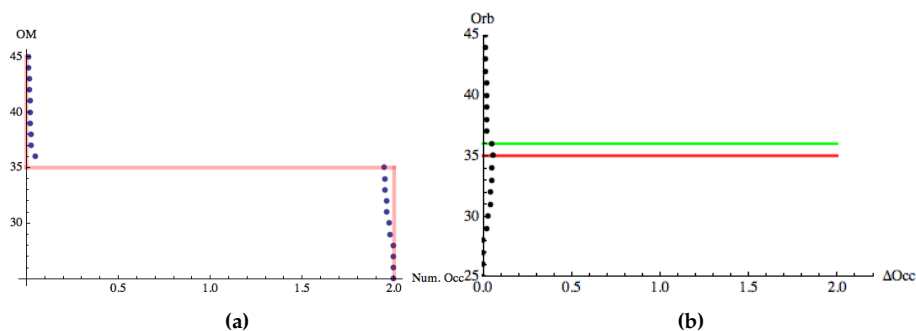


Figura 4.2. (a) Efecto en los números de ocupación, (b) Cambios en los números de ocupación.

4.4 Resultados

Un análisis detallado de las regiones no diagonales de la MDR-1, en particular de los mapas $\Delta\gamma_{\text{correlación}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ de moléculas prototipo de enlaces químicos, muestra la participación de los OM de antienlace en el enlace químico. Los resultados se han dividido en dos secciones en las cuales se discuten las características más importantes: (i) los mapas $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$ de sistemas de capa abierta (H_2 , Li_2 , F_2 , Cl_2 , HF, HCl), (ii) los mapas $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$ de sistemas de capa cerrada (LiH, LiF). Adicionalmente, en cada una de las secciones se analiza la región no diagonal del mapa $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ en términos de la contribución de los orbitales moleculares de enlace y no enlace.

4.4.1 El caso de H_2

En la figura 4.3 se muestran los cortes de los mapas $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ para la molécula H_2 a nivel de teoría (a) CCSD/AVTZ, (b) HF/AVTZ a una distancia de equilibrio de 0.7420 \AA . Ambos mapas son cualitativamente iguales al mapa de la MDR-1 del OM $\sigma(1s-1s)$ de tipo Slater con $\zeta = 2$ (ver figura 2.4 (a)). El punto crítico de enlace (PCE) [9] coincide con el punto Ec. Sin embargo, se puede observar que el valor de $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ en el punto $\{\mathbf{z}; \mathbf{z}'\} = \{0.0; 0.0\}$ es más grande en el mapa $\gamma_{\text{HF/AVTZ}}$ que en el mapa $\gamma_{\text{CCSD/AVTZ}}$, debido al efecto de correlación electrónica que incluye el método CCSD/AVTZ. Esto se puede explicar a partir de un efecto de migración de los electrones del HOMO al LUMO. Las diferencias más importantes entre $\gamma_{\text{CCSD/AVTZ}}$ y $\gamma_{\text{HF/AVTZ}}$ se puede observar que en la región no diagonal, en particular en el punto C (punto crítico de interacción de core, PCIC) del mapa $\gamma_{\text{HF/AVTZ}}$ es un máximo de igual magnitud a la de los puntos críticos de los atractores nucleares (NACP, por sus siglas en inglés) H1 y H2, esto es por que el método HF sólo incluye un OM doblemente ocupado producto de la combinación lineal de dos orbitales atómicos

(AO) $1s$ (ver figura 4.3 (b)). El PCIC en $\gamma_{\text{CCSD}/\text{AVTZ}}$ sufre cambios significativos debidos al efecto de la correlación electrónica, es un máximo de menor magnitud que el de los NACP lo que ocasiona que se rompa la simetría del mapa de la MDR-1 (ver figura 4.3 (a)). Esto se explica fácilmente, dado que una función de onda que incluya correlación electrónica contiene un gran número de OM virtuales con número de ocupación muy pequeño (ver figura 4.2 (a)), siendo el LUMO (orbital de antienlace) el que presenta mayor ocupación entre los OM virtuales de la molécula (ver figura 4.2 (b)).

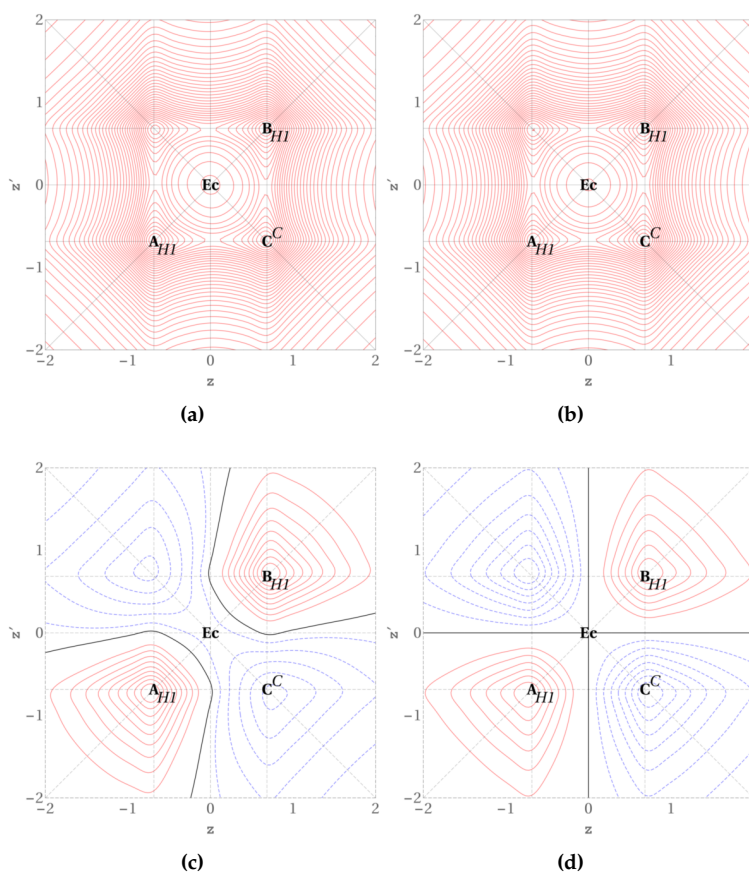


Figura 4.3. MDR-1 para H_2 : (a) $\gamma_{\text{CCSD}/\text{AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{\text{HF}/\text{AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (c) $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$ y (d) $\gamma_{\text{LUMO}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: $\mathbf{A}_{\text{H}1}$ ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -0.6581$ u.a.) y $\mathbf{B}_{\text{H}2}$ ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 0.6581$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno en (a) y (b) es de $[-0.75(0.01)0.75]$ y en (c) y (d) es de $[-0.75(0.001)0.75]$. En todos los casos para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul).

En la figura 4.3 (c) se presenta el $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$ entre $\gamma_{\text{CCSD}/\text{AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ y $\gamma_{\text{HF}/\text{AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. El efecto de la correlación electrónica se ve reflejado en la región no diagonal del mapa $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$. El PCIC es un mínimo y el área de la región F^{C} de largo alcance es negativa, esto es indicativo de la participación de los OM de antienlace en el enlace (ver el mapa de la MDR-1 del OM $\sigma^*(1s - 1s)$ de la figura 2.4 (b)). El mapa $\gamma_{\text{LUMO}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ de la figura 4.3 (d), confirma que el mapa $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$ de H_2 es determinado por el LUMO u orbital de antienlace, ya que es el que gana mayor población debido al efecto de la correlación electrónica.

4.4.2 El caso de F_2

En la figura 4.4 se muestran los cortes de los mapas de la $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ para la molécula F_2 a nivel de teoría (a) CCSD/AVTZ, (b) HF/AVTZ, a una distancia de equilibrio de 1.3920 Å. El PCE coincide con el origen del sistema coordenado ($\mathbf{z}; \mathbf{z}'$). El valor de $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ en el PCIC es un punto de silla, a diferencia del PCIC de la molécula H_2 (máximo). La región no diagonal de largo alcance F de estos mapas muestra una estructura muy parecida a la del mapa de la MDR-1 del OM $\sigma(2pz-2pz)$ (ver figura 4.4 (c)). Sin embargo, se observan cambios importantes en la región no diagonal de corto alcance. Una de ellas es la presencia de pequeñas contribuciones negativas en las regiones D_{F1} y D_{F2} , que distorsionan las trayectorias $C \rightarrow F1$ y $C \rightarrow F2$ (líneas nodales) las cuales pueden ser observadas en la figura 4.4 (c).

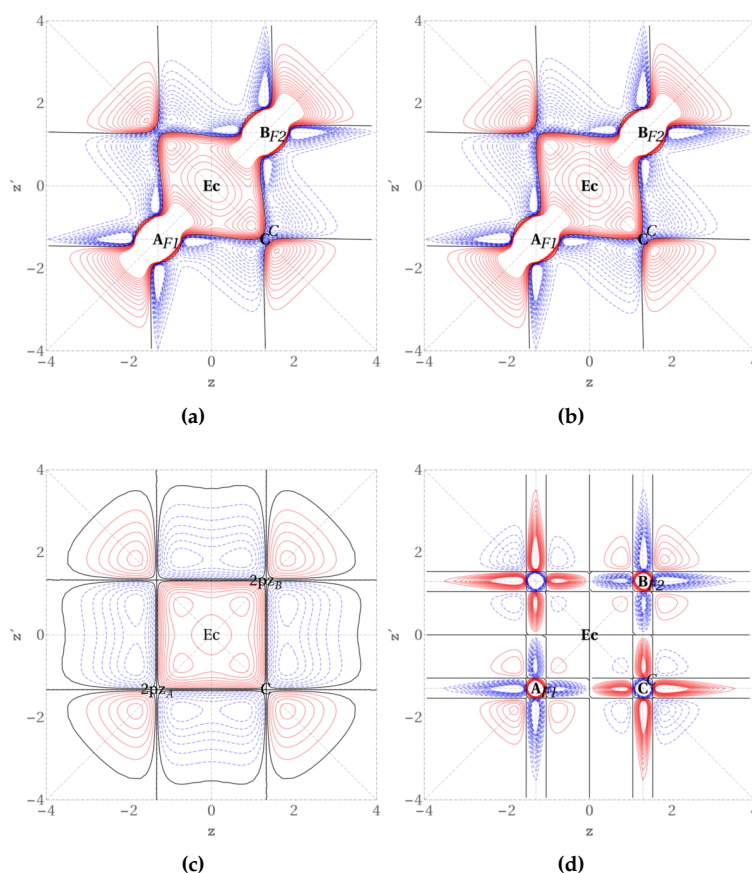


Figura 4.4. MDR-1 para F_2 : (a) $\gamma_{\text{CCSD/AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{\text{HF/AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (c) $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ OM $\sigma(2pz - 2pz)$ (ver figura 2.5 (a)) y (d) $\gamma_{\text{CCSD/AVTZ(4OM)}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: \mathbf{B}_{F2} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.3150$ u.a.) y \mathbf{B}_{F1} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.3150$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno en (a), (b) y (d) es de $[-0.75(0.05)0.75]$. En todos los casos para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul).

Debido a que estas contribuciones negativas están presentes los mapas de $\gamma_{\text{HF/AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ y $\gamma_{\text{CCSD/AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, una búsqueda del origen de estas a conducido a proponer que provienen de un OM de no enlace de menor energía que el HOMO [12]. En la figura 4.4 (d) se presenta el mapa

$\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ del cuarto OM de no enlace de tipo $\sigma^*(2s-2s)$ para F_2 en la dirección del enlace obtenido de la función de onda CCSD/AVTZ, en el se observa que las contribuciones negativas en la región no diagonal de corto alcance se originan de un OM de no enlace, las cuales introducen poco carácter de no enlace al enlace F_2 . A partir de esta descripción, confirmamos que la contribución del OM $\sigma^*(2s-2s)$ al enlace de F_2 es de gran relevancia e incluso es la responsable de que F_2 sea considerado como un modelo de enlace químico diferente al enlace covalente, el llamado enlace de transferencia de carga [67]. En la figura 4.5 (a) se muestra el mapa $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$ de F_2 , en él se observa que la región no diagonal se determina por contribuciones negativas (orbitales de antienlace), en donde la contribución más importante se debe al LUMO (ver el mapa $\gamma_{\text{LUMO}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ de la figura 4.5 (b)). La estructura de la región no diagonal de los mapas es cualitativamente igual a la región no diagonal del mapa de la MDR-1 del OM $\sigma^*(2pz-2pz)$ de tipo Slater (ver figura 4.5 (c)). La región no diagonal recupera en su mayoría la parte angular de los orbitales atómicos $2p_z$.

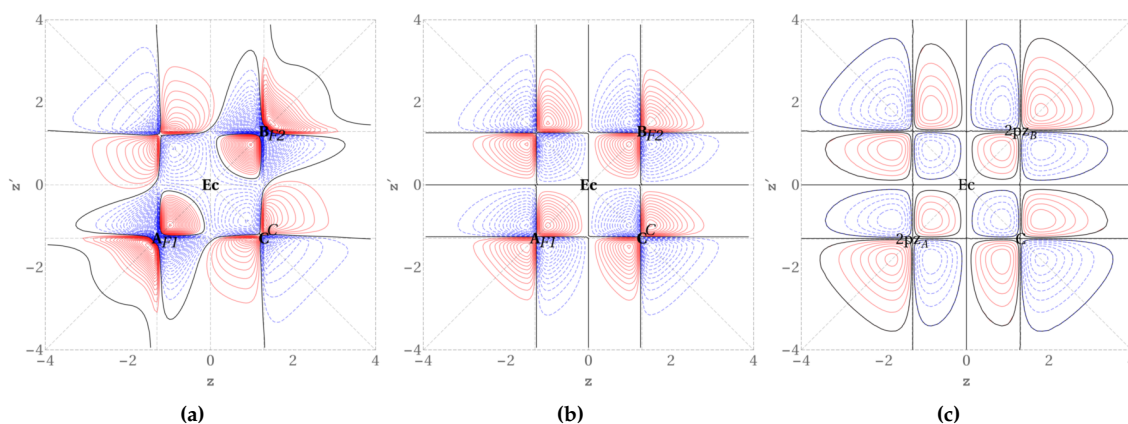


Figura 4.5. MDR-1 para F_2 : (a) $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$, (b) $\gamma_{\text{LUMO}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ y (c) $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ OM $\sigma^*(2pz - 2pz)$ (ver figura 2.5 (b)). La posición de los puntos es: $\mathbf{A}_{F_1} (\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.3150 \text{ u.a.})$ y $\mathbf{B}_{F_2} (\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.3150 \text{ u.a.})$. El intervalo de las líneas de contorno en (a) y (b) es de $[-0.75(0.005)0.75]$. En todos los casos para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul).

4.4.3 El caso de HF

En la figura 4.6 se muestran los cortes de los mapas de la $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ para la molécula HF a nivel de teoría (a) CCSD/AVTZ, (b) HF/AVTZ, a una distancia de equilibrio de 0.9170 \AA . El PCE es $\{\mathbf{z}; \mathbf{z}'\} = \{0.6000; 0.6000\}$. $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ en el PCIC es negativo, a diferencia en H_2 (máximo) y F_2 (punto de silla). La región no diagonal de largo alcance F^C de estos mapas muestran una estructura muy parecida a la del mapa de la MDR-1 del OM $\sigma(2pz-1s)$ (ver figura 4.6 (c)). Adicionalmente, se observan cambios importantes en la región no diagonal de corto alcance D_F . Contribuciones negativas en la región D_F distorsionan la trayectoria $C \rightarrow F$. Un diferencia importante, en comparación con los casos H_2 y F_2 , es la trayectoria $C \rightarrow H$ la cual presenta un nodo horizontal que delimita la la región negativa o contribución de no enlace del orbital $2s$ de átomo de F en la dirección del átomo H. En la figura 4.6 (d) se presenta el mapa $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ del segundo OM de no enlace, con el se corrobora el origen de las contribuciones negativas en la región del enlace en HF.³ En el mapa de

³Obtenido de la función de onda CCSD/AVTZ, corresponden al OA $2s$ del átomo de F.

la MDR-1 4.7 (c) ($\Delta\gamma_{\text{correlación}}$) de HF la región no diagonal es dominada por contribuciones del LUMO (figura 4.7 (b)), las cuales se corroboran con la MDR-1 de $\sigma^*(2pz-1s)$ de la figura 4.7 (c).

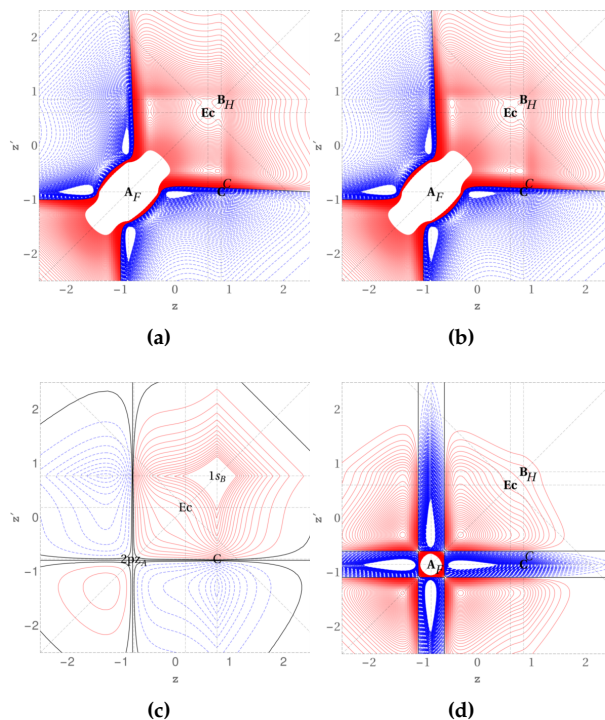


Figura 4.6. MDR-1 para HF: (a) $\gamma_{\text{CCSO/AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{\text{HF/AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (c) $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ OM $\sigma(2pz - 1s)$ (ver figura 2.6 (a)) y (d) $\gamma_{\text{CCSO/AVTZ(2OM)}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: \mathbf{A}_F ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -0.8600$ u.a.) y \mathbf{B}_H ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 0.8600$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno en (a), (b) y (d) es de $[-1.1(0.01)1.1]$. En todos los casos para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul).

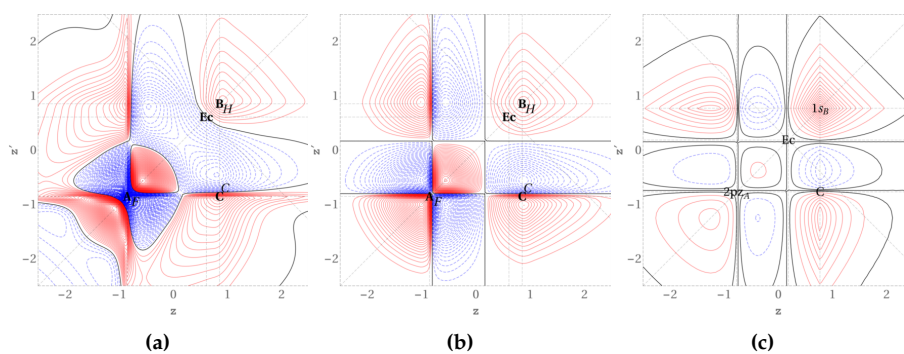


Figura 4.7. MDR-1 para HF: (a) $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$, (b) $\gamma_{\text{LUMO}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ y (c) $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ OM $\sigma^*(2pz - 1s)$ (ver figura 2.6 (b)). La posición de los puntos es: \mathbf{A}_F ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -0.8600$ u.a.) y \mathbf{B}_H ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 0.8600$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno en (a) y (b) es de $[-1.1(0.001)1.1]$. En todos los casos para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul).

