



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

TESIS

CAMPOS ESCALARES SOBRE LA TRAYECTORIA DE ENLACE EN EL ESTUDIO DE ENLACES DE HIDRÓGENO DÉBILES

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA

PRESENTA:

LUIS DILAN CONDE MONROY

DIRECTOR DE TESIS:

DR. JULIO MANUEL HERNÁNDEZ PÉREZ

ASESOR DE TESIS:

DR. JUAN MANUEL SOLANO ALTAMIRANO

Puebla, Pue. Septiembre 2018

*A mis padres:
Luis Gilberto Conde Jiménez y Ma. de Lourdes Monroy Sánchez.
He aquí el fruto de todo su esfuerzo, trabajo y amor.*

*“La ciencia es una luz,
e iluminar con ella cualquier parte,
es iluminar con ella el mundo entero.”*

Isaac Asimov

*Aprovecha ahora que eres joven
para sufrir todo lo que puedas -le decía-,
que estas cosas no duran toda la vida.*

Gabriel García Márquez
El amor en los tiempos del cólera.

Agradecimientos

A mis asesores:

Al Dr. Julio Manuel Hernández, por haberme brindado lo más valioso que se le puede ofrecer a una persona, su tiempo. Por haber sido a lo largo de mi estancia en su grupo de trabajo apoyo, guía, consejero y amigo. Gracias.

Al Dr. Juan Manuel Solano, por el esfuerzo y paciencia que tuvo conmigo. Por las charlas amenas, palabras de ánimo y los consejos que siempre me dio. Gracias.

A mi familia:

A mi madre, por ser mi motivo y mi motor. Por enseñarme el significado del amor, la paciencia y a hacer las cosas bien.

A mi padre, por ser mi más grande inspiración. Por enseñarme a esforzarme cada día, a levantarme con dignidad y a ser un caballero.

A mi hermano, por ser mi único y verdadero amigo. Por retarme en silencio todos los días a superarme a mí mismo.

A mis compañeros:

Lore, Pau, Sandy, Alfredo, Isaías y Eliud, por todas las risas, las pláticas, los buenos momentos, los consejos y ánimo que nunca me negaron.

Al amor de mi vida:

Por estar a mi lado, por ser mi ayuda y apoyo incondicional. Por ser mi confidente, mi inspiración y el motivo por el que he terminado este proyecto. A ti, mi idónea, mi luz y mi vida entera. Gracias.

Índice general

1. Introducción	1
2. Hipótesis y Objetivos	3
3. Antecedentes	5
3.1. El enlace de Hidrógeno	5
3.2. El enlace de hidrógeno débil	8
3.3. Energía de interacción	10
3.4. ¿Cómo estudiar enlaces de hidrógeno?	13
3.5. Campos escalares	15
3.5.1. Densidad electrónica $\rho(r)$	17
3.5.2. Laplaciano de la densidad electrónica $\nabla^2\rho$	19
3.5.3. Densidad de energía cinética	21

3.5.4. Gradiente reducido de la densidad	23
4. Metodología	25
4.1. MP2	26
4.2. Obtención de la función de onda	29
4.2.1. Optimización	29
4.2.2. Archivo .wfx	30
4.3. Cálculo de la trayectoria de enlace	31
4.4. Campos escalares a lo largo del BP	33
4.5. Integrales	33
5. Resultados y discusión	35
5.1. Propiedades a lo largo de la trayectoria de enlace	36
5.1.1. $\nabla^2\rho(r)$	36
5.1.2. Densidad de energía cinética	38
5.1.3. Gradiente reducido de la densidad	42
5.2. Propiedades integradas	43
6. Conclusiones	51
6.1. Perspectivas	52

A. Archivo de entrada para Gaussian09	53
B. Paqueterías de <i>DensToolKit</i>	55
C. Campos escalares a lo largo del BP	59
C.1. $\nabla^2\rho(r)$	59
C.2. Densidad de energía cinética $G(r)$	60
C.3. Densidad de energía cinética $K(r)$	61
C.4. Gradiente reducido de la densidad $s(r)$	62
Referencias	62