4.4.4 El caso de Cl₂

En la figura 4.8 se muestran los cortes de los mapas de la $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ para la molécula Cl₂ a nivel de teoría (a) CCSD/AVTZ, (b) HF/AVTZ, a una distancia de equilibrio de 2.0030 Å. El PCE

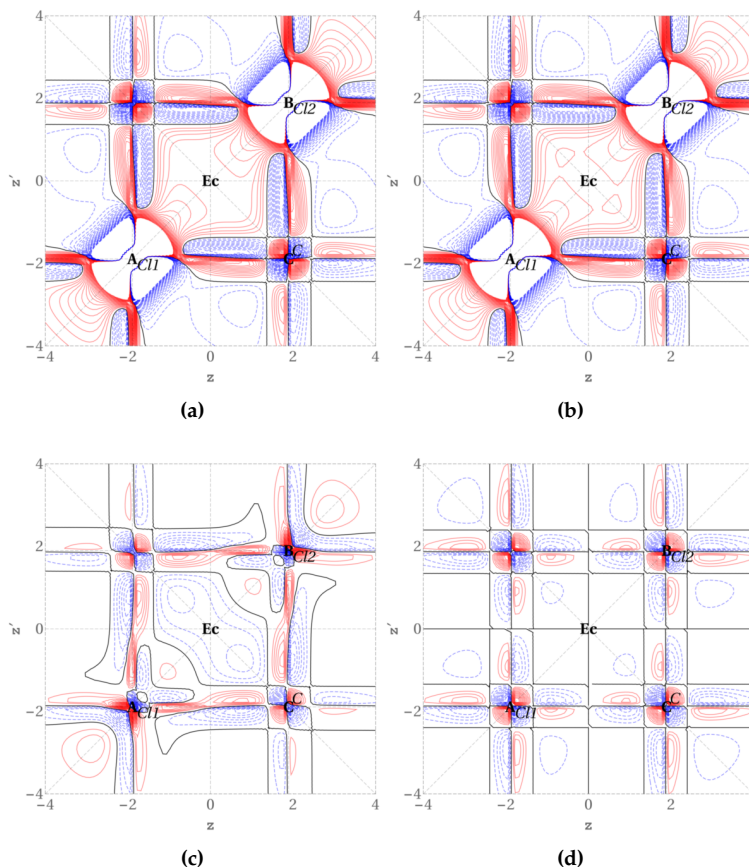


Figura 4.8. MDR-1 para Cl₂: (a) $\gamma_{\text{CCSD/AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{\text{HF/AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (c) $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$ y (d) $\gamma_{\text{LUMO}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: $\mathbf{A}_{\text{Cl1}} (\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.8930 \text{ u.a.})$ y $\mathbf{B}_{\text{Cl2}} (\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.8930 \text{ u.a.})$. El intervalo de las líneas de contorno es: (a) y (b) $[-0.75(0.03)0.75]$, (c) $[-0.75(0.01)0.75]$, (d) y (e) $[-0.75(0.003)0.75]$. En todos los casos para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul).

corresponde a $\{\mathbf{z}; \mathbf{z}'\} = \{0.0; 0.0\}$. El valor de $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ en el PCIC es un punto de silla, como en el caso de F₂. Con esta observación, se puede intuir que el enlace químico en los sistemas X₂, (X = (F, Cl, Br), mostrará características muy diferentes a las de un enlace covalente clásico. En la región no diagonal de la MDR-1 de Cl₂, se observa contribuciones negativas importantes. El valor de $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ en la diagonal secundaria que cruza la región de largo alcance *F* y de corto alcance *E* es positiva. Las regiones negativas en el mapa de MDR-1 se extienden hasta las regiones de corto alcance y se le atribuyen a la contribución del doceavo OM de no enlace de tipo $\sigma^*(3s-3s)$ (ver figura B.4 (a) del Apéndice B). En el mapa de MDR-1 de la figura 4.8 (c) se pueden observar las regiones de mayores cambios debidos al efecto de la correlación electrónica. El mapa $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$ de Cl₂ muestra que la región no diagonal y en particular la diagonal secundaria tienen contribuciones negativas, las cuales son debidas al LUMO $\sigma^*(3pz-3pz)$ (ver figura 4.8 (d)).

4.4.5 El caso de HCl

En la figura 4.9 se muestran los cortes de los mapas de la $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ para la molécula HCl a nivel de teoría (a) CCSD/AVTZ, (b) HF/AVTZ, a una distancia de equilibrio de 1.2720 Å.

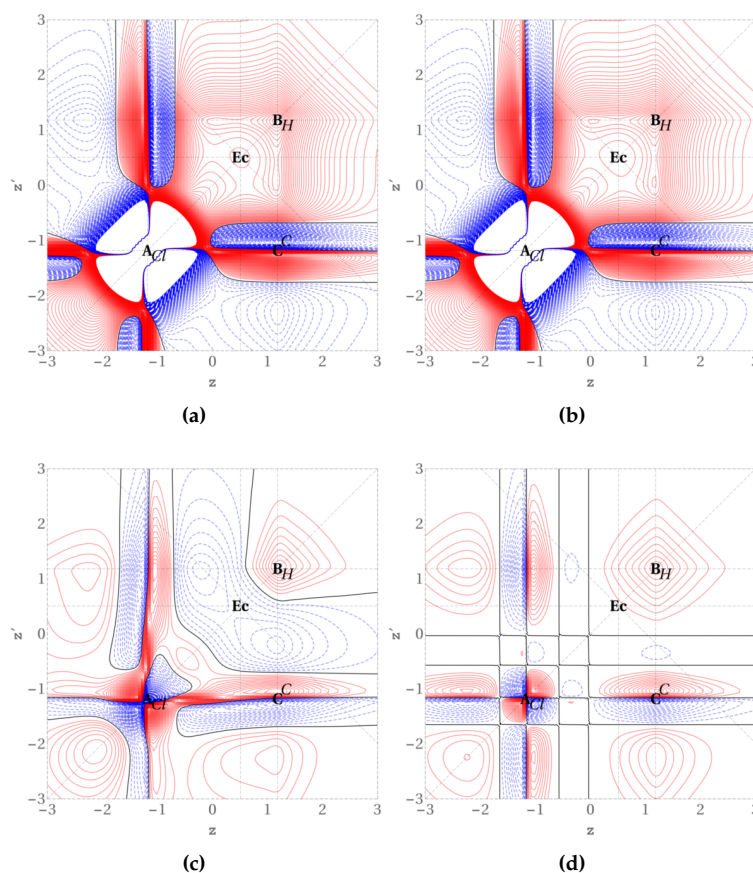


Figura 4.9. MDR-1 para HCl: (a) $\gamma_{\text{CCSD/AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{\text{HF/AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (c) $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$ y (d) $\gamma_{\text{LUMO}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: $\mathbf{A}_{\text{Cl}} (\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.1830 \text{ u.a.})$ y $\mathbf{B}_{\text{H}} (\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.1830 \text{ u.a.})$. El intervalo de las líneas de contorno en (a), (b) y (c) es de $[-1.1(0.01)1.1]$, (d) y (e) $[-1.1(0.001)1.1]$. En todos los casos para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul).

El PCE es $\{\mathbf{z}; \mathbf{z}'\} = \{0.5000; 0.5000\}$. El PCIC es un nodo, sin embargo una caracterización rigurosa se deja para el estudio de la topología de los elementos no diagonales de la MDR-1 (avances en esta dirección se presentan en el capítulo siguiente). La región no diagonal de largo alcance F de estos mapas presenta contribuciones negativas importantes, las cuales se extienden hasta la región de corto alcance D_{Cl} . La trayectoria $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{Cl}$ es un línea nodal, a diferencia de la trayectoria $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{H}$ la cual presenta un nodo horizontal más cerca de \mathbf{H} a diferencia del caso de HF. El nodo horizontal delimita la región negativa o contribución de no enlace del sexto OM que se reduce al OA 3s del átomo de Cl (ver figura B.4 (b) del Apéndice B), esto implica que HCl tiene más contribuciones de no enlace en comparación con la molécula HF (ver figura 4.6 (c)). En la figura 4.9 (c), se presenta el mapa $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$. Este mapa presenta contribuciones negativas en la región

no diagonal características de OM de antienlace, los cuales son poblados debidos al efecto de la correlación electrónica. El mapa de $\gamma_{\text{LUMO}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ de la figura 4.9 (d) corrobora que el LUMO es el que más contribuye al mapa $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$.

4.4.6 El caso de LiH

En la figura 4.10 se muestran los cortes de los mapas de la $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ para la molécula LiH a nivel de teoría (a) CCSD/AVTZ, (b) HF/AVTZ, a una distancia de equilibrio de 1.5920 Å.

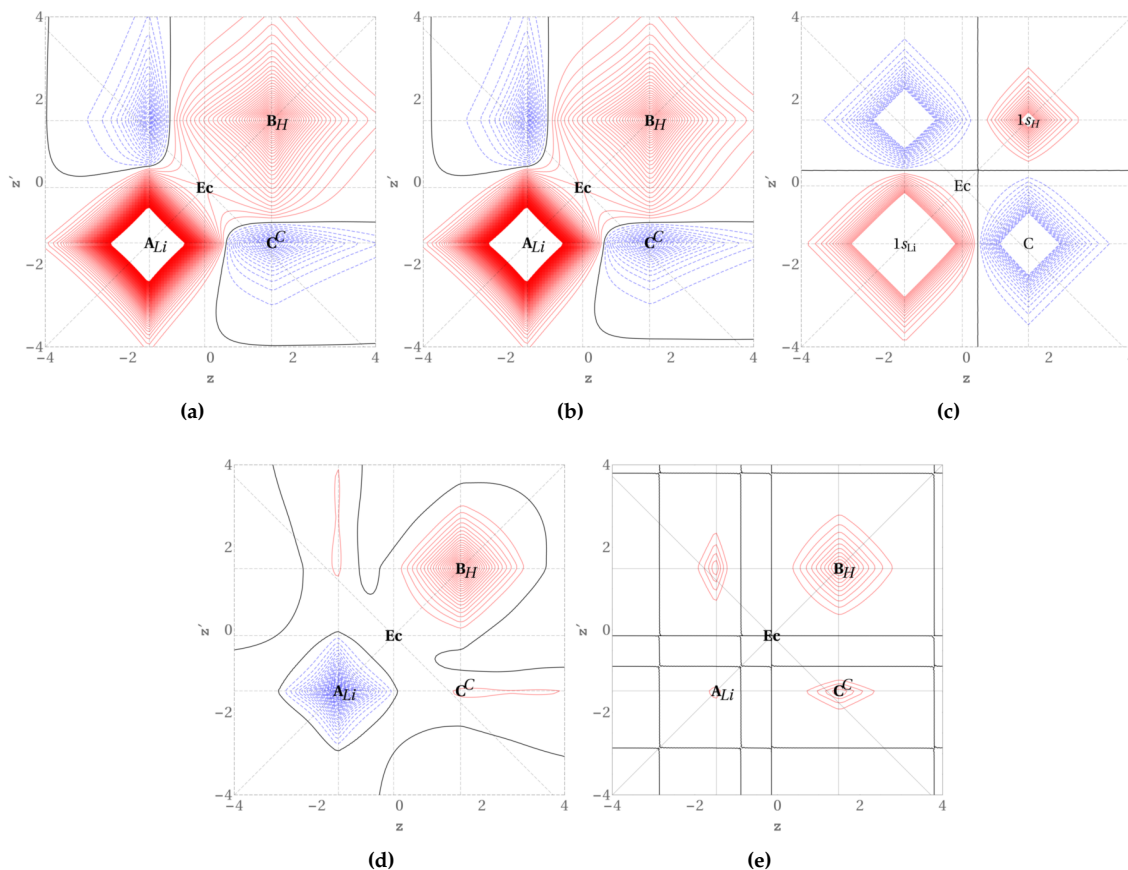


Figura 4.10. MDR-1 para LiH: (a) $\gamma_{\text{CCSD/AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{\text{HF/AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (c) MDR-1 del OM $\sigma^*(1s-1s)$ de tipo Slater con $\zeta = 2$ y $[-1.75(0.1)1.75]$, (d) $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$ y (e) $\gamma_{\text{LUMO}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: A_{Li} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.4807$ u.a.) y B_H ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.4807$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno en (a) y (b) es de $[-1.1(0.01)1.1]$ y en (d) y (e) es de $[-1.1(0.001)1.1]$. En todos los casos para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul).

El PCE es $Ec\{\mathbf{z}; \mathbf{z}'\} = \{-0.1400; 0.1400\}$. El valor $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ en el PCIC es un mínimo y por tanto, la región no diagonal de largo alcance F de estos mapas es negativa. La presencia de regiones negativas en los elementos no diagonales sugieren que el orbital ocupado de más alta energía es dominado por un OM de antienlace, característica de los sistemas de capa cerrada o iónicos. Esta observación se confirma en el mapa de la MDR-1 (ver figura 4.10 (c)) para combinación fuera de

fase (antienlace) de un OA 1s simulando al núcleo de Li y un OA 1s para el núcleo de H, con coeficiente exponencial $\zeta = 2$. Las regiones no diagonales de corto alcance D_{Li} y D_H , se delimitan por un nodo que cruza las trayectorias $C \rightarrow Li$ y $C \rightarrow H$. La implicación química de estos nodos es relevante ya que delimitan a los átomos en la molécula, lo cual da una clara idea de la polarización de núcleos (Li^+H^-). En la figura 4.10 (d) se puede observar el mapa $\Delta\gamma_{correlación}$ de LiH, la región no diagonal es dominada por contribuciones del OM de más baja energía desocupado (figura 4.10 (e)). Sin embargo, se observan cambios evidentes y opuestos en la región no diagonal con respecto al mapa $\Delta\gamma_{correlación}$ de H_2 . En la región no diagonal se presentan áreas positivas que se extienden a lo largo de la trayectoria $C \rightarrow Li$, siendo más importantes en la región cercana al PCIC, ellas indican el patrón de migración de los electrones debidos al efecto de la correlación electrónica. Finalmente, el mapa $\Delta\gamma_{correlación}$ revela que el núcleo de Li es el que pierde más densidad electrónica y que el núcleo de H gana más densidad electrónica, cuando incluimos correlación electrónica en la función de onda. Esta observación es relevante y puede entenderse como un patrón de migración de los electrones, el cual es localizado y direccional.

4.4.7 El caso de LiF

En la figura 4.11 se muestran los cortes de los mapas de la $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ para la molécula LiF a nivel de teoría (a) CCSD/AVTZ, (b) HF/AVTZ, a una distancia de equilibrio de 1.5900 Å.

El PCE es $\{\mathbf{z}; \mathbf{z}'\} = \{-0.3500; 0.3500\}$. El valor $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ en el PCIC es un nodo (contribución del OA $2p_z$ de F). Al igual que en el caso del LiH, las regiones no diagonales de corto alcance D_{Li} y D_F son delimitadas por un nodo que cruza las trayectorias $C \rightarrow Li$ y $C \rightarrow F$. Este nodo delimita la región negativa de largo alcance F más cerca de PCIC y da una clara idea de la polarización de núcleos (Li^+F^-). En la figura 4.11 (c) se puede observar el mapa $\Delta\gamma_{correlación}$ de LiF, la región no diagonal es dominada por contribuciones del LUMO (ver figura 4.11 (d)). Al igual que en el caso del LiH, la región no diagonal de largo alcance F es positiva. La trayectoria $C \rightarrow Li$ indica el patrón de migración de los electrones debida al efecto de la correlación electrónica. Adicionalmente, el mapa $\Delta\gamma_{correlación}$ revela la misma forma y estructura del núcleo de Li como en el caso del LiH, lo cual es indicativo de una interacción de tipo iónico Li^+F^- .

4.5 Conclusiones parciales

En este capítulo se estudió el efecto de la correlación electrónica en el enlace químico utilizando como herramienta los mapas $\Delta\gamma_{correlación} = \gamma_{CCSD/AVTZ} - \gamma_{HF/AVTZ}$.

Con los resultados obtenidos en este capítulo podemos concluir los siguiente:

- El mapa de $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ nos permite explorar las regiones que no son accesibles a la $\rho(\mathbf{z})$.
- Los mapas de $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ obtenidos a nivel de teoría CCSD y HF, cualitativamente poseen la misma forma y estructura comparados con los obtenidos a nivel MP2 (capítulo anterior).

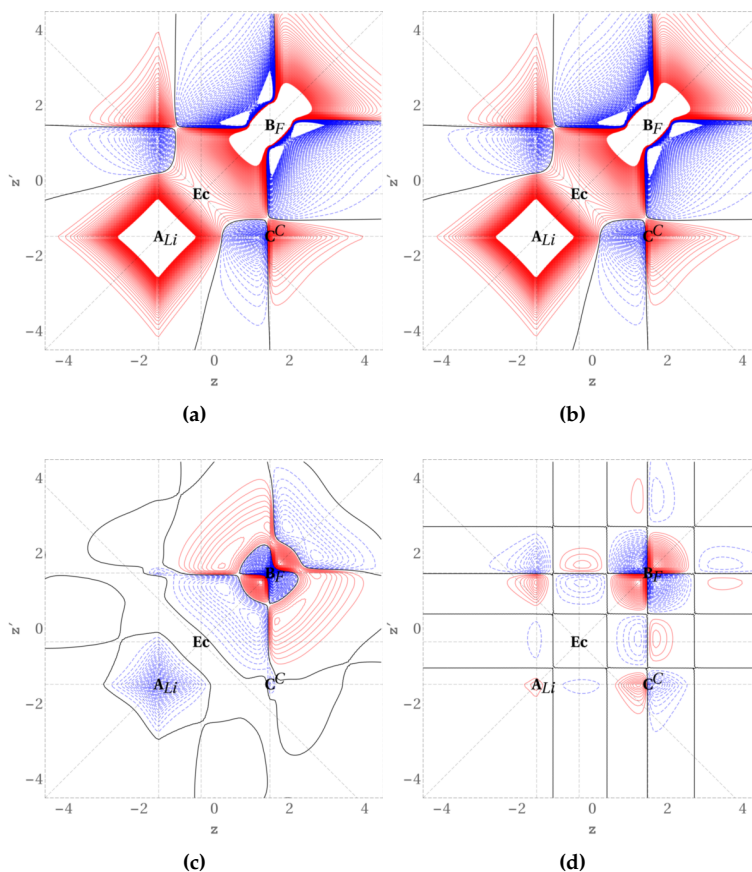


Figura 4.11. MDR-1 para LiF: (a) $\gamma_{\text{CCSD/AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{\text{HF/AVTZ}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (c) $\Delta\gamma_{\text{correlación}}$ y (d) $\gamma_{\text{LUMO}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: $\mathbf{B}_{Li} (\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.4788 \text{ u.a.})$ y $\mathbf{B}_F (\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.4788 \text{ u.a.})$. El intervalo de las líneas de contorno en (a) y (b) es de $[-0.75(0.01)0.75]$ y en (c) y (d) es de $[-0.75(0.001)0.75]$. En todos los casos para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') > 0$ (líneas continuas en rojo) y para $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}') < 0$ (líneas discontinuas en azul).

- Se logró identificar la característica de antienlace (área negativa en las trayectorias $C \rightarrow A$ y $C \rightarrow B$) en un sistema y podemos ubicar precisamente la extensión de esta característica (nodos verticales y horizontales en las trayectorias $C \rightarrow A$ y $C \rightarrow B$, respectivamente).
- El efecto de correlación se manifiesta en los END de la MDR-1, se observa que es determinado por los orbitales frontera, en particular el LUMO.
- En las interacciones iónicas se observa que las características de antienlace son localizadas y direccionales.

El campo gradiente de la región no diagonal de la matriz densidad reducida de orden uno

5.1 Resumen

En los capítulos anteriores, se divide de manera *ad hoc* a los elementos no diagonales (END) de la MDR-1 en regiones, según su importancia. Las primeras observaciones indican que las regiones no diagonales están definidas según su topología. El campo gradiente de la MDR-1 muestra que el *punto crítico de interacción de core* (PCIC), de los END, está conectado a través de trayectorias que van de los puntos críticos de los atractores nucleares (NACP, por sus siglas en inglés) al punto crítico de enlace (PCE).