Lista de acrónimos

$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	Laplaciano de la densidad electrónica
K(r)	Densidad de energía cinética de Schrödinger
G(r)	Gradiente de densidad de energía cinética
s(r)	Gradiente reducido de la densidad electrónica
BP	Trayectoria de enlace (<i>Bond Path</i>)
CP	Punto crítico (<i>Critical Point</i>)
BCP	Punto crítico de enlace (<i>Bond Critical Point</i>)
SEP	Superficie de energía potencial
zpc	Corrección de punto cero (<i>Zero Point Correction</i>)
DTK	<i>DensToolKit</i>
SE	Energía de estabilización (<i>Stabilization Energy</i>)
D–H	Grupo donador (D puede ser cualquier especie química)
A	Grupo aceptor (A puede ser cualquier especie química)
– (guión medio)	Enlace covalente
⋯ (puntos medios)	Enlace de hidrógeno
$\int_{m_1}^{m_2} \mathbf{f}[\rho(\mathbf{r})] \mathbf{d}\mathbf{r}$	Integral del campo escalar en el intervalo de m_1 a m_2 (máximos más cercanos al punto crítico de enlace)

Índice de figuras

3.1. Representación gráfica del enlace de hidrógeno clásico.	6
3.2. Gráfica de energía potencial.	11
3.3. Gráficos moleculares que muestran los BP y los tipos de CP presentes en las estructuras del cubano (a) y del fenantreno (b).	17
3.4. (a) estructura química, (b) gráfico molecular y (c) gráfico virial del fenantreno . . .	19
3.5. Mapa de contornos del $\nabla^2\rho$ del H ₂ O	21
4.1. Corte transversal de una SEP.	29
4.2. Grafos moleculares obtenidos con el programa <i>dtkfindcp</i> de los complejos CH ₄ ⋯Ar (izquierda), CH ₄ ⋯NH ₃ (derecha) y OH ₂ ⋯OCH ₂ (abajo).	32
4.3. Integral de trayectoria.	34
5.1. $\nabla^2\rho(r)$ integrado a lo largo de la trayectoria de enlace.	37
5.2. $G(r)$ integrado a lo largo de la trayectoria de enlace.	38

5.3. $K(r)$ integrado a lo largo de la trayectoria de enlace.	39
5.4. Mapas de contornos de la densidad de energía cinética de Schrödinger de los complejos $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ (izquierda), $\text{CH}_4 \cdots \text{NH}_3$ (derecha) y $\text{OH}_2 \cdots \text{OCH}_2$ (abajo).	40
5.5. Mapas de contornos de las RoSE de los complejos $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ (izquierda), $\text{CH}_4 \cdots \text{NH}_3$ (derecha) y $\text{OH}_2 \cdots \text{OCH}_2$ (abajo).	41
5.6. $s(r)$ integrado a lo largo de la trayectoria de enlace.	42
5.7. Gráficas de $f[\rho(r)]$ integrado en el intervalo entre los dos máximos más cercanos al BCP vs SE_{zpc}	44
5.8. Grafos moleculares de los tres sistemas diólicos: etan-1,2-diol (arriba), propan-1,3-diol (izquierda) y butan-1,4-diol (derecha).	46
5.9. Gráfica del $\nabla^2\rho(r)$ a lo largo del BP de los dos dioles que sí presentan BCP entre $\text{OH} \cdots \text{OH}$	47
5.10. Gráfica del $G(r)$ a lo largo del BP de los dos dioles que sí presentan BCP entre $\text{OH} \cdots \text{OH}$	47
5.11. Gráfica de la $K(r)$ a lo largo del BP de los dos dioles que sí presentan BCP entre $\text{OH} \cdots \text{OH}$	47
5.12. Gráfica del $s(r)$ a lo largo del BP de los dos dioles que sí presentan BCP entre $\text{OH} \cdots \text{OH}$	48
5.13. Gráficas de $f[\rho(r)]$ del etan-1,2-diol a lo largo de línea recta que intersecta a los átomos A y D.	50

Índice de Tablas

3.1. Complejos que presentan enlaces de hidrógeno débil, moderado y fuerte.	8
3.2. Clasificación de los enlaces de hidrógeno.	9
5.1. Subclasificación de los enlaces de hidrógeno débiles	36
5.2. Energías de interacción de los sistemas estudiados.	44
5.3. Coeficientes de correlación que guardan los campos escalares con la <i>SE</i>	45
5.4. Energías de estabilización de los sistemas diólicicos estudiados.	49

Introducción

El enlace químico, objeto de intriga e interés, miles de artículos y acaloradas discusiones entre aquellos que aman (amamos) y se apasionan (apasionamos) con esta hermosa ciencia, la química. Me atrevo a denominarlo el *Santo Grial de la ciencia*, pues al rededor de él gira todo y se desenvuelven las tantas teorías, postulados e hipótesis que constituyen nuestro marco de trabajo.