5.2 Introducción

Una de las múltiples tareas de la química cuántica es aportar una base robusta para racionalizar el enlace químico entre los átomos que forman a las moléculas. Históricamente el análisis topológico de campos escalares constituye un enfoque matemático apropiado para abordar el problema. Los trabajos seminales de V. Smith Jr. [98] y Hall y Collard [99] mostraron que todas las características de la densidad electrónica se exhiben en sus puntos críticos. La teoría *Cuántica de Átomos en Moléculas* de Bader [9] que caracteriza la topología de $\rho(\vec{r})$ ha sido sin lugar a duda la herramienta más utilizada en el análisis del enlace químico. Sin embargo, el análisis topológico de funciones relacionadas con la densidad electrónica como la función de localización electrónica (ELF) [100], el localizador de orbitales localizados (LOL, por sus siglas en inglés) [50], la región de electrones lentos (RoSE, por sus siglas en inglés) [101], el detector de electrones localizados (LED, por sus siglas en inglés) [102, 103] y el índice de interacciones no covalentes (NCI, por sus siglas en inglés), o gradiente reducido de la densidad electrónica, [104] también han sido utilizadas para la caracterización del enlace químico. De la misma forma, proponemos el estudio del gradiente de la MRD-1. El gradiente ayudará a entender de mejor manera la división de las regiones de *información no local* definidas en el capítulo 2. Además, ayudará a confirmar la existencia de los caminos de gradiente que conectan al PCIC con el punto crítico de enlace (PCE) y los puntos críticos de los atractores nucleares (NACP, por sus siglas en inglés). Los resultados de este estudio, serán significativos ya que pueden cambiar la manera como se analizan los END de la MDR-1.

5.3 Metodología

El gradiente de γ con respecto a $\vec{\mathbf{r}}$ se evalúa a partir de

$$\nabla\gamma(\vec{\mathbf{r}};\vec{\mathbf{r}}') = \sum_i^{\text{occ}} n_i \sum_{j,k}^{\text{prim}} c_{ji}c_{ki}^* [\nabla\chi_j(\vec{\mathbf{r}})] \chi_k^*(\vec{\mathbf{r}}'), \quad (5.1)$$

y con respecto a $\vec{\mathbf{r}}'$

$$\nabla'\gamma(\vec{\mathbf{r}};\vec{\mathbf{r}}') = \sum_i^{\text{occ}} n_i \sum_{j,k}^{\text{prim}} c_{ji}c_{ki}^* \chi_j(\vec{\mathbf{r}}) \nabla' \chi_k^*(\vec{\mathbf{r}}'). \quad (5.2)$$

En términos de las primitivas gaussianas χ_k , $\nabla\gamma(\vec{\mathbf{r}};\vec{\mathbf{r}}')$ es

$$\nabla\gamma(\vec{\mathbf{r}};\vec{\mathbf{r}}') = \sum_i^{\text{occ}} \sum_{j,k}^{\text{prim}} n_i c_{ji} c_{ki}^* \left[\frac{\partial}{\partial x} \chi_j(\vec{\mathbf{r}}) \hat{i} + \frac{\partial}{\partial y} \chi_j(\vec{\mathbf{r}}) \hat{j} + \frac{\partial}{\partial z} \chi_j(\vec{\mathbf{r}}) \hat{k} \right] \chi_k^*(\vec{\mathbf{r}}') \quad (5.3)$$

y en términos de χ_j , $\nabla'\gamma(\vec{\mathbf{r}};\vec{\mathbf{r}}')$ es

$$\nabla'\gamma(\vec{\mathbf{r}};\vec{\mathbf{r}}') = \sum_i^{\text{occ}} \sum_{j,k}^{\text{prim}} n_i c_{ji} c_{ki}^* \chi_j(\vec{\mathbf{r}}) \left[\frac{\partial}{\partial x'} \chi_k^*(\vec{\mathbf{r}}') \hat{i}' + \frac{\partial}{\partial y'} \chi_k^*(\vec{\mathbf{r}}') \hat{j}' + \frac{\partial}{\partial z'} \chi_k^*(\vec{\mathbf{r}}') \hat{k}' \right]. \quad (5.4)$$

De forma que el gradiente total de $\gamma(\vec{\mathbf{r}};\vec{\mathbf{r}}')$ se define a partir de las ecuaciones 5.3 y 5.4, como:

$$\tilde{\nabla}\gamma(\vec{\mathbf{r}};\vec{\mathbf{r}}') = \nabla\gamma(\vec{\mathbf{r}};\vec{\mathbf{r}}') + \nabla'\gamma(\vec{\mathbf{r}};\vec{\mathbf{r}}'). \quad (5.5)$$

La ecuación (5.5) se implementa en Mathematica. Los diagramas se realizaron usando la función gráfica ListStreamPlot. Esta función tiene sus limitaciones, por lo que para moléculas con topología complicada es necesario ser más cuidadoso al usar dicha función.

5.3.1 Cortes de $\tilde{\nabla}\gamma(\vec{\mathbf{r}};\vec{\mathbf{r}}')$

En este trabajo, estudiamos el gradiente de la MDR-1 para una serie de moléculas diatómicas, alineadas al eje z es decir $\tilde{\nabla}\gamma(\mathbf{r}|_{x=0,y=0};\mathbf{r}'|_{x'=0,y'=0}) = \tilde{\nabla}\gamma(\mathbf{z};\mathbf{z}')$. Para probar la implementación y análisis, se eligieron funciones de onda del nivel de teoría HF/AVTZ. En el futuro se podrá utilizar resultados de mayor nivel de teoría, sin embargo se puede intuir a partir de los resultados con HF/AVTZ que las características básicas de campo gradiente no cambiarán.

5.4 Resultados

Con el análisis del campo gradiente de la MDR-1 se confirman las observaciones hechas en los capítulos anteriores. Con los resultados del $\tilde{\nabla}\gamma(\mathbf{z};\mathbf{z}')$, se analiza en detalle la topología de las trayectorias que conectan a los END, en particular el PCIC (punto C), con los puntos críticos a lo largo de la densidad electrónica. En los sistemas H_2 , F_2 , Cl_2 y LiH , buscamos características topológicas de las trayectorias $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{A}$, $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{B}$ ($\mathbf{A}, \mathbf{B} = \text{NACP}$) y $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{Ec}$ ($\mathbf{Ec} = \text{PCE}$) y su relación con el enlace químico. Los resultados obtenidos hasta el momento no incluyen la detallada delimitación de las regiones de información no local.

5.4.1 El caso de H₂

En la figura 6.1 se muestran los vectores del campo $\tilde{\nabla}\gamma(\mathbf{z};\mathbf{z}')$ sobre el mapa $\gamma(\mathbf{z};\mathbf{z}')$ para la molécula de H₂. El $\tilde{\nabla}\gamma(\mathbf{z};\mathbf{z}')$ es perpendicular a las líneas de contorno de la MDR-1, lo cual confirma que la implementación de la ecuación 5.5 es correcta. Dada la simetría de la molécula de H₂, la topología de las trayectorias $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{A}_{H1}$ y $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{B}_{H2}$ es la misma, por lo que basta con la descripción de una de ellas. Los puntos \mathbf{A}_{H1} , \mathbf{B}_{H2} (NACP) y \mathbf{C} (PCIC), son *máximos* ya que los vectores del $\tilde{\nabla}\gamma(\mathbf{z};\mathbf{z}')$ terminan en esos punto. La característica topológica del punto \mathbf{C} o PCIC es: un *máximo*, lo cual refleja la interacción de enlace covalente. A lo largo de la trayectoria $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{H1}$ se localiza un punto de silla¹ que caracteriza la contracción orbital debida al enlace. Finalmente, se confirma que la trayectoria $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{Ec}$ es de descenso, dado que los vectores $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{Ec}$ se originan en el punto \mathbf{Ec} (*mínimo*²) y terminan el PCIC (punto \mathbf{C}).

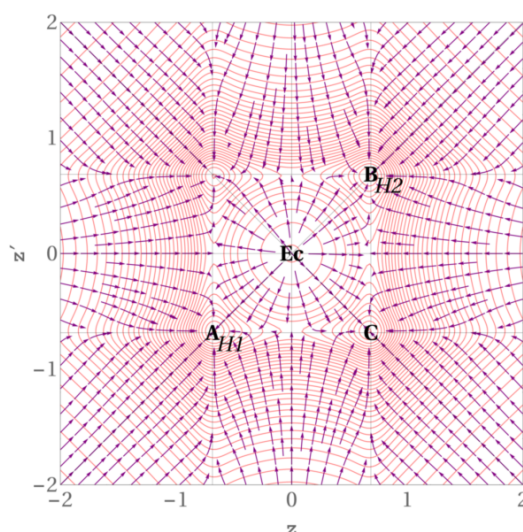


Figura 5.1. $\tilde{\nabla}\gamma(\mathbf{z};\mathbf{z}')$ para H₂ a nivel de teoría HF/AVTZ. La posición de puntos es: \mathbf{A}_{H1} ($z = z' = -0.6581$ u.a.) y \mathbf{B}_{H2} ($z = z' = 0.6581$ u.a.). Los contornos de $\gamma(\mathbf{z};\mathbf{z}')$ son $[-0.75(0.01)0.75]$.

5.4.2 El caso de F₂

En la figura 6.2 se muestra el $\tilde{\nabla}\gamma(\mathbf{z};\mathbf{z}')$ sobre el mapa $\gamma(\mathbf{z};\mathbf{z}')$ para la molécula de F₂. Los puntos \mathbf{A}_{F1} , \mathbf{B}_{F2} son *máximos* y \mathbf{Ec} es un *mínimo*, clasificados como NACP y PCE, respectivamente, en el contexto de la QTAIM. Por otro lado el PCIC (punto \mathbf{C}) es un *punto silla* en comparación con el de la molécula de H₂ el cual es un *máximo*. Los vectores del $\tilde{\nabla}\gamma(\mathbf{z};\mathbf{z}')$ confirman la existencia de dos *mínimos* que son paralelos a la diagonal principal y la presencia de dos *máximos* en la diagonal secundaria, todos ellos cercanos al PCIC, los cuales dan la característica de punto de silla al punto \mathbf{C} . Este resultado reafirma que el PCIC de los END revela naturaleza del enlace químico, clasificando a enlace en F₂ como un enlace de transferencia de carga [67]. Las características del gradiente la MDR-1 en las trayectorias $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{A}_{F1}$ y $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{B}_{F2}$ son iguales, ellas presentan un mínimo muy cercano a los núcleos atómicos el cual se debe a la contribución del cuarto OM (ver

¹Máximo en la dirección del punto \mathbf{Ec} a la trayectoria $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{A}_{H1}$ y mínimo en la trayectoria $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{A}_{H1}$.

²PCE en el contexto de la QTAIM.

sección 4.4.2). Es por ello que las trayectorias $C \rightarrow A_{F1}$ y $C \rightarrow B_{F2}$ son de descenso-ascenso. Por otro lado, la trayectoria $C \rightarrow Ec$ es de ascenso-descenso, debido a que en ella se localiza un máximo cercano a al punto C , el cual se debe a la combinación lineal en fase de los orbitales atómicos $2pz$ centrados en los núcleos (Ver Figura 4.4 (c) de la sección 4.4.2).

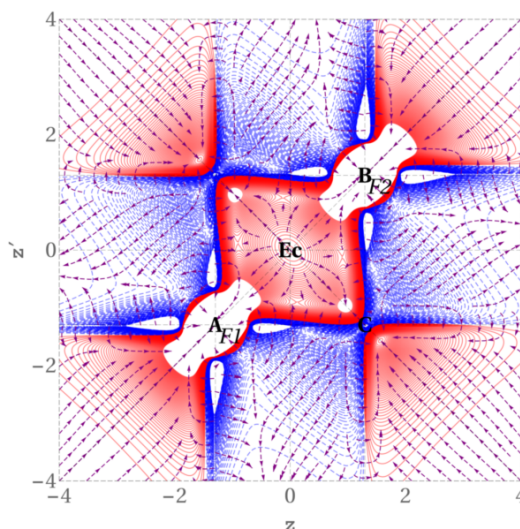


Figura 5.2. $\tilde{\nabla}\gamma(\mathbf{z};\mathbf{z}')$ para F_2 a nivel de teoría HF/AVTZ. La posición de los núcleos es: A_{F1} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.2940$ u.a.) y B_{F2} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.2940$ u.a.). Los contornos de $\gamma(\mathbf{z};\mathbf{z}')$ son $[-0.75(0.01)0.75]$.

5.4.3 El caso de Cl_2

En la figura 6.3 se muestra el $\tilde{\nabla}\gamma(\mathbf{z};\mathbf{z}')$ sobre el mapa de $\gamma(\mathbf{z};\mathbf{z}')$ para la molécula de Cl_2 . Los NACP A_{Cl1} , B_{Cl2} son máximos y el Ec es un *mínimo*. El PCIC (C) es un *punto de silla* al igual que en el caso de la molécula de F_2 y a diferencia del caso de la molécula de H_2 (*máximo*). Como en el caso de F_2 , la topología del $\tilde{\nabla}\gamma(\mathbf{z};\mathbf{z}')$ en el PCIC clasifica a Cl_2 como un enlace de transferencia de carga. Este resultado apoya los datos reportados por S. Shaik, *et. al.* [71], para la molécula de Cl_2 . La características de las trayectorias $C \rightarrow A_{Cl1}$ y $C \rightarrow B_{Cl2}$ se definen en su mayoría a través de una línea nodal. La trayectoria $C \rightarrow Ec$ es de ascenso-descenso-ascenso-descenso, dado que presenta dos máximos y entre ellos un punto de silla, que son adicionales al PCIC y al Ec . Esto es un reflejo de la estructura interna de la densidad. Los dos máximos en la trayectoria $C \rightarrow Ec$ se deben a la combinación lineal en fase de los orbitales atómicos $2pz$ y $3pz$.

5.4.4 El caso de LiH

En la figura 6.4 se muestra los vectores del $\tilde{\nabla}\gamma(\mathbf{z};\mathbf{z}')$ sobre el mapa de $\gamma(\mathbf{z};\mathbf{z}')$ para la molécula de LiH. Los puntos A_{Li} , B_H son máximos. Ahora el punto Ec es un *punto de silla*, dado que es *mínimo* en la diagonal principal y *máximo* en la diagonal secundaria, lo cual tiene su origen en las características del PCIC (C) el cual es un *mínimo*. A diferencia de los casos: F_2 y Cl_2 donde el PCIC es un *punto de silla* y del caso de H_2 donde PCIC es *máximo*, el PCIC en LiH es un *mínimo*. Las características topológicas de $\tilde{\nabla}\gamma(\mathbf{z};\mathbf{z}')$ en los puntos C y Ec del LiH son diferentes

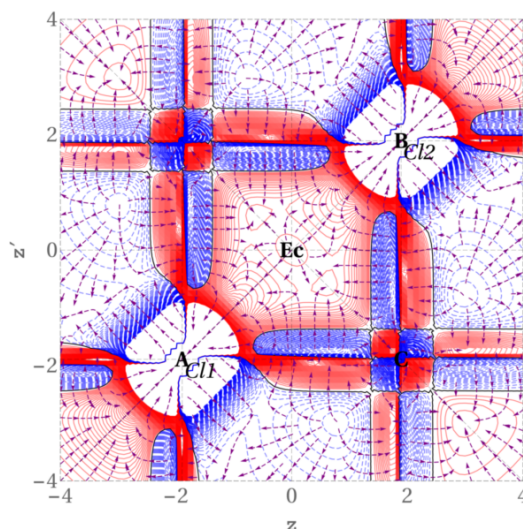


Figura 5.3. $\tilde{\nabla}\gamma(\mathbf{z};\mathbf{z}')$ para Cl_2 a nivel de teoría HF/AVTZ. La posición de los núcleos es: \mathbf{A}_{Cl1} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.8930$ u.a.) y \mathbf{B}_{Cl2} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.8930$ u.a.). Los contornos de $\gamma(\mathbf{z};\mathbf{z}')$ son $[-0.75(0.01)0.75]$.

a casos estudiados, por lo que pueden tomarse como indicativos de los enlaces de capa cerrada, particularmente los enlaces iónicos.³ Finalmente, las trayectorias $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{A}_{\text{Li}}$, $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{B}_{\text{H}}$ y $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{Ec}$ son de ascenso y cruzan una línea nodal que define la contribución de no enlace, la cual es la más importante en enlace de la molécula de LiH.

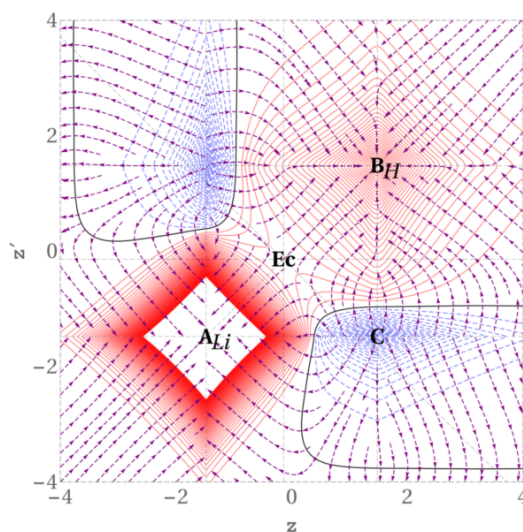


Figura 5.4. $\tilde{\nabla}\gamma(\mathbf{z};\mathbf{z}')$ para LiH a nivel de teoría HF/AVTZ. La posición de los puntos es: \mathbf{A}_{Li} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.4807$ u.a.) y \mathbf{B}_{H} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.4807$ u.a.). Los contornos de $\gamma(\mathbf{z};\mathbf{z}')$ son $[-0.75(0.01)0.75]$.

³Otro ejemplo es el LiF, el cual se puede ver en la figura B.5 del Apéndice B.

5.5 Conclusiones parciales

Con los resultados obtenidos en este capítulo podemos concluir los siguiente:

1. El $\tilde{\nabla}\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ nos permite caracterizar de manera rigurosa a la región no diagonal de la MDR-1, confirmado nuestras primeras observaciones de que los EDN de la MDR-1 están conectados con los puntos críticos de la densidad electrónica.
2. La postulación de la existencia de trayectorias del PCIC a los NACP y al PCE en el capítulo 2, se confirma por las líneas del $\tilde{\nabla}\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$.
3. Las características topológicas del PCIC (C) evidencian la naturaleza química del enlace.
4. Los enlaces covalentes son caracterizados por un *máximo* en el PCIC.
5. Los enlaces de transferencia de carga son caracterizados por un *punto de silla* en el PCIC.
6. Los enlaces de capa cerrada (enlaces iónicos) son caracterizados por un *mínimo* en el PCIC.

Estudio teórico de enlaces de hidrógeno C-H ··· O intramoleculares en derivados de la α -metilbencilamida

6.1 Resumen

Una serie de amidas alílicas y lactamas derivadas de la α -metilbencilamina se analizan estructuralmente y se estudian por cálculos teóricos con el propósito de examinar a detalle la posible interacción intramolecular (C=O ··· H), formada entre el átomo de hidrógeno de la α -metilbencilamina y el grupo carbonilo de la amida. El principal objetivo es determinar la naturaleza de esta interacción y establecer si su presencia tiene una relevancia tangible en la estabilidad conformacional de las moléculas.

6.2 Introducción

El concepto moderno de enlace de hidrógeno está basado en el principio de electronegatividad, tal como lo presentó Pauling en *The Nature of the Chemical Bond* [105]. Pauling pensó que, como el átomo de hidrógeno posee sólo un orbital (el orbital 1s), puede participar en un sólo enlace covalente. Esto lo llevó a concluir que el enlace de hidrógeno es en gran parte de carácter iónico y que sólo se forma entre átomos electronegativos, así, si el átomo (X) al que se encuentre unido covalentemente el hidrógeno (H) es muy electronegativo, ejercerá una mayor desprotección sobre el átomo de hidrógeno y simultáneamente incrementará la atracción electrostática entre H y otro átomo electronegativo (A) en otra molécula o parte de la misma molécula. En otras palabras, el enlace de hidrógeno, representado como X–H ··· A, sólo puede establecerse si X y A son F, O, N, Cl, Br y I. Esta idea estuvo apoyada por la observación de que los enlaces de hidrógeno más fuertes involucran átomos de hidrógeno unidos a flúor, oxígeno, nitrógeno y cloro; en este orden decreciente de fuerza.