Fue Gilbert Newton Lewis quien vertió la primera gota de vino en la copa hace ya más de un siglo, en 1916 para ser exactos, donde postula por vez primera que un enlace químico es resultado del compartimiento de un par de electrones entre dos átomos [1], idea que revolucionó por completo el ámbito y contexto de la química. Pocos años después, Irving Langmuir en 1919 [2] realizó un par de aportaciones más a la teoría de Lewis, aportaciones que no fueron del todo bien recibidas por éste, quien en 1923 [3] refinó la idea postulada 7 años antes. Eso se volvió un ir y venir de ideas, un intenso intercambio de tesis y antítesis que iba haciendo que, gota a gota, la copa se llenara y amargara.

Sin embargo, fue el genio, el vino nuevo, la astucia matemática de Linus Pauling la que acabó con todo ello, y que nos permite gozar hasta el día de hoy de una definición concreta del enlace químico. Y es que fue Pauling quien aplicó y demostró que “resultados de mucha más significancia química pueden ser obtenidos a partir de la mecánica cuántica, permitiendo la formulación de un poderoso y extenso conjunto de reglas para el enlace del par electrónico que suplementa

el de Lewis” [4, 5], resultados en los cuáles nos basamos los químicos teóricos actualmente. Y es justo con esa premisa que cualquiera que tenga vocación de investigador, suficiente paciencia y mucho y muy arduo trabajo, puede sentarse con comodidad y, después de una buena copa de vino, escribir una tesis, por ejemplo.

El presente trabajo se divide en seis capítulos, este, el primero de ellos, enmarca las generalidades e ideas principales de todo el texto. En el segundo capítulo se plantea el problema al cuál se pretende dar solución, la hipótesis de la cuál se parte y los objetivos del trabajo. Posteriormente, en el capítulo donde se plantean los antecedentes, se hará una breve referencia a los conceptos teórico-matemáticos sobre los cuales versa el trabajo, ¿qué es el enlace de hidrógeno?, los distintos tipos de enlace de hidrógeno, técnicas para su estudio y todo lo referente a los campos escalares de los que nos servimos para el análisis de diferentes sistemas que presentan enlace de hidrógeno débil.

Ulterior a ello, se presenta la metodología que se siguió, los métodos utilizados para los cálculos obtenidos y se define cómo es que se obtiene la función de onda, la trayectoria de enlace y cuál es el comportamiento de los campos escalares a lo largo de ella.

El quinto capítulo contiene los resultados obtenidos y la discusión pertinente respecto de las propiedades integradas a lo largo de la trayectoria de enlace. Finalmente, el sexto capítulo detalla las conclusiones y posibles perspectivas del presente trabajo.

Hipótesis y Objetivos

HIPÓTESIS

El comportamiento de algunos campos escalares a lo largo de la trayectoria de enlace permite identificar la existencia del enlace de hidrógeno, a partir de la búsqueda de alguna correlación entre dichos valores integrados y la energía de interacción.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Analizar el comportamiento de un grupo de campos escalares: $\nabla^2\rho(r)$, las densidades de energía cinética $G(r)$ y $K(r)$ y el $s(r)$, a lo largo de la ruta de enlace en 12 compuestos que presentan enlace de hidrógeno intermolecular débil, es decir, que tengan una energía de interacción $\leq 5\text{kcal/mol}$.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Optimizar las geometrías de los 12 complejos.
2. A partir de las geometrías optimizadas, determinar la existencia de punto crítico de enlace, y por ende de la trayectoria de enlace, entre las especies $D-H \cdots A$.
3. Graficar los campos escalares a lo largo de la trayectoria de enlace que forma el enlace de hidrógeno.
4. Integrar los campos escalares y buscar alguna correlación entre los valores integrados y la energía de interacción.

Antecedentes

De manera similar al enlace químico, el descubrimiento del enlace de hidrógeno no se le puede atribuir a un solo autor y no existe un “primer artículo” genuino. Los estudios más elaborados y los conceptos más generales y claros fueron publicados a partir de 1920, con trabajos pioneros que se atribuyen a Latimer y Rodebush [6], Huggins y Pauling [7]. Para finales de 1930 se estableció el “primer concepto clásico” del enlace de hidrógeno, que dominó por más de medio siglo. Pero fue hasta 1990 que conceptos puramente teóricos dieron nuevos criterios a esta teoría, los cuales fueron ampliados y aumentados por los modelos químico-cuánticos más modernos [8,9].

3.1. El enlace de Hidrógeno

Se define entonces al enlace de hidrógeno, $D-H\cdots A$, como la interacción en la que el átomo de H es atraído por dos átomos, D y A, más electronegativos que H, donde H está covalentemente enlazado a D, actuando así como un puente entre ellos, justo como se observa en la figura 3.1. Esa atracción es directamente proporcional a la electronegatividad de D o A. De manera clásica, todos los enlaces de hidrógeno son altamente electrostáticos y en algunas ocasiones parcialmente covalentes [10, 11]. De manera gradual, conforme la teoría y los modelos

aumentaban, el concepto de enlace de hidrógeno también incluyó interacciones débiles, siempre y cuando éstas mantuvieran el carácter electrostático (en el límite los enlaces de hidrógeno débiles son considerados interacciones dispersivas, con cierto carácter repulsivo y que pueden combinarse incluso con interacciones de tipo Van der Waals) [12].

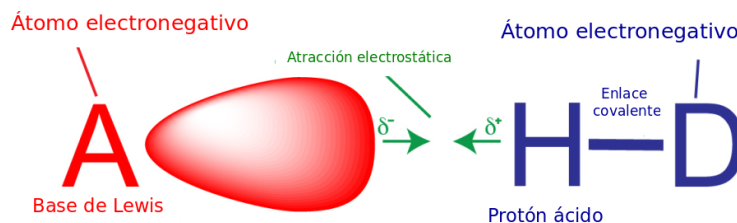


Figura 3.1: Representación gráfica del enlace de hidrógeno clásico.

El hecho de que el enlace de hidrógeno haya sido descubierto hace ya casi 100 años no ha sido causa de su rezago u olvido, sino todo lo contrario, sigue siendo un tópico vital en la investigación científica. La razón: la eminente importancia de los enlaces de hidrógeno en la estructura, función y dinámica de un vasto número de sistemas químicos, cuyo alcance va desde la química inorgánica hasta la bioquímica. Por mencionar algunas, el enlace de hidrógeno juega un papel fundamental en muchísimas reacciones químicas; es la fase preliminar en los procesos de transferencia de protón, influencia el arreglo de las moléculas en los cristales, son abundantes en los sistemas vivos, controlan las estructuras secundaria y terciaria de las proteínas, son los encargados de las interacciones proteína-ligante y de la actividad enzimática.

Actualmente es bien conocido que el enlace de hidrógeno es un fenómeno mucho más amplio que el que se ilustra arriba. Sabemos que existen enlaces de hidrógeno tan fuertes que pueden ser comparados con enlaces covalentes y muchos otros son tan débiles que es difícil distinguirlos de las interacciones tipo Van der Waals. Hoy sabemos que, de hecho, las interacciones de enlace de hidrógeno cubren regiones de transición continuas a efectos tan diferentes como el enlace covalente, el puramente iónico, las interacciones catión- π y de tipo Van der Waals. El dominio electrostático del enlace de hidrógeno es cierto para algunos sistemas y configuraciones, mientras que para otros tantos, no. Y, quizá lo más interesante de todo esto es que, para cualquier grupo D-H que sea apto para formar el enlace de hidrógeno, el átomo D no necesita ser muy electronegativo, solo es necesario que D-H sea ligeramente polar. Esta afirmación incluye

entonces grupos como C-H, P-H e hidruros metálicos, idea que nos será útil más adelante. Además, el átomo A no necesita tampoco ser un átomo electronegativo o bien un anión, sólo debe proporcionar una concentración de carga negativa estéricamente accesible [11].