En consecuencia el enlace de hidrógeno fue aceptado como una gran fuerza de cohesión entre grupos hidroxilo o grupos amino como grupos “donadores” de enlaces de hidrógeno, con grupos carbonilo y grupos hidroxilo como los grupos “aceptores” de enlaces de hidrógeno principales. La evidencia de que otros grupos estuvieran involucrados en enlaces de hidrógeno era

altamente debatible [106].

Todas estas ideas convergieron en la definición de enlace de hidrógeno de Pimentel y McClellan [107], la cual dice que un enlace de hidrógeno existe cuando: (1) hay evidencia de un enlace, y (2) hay evidencia de que este enlace involucra a un átomo de hidrógeno unido ya a otro átomo. La naturaleza de los átomos X y A no entra en esta definición, lo que originó controversia alrededor de los grupos C–H, P–H, As–H y Si–H, por considerarlos “donadores” de enlaces de hidrógeno aún cuando no haya acumulación de densidad electrónica en los átomos de C, P, As y Si. Un refinamiento de la última definición condujo a Steiner y Saenger [108] a considerar a un enlace de hidrógeno como “cualquier interacción cohesiva X–H \cdots A donde H sostiene una carga positiva y A una carga negativa (parcial o total) y la carga del átomo X es más negativa que la del H.” Si X y/o A poseen una electronegatividad baja o moderada, nos hallamos frente a un enlace de hidrógeno mucho más débil. Así, de acuerdo con esta definición, las interacciones del tipo C–H \cdots O=C halladas en estructuras cristalinas donde hay una fuerte evidencia de la formación de enlace, y donde no hay evidencia de que el átomo de carbono sostenga una carga negativa, se pueden nombrar enlaces de hidrógeno.

6.2.1 Enlaces de hidrógeno C–H \cdots O

En el pasado hubo controversia acerca de la existencia e importancia de las interacciones de enlace de hidrógeno C–H \cdots X (X = O, N, S, F, Cl). En la actualidad, después de las contribuciones de Desiraju [109–111] y Steiner [112,113], es ampliamente aceptado que estas interacciones son relevantes no sólo en la interpretación y entendimiento de la organización molecular de los compuestos en estado sólido, sino que también son importantes en el análisis de un amplio espectro de fenómenos adicionales en disolución, lo que es particularmente cierto para las interacciones C–H \cdots O. Por ser una interacción relativamente débil con energías que no exceden las 3 kcal/mol, es difícil afirmar desde el punto de vista experimental que una interacción dada es una interacción atractiva. Sin embargo, si el sistema estudiado se examina desde varias perspectivas tales como datos espectroscópicos, análisis de difracción de rayos X y cálculos computacionales, es posible obtener conclusiones concisas. La investigación de Steiner basada en la examinación sistemática de un gran número de estructuras de rayos X de monocristales usando la *Cambridge Structural Database* mostró que las interacciones C–H \cdots O tienen grandes posibilidades de ser interacciones atractivas, si las distancias H \cdots O están en el intervalo de 2.2–2.4 Å y los ángulos C–H \cdots O dentro del intervalo de 90–130°. Estos valores son razonables cuando consideramos que los átomos de carbono y oxígeno en la secuencia C–H \cdots O sostienen una carga negativa, mientras que el átomo de hidrógeno está polarizado positivamente (C $^{\delta-}$ –H $^{\delta+}$ \cdots O $^{\delta-}$). Distancias H \cdots O y ángulos C–H \cdots O pequeños generarían interacciones electrostáticas repulsivas entre C $^{\delta-}$ \cdots O $^{\delta-}$.

6.3 Antecedentes

Hay casos representativos que resaltan la importancia de analizar con detalle las interacciones de enlace de hidrógeno débil C–H \cdots O para entender fenómenos particulares a nivel mo-

lecular. Por ejemplo, en 1996 Corey [114, 115] presentó los análisis cristalográficos de rayos-X de seis complejos de formilo con ácidos de Lewis que contenían enlaces B–F o B–O, y en cada caso se reveló una preferencia por una conformación en la que el grupo formilo y los enlaces B–F o B–O son coplanares, o casi coplanares. Las estructuras de rayos-X de los complejos mostraron que el BF_3 está coordinado con el par de electrones no compartidos del átomo de oxígeno, el cual está *syn* al protón del formilo, y además, que el protón del formilo y uno de los enlaces B–F está en el plano (eclipsado) con respecto a C–O–B, como se muestra en la figura 6.1.

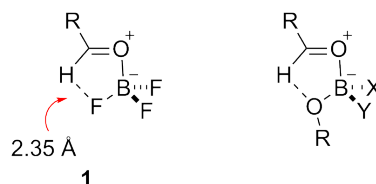


Figura 6.1. Enlace de hidrógeno débil en complejos de formilo y ácidos de Lewis

Corey atribuyó la estabilidad del conformero **1** a una interacción atractiva entre el protón del formilo (el cual es ácido, por la coordinación con el ácido de Lewis en **1**) y el átomo de flúor coplanar (el cual se enriqueció electrónicamente a causa de la carga negativa sobre el átomo de boro). Ya que la distancia entre el protón del formilo y el flúor eclipsado del BF_3 es de 2.35 Å, que es menor a la suma de los radios de van der Waals de H (1.20 Å) y F (1.47 Å) 2.67 Å, se trata de un enlace de hidrógeno débil. El enlace de hidrógeno C–H \cdots X, (X=F, O), en estas estructuras es un fenómeno factible que es atractivo no solo porque proporciona una explicación de la geometría molecular observada en estos complejos en estado sólido, sino porque conduce a una racionalización simple y directa de la enantioselectividad en un número importante de reacciones de aldehídos catalizadas por ácidos de Lewis.

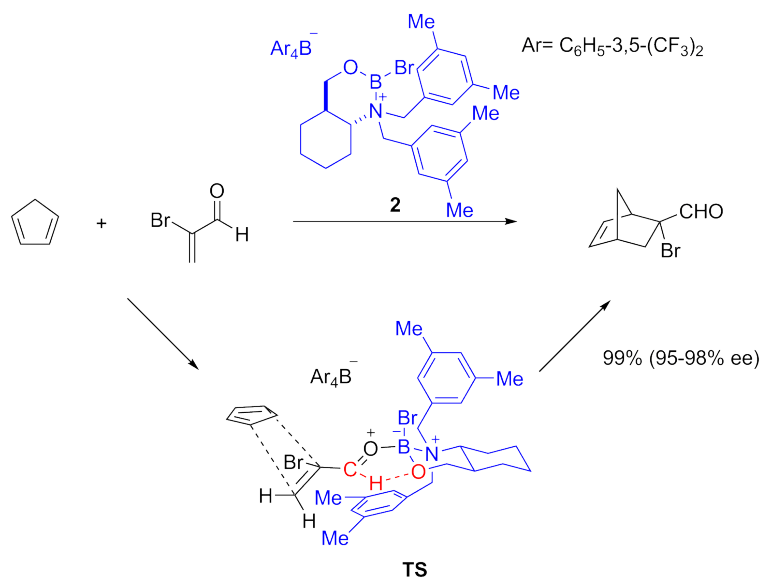


Figura 6.2. Enantioselectividad de una reacción de Diels-Alder mediada por un enlace de hidrógeno débil

De esta forma, el concepto de enlace de hidrógeno condujo al desarrollo de un catalizador quiral (**2**) útil que permite predecir correctamente la configuración absoluta del producto Diels-Alder [116]. Se ha señalado que el curso estereoquímico de esta reacción altamente enantioselectiva podría ser entendida en términos del arreglo del estado de transición que se muestra en la figura 6.2 para la reacción de **2** con 2-bromoacroleína y ciclopentadieno. En el arreglo del estado de transición (TS) el hidrógeno del formilo está colocado en las proximidades del oxígeno sustituido en el boro y se mantienen unidos por un enlace del hidrógeno C–H \cdots O a un par de electrones no compartidos del oxígeno.

En un escenario similar, nuestro grupo de investigación propuso que el equilibrio conformacional de la acetamida quiral **3** (derivada de la (*S*)- α -metilbencilamina) está gobernado por un puente de hidrógeno intramolecular C–H \cdots O que estabiliza al rotámero *Z*-**3**. Postulamos la interacción C–H \cdots O basados en el efecto de desprotección del grupo carbonilo sobre el hidrógeno H α en el espectro de resonancia magnética nuclear (ver figura 6.3) [117]. El desplazamiento químico de H α para el rotámero *Z* está centrado en alrededor de 6 ppm, y para el rotámero *E*, en aproximadamente 5.2 ppm. La distribución de población de los isómeros conformacionales de un radical α -amídico tiene un profundo efecto en la selectividad de las reacciones. Nuestro grupo de investigación experimental observó que al tratar a la α -bromoamida **3** en las condiciones clásicas de radicales libres (Bu₃SnH, AIBN) se obtenían las pirrolidinas **4a** (43%) y **4b** (38%) y el producto de migración 1,4 del grupo fenilo **5** en una proporción similar a la relación de rotámeros sin que se detectara el producto de reducción prematura **6**. Lo anterior confirma que la formación de las pirrolidinas **4a** y **4b** se logra a través del conformero *Z*-**3** y el conformero *E*-**3** da lugar al producto de migración 1,4 –Ph **5**.

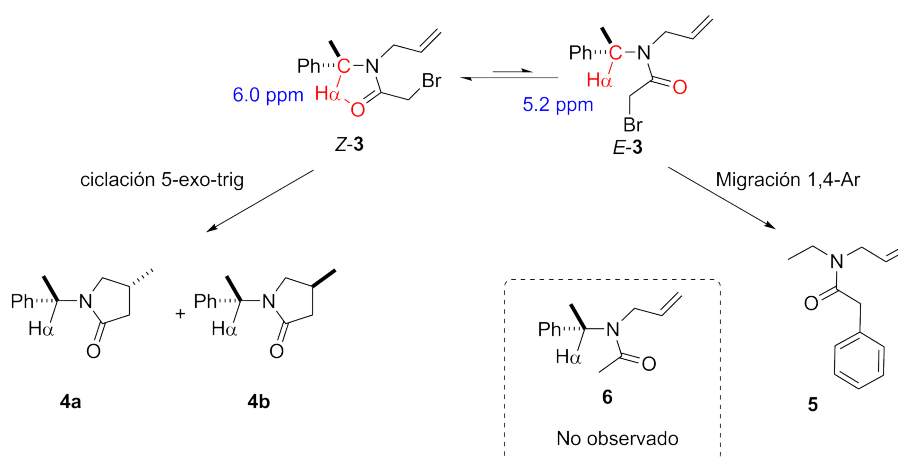


Figura 6.3. Equilibrio conformacional de **3** que gobierna la reacción de radicales libres

En subsiguientes publicaciones [118], se propuso que la interacción C–H \cdots O debía ser la responsable de la estereoselectividad en la reacción del radical α -amídico **7a**, para formar las pirrolidinas quirales **8**, que se emplearon en la síntesis enantiopura de la pregabalina **9** (ver figura 6.4) [119]. El aumento de la estereoselectividad observada en la reacción de ciclación a bajas temperaturas en la presencia de ácido de Lewis hace que los radicales α -amídicos sean un modelo interesante de estudio, especialmente porque en ambos casos, la existencia de una interacción dé-

bil de enlace de hidrógeno intramolecular se postula como una interacción favorable que controla la rotación del enlace N–C=O y, por lo tanto, favorece ambas reacciones.

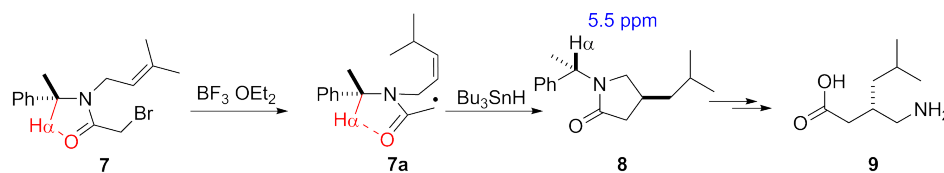


Figura 6.4. Control estereoquímico de la reacción de ciclación 5-exo-trig mediada por un enlace de hidrógeno débil

Para demostrar que el átomo de hidrógeno bencílico (H_α) era responsable de la distribución de la población en el equilibrio rotacional E/Z , nuestro grupo experimental preparó amidas quirales que permitieran observar las relación de rotámeros E/Z bajo los mismos criterios de RMN de ^1H y en consecuencia las aminas quirales **10** y **11** [120]. Es importante mencionar que para suprimir la reacción de ciclación, el N -alil sustituyente fue cambiado (en los casos **10** y **11**) por un sustituyente que no fuera un aceptor de radicales libres (ver figura 6.5).

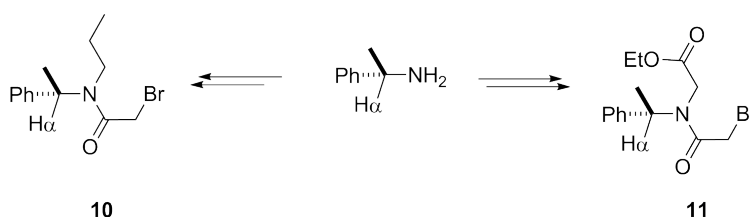


Figura 6.5. α -Bromoacetamidas preparadas para evaluar el efecto del N -sustituyente

Para la amida quiral **10** se espera observar un comportamiento rotacional similar al de la amida **3**. Por otro lado, debido a la presencia de un grupo electroattractor en la amida **11**, se espera invertir el equilibrio Z/E , por medio de una interacción de enlace de hidrógeno $\text{C}-\text{H}_\alpha \cdots \text{O}$ más fuerte.

Los espectros de resonancia de las amida **10** fueron muy similares a los de la amida **3**, exhibiendo un par de señales, en donde los átomos H_α en cada rotámero resuenan a la misma frecuencia que en la amida **3**, favoreciendo en ambos casos al rotámero Z . Como anticipamos, debido a la naturaleza electrónica del grupo electroattractor, la relación de rotámeros para la amida **11** desplaza el equilibrio hacia el rotámero E , mostrando que un enlace de hidrógeno más fuerte es el responsable de la mayor población de rotámeros como se muestra en la figura 6.6.

Habiendo demostrado la influencia del enlace de hidrógeno $\text{C}-\text{H}_\alpha \cdots \text{O}$ en el equilibrio conformacional E/Z de las α -cetoamidas, corroboramos la hipótesis que postulaba que esta interacción favorece la formación del producto de migración 1,4 del grupo arilo. La adición lenta de Bu_3SnH y cantidades subestequiométricas de AIBN a las amidas **10** y **11** en tolueno a 80°C

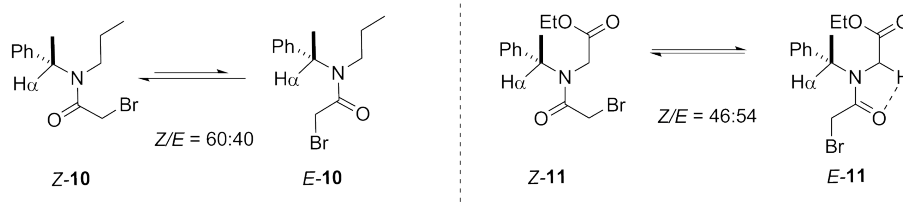


Figura 6.6. Influencia del *N*-sustituyente en α -bromoacetamidas

proporcionaron una mezcla de productos que variaba como función de la relación de rotámeros (ver tabla 6.1).

Tabla 6.1. Producto de reordenamiento vs producto de reducción de las amidas quirales **10** y **11**.

Precursor	Migración 1,4-Arilo (%)	reducción (%)
R=CH ₂ CH ₃	25	52
R=COEt	48	31

A pesar de los hallazgos experimentales que sugieren no sólo la existencia de un enlace de hidrógeno C–H···O intramolecular en amidas derivadas de la α -metilbencilamina sobre el equilibrio conformacional, sino también un efectivo rol en la reactividad, todavía no se ha presentado un estudio sistemático concluyente de esta clase de compuestos, que proporcione apoyo adicional fuerte de análisis cristalográfico y/o espectroscópico. En este contexto se presenta una serie de estudios teóricos, en primer lugar en amidas alílicas para determinar la influencia del enlace de hidrógeno en la migración 1,4-Ph¹ [121] y en segundo lugar en una serie de amidas cíclicas representativas derivadas del auxiliar quiral α -metilbencilamina; los cuales proporcionen fuerte evidencia a favor de las propuestas experimentales descritas anteriormente² [122].

6.4 Metodología

Todos los cálculos se realizaron en el contexto de la teoría de funcionales de la densidad en el programa Gaussian 09 [123].

- En la primera sección se utilizó el funcional no empírico meta-GGA propuesto por Tao, Perdew, Staroverov y Scuseria (TPSS) [124] en combinación con el conjunto de base 6-311++G(d,p)

¹Los resultados han sido publicados en: Jacinto Sandoval-Lira, Julio M. Hernández-Pérez, Fernando Sartillo-Piscil, *Tetrahedron Lett.*, **2012**, *53*, 6689-6693.

²Los resultados han sido publicados en: Jacinto Sandoval-Lira, Lilia Fuentes, Leticia Quintero, Herbert Höpfl, Julio M. Hernández-Pérez, Joel L. Terán, and Fernando Sartillo-Piscil, *J. Org. Chem.*, **2015**, *80*, 4481-4490.

para la optimización de geometría. Para el caso de radiales libres se usó un esquema no restringido, donde el valor esperado de $\langle s^2 \rangle = 0.75$ para un doblete. Los valores calculados de $\langle s^2 \rangle$ para las sistemas de interés se encuentran en el intervalo de 0.65 y 0.85. Las diferencias de energías incluyen la corrección de punto cero (ZPE, por sus siglas en inglés). Los estados de transición fueron caracterizados a partir de un cálculo de frecuencias al mismo nivel de teoría, los cuales presentan una frecuencia imaginaria. El análisis topológico de la densidad electrónica se realizó con el programa AIMALL [125]. El análisis de orbitales de enlace natural (NBO, por sus siglas en inglés) se realizó con el programa NBO 3.0 [126] implementado en Gaussian 09 [123].

- Para la segunda sección, se decidió usar el nivel de teoría B3LYP/6-31G(d) para la optimización de geometría y cálculo de frecuencias (Análisis de IR (Infrarrojo)). Las energías electrónicas reportadas incluyen la corrección de punto cero y la corrección de dispersión D3 [127, 128]. Los valores de los desplazamientos ^1H se calcularon usando el método GIAO a nivel de teoría B3LYP/6-31++G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d) con el modelo SMD, el cual describe el efecto del disolvente. El disolvente considerado es el CDCl_3 y los valores son escalados usando: $\rho_{\text{calc}} = (b - \sigma_{\text{calc}}) / a$, donde a y b son -1.0591 y 31.6430, respectivamente [129]. El análisis topológico de la densidad electrónica se realizó con el programa AIMALL [125].

6.5 Resultados

6.5.1 Influencia del enlace de hidrógeno C-H...O en la migración 1,4-Ph

El presente estudio teórico comienza con el análisis conformacional y energético de los radicales α -amídicos **12** y **13** (ver figura 6.7). Enfocamos nuestra atención en aquellas conformaciones que dan paso a los productos observados tanto de migración 1,4- (rotámeros **12E'** y **13E'**) como los productos reducidos (**12Z** y **13Z**), los cuales son definidos por un ángulo diedro cercano a 0.0° $\phi(\text{O1-C2-N3-C4})$ y $\phi(\text{C2-N3-C4-Ph})$, respectivamente. Es importante mencionar que los rotámeros Z y E' están en el equilibrio conformacional con el rotámero E ; por lo tanto, los rotámeros **12E'** y **13E'** también fueron estudiados.