Así, el enlace de hidrógeno es una interacción compleja compuesta por varios constituyentes diferentes en su naturaleza. La energía total (E_{tot}) del enlace de hidrógeno puede dividirse en sus distintas contribuciones y expresarse de la siguiente manera:

$$E_{tot} = E_{el} + E_{pol} + E_{ct} + E_{disp} + E_{er}, \quad (3.1)$$

donde E_{el} , E_{pol} , E_{ct} , E_{disp} y E_{er} son energías electrostática, de polarización, de transferencia de carga, de dispersión y repulsión de intercambio, respectivamente [12]. En los enlaces de hidrógeno “normales” la E_{el} es el término más grande de todos y podemos decir que es el que define casi en su totalidad la naturaleza del enlace, aunque una cierta contribución de transferencia de carga está también siempre presente, mientras que en los enlaces débiles la dispersión puede contribuir tanto como la E_{el} a la energía total del enlace. Y hablando de energía, es menester mencionar que, el cálculo de dichas contribuciones no puede realizarse de manera directa y tampoco es sencillo. Además, la ecuación 3.1 es solo una aproximación, es decir, no es la única manera de describir la energía total del enlace. Es por ello que nos valemos de una herramienta muy poderosa, basada en el crecimiento exponencial de la tecnología y el desarrollo de potentes ordenadores: la química computacional. Ésta hace uso de conceptos matemáticos, físicos y químicos y de las metodologías de la computación para obtener resultados comparables a los experimentales.

Ya que, como se ha mencionado y se observa en la tabla 3.1 [13], los enlaces de hidrógeno existen en un continuo de fuerzas, resulta útil, por razones prácticas, clasificarlos en fuertes, moderados y débiles [11]. Aquellos nombrados “moderados” también se pueden denominar como “normales” y están asociados al intervalo energético de las 4-15kcal/mol. De manera natural, aquellos enlaces de hidrógeno cuyas energías están por sobre y debajo de este intervalo serán los fuertes y débiles, respectivamente.

	Complejo	Energía de interacción [kcal/mol]
1	CH ₄ ···Ar	0.11
2	CH ₄ ···FH	0.25
3	CH ₄ ···NH ₃	0.54
4	PH ₃ ···SH ₂	1.37
5	SH ₂ ···SH ₂	1.55
6	PH ₃ ···H ₂ O	2.18
7	PH ₃ ···ClH	3.08
8	FH···C ₂ H ₂	4.16
9	H ₂ O···H ₂ O	4.43
10	FH···PH ₃	4.48
11	ClH···NCH	4.68
12	H ₂ O···COH ₂	4.81
13	CH ₃ OH···H ₂ O	5.15
14	CH ₃ OH···CH ₃ OH	5.22
15	C ₆ H ₅ OH···H ₂ O	6.28
16	FH···NCH	6.88
17	ClH···NH ₃	9.35
18	FH···NH ₃	12.40
19	NH ₄ ⁺ ···H ₂ O	19.84
20	NH ₄ ⁺ ···NH ₃	28.61
21	H ₂ O··· ⁻ OH	31.72
22	H ₃ O ⁺ ···H ₂ O	49.92

Tabla 3.1: Complejos que presentan enlaces de hidrógeno débil, moderado y fuerte.

3.2. El enlace de hidrógeno débil

Aunque actualmente se sabe que son numerosos, los enlaces de hidrógeno débiles no han gozado de la atención necesaria, esto es debido a que las moléculas que contienen grupos ca-

paces de formar este tipo de interacción no necesitan forzosamente asociarse de esta manera, y ya que los enlaces de hidrógeno fuertes son mucho más abundantes y su estudio ha sido mucho más amplio e intensivo, resulta complicado categorizar estas interacciones en fuertes y débiles ya que entre ambas existe una intersección muy grande. En principio, existen tres criterios que nos ayudan en este sentido:

- energético, el valor de energía el cual podemos asignar como referencia.
- fenomenológico, distancia y ángulo del enlace $H \cdots A$
- operacional, qué puede hacer el enlace.

La intersección mencionada se debe a que dichos criterios no siempre son del todo consistentes, por ejemplo, existen casos en los que un enlace de hidrógeno puede ser clasificado como fuerte en términos de energía, pero ser débil en términos geométricos [11].

	Fuerte	Moderado	Débil
	Cuasi covalente	Electrostática	Electrostática/ dispersiva
Tipo de interacción			
Energía de enlace [-kcal/mol]	15-40	4-15	<4
Distancia de enlace $H \cdots A$ [Å]	2.2-2.5	2.5-3.2	>3.2
D-H vs. $H \cdots A$	$D-H \approx H \cdots A$	$D-H < H \cdots A$	$D-H \ll H \cdots A$
Ángulo de enlace [$^\circ$]	170-180	>130	>90
Desplazamiento relativo IR ($\Delta\nu_{XH}$) [cm^{-1}]	25 %	10-25 %	<10 %

Tabla 3.2: Clasificación de los enlaces de hidrógeno.