Las energías relativas asociadas con el equilibrio rotacional $Z \rightleftharpoons E$ son: 0.86 kcal/mol para **12Z** y **12E**, 0.19 Kcal/mol para **13Z** y **13E**, 1.27 kcal/mol para **12E** y **12E'** y 1.15 kcal/mol para **13E** y **13E'**. Las estructuras optimizadas y parámetros geométricos relevantes se muestran en la figura 6.8 y tabla 6.2. Para **12Z** y **13Z** la distancia $\text{H5} \cdots \text{O1}$ es 2.16 Å y 2.17 Å, respectivamente, y el ángulo diedro $\text{C4-H5} \cdots \text{O1}$ es 111.6° para **12Z** y 111.3° para **13Z**. El ángulo diedro (H5-C4-C2-O1) es -4.8° para **12Z** y -2.7° para **13Z**. Estos parámetros geométricos favorecen la presencia de un enlace de hidrógeno débil.

Analizando la geometría optimizada de **13E** encontramos que la distancia $\text{O1} \cdots \text{C7}$ está cerca de 2.95 Å con un ángulo $\text{O1} \cdots \text{C7-O8}$ de 98.5° . Estos datos sugieren una interacción $n \rightarrow \pi^*$ entre O1 y C7 [130]. La geometría optimizada, **13E'** muestra dos interacciones de enlace de hidrógeno intramoleculares: una entre $\text{H9} \cdots \text{O1}$ con una distancia de 2.13 Å, y otro entre O8 y

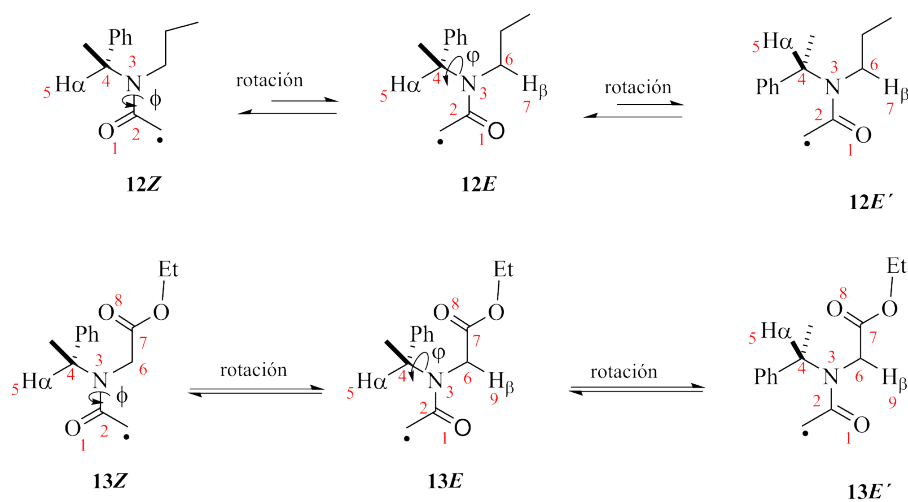


Figura 6.7. Equilibrio Z/E de los radicales **12** y **13** a partir de la rotación restringida del enlace C–N.

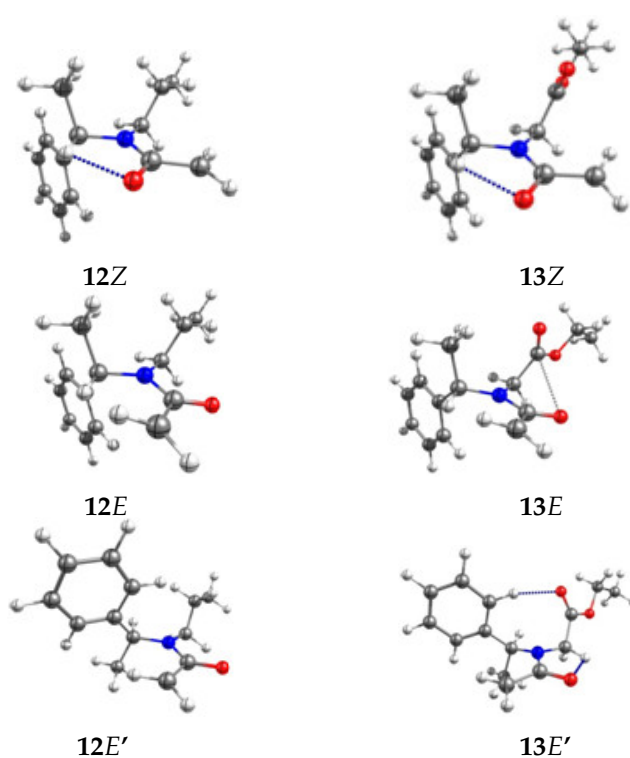


Figura 6.8. Estructuras optimizadas de los puntos estacionarios para los radicales α -amídicos

ortho-hidrógeno de grupo de fenilo, con una distancia de 2.34 Å (ver figura 6.8).

El estudio NBO mostró la interacción orbital $n \rightarrow \sigma^*$ en los rotámeros **12Z** y **13Z**, entre O1 y C4–H5, con energía de 0.59 y 0.55 kcal/mol, respectivamente (ver tabla 6.3). La interacción entre O1 y C6–H9 (H β) no es observada en los isómeros **12E** y **13E**, debido a que los ángulos

Tabla 6.2. Parámetros estructurales relevantes para las geometrías optimizadas de α -amídicos **12** y **13**.

Estructura	Distancia de enlace (Å)	Ángulo de enlace (°)	Ángulo Diedro (°)
	H5...O1	C4-H5...O1	H5-C4-C2-O1
12Z	2.16	111.6	-4.8
13Z	2.17	111.3	-2.7
	H7...O1	C6-H7...O1	H7-C6-C2-O1
12E	2.41	92.4	39.1
12E'	2.24	103.3	24.1
	O1...C7	O1...C7-O8	C1-N3-C6-C7
13E	2.95	98.5	-68.5

diedros H9-C6-C2-O1 son de 39.1° y 44.8°, respectivamente (ver tabla 6.3). Con esta geometría, los n -orbitales del átomo de oxígeno no se superponen con el orbital σ_{C6-H9}^* . Sin embargo, para el rotámero **13E**, el análisis NBO reveló una interacción $n \rightarrow \pi_{C7=O8}^*$ con energía de 0.31 kcal/mol.

Tabla 6.3. Análisis NBO y AIM para los radicales **1Z**, **2Z**, **2E**, y **2E'**.

	NBO			AIM	
	$E_{ij}^{(2)}$ (kcal/mol)	$\epsilon_j - \epsilon_i$ (ua)	$F(ij)$ (ua)	ρ_{bcp} (ua)	$\nabla^2\rho_{bcp}$ (ua)
12Z	$n \rightarrow \sigma_{C4-H5(H_\alpha)}^*$			O1...H5	
	0.59	0.60	0.025	0.022	0.088
13Z	$n \rightarrow \sigma_{C4-H5(H_\alpha)}^*$			O1...H5	
	0.55	0.61	0.024	0.021	0.085
13E	$n \rightarrow \pi_{C7=O8}^*$			-	-
	0.31	0.18	0.010		
13E'	$n \rightarrow \sigma_{C6-H9(H_\beta)}^*$			O1...H9	
	0.72	0.59	0.027	0.023	0.094
	$n \rightarrow \sigma_{C2-2H(ortho)}^*$			O8...2H	
	0.60	0.68	0.026	0.011	0.039

ua: Unidades atómicas

El análisis de la densidad electrónica basada en la teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM, por sus siglas en inglés) también se usó para caracterizar las interacciones de enlace de hidrógeno en los rotámeros **12Z**, **13Z** y **13E'**. Los parámetros usados son la densidad en el punto crítico de enlace y el laplaciano de la densidad, cuyos valores deben estar en el intervalo de 0.002-0.035 ua y 0.014-0.139 ua, respectivamente. Estos criterios, propuestos por Popelier [131] son condición para la formación de un enlace de hidrógeno. Para los sistemas de interés **12Z** y **13Z**, encontramos los criterios requeridos para la formación de un enlace de hidrógeno, tanto de la densidad en el punto crítico de enlace (ρ_{bcp} (0.022 y 0.021)), así como de $\nabla^2\rho_{bcp}$ (0.088 y 0.085) (ver tabla 6.3). Las interacciones $n \rightarrow \sigma_{C6-H9}^*$ y $n \rightarrow \sigma_{C2-2H_{ortho}}^*$ en el radical **13E'** confirmaron la presencia del punto crítico de enlace entre los átomos involucrados. Los valores de ρ_{bcp} y $\nabla^2\rho_{bcp}$

para la interacción H9-O1 son 0.2300 y 0.940, respectivamente; mientras tanto, los valores de ρ_{bc_p} y $\nabla^2\rho_{bc_p}$ para el enlace O₈-2H son 0.0260, 0.039, respectivamente. La figura 6.9 muestra los grafos moleculares para los rotámeros **12Z** y **13E**, en ella los puntos críticos de enlace pueden ser observados.

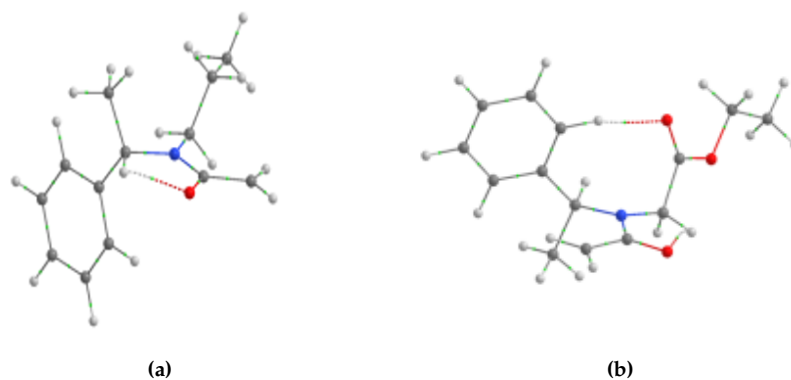


Figura 6.9. Grafos moleculares para las estructuras (a) **12Z** y (b) **12E'**.

Como lo mencionamos antes, los radicales **12E'** y **13E'** tienen la geometría conveniente para el ataque en el carbono **ipso** que permite la migración 1,4-Ph. Calculamos los puntos importantes en la superficie de energía potencial con corrección ZPE para la reacción radicalaria de **12E'** y **13E'**. En el primer paso, el radical de metileno (**12E'**) ataca el grupo fenilo formando un radical-spiro (SR1) como intermediario, con energía relativa de -7.0 kcal/mol. El estado de transición (TS1) es una estructura cíclica, la cual mostró una distancia C2...C_{ipso} de 2.17 Å con energía de activación de 7.5 kcal/mol. El segundo paso implica la formación del enlace C4-C_{ipso} de SR1 al radical **12P** (mostrado como el producto reducido en la figura 6.7). La energía de activación del estado de transición (TS2) es 9.8 kcal/mol, y la distancia de enlace C_{ipso}-C4 es 2.15 Å. El producto final **12P** es 5.0 kcal/mol más estable que el radical **12E'** (ver Figura 6.10).

La migración 1,4-Ph de radical de **13E'** sigue el curso: **13E'** → TS3 → SR2 → TS4 → **13P** (ver Figura 6.11). El estado de transición TS3 requiere una energía de activación de 7.1 kcal/mol, 0.4 kcal/mol menor de lo que el radical **12E'** requiere. En TS3, la distancia C2...C_{ipso} es 2.163 Å. El intermediario radical-spiro (SR2) tiene una energía relativa de -6.9 kcal/mol. El segundo estado de transición (TS4) tiene una energía de activación de 10.1 kcal/mol con una distancia de C4...C_{ipso} de 2.1 Å. La diferencia en la energía entre el radical **13E'** y el radical **13P** es -7.3 kcal/mol, que son 2.3 kcal/mol más alto que la migración radical **12E'**. Esto indica que **13E'** es 2.3 kcal/mol más favorable debido a la interacción del enlace de hidrógeno ($n \rightarrow \sigma_{C_6-H_9}^*$) a diferencia de la migración 1,4-Ph en **12E'**. Claramente, este resultado teórico confirma los resultados experimentales.

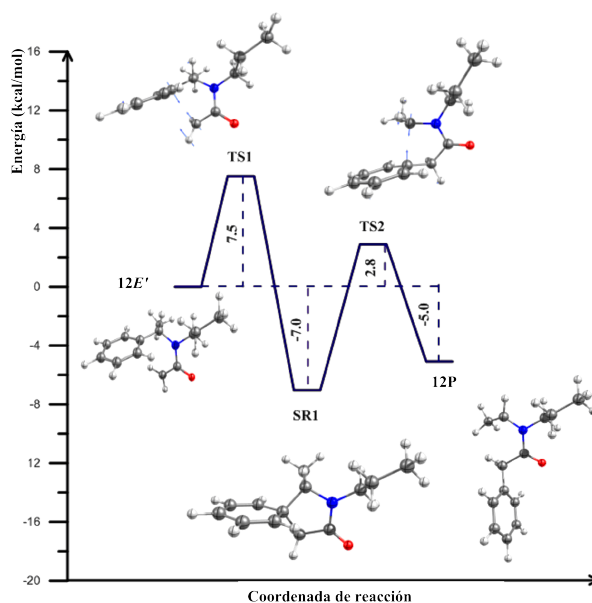


Figura 6.10. Superficie de energía potencial para la reacción de migración 1,4-Ph para $12E'$ con corrección ZPE.

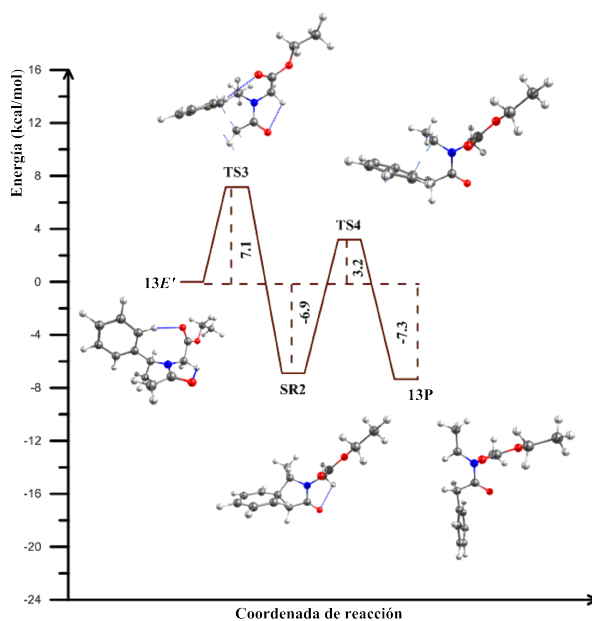


Figura 6.11. Superficie de energía potencial para la reacción de migración 1,4-Ph para $13E'$ con corrección ZPE.

6.5.2 El papel del enlace de hidrógeno C-H \cdots O intramolecular en la estabilidad de amidas cíclicas derivadas de la α -metilbencilamina

Para iniciar la discusión de resultados de esta sección partiremos de la premisa principal de este trabajo: si la interacción C-H \cdots O en amidas cíclicas examinadas es atractiva, entonces

debe contribuir con la estabilización de la conformación molecular, en la cual la lactama y el anillo de cinco miembro que surge del enlace (N)–C–H $_{\alpha}$ ···O(C) intramolecular están fusionados en un tipo de arreglo bicíclico (ver figura 6.12).

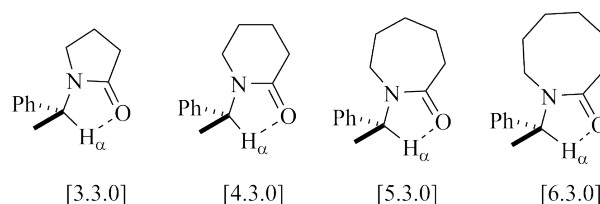


Figura 6.12. Conformaciones moleculares formadas a expensas de una interacción atractiva de enlace de hidrógeno C–H $_{\alpha}$ ···O en amidas cíclicas derivadas de la α -metilbencilamina

La difracción de rayos-X de monocristal de las estructuras examinadas permitirá establecer si éstas exhiben parámetros geométricos razonables de interacciones atractivas de enlace de hidrógeno C–H $_{\alpha}$ ···O. Ya que no se puede desestimar el efecto de otras interacciones intra- e intermoleculares como responsables del arreglo geométrico, se llevaron a cabo cálculos teóricos sobre moléculas individuales en la fase de gas para probar lo contrario y se realizó el análisis en disolución de los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN). Para confirmar la existencia de un enlace de hidrógeno C–H $_{\alpha}$ ···O, se realizó un análisis de densidad electrónica usando la QTAIM.

Análisis del sistema [3.3.0]

Se inició con el estudio teórico de la pirrolidinona **14** como ejemplo representativo de la conformación de un biciclo del tipo [3.3.0] [118, 119]. Desafortunadamente para esta amida cíclica no hubo datos cristalográficos disponibles; sin embargo, es conveniente incluirlo para compararlo con amidas cíclicas más grandes para las cuales sí hay información cristalográfica disponible. De acuerdo con el espectro de resonancia magnética nuclear de hidrógeno obtenido en cloroformo deuterado (RMN de ^1H , CDCl_3) de **14**, en donde H $_{\alpha}$ resuena en $\delta = 5.48$ ppm, se puede concluir que no hay interacción C–H $_{\alpha}$ ···O. Este resultado se complementó calculando el perfil de energía rotacional, el cual se realizó rotando el grupo α -metilbencilo como función del ángulo diedro C–N–C–H, en adelante denotado como $\phi(\text{CNCH})$. Este perfil fue construido al optimizar parcialmente la geometría de cada conformero variando el ángulo diedro en 15° . Adicionalmente, para el mínimo global se llevó a cabo una optimización total, la cual permitió establecer $\phi(\text{CNCH})$ con precisión. Este análisis proporcionó dos mínimos en $\phi(\text{CNCH}) = 1.4^\circ$ (conformero **14a**) y $\phi(\text{CNCH}) = 164^\circ$ (conformero **14b**) con una diferencia de energía de 1.3 kcal/mol. En el conformero más energético **14b** los átomos H $_{\alpha}$ y O tienen orientaciones casi anti-paralelas (ver figura 6.13). Por el contrario, para el rotámero **14a** estos átomos están eclipsados con una distancia H···O de 2.34 Å, y un ángulo de 108.1° , ambos parámetros se encuentran dentro del intervalo establecido para interacciones C–H $_{\alpha}$ ···O atractivas. Aunque a primera vista esta geometría parece probar una interacción atractiva C–H $_{\alpha}$ ···O, el análisis de densidad electrónica de **14a** no exhibe un punto crítico de enlace entre los átomos H $_{\alpha}$ y O; esto indica que aunque los parámetros

geométricos están dentro de los límites establecidos para tales interacciones, ambos átomos, aparentemente, no están interactuando en una forma atractiva. Además, el desplazamiento químico calculado de H_α para **14a** a 5.46 ppm coincide con el valor experimental (5.48 ppm) y confirma la ausencia de una interacción atractiva $C-H_\alpha \cdots O$. Este resultado puede ser atribuido a un carácter sp^2 pobre del enlace amídico $C-N$ en la lactama de cinco miembros, porque introduce una tensión angular afectando la distribución de densidad electrónica en el grupo amida y haciendo menos efectivo la donación electrónica hacia el aceptor de hidrógeno.