Podemos definir que, de manera puramente semántica en naturaleza, el enlace de hidrógeno débil es aquel cuya energía de interacción cubre el intervalo de las 2-4 kcal/mol, sin embargo, los más débiles de ellos, son apenas más fuertes que una interacción tipo Van der Waals (≤ 0.5 kcal/mol) donde la distancia de enlace entre los átomos H y A es menor a la suma de los

correspondientes radios de Van der Waals. Este tipo de enlace es electrostático, pero esta característica es modificada por variables dispersivas y componentes de transferencia de carga que dependen sustancialmente de la naturaleza de los grupos donador y atractor. Por ejemplo, los enlaces $\text{O-H}\cdots\text{Ph}$ y $\text{C}\equiv\text{C-H}\cdots\text{O}$, presentan energías de interacción que van de las 2-4 kcal/mol y son tan electrostáticos que pueden compararse a las interacciones entre $\text{O-H}\cdots\text{O-H}$, mientras que aquellos complejos formados por grupos metilo desactivados $\text{C-H}\cdots\text{O/N}$ son apenas más fuertes que las interacciones tipo Van der Waals. Con base en esto, y tomando en cuenta que si todos los enlaces de hidrógeno son diferentes, del mismo modo, todos los enlaces de hidrógeno débiles son diferentes. Es entonces conveniente hacer una subdivisión en esta clasificación, y hacerlo con respecto a los grupos donador y aceptor. El primer subconjunto está formado por donadores débiles y aceptores fuertes: $\text{C-H}\cdots\text{O/N}$, $\text{M-H}\cdots\text{O}$. El segundo subconjunto está constituido por donadores fuertes, O-H , N-H , y aceptores débiles, $\text{C}\equiv\text{C}$, Ph y M . El último de ellos se forma por donadores y aceptores débiles: $\text{C-H}\cdots\pi$, $\text{S-H}\cdots\pi$, $\text{C-H}\cdots\text{M}$ donde M = metal de transición. Entonces, si aún cabe la posibilidad de subdividir la clasificación de los enlaces de hidrógeno, con toda claridad debemos cuestionar, ¿hasta qué punto una interacción débil es considerada como enlace? Se sabe a la perfección que el término “enlace” está directamente relacionado con estabilización y de acuerdo con ello, podemos argumentar que la línea divisoria entre estabilización y desestabilización [del complejo] constituye el límite del enlace de hidrógeno.

Por lo tanto, aún si una fuerza externa “empuja” al complejo hacia la región de desestabilización, es decir, hacia valores donde $d_0 \rightarrow 0$ o $d_0 \rightarrow \infty$ (véase figura 3.2), donde la interacción $\text{D-H}\cdots\text{A}$ permanece químicamente inalterada, en esencia, y aún el complejo se encuentre lejos de la geometría óptima, entonces existe un argumento lo suficientemente válido como para introducir que, en dicho límite energético esa interacción débil es, en efecto, un enlace.

3.3. Energía de interacción

Por lo expuesto en la sección anterior, hablar de límites es importante porque, de lo contrario, cualquier acercamiento de cualquier grupo D-H hacia cualquier especie A tendría que

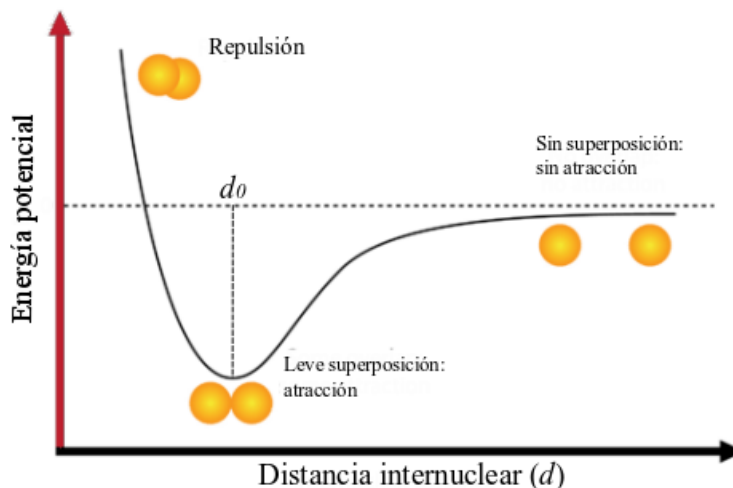


Figura 3.2: Gráfica de energía potencial.

considerarse un enlace de hidrógeno, provocando que el término en sí mismo pierda sentido y utilidad.

Dicho límite debe ser entonces propuesto con base en consideraciones químicas, para mantener la congruencia de la sentencia anterior. Por ejemplo, la distancia de caída¹, que es sucintamente la región más próxima a la d_0 [12], ya que su efecto de orientación se siente cuando las moléculas se aproximan entre sí, previo a la nucleación, y antes de que se sientan los efectos de las interacciones dispersivas que determinan la energía de estabilización del complejo. Siendo así, podemos entonces particionar la contribución electrostática (E_{el}) en términos multipolares (interacciones entre monopolos, dipolos, cuadrupolos...).

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r} \int \rho(r') d\tau + \frac{1}{r^2} \int r' \cos\theta' \rho(r') d\tau + \frac{1}{r^3} \int (r')^2 \left(\frac{3}{2} \cos^2\theta' - \frac{1}{2} \right) \rho(r') d\tau + \dots \right]. \quad (3.2)$$

La ecuación 3.2 es la forma explícita de la expansión multipolar del potencial eléctrico en potencias de $\sum_{n=0}^{\infty} 1/r^{n+1}$ [14], la cual dicta que, el primer término ($1/r$, $n=0$) es la contribución del monopolo, el segundo término ($1/r^2$, $n=1$) la contribución dipolar, el tercero el cuadrupolo, el cuarto el octopolo y así sucesivamente.

Podemos relacionar, por ejemplo, la interacción monopolo-monopolo como la interacción entre iones puntuales (decae como $1/r$), interacciones monopolo-dipolo y dipolo-dipolo decaen como r^{-2} y r^{-3} respectivamente. Si las cargas (grupos D-H y A) se vuelven más difusas, por ejem-

¹Distancia a la cual la energía potencial disminuye a mayor velocidad.

plo la interacción de un grupo O-H con un grupo π , la interacción se comporta como un dipolo-cuadrupolo con una caída r^{-4} . La interacción cuadrupolo-cuadrupolo, que bien puede ser esquematizada por un complejo $\text{Ph}\cdots\text{Ph}$, decae como r^{-5} , mientras que las interacciones dispersivas pueden aproximarse a complejos que decaen como r^{-6} . Sin embargo, esta comparación con la expansión multipolar es únicamente válida cuando las distancias entre las especies interactuantes es mucho más grande que las dimensiones del dipolo o cuadrupolo, y este criterio claramente no es satisfecho por los complejos que forman un enlace de hidrógeno, por lo que este modelo solo nos ayuda a comprender la naturaleza direccional y deformable de un enlace de hidrógeno.

Con base en ello, podemos sugerir un límite energético, estrictamente operacional, para los enlaces de hidrógeno débiles, un decaimiento entre r^4 y r^5 . Este límite incluye como enlace de hidrógeno casi todas las interacciones C-H \cdots O/N [11].

Como se describió en la ecuación 3.1, la energía total del complejo es la suma de todas las posibles contribuciones a éste. Actualmente existe una numerosa cantidad de aproximaciones para estimar la fuerza del enlace de hidrógeno. Para una descripción cuantitativa de las interacciones de este tipo, es común definir una energía de interacción que se identifica con la energía total del complejo $E_{D-H\cdots A}$. Para ello, el complejo D-H \cdots A se trata como una sola molécula y se toma como referencia las energías totales de los monómeros E_{D-H} y E_A , así la energía de interacción E será [11]:

$$E = E_{D-H\cdots A}(\vec{R}_{D-H} + \vec{R}_A) - E_{D-H}(\vec{R}_{D-H}) - E_A(\vec{R}_A) \quad (3.3)$$

donde \vec{R}_{D-H} y \vec{R}_A son las coordenadas de los átomos en el complejo. Es natural, y necesario, que la energía de interacción contenga todas las interacciones. O bien, utilizando la aproximación de supermolécula [13]:

$$E = |E_{D-H\cdots A} - (E_{D-H} + E_A)| \quad (3.4)$$

Por otro lado, de manera cualitativa, la fuerza del enlace es regularmente asociada con el número de electrones de enlace en una estructura de Lewis. Con base en la definición de un *número de electrones compartidos por dos centros* (NEC) σ de Heinzmann y Ahlrichs [15], se

propuso, de igual manera, una relación lo más simple posible entre σ y $E_{D-H...A}$:

$$E_{D-H...A} = a \frac{IP_A + IP_B}{2} \sigma + m \quad (3.5)$$

donde IP_X es el potencial de ionización del átomo X y a y m son constantes, donde m es cercana a 0.