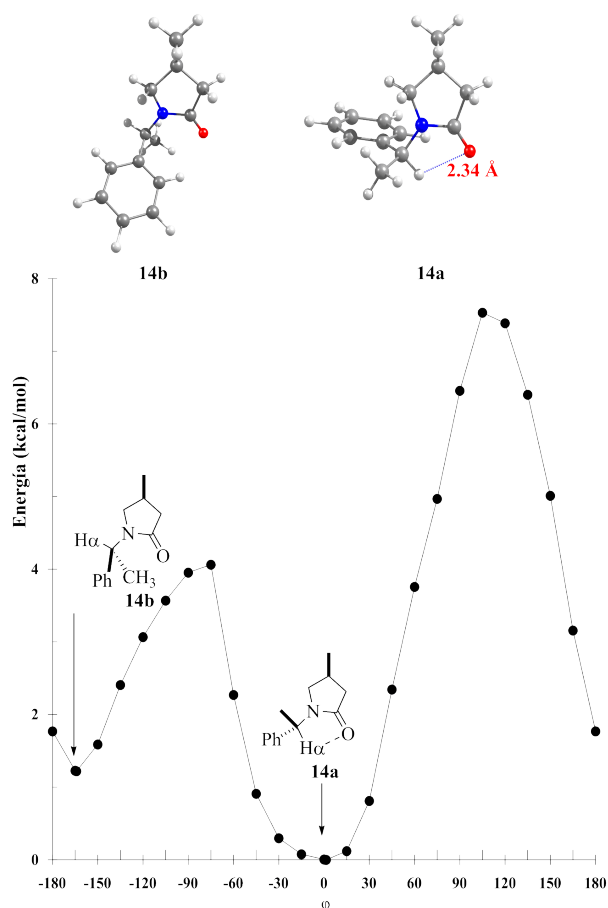


Figura 6.13. Perfil de energía rotacional de la pirrolidinona **14**. Las estructuras de los mínimos de energía están ilustradas en la proyección de Newman.

Análisis del sistema [4.3.0]

Para compuestos con una conformación molecular del tipo biciclo [4.3.0], hay un gran número de estructuras determinadas experimentalmente, tales como las piperidonas **15** [132], **16**, **17** y **18** [133] las cuales fueron modeladas por cálculos computacionales. El perfil rotacional de **15** dio dos mínimos (**15a** y **15b**) con una diferencia de energía de 3.5 kcal/mol y una barrera de energía rotacional de 6.4 kcal/mol (ver figura 6.14). Estos valores de energía son considerablemente más altos que aquellos observados en la pirrolidinona **14** y por lo tanto indican que la población de **15a** debe ser significativamente más grande que la del rotámero **15b**. En la conformación corres-

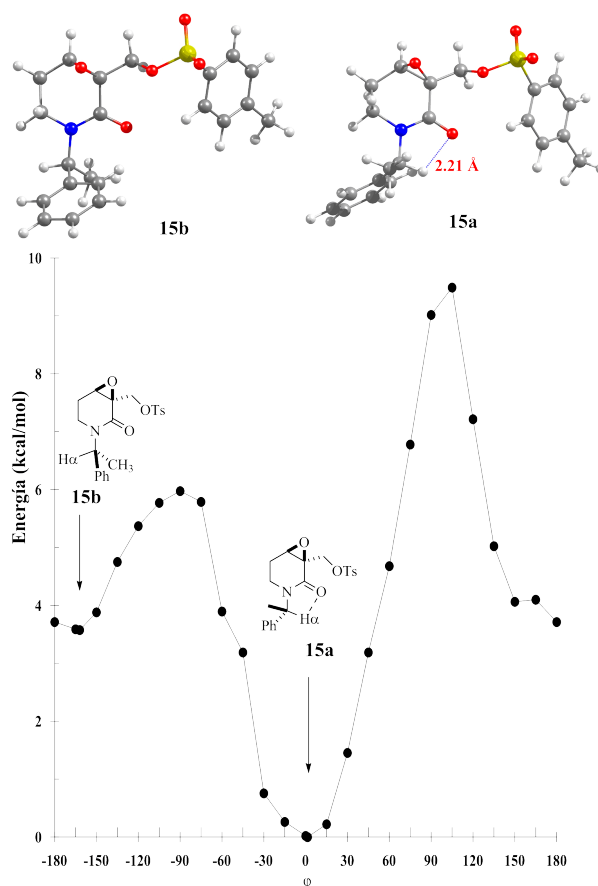


Figura 6.14. Perfil de energía rotacional de la piperidona **15**. Las estructuras de los mínimos de energía están ilustradas en la proyección de Newman.

pondiente al mínimo local encontrado para **15b** el enlace C–H $_{\alpha}$ está casi anti-periplanar al grupo carbonilo [$\phi(\text{CNCH}) = 162.1^{\circ}$], mientras que los grupos fenilo y metilo están cerca del átomo de oxígeno de C=O. Por el contrario, en la estructura molecular de **15a**, la conformación es syn-paralela [$\phi(\text{CNCH}) = 1.4^{\circ}$], con una distancia H $_{\alpha} \cdots \text{O}$ de 2.21 Å y un ángulo de enlace C–H $_{\alpha} \cdots \text{O}$ de 109.8°. Encontramos que la diferencia de energía entre los conformeros **15a/15b** es más grande que la hallada para el par **14a/14b** ($\Delta E = 1.2$ y 3.5 kcal/mol respectivamente) y que la barrera de energía de rotación es aún más grande ($\Delta E = 4.1$ y 6.4 kcal/mol, respectivamente), lo cual apunta a una interacción atractiva C–H $_{\alpha} \cdots \text{O}$. Lo mismo sugiere el desplazamiento químico de H $_{\alpha}$ de RMN de ^1H centrado en $\delta(\text{H}_{\alpha}) = 5.91$ ppm, muy cercano al valor calculado computacionalmente de 6.1 ppm. Los datos de rayos-X del monocristal de **15a** (ver figura 6.15) coinciden con los datos calculados: el átomo H $_{\alpha}$ y el átomo de O del grupo C=O están eclipsados con una distancia interatómica de 2.2 Å que es considerablemente más corta que la suma de sus radios de van der Waals (2.75 Å). También el ángulo C–H $_{\alpha} \cdots \text{O}$ de 107.5° coincide con el valor calculado de 109.8°.

La evidencia experimental adicional y concluyente para afirmar la presencia de una interacción atractiva C–H $_{\alpha} \cdots \text{O}$ fue proporcionada por el análisis de densidad electrónica calculada para el rotámero **15a**, que presentó un punto crítico de enlace entre H $_{\alpha}$ y O con valores de densidad

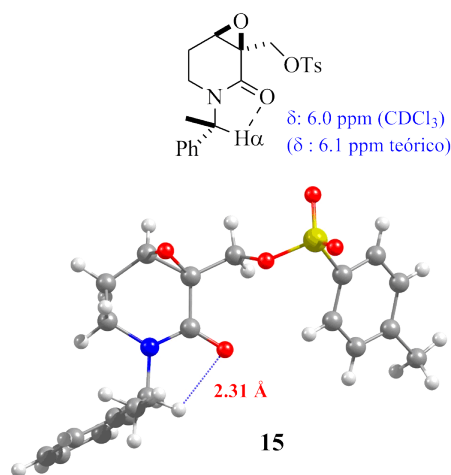


Figura 6.15. Estructura de rayos-X de monocristal y desplazamiento químico de RMN de ^1H para H_α de la piperidona **15**.

y laplaciano de la densidad de 0.0204 y 0.0796 ua, respectivamente. Estos valores están dentro de los parámetros establecidos para un enlace de hidrógeno débil. Por lo tanto, se puede concluir que la piperidona **15** existe preferencialmente en una estructura tipo biciclo [4.3.0], la cual corresponde a la conformación **Z**, tanto en disolución como en estado sólido, y que la interacción $\text{C}-\text{H}_\alpha \cdots \text{O}$ es responsable de esta preferencia conformacional.

A pesar de que las estructuras moleculares de las piperidonas **16**, **17** y **18** son bastante diferentes de la piperidona **15**, su información cristalográfica concerniente a la interacción $\text{C}-\text{H}_\alpha \cdots \text{O}$, el desplazamiento químico de RMN de ^1H , y los desplazamientos químicos calculados computacionalmente son muy similares a los de la piperidona **15**. Igual que para **15**, los desplazamientos químicos del H_α de **16-18** están centrados en 6.00 ppm (ver figura 6.16).

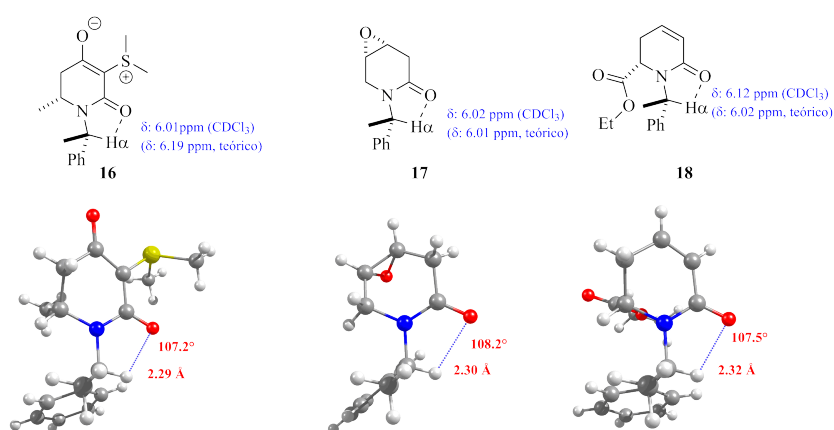


Figura 6.16. Estructuras de rayos-X de monocristal y desplazamientos químicos de RMN de ^1H para H_α de **16**, **17** y **18**.

Los perfiles rotacionales de las piperidonas **16**, **17** y **18** exhiben un comportamiento similar al observado por la piperidona **15**. Hay dos mínimos locales que fueron observados para las conformaciones con enlaces C–H $_{\alpha}$ y C=O *anti*-paralelas (**16b–18b**), y con C–H $_{\alpha}$ y C=O *syn*-paralelos (**16a–18a**), siendo la última conformación la más estable.

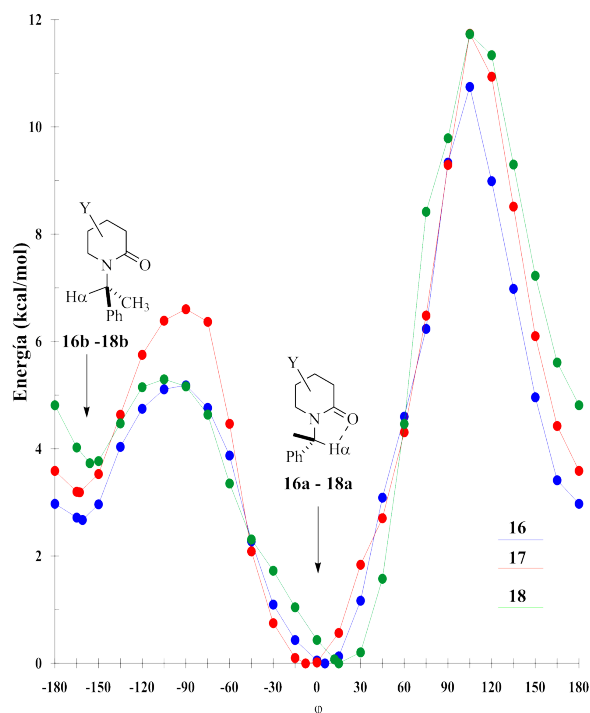


Figura 6.17. Perfil de energía rotacional de las piperidonas **16–18**. Las estructuras de los mínimos de energía están ilustradas en la proyección de Newman.

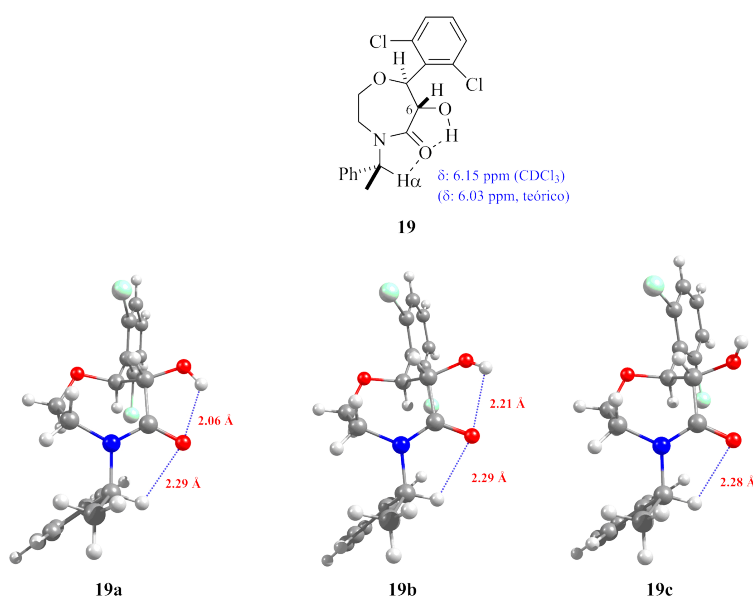
Las conformaciones correspondientes al mínimo global de **16a–18a** tienen casi el mismo arreglo espacial como se encontró en las correspondientes estructuras de rayos-X, y en todos los casos el análisis de densidad electrónica reveló puntos críticos de enlace para las interacciones C–H $_{\alpha}$ ···O (ver tabla 6.4). Los datos geométricos más relevantes están resumidos en la tabla 6.2. Estos hallazgos son importantes, ya que sirven para argumentar que las interacciones intermoleculares y de empaquetamiento no son responsables de estas conformaciones moleculares. También es importante remarcar que la presencia de sustituyentes en la posición C $_6$ de la piperidona **16** y **18** no desestabilizan las conformaciones **16a** y **18a** por congestiones estéricas, como podría pensarse. Demostrando que el contacto C–H $_{\alpha}$ ···O no es casual o accidental, sino que se trata de un factor que contribuye con la estabilización de las conformaciones moleculares tipo biciclo [4.3.0].

Tabla 6.4. Parámetros calculados de las geometrías optimizadas de **16–18**.

Entrada	Parámetro	16a	17a	18a
1	$H_{\alpha} \cdots O / \text{Å}$	2.16	2.17	2.20
2	$C-H_{\alpha} \cdots O / ^{\circ}$	110.7	110.1	109.7
3	$\phi(\text{CNCH}) / ^{\circ}$	5.5	-7.8	11.9
4	ρ_{bcpr} / ua	0.0219	0.0219	0.0204
5	$\nabla^2 \rho_{bcpr} / \text{ua}$	0.0825	0.0830	0.0798

Análisis del sistema [5.3.0]

Como ejemplo de la estructura tipo biciclo [5.3.0] investigamos al 1,4-oxazepan-5-ona **19**. Este es un caso interesante porque el grupo hidroxilo de la posición C6 es capaz de competir con la interacción de enlace de hidrógeno $C-H_{\alpha} \cdots O$ y porque este compuesto cristalizó en tres unidades cristalográficas independientes **19a-19c** dentro de la misma unidad (ver figura 6.18). Sin embargo, en las tres estructuras **19a-19c** la interacción $C-H_{\alpha} \cdots O$ es clara (**19a**, $H_{\alpha} \cdots O = 2.29 \text{ Å}$, $C-H_{\alpha} \cdots O = 109.0^{\circ}$; **19b**, $H_{\alpha} \cdots O = 2.29 \text{ Å}$, $C-H_{\alpha} \cdots O = 109.4^{\circ}$; **19c**, $H_{\alpha} \cdots O = 2.28 \text{ Å}$, $C-H_{\alpha} \cdots O = 109.1^{\circ}$), la interacción de enlace de hidrógeno $O-H_{\alpha} \cdots O$ más fuerte, sólo se observa en dos de ellas (**19a** y **19b**). En **19c**, el grupo hidroxilo participa en un enlace de hidrógeno intermolecular $O-H_{\alpha} \cdots Cl$. De acuerdo a los datos de RMN de ^1H reportados, el desplazamiento químico de H_{α} está centrado en 6.15 ppm, de nuevo muy cercano al valor calculado de **19** (6.03 ppm).

**Figura 6.18.** Estructuras de rayos-X de monocristal y desplazamientos químicos de RMN de ^1H para los átomos $C-H_{\alpha}$ de **19**.

Los cálculos teóricos de las estructuras moleculares **19a-19c** mostraron que el conformero **19a** es más estable ($\Delta E = 2.5 \text{ kcal/mol}$ para **19b** y 6.7 kcal/mol para **19c**), debido a que el enlace

de hidrógeno O–H \cdots O es una interacción fuerte. En **19b** el enlace de hidrógeno O–H \cdots O está debilitado por un incremento en la distancia H \cdots O (2.21 Å) y una distorsión significativa de $\phi(\text{CCOH})$ de la planaridad (-34.0°), lo cual incrementa el ángulo O–H \cdots O (105.8°). La pérdida del enlace O–H \cdots O en **19c** [$\phi(\text{CCOH})=-110.3^\circ$] incrementa la energía relativa a 6.8 kcal/mol. A pesar de ser significativamente más débil, es interesante encontrar que todas las moléculas preservan una interacción H $\alpha\cdots$ O, con sólo ligeros cambio en los parámetros geométricos (H \cdots O = 2.29–2.29 Å, C–H $\alpha\cdots$ O = 109° , y $\phi(\text{CNCO}) = 6.2^\circ$). Adicionalmente, el análisis de la QTAIM para **19a** reveló un punto crítico de enlace entre H α y O=C, con valores de densidad y laplaciano de la densidad de 0.0202 y 0.0810, respectivamente.

Análisis del sistema [6.3.0]

Las lactamas de ocho miembros derivadas del indol **20a** [134,135] y **21a** [134,135] son ejemplos remarcables que permiten poner en contexto no sólo la presencia del enlace de hidrógeno C–H \cdots O en amidas derivadas del auxiliar quirral α -metilbencilamina, sino también la influencia de esta interacción en la preferencia conformacional de estos compuestos. Estos sistemas bicíclicos representan sistemas no restringidos, los cuales permiten que se establezca el equilibrio rotacional $Z \rightleftharpoons E$, similar al que se observa en sistemas acíclicos. Además, la lactama **20a** muestra un solo grupo de señales, observándose un desplazamiento químico del H α en 5.98 ppm, indicando la presencia de un solo rotámero-Z, tal como en las sistemas cíclicos. El análisis cristalográfico de la lactama **20a** revela no sólo la presencia del enlace de hidrógeno C–H \cdots O sino también dos interacciones adicionales C–H \cdots O y la ausencia de un enlace de hidrógeno O–H \cdots O que debería existir entre el grupo hidroxilo en C5 y el carbonilo de amida en C4 (ver figura 6.19).

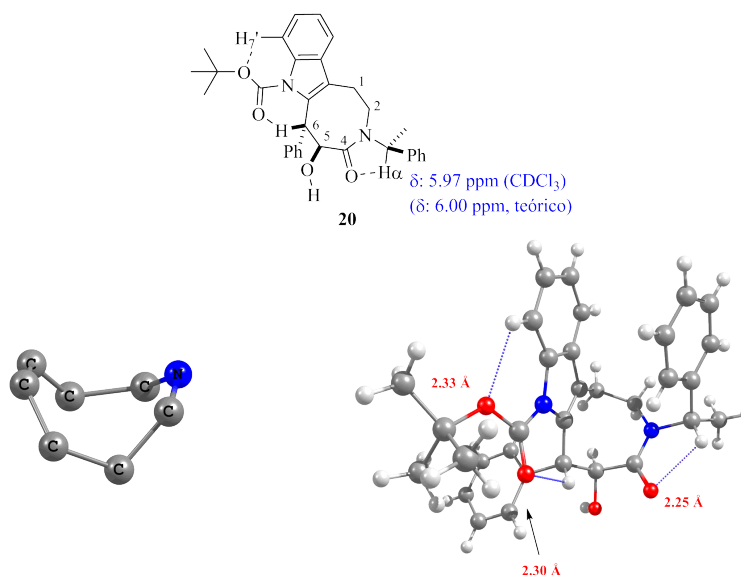


Figura 6.19. Estructuras de rayos-X de monocristal y desplazamientos químicos de RMN de ^1H para los átomos C–H α de **20**.

Parece probable que las dos interacciones de enlace de hidrógeno C–H \cdots O son respon-

sables no sólo de que se observe un único conformero en disolución (CDCl_3) y en estado sólido, sino también de la conformación preferencial de bote torcido sobre la conformación de silla, aun cuando se pensaría que la última es la conformación energéticamente más estable. La interacción $\text{C}-\text{H}_\alpha \cdots \text{O}$ tiene una distancia de 2.25 Å y un ángulo torsional $\phi(\text{CNCH})$ de 1.6° . La interacción adicional $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$, que se forma a expensas del grupo protector Boc, muestra datos cristalográficos consistentes con la presencia de una interacción tipo puente de hidrógeno débil: $\text{H6} \cdots \text{O} = 2.330$ Å, y $\text{C}-\text{H6} \cdots \text{O} = 102^\circ$, $\text{H7}' \cdots \text{O} = 2.33$ Å, y $\text{C}-\text{H7}' \cdots \text{O} = 109.1^\circ$. Como en los casos anteriores, el perfil de energía rotacional de **20a** mostró dos mínimos, **20a** y **29b**, con una barrera de energía de 8.4 kcal/mol, la cual es aproximadamente 2 kcal/mol más grande que aquellas observadas para las piperidonas **15–18** (ver figura 6.20).

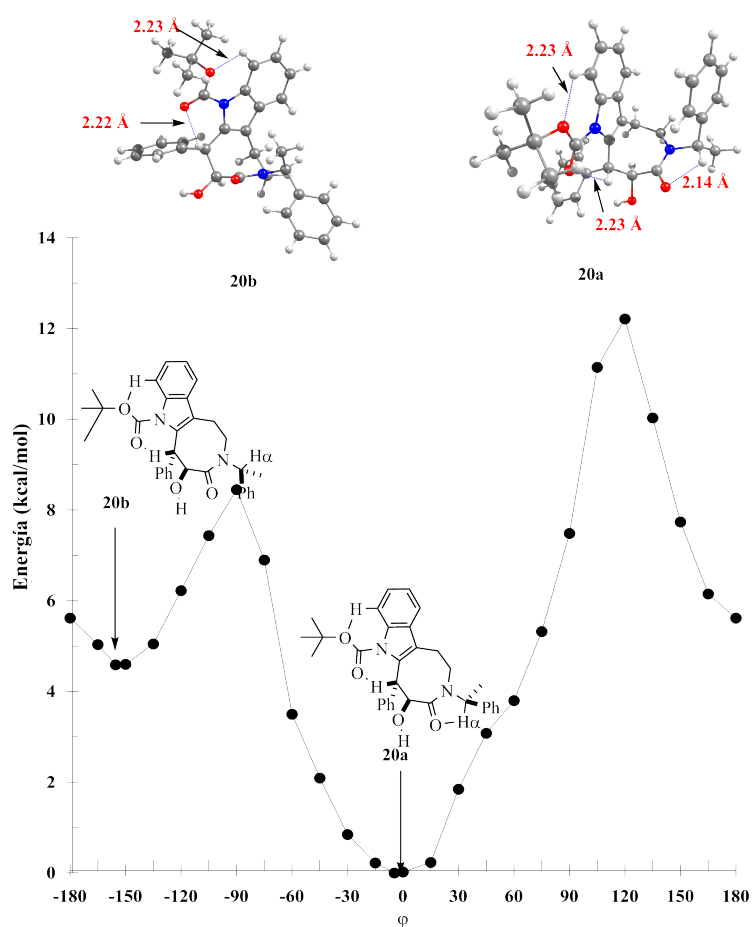


Figura 6.20. Perfil de energía rotacional de **20**. Las estructuras de los mínimos de energía están ilustradas en la proyección de Newman.

El enlace de hidrógeno $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ con Boc fue confirmado en ambas conformaciones **20a** y **20b**. Para **20b**, los datos de la geometría calculada coinciden con los datos cristalográficos ($\text{H7}' \cdots \text{O} = 2.23$ Å, $\text{C}-\text{H7}' \cdots \text{O} = 110.8^\circ$, $\text{H6} \cdots \text{O} = 2.22$ Å, $\text{C}-\text{H6} \cdots \text{O} = 108.9^\circ$). Los descriptores correspondientes para **20a** también apoyan la presencia del enlace de hidrógeno $\text{C}-\text{H}_\alpha-\text{O}$ ($\text{H}_\alpha \cdots \text{O} = 2.14$ Å, $\text{C}-\text{H}_\alpha-\text{O} = 111.3$, $\phi(\text{CNCH}) = -4.7^\circ$) y las dos interacciones $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ adicionales ($\text{H7}' \cdots \text{O} = 2.23$ Å, $\text{C}-\text{H7}' \cdots \text{O} = 110.0^\circ$, $\text{H6} \cdots \text{O} = 2.23$ Å, $\text{C}-\text{H6} \cdots \text{O} = 110.0^\circ$). Aunque para la lactama

21a, en la cual el grupo protector Boc fue removido, no se obtuvieron cristales para estudios de difracción de rayos-X, los datos de espectroscopía de RMN junto con los cálculos teóricos revelaron datos importantes para esta investigación. El espectro de RMN de ^1H de **21a** revela dos grupos de señales con una gran resolución, indicando la presencia de un proceso dinámico lento entre dos especies en una relación 54/46, por lo que se consideró la existencia del equilibrio entre los rotámeros $E \rightleftharpoons Z$, similar al de los sistemas acíclicos (ver figura 6.21). Sin embargo, los desplazamientos químicos de las señales de H_α están centrados en 5.94 y 5.88 ppm, lo que sugiere que ambos conformeros exhiben un enlace de hidrógeno $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ y excluye la presencia del rotámero E .

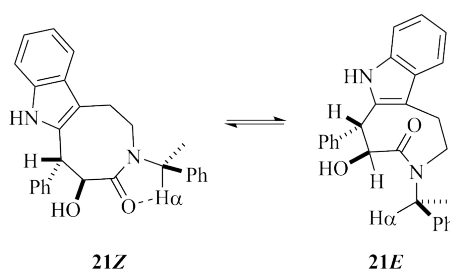


Figura 6.21. Equilibrio Z/E esperado para la lactama de ocho-miembros **20**.

Basados en estudios conformacionales de lactamas similares de ocho miembros, en los cuales se establece un equilibrio silla \rightleftharpoons bote torcido, más que una interconversión $Z \rightleftharpoons E$, buscamos conformaciones posibles de la lactama de ocho miembros **21a**. Encontramos dos mínimos que exhibieron una conformación de silla (**21a**) y una de bote torcido (**21b**). De acuerdo con los datos de RMN de ^1H , ambas conformaciones exhiben una interacción del tipo $\text{C}-\text{H}_\alpha \cdots \text{O}$ (ver figura 6.22). La diferencia de energía entre **21a** y **21b** es de 3.25 kcal/mol, siendo **21a** el conformero de menor energía, lo que se atribuye a la presencia del enlace de hidrógeno $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ ($\text{H} \cdots \text{O} = 1.92 \text{ \AA}$, $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O} = 120.4^\circ$). El desplazamiento de RMN de ^1H para H_α en **21a** y **21b** es de 6.20 y 6.02, respectivamente, que es cercano a los valores experimentales de 5.87 y 5.94 ppm respectivamente. Las distancias calculadas $\text{H}_\alpha \cdots \text{O}$ para **21a** y **21b** (2.18 y 2.17 \AA , respectivamente) están dentro de las distancias más cortas en este estudio comparativo. Los valores para $\phi(\text{CNCH})$ son -18.4° en **21a** y -8.7° en **21b**, y los ángulos $\text{C}-\text{H}_\alpha \cdots \text{O}$ son de 107.7° para **21a** y 110.3° para **21b**. El análisis de la QTAIM estableció que las interacciones $\text{C}-\text{H}_\alpha \cdots \text{O}$ y $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ en **21a** y **21b** son atractivas. Para **21a** los valores de la densidad en el punto crítico de enlace y laplaciano de la densidad son 0.0217 y 0.0829, respectivamente, y en **21b** los valores son: $\rho_{bc\text{p}} = 0.0227$ y $\nabla^2\rho_{bc\text{p}} = 0.0905$.

Estas observaciones teóricas y experimentales concernientes al equilibrio **21a** \rightleftharpoons **21b** indican que la presencia de dos enlaces de hidrógeno $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ en **20a** no sólo son responsables de la presencia de un solo conformero sino que también lo son de la ausencia de una preferencia conformacional de silla, lo cual es común en lactamas de ocho miembros [136].

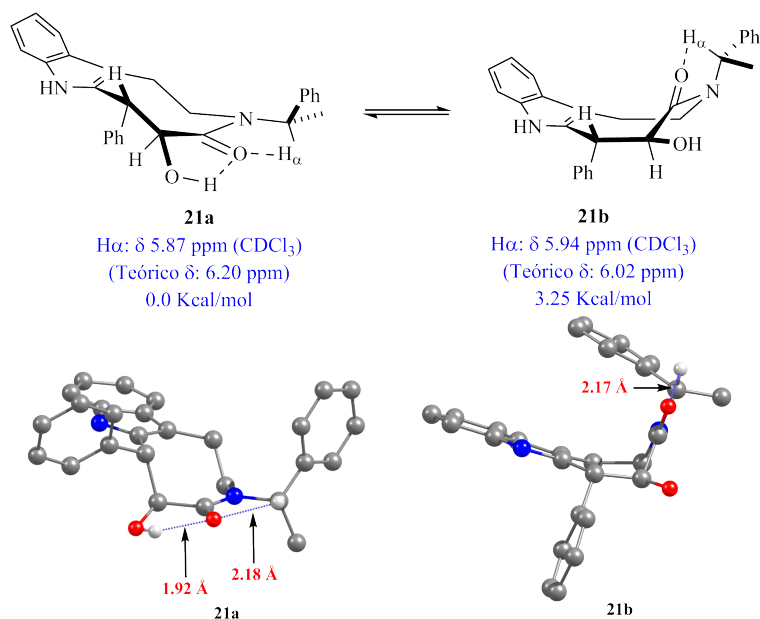


Figura 6.22. Geometrías optimizadas y desplazamientos de RMN de 1H para el equilibrio silla/bote-torcido de **21**.

Análisis de la frecuencia de estiramiento C-H $_{\alpha}$

Una interacción clásica de enlace de hidrógeno X-H \cdots A, puede ser observada por espectroscopía de Infrarrojo (IR) a partir de la frecuencia de estiramiento del enlace X-H, que causa un desplazamiento de la frecuencia fundamental hacia el rojo [111]. De manera interesante, se ha observado un comportamiento inverso para enlaces de hidrógeno no clásicos X-H \cdots A los cuales presentan un acortamiento del enlace X-H y un desplazamiento de la frecuencia de estiramiento hacia el azul (frecuencias mayores). En este sentido, pruebas adicionales de la presencia de una interacción C-H $_{\alpha}\cdots$ O en amidas cíclicas derivadas del auxiliar quirral α -metilbencilamina se obtienen de las frecuencias fundamentales IR para el estiramiento C-H de todas las estructuras optimizadas de mínima energía. Para cuantificar el porcentaje del desplazamiento ($\% \Delta \nu$) del estiramiento C-H cuando forma parte del enlace de hidrógeno, se usó la ecuación 6.1, en la que $\nu_{(C-H)a}$ corresponde a la frecuencia de estiramiento C-H para los conformeros **a**, en los cuales se presenta el contacto C-H \cdots O; y $\nu_{(C-H)b}$ corresponde a la frecuencia de estiramiento C-H de los conformeros **b**, donde no hay contacto C-H \cdots O.

$$\% \Delta \nu = \frac{\nu_{(C-H)a} - \nu_{(C-H)b}}{\nu_{(C-H)b}} \times 100. \quad (6.1)$$

Las frecuencias fundamentales de estiramiento C-H, distancias y desplazamientos relativos en el IR se presentan en la tabla 6.5. Como anticipamos, la distancia del enlace C-H se reduce y se observa un desplazamiento hacia el azul (frecuencias mayores) para los conformeros **a** (donde el contacto C-H \cdots O está presente). Es interesante notar que para el compuesto **14**, en el cual el análisis de densidad de electrones no expuso un punto crítico de enlace, el valor de $\% \Delta \nu$ es

el más bajo observado (1.4%). En los otros casos, el valor $\% \Delta \nu$ más alto es ~ 2 , indicando que el estiramiento C–H para los confórmeros **a** es desplazado hacia el azul, en concordancia con la presencia de un enlace de hidrógeno C–H \cdots O débil.

Tabla 6.5. Frecuencias fundamentales de estiramiento C–H $_{\alpha}$, distancias y desplazamientos IR relativos calculados.

Compuesto	confórmeros a		confórmeros b		$\% \Delta \nu$
	Distancia (Å)	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Distancia (Å)	$\nu(\text{cm}^{-1})$	
14	1.095	3083.17	1.097	3041.39	1.4
15	1.092	3111.87	1.095	3054.60	1.9
16	1.092	3124.53	1.095	3067.71	1.9
17	1.094	3124.72	1.096	3065.30	1.9
18	1.091	3132.07	1.095	3071.27	2.0
19	1.092	3114.86	-	-	-
20	1.092	3109.44	1.095	3055.37	1.8
21	1.091	3114.82	-	-	-

6.6 Conclusiones parciales

El estudio cristalográfico y teórico de un grupo de amidas cíclicas derivadas del auxiliar quiral (*S*)- α -metilbencilamina evidenció que la interacción C–H $_{\alpha}$ \cdots O influye significativamente en las conformaciones moleculares de estos sistemas, tanto en solución como en estado sólido y juega un papel importante en la reacción de migración 1,4-Ph. Este estudio también demuestra que los parámetros geométricos por sí solos no son suficientes para establecer de forma concluyente la existencia de una interacción de enlace de hidrógeno C–H $_{\alpha}$ \cdots O; por lo que se requiere de datos teóricos, así como la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H .

Conclusiones generales

En este trabajo de tesis se estudia el enlace químico a través de la matriz densidad de orden uno (MDR-1). El primer objetivo planteado fue la búsqueda de un significado a la región no diagonal de la MDR-1, en términos del lenguaje químico habitual (conceptos fundamentales como *core*, valencia electrónica, enlace químico, correlación electrónica, etc.). Hemos intentado asimilar el lenguaje a partir de la información contenida en la función de onda de sistemas moleculares. Esta tarea puede llevarse a cabo a través del estudio pormenorizado de los elementos no diagonales de la MDR-1 ($\gamma(\vec{r}; \vec{r}')$).

Es por ello que en la primera parte de nuestro trabajo se destacan principalmente los atributos de la región no diagonal de la MDR-1 en la descripción y entendimiento del enlace químico de moléculas diatómicas. Los efectos de traslape, contracción y repulsión de los orbitales moleculares se resaltan en la región no diagonal de la MDR-1 y se utilizan para la descripción de la naturaleza del enlace químico. La experiencia y el esfuerzo dedicado en nuestro laboratorio al desarrollo y definición de un vocabulario básico de manera *ad hoc* de los elementos no diagonales de la MDR-1, ha constituido en este trabajo un marco muy adecuado para abordar de forma cualitativa los efectos de la correlación electrónica y el enlace químico a nivel *no local*. El efecto del enlace químico se estudió con el mapa $\Delta\gamma_{enlace}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. Se encontraron regiones importantes en la descripción del enlace químico. En particular el *punto crítico de interacción de core* (PCIC o C), el cual revela del tipo de interacción química: *máximo* para enlaces covalentes, *mínimo* para enlaces iónicos y *punto silla* para enlaces de transferencia de carga como en el caso de F_2 . A pesar de que nuestras observaciones son cualitativas, los resultados muestran la riqueza de información que contiene la región no diagonal de la MDR-1.

El segundo objetivo planteado fue el estudio de una interacción débil usando la diagonal principal de la matriz densidad de orden uno. Con este análisis se demostró que algunos compuestos derivados de la α -metilbencilamina presentan una interacción de tipo $C-H_{\alpha} \cdots O$, que a pesar de ser considerada como débil permite la formación de sistemas bicíclicos característica que influye en la conformación y en la reactividad de estas moléculas.

La extensión del estudio de los elementos no diagonales de la MDR-1 en moléculas poliatómicas o interacciones como la estudiada en el segundo objetivo es una de las perspectivas de este trabajo. De forma preliminar proponemos analizar las interacciones por pares atómicos en una molécula proyectando toda la información de la MDR-1 sobre la trayectoria de enlace definida en la teoría cuántica de átomos en moléculas.

Apéndice A

Detalles computacionales

A continuación se presenta un ejemplo de archivo de entrada que permite guardar información de la función de onda de alta correlación electrónica.³

Archivo de entrada para molpro

```
=====
memory,10,m

rff = 1.392 Ang ! optimized geometry ccscd(full)/aug-cc-pvtz
geometry=f;f,f,rff
basis=avtz

!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
! Examples for saving correlated densities.
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
! In all cases, in order to be on the safe side, one should give
! a record different from the record where SCF orbitals are stored
!(usually it is 2100.2).
! If several densities are saved in the same record,
! we should tell molpro which one should be taken (by "set=y").
! The correct number can be found by inspecting the output, looking for
! lines like: Density matrix saved on record xxxx.x (density set y)

REKORD=5000.2
! Save CCSD natural orbitals to molden. Note that a place where to save
! density ("dm,record or natorb,record") should be specified. Otherwise
! density is not saved.
rhf
{ccsd; ! hf for density HF and mp2 for density MP2
core,0
expec,relax
dm,REKORD ! or natorb,REKORD for save density HF
}
```

³Tomado de la pagina web de la Prof. Tatiana Korona (tania@tiger.chem.uw.edu.pl) de la universidad de Warsaw, Polonia.

```
put,molden,f2.ccsd.avtz;orbital,REKORD ! f2.ccsd.avtz  
! file end
```

=====

Con este archivo se logró guardar información de la función de onda a nivel CCSD en formato Molden. Posteriormente, se utilizó el programa molden2aim.f90 para convertir la información contenida en el archivo nombrado f2.ccsd.augccpvtz (formato Molden), a formato AIMPAC.

Apéndice B

Información complementaria

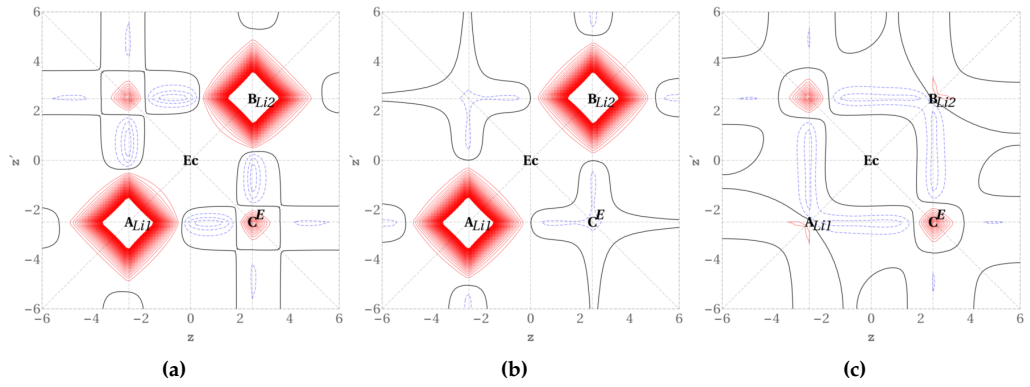


Figura B.1. MDR-1 para Li_2 : (a) $\gamma_{\text{molécula}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{\text{promolécula}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ y (c) $\Delta\gamma_{\text{enlace}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: \mathbf{A}_{Li1} ($z = z' = -1.1352$ u.a.) y \mathbf{B}_{Li2} ($z = z' = 1.1352$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno es $[-0.75(0.01)0.75]$.

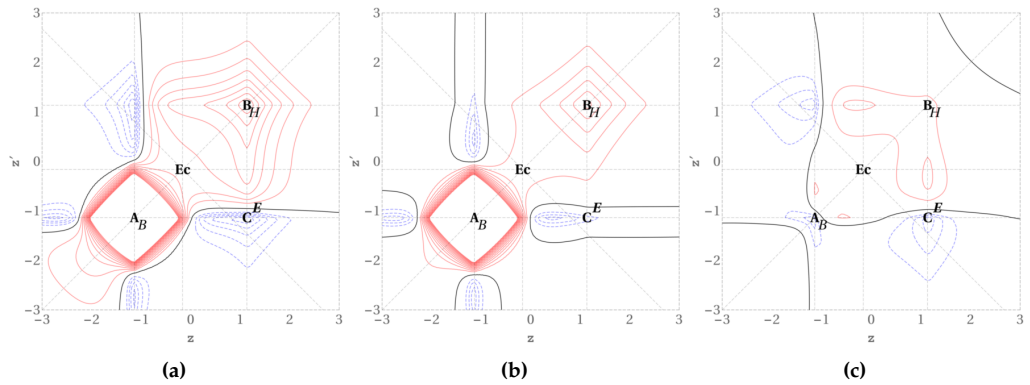


Figura B.2. MDR-1 para BH : (a) $\gamma_{\text{molécula}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{\text{promolécula}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ y (c) $\Delta\gamma_{\text{enlace}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: \mathbf{A}_B ($z = z' = -2.4899$ u.a.) y \mathbf{B}_H ($z = z' = 2.4899$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno es $[-0.75(0.05)0.75]$.

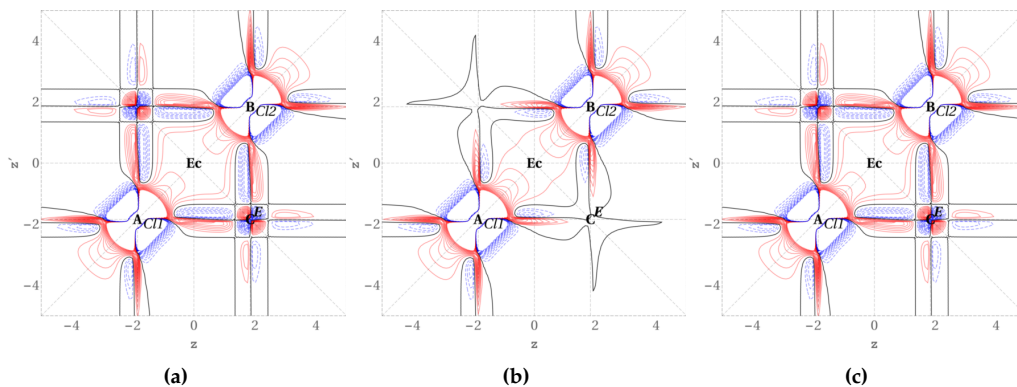


Figura B.3. MDR-1 para Cl_2 : (a) $\gamma_{\text{molécula}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$, (b) $\gamma_{\text{promolécula}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ y (c) $\Delta\gamma_{\text{enlace}}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: \mathbf{A}_{CI1} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.8428$ u.a.) y \mathbf{B}_{CI2} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.8428$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno es $[-0.75(0.05)0.75]$.

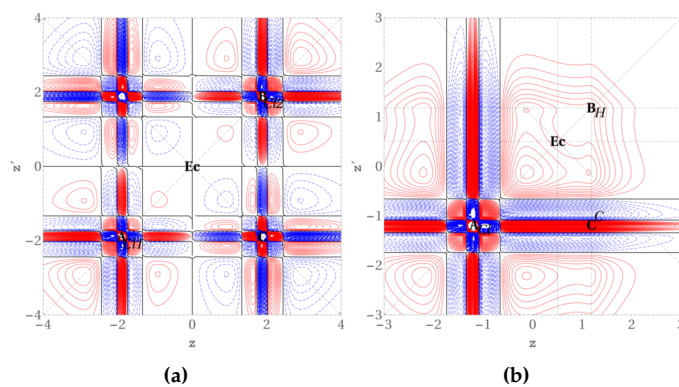


Figura B.4. (a) Cl_2 : (a) $\gamma_{\text{CCSD/AVTZ}(12\text{OM})}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: \mathbf{A}_{CI1} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.8930$ u.a.) y \mathbf{B}_{CI2} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.8930$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno es $[-0.75(0.01)0.75]$. (b) HCl : $\gamma_{\text{CCSD/AVTZ}(6\text{OM})}(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$. La posición de los puntos es: \mathbf{A}_{CI} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.1830$ u.a.) y \mathbf{B}_H ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.1830$ u.a.). El intervalo de las líneas de contorno es $[-1.1(0.01)1.1]$.

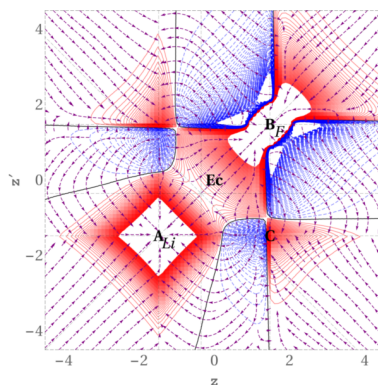


Figura B.5. $\tilde{\nabla}\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ para LiF a nivel de teoría HF/AVTZ. La posición de los puntos es: \mathbf{A}_{Li} ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = -1.4788$ u.a.) y \mathbf{B}_F ($\mathbf{z} = \mathbf{z}' = 1.4788$ u.a.). Los contornos de $\gamma(\mathbf{z}; \mathbf{z}')$ son $[-0.75(0.01)0.75]$.

Bibliografía

- [1] M.W. Schmidt, J. Ivanic, K. Ruedenberg, in *The Chemical Bond: Fundamental Aspects of Chemical Bonding*, ed. by G. Frenking, S. Shaik (Wiley Online Library, 2014), pp. 1–68
- [2] W. Heitler, F. London, *Z. Phys.* **44**(6), 455 (1927)
- [3] G.N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **38**(4), 762 (1916)
- [4] H. Hellmann, *J. Chem. Phys.* **3**(1), 61 (1935)
- [5] K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* **34**, 326 (1962)
- [6] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12**(7), 546 (1973)
- [7] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **41**, 255 (1932)
- [8] R.P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939)
- [9] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory* (Oxford University Press: New York, 1990)
- [10] P.O. Löwdin, *Phys. Rev.* **97**, 1474 (1955)
- [11] H. Schmider, K.E. Edgecombe, V.H. Smith Jr., W. Weyrich, *J. Chem. Phys.* **96**(11), 8411 (1992)
- [12] T. Asthalter, W. Weyrich, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **101**(1), 11 (1997)
- [13] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **43**(3), 172 (1927)
- [14] P.A.M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. A* **117**(778), 610 (1928)
- [15] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929)
- [16] L. Landau, *Z. Phys.* **45**(5), 430 (1927)
- [17] K. Husimi, *Proc. Phys.-Math. Soc. Jpn.* **22**(4), 264 (1940)
- [18] P.O. Löwdin, *Phys. Rev.* **97**, 1490 (1955)
- [19] R. McWeeny, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **253**, 242 (1959)
- [20] R. Benesch, V.H. Smith Jr., in *Wave Mechanics - The First Fifty Years*, ed. by T.R. William Charles Price, Seymour S. Chissick (Butterworths, London, 1973), pp. 357–377
- [21] D.A. Mazziotti, *Chem. Rev.* **112**(1), 244 (2012)
- [22] A.J. Coleman, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 668 (1963)
- [23] C. Frishberg, L.J. Massa, *Phys. Rev. B* **24**, 7018 (1981)
- [24] H. Schmider, V.H. Smith Jr., W. Weyrich, *Z. Naturforschung A* **48**(1-2), 211 (1993)
- [25] D.R. Hartree, *Math. Proc. Cambridge* **24**, 89 (1928)
- [26] V. Fock, *Z. Phys.* **62**(11-12), 795 (1930)
- [27] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory* (Courier Corporation, 2012)
- [28] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**(2), 69 (1951)

- [29] P.O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.* **2**, 207 (1959)
- [30] R.E. Christoffersen, *Basic principles and techniques of molecular quantum mechanics* (Springer Science & Business Media, 2013)
- [31] H. Primas, O. Sinanoglu, *Modern Quantum Chemistry* (Academic, New York, 1965)
- [32] J.A. Pople, J.S. Binkley, R. Seeger, *Int. J. Quantum Chem.* **10**(S10), 1 (1976)
- [33] R.J. Bartlett, G.D. Purvis, *Int. J. Quantum Chem.* **14**(5), 561 (1978)
- [34] O. Sinanoglu, *Many-Electron Theory of Atoms, Molecules and Their Interactions* (Wiley Online Library, 1964)
- [35] L. Brillouin, *Les champs "self-consistents" de Hartree et de Fock*, vol. 159 (Paris, 1934)
- [36] J. Cizek, J. Paldus, *Physica Scripta* **21**(3), 251 (1980)
- [37] R.J. Bartlett, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **32**(1), 359 (1981)
- [38] A. Dalgarno, in *Quantum Theory, Part I: Elements*, vol. 1 (1961), vol. 1, p. 171
- [39] C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934)
- [40] P.J. Knowles, K. Somasundram, N.C. Handy, K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **113**(1), 8 (1985)
- [41] N. Handy, P.J. Knowles, K. Somasundram, *Theor. Chem. Acc.* **68**(1), 87 (1985)
- [42] L.H. Thomas, in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 23 (Cambridge Univ Press, 1927), vol. 23, pp. 542–548
- [43] E. Fermi, *Z. Phys.* **48**(1-2), 73 (1928)
- [44] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964)
- [45] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**(7), 5648 (1993)
- [46] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry* (John Wiley and Sons, Ltd: San Francisco, 2010)
- [47] F. Jensen, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **3**(3), 273 (2013)
- [48] T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **53**(7), 2823 (1970)
- [49] D. Cremer, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **3**(5), 482 (2013)
- [50] H.L. Schmider, A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **116**(8), 3184 (2002)
- [51] T. Kato, *Commun. Pur. App. Math.* **10**(2), 151 (1957)
- [52] D.A. McQuarrie, *Quantum chemistry* (University Science Books, 2008)
- [53] R.S. Mulliken, C.A. Rieke, D. Orloff, H. Orloff, *J. Chem. Phys.* **17**(12), 1248 (1949)
- [54] F.L. Hirshfeld, *Theor. Chem. Acc.* **44**, 129 (1977)
- [55] P. Coppens, M.B. Hall, *Electron distributions and the chemical bond* (Springer Science & Business Media, 2012)
- [56] R.F.W. Bader, H. Essén, *J. Chem. Phys.* **80**(5), 1943 (1984)
- [57] R.F.W. Bader, W.H. Henneker, P.E. Cade, *J. Chem. Phys.* **46**(9), 3341 (1967)
- [58] R.F.W. Bader, I. Keaveny, P.E. Cade, *J. Chem. Phys.* **47**(9), 3381 (1967)
- [59] D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**(8), 627 (1984)
- [60] D. Cremer, E. Kraka, *Croat. Chem. Acta* **57**(6), 1259 (1984)
- [61] W.H.E. Schwarz, P. Valtazanos, K. Ruedenberg, *Theor. Chem. Acc.* **68**(6), 471 (1985)
- [62] W.H.E. Schwarz, L. Mensching, P. Valtazanos, W. Von Niessen, *Int. J. Quantum Chem.* **30**(3), 439 (1986)
- [63] J.M. Savariault, M.S. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **102**(4), 1298 (1980)

- [64] K.L. Kunze, M.B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **108**(17), 5122 (1986)
- [65] W.H.E. Schwarz, K. Ruedenberg, L. Mensching, *J. Am. Chem. Soc.* **111**(18), 6926 (1989)
- [66] S. Shaik, D. Danovich, W. Wu, P.C. Hiberty, *Nat. Chem.* **1**(6), 443 (2009)
- [67] G. Sini, P. Maitre, P.C. Hiberty, S. Shaik, *J. Mol. Struct.* **229**, 163 (1991)
- [68] S. Shaik, P. Maitre, G. Sini, P.C. Hiberty, *J. Am. Chem. Soc.* **114**(20), 7861 (1992)
- [69] D. Lauvergnat, P.C. Hiberty, D. Danovich, S. Shaik, *J. Phys. Chem.* **100**(14), 5715 (1996)
- [70] S. Shaik, D. Danovich, W. Wu, P.C. Hiberty, in *The Chemical Bond: Fundamental Aspects of Chemical Bonding*, ed. by G. Frenking, S. Shaik (Wiley Online Library, 2014), pp. 159–198
- [71] L. Zhang, F. Ying, W. Wu, P.C. Hiberty, S. Shaik, *Chem. Eur. J.* **15**(12), 2979 (2009)
- [72] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **92**(9), 5397 (1990)
- [73] S. Shaik, D. Danovich, B. Silvi, D.L. Lauvergnat, P.C. Hiberty, *Chem. Eur. J.* **11**(21), 6358 (2005)
- [74] H. Zhang, D. Danovich, W. Wu, B. Brada, P.C. Hiberty, S. Shaik, *J. Chem. Theory Comput.* **10**(6), 2410 (2014)
- [75] R. Sanderson, *Polar Covalence* (Elsevier Science, 2012)
- [76] H.J. Werner, P.J. Knowles, G. Knizia, F.R. Manby, M. Schütz, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2**(2), 242 (2012)
- [77] H.J. Werner, P.J. Knowles, G. Knizia, F.R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K.R. Shamasundar, T.B. Adler, R.D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A.W. Lloyd, R.A. Mata, A.J. May, S.J. McNicholas, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, D.P. O'Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A.J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang. Molpro, version 2012.1, a package of ab initio programs
- [78] J.M. Solano-Altamirano, J.M. Hernández-Pérez, *Comp. Phys. Comm.* **196**, 362 (2015)
- [79] W. Mathematica, Inc., Champaign, Illinois (2014)
- [80] J. Sandoval-Lira, M. Hô, R. Hernández-Esparza, J.C. Ramírez, J.M. Hernández-Pérez, *Theor. Chem. Acc.* **135**(6), 1 (2016)
- [81] J.E. Carpenter, M.P. McGrath, W.J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **111**(16), 6154 (1989)
- [82] G.J.M. Velders, D. Feil, *Theor. Chem. Acc.* **86**(5), 391 (1993)
- [83] R.F. Hout, B.A. Levi, W.J. Hehre, *J. Comp. Chem.* **3**(2), 234 (1982)
- [84] D.J. DeFrees, B.A. Levi, S.K. Pollack, W.J. Hehre, J.S. Binkley, J.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **101**(15), 4085 (1979)
- [85] J. Wang, A.N. Tripathi, V.H. Smith Jr, *J. Chem. Phys.* **97**(12), 9188 (1992)
- [86] W.J. Hehre, *Ab initio molecular orbital theory* (Wiley-Interscience, 1986)
- [87] R.J. Boyd, C.A. Coulson, *J. Phys. B* **7**(14), 1805 (1974)
- [88] K.E. Banyard, C.E. Reed, *J. Phys. B* **14**(3), 411 (1981)
- [89] W.A. Lester, M. Krauss, *J. Chem. Phys.* **41**(5), 1407 (1964)
- [90] G. Doggett, *Mol. Phys.* **34**(6), 1739 (1977)
- [91] J. Sanders, K.E. Banyard, *JCP* **96**(6), 4536 (1992)
- [92] V.H. Smith Jr, *Physica Scripta* **15**(2), 147 (1977)
- [93] R.F.W. Bader, A.K. Chandra, *Can. J. Chem.* **46**(6), 953 (1968)
- [94] R. Moszynski, K. Szalewicz, *J. Phys. B* **20**(17), 4347 (1987)

- [95] K.B. Wiberg, C.M. Hadad, T.J. LePage, C.M. Breneman, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **96**(2), 671 (1992)
- [96] C. Gatti, P.J. MacDougall, R.F.W. Bader, *J. Chem. Phys.* **88**(6), 3792 (1988)
- [97] E. Matito, B. Silvi, M. Duran P., Solà, *J. Chem. Phys.* **125**(2), 024301 (2006)
- [98] V.H. Smith, Jr., P.F. Price, I. Absar, *Isr. J. Chem.* **16**, 187 (1977)
- [99] K. Collard, G.G. Hall, *Isr. J. Chem.* **12**, 623 (1977)
- [100] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **92**, 5397 (1990)
- [101] H. Jacobsen, *Chem. Phys. Lett.* **582**, 144 (2013)
- [102] H.J. Bohórquez, C.F. Matta, R.J. Boyd, *Int. J. Quantum Chem.* **110**(13), 2418 (2010)
- [103] H.J. Bohórquez, R.J. Boyd, *Theor. Chem. Acc.* **127**(4), 393 (2010)
- [104] E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A.J. Cohen, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **132**(18), 6498 (2010)
- [105] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, vol. 3 (Cornell university press Ithaca, NY, 1960)
- [106] S. Glasstone, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 200 (1937)
- [107] G.C. Pimentel, A.L. McClellan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **22**(1), 347 (1971)
- [108] T. Steiner, W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.* **115**(11), 4540 (1993)
- [109] G.R. Desiraju, T. Steiner, *The weak hydrogen bond: in structural chemistry and biology*, vol. 9 (Oxford University Press on Demand, 2001)
- [110] G.R. Desiraju, *Science* **278**(5337), 404 (1997)
- [111] G.R. Desiraju, *Accounts Chem. Res.* **29**(9), 441 (1996)
- [112] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **41**(1), 48 (2002)
- [113] T. Steiner, *J. Phys. Chem. A* **104**(2), 433 (2000)
- [114] E.J. Corey, J.J. Rohde, *Tetrahedron Lett.* **38**(1), 37 (1997)
- [115] E.J. Corey, J.J. Rohde, A. Fischer, M.D. Azimioara, *Tetrahedron Lett.* **38**(1), 33 (1997)
- [116] Y. Hayashi, J.J. Rohde, E.J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **118**(23), 5502 (1996)
- [117] V. Rodríguez, M. Sánchez, L. Quintero, F. Sartillo-Piscil, *Tetrahedron* **60**(48), 10809 (2004)
- [118] V. Rodríguez-Soria, L. Quintero, F. Sartillo-Piscil, *Tetrahedron* **64**(12), 2750 (2008)
- [119] V. Rodríguez, L. Quintero, F. Sartillo-Piscil, *Tetrahedron Lett.* **48**(24), 4305 (2007)
- [120] L. Fuentes, L. Quintero, A. Cordero-Vargas, C. Eustaquio, J.L. Terán, F. Sartillo-Piscil, *Tetrahedron Lett.* **52**(28), 3630 (2011)
- [121] J. Sandoval-Lira, J.M. Hernández-Pérez, F. Sartillo-Piscil, *Tetrahedron Lett.* **53**(49), 6689 (2012)
- [122] J. Sandoval-Lira, L. Fuentes, L. Quintero, H. Höpfl, J.M. Hernández-Pérez, J.L. Terán, F. Sartillo-Piscil, *J. Org. Chem.* **80**(9), 4481 (2015)
- [123] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox. Gaussian?09 Revision E.01. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009

- [124] J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**(14), 146401 (2003)
- [125] T.A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA (2013)
- [126] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **88**(6), 899 (1988)
- [127] F. London, *Z. Phys.* **63**(3-4), 245 (1930)
- [128] H. Kruse, L. Goerigk, S. Grimme, *J. Org. Chem.* **77**(23), 10824 (2012)
- [129] M.W. Lodewyk, M.R. Siebert, D.J. Tantillo, *Chem. Rev.* **112**(3), 1839 (2011)
- [130] C.E. Jakobsche, A. Choudhary, S.J. Miller, R.T. Raines, *J. Am. Chem. Soc.* **132**(19), 6651 (2010)
- [131] P.L.A. Popelier, *J. Phys. Chem. A* **102**(10), 1873 (1998)
- [132] L. Fuentes, U. Osorio, L. Quintero, H. Höpfl, N. Vázquez-Cabrera, F. Sartillo-Piscil, *J. Org. Chem.* **77**(13), 5515 (2012)
- [133] A. Zárate, L. Orea, J.R. Juárez, A. Castro, A. Mendoza, D. Gnecco, J.L. Terán, *Synt. Comm.* **44**(19), 2838 (2014)
- [134] L. Fuentes, M. Hernández-Juarez, J.L. Terán, L. Quintero, F. Sartillo-Piscil, *Synlett* **24**(07), 878 (2013)
- [135] M. Juárez-Calderón, D.M. Aparicio, D. Gnecco, J.R. Juárez, L. Orea, A. Mendoza, F. Sartillo-Piscil, E. del Olmo, J.L. Terán, *Tetrahedron Letters* **54**(21), 2729 (2013)
- [136] A. Witosińska, B. Musielak, P. Serda, M. Owińska, B. Rys, *J. Org. Chem.* **77**(21), 9784 (2012)