3.4. ¿Cómo estudiar enlaces de hidrógeno?

En palabras de Charles Alfred Coulson [16]:

El enlace químico... En primer lugar, está relacionado con la disposición de dos electrones (¡recuerden que nunca nadie ha visto un electrón!), segundo, los espines de estos electrones deben de apuntar en diferente dirección (¡recuerden que nunca nadie ha podido medir el spin de un electrón!), y finalmente, la distribución espacial de estos electrones es descrita analíticamente con cierto grado de precisión (¡recuerde que no hay forma de distinguir experimentalmente la distribución de la densidad de un electrón a otro!): conceptos como hibridación, estructuras covalentes e iónicas, resonancia, todas ellas aparecen, existen, pero ninguna de ellas corresponde a algo que es directamente medible. Estos conceptos hacen parecer al enlace químico tan real, tan realista, que casi lo puedo ver. Luego me despierto con un shock al darme cuenta de que el enlace químico no existe; es un fragmento de la imaginación que hemos inventado, y no es más real que la $\sqrt{-1}$. No diré que lo conocido es explicado en términos de lo desconocido, porque eso sería malinterpretar el sentido de la aventura intelectual...

Y es esa curiosidad hacia lo desconocido la que llevó a desarrollar métodos, prácticos y teóricos, para hacer lo más tangible posible ese fragmento de nuestra científica imaginación. Convenientemente, muchas de aquellas técnicas que son relevantes y válidas para el análisis de enlaces de hidrógeno en general, también son funcionales para enlaces de hidrógeno débiles.

■ Técnicas experimentales

- Métodos de difracción.

Estos métodos, por ejemplo, rayos X y difracción de neutrones, son especialmente importantes, debido a que las interacciones de enlace de hidrógeno débil, en contraste a las fuertes, no son detectados con facilidad por métodos espectroscópicos.

- Bases de datos cristalográficas.

Como consecuencia del rápido y continuo crecimiento del número de determinaciones de estructuras cristalinas de pequeñas moléculas, se han desarrollado métodos de almacenamiento y recuperación de datos cristalográficos, y esto permite el análisis de patrones y redes extensos en cristales. Los más importantes son: la Cambridge Structural Database (CSD)², el Protein Data Bank (PDB)³, el Nucleic Acids Data Bank (NDB)⁴ y la Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)⁵.

- Espectroscopía vibracional.

Este es el método clásico para el estudio de enlaces de hidrógeno en fase condensada. Casi todos los tipos de enlace de hidrógeno fueron descubiertos con este método [11]. Esto se debe a que en las frecuencias vibracionales de los grupos atómicos también intervienen estos enlaces, y dado que estos desplazamientos en las frecuencias de absorción pueden ser medidos con mucha precisión, aún los efectos más sutiles pueden ser detectados [17].

- Espectroscopía rotacional en fase gaseosa.

Este es un método relativamente nuevo [18], en el que los aductos de los parámetros geométricos en dicha fase son determinados. Dichos aductos pueden ser observados en el estado vibracional de más baja energía, libre de interferencia de cualquier otra molécula. Esto permite obtener información del enlace de hidrógeno en su forma pura no perturbada.

²<https://www.ccdc.cam.ac.uk>

³<https://www.rcsb.org/>

⁴<http://ndbserver.rutgers.edu/>

⁵http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd_home.html

- Técnicas teóricas
 - Química computacional.

La química teórica complementa la cristalografía y la espectroscopía en el estudio de interacciones débiles, ya que puede proporcionar valores de referencia, pero sin las complicaciones de los efectos del estado sólido o del disolvente. De manera sucinta, la química teórica estudia los dominios de la superficie de energía potencial (SEP), mediante mapeo de las interconversiones entre varias geometrías y las distribuciones electrónicas que acompañan la formación de los enlaces, esto con base en el análisis del comportamiento de un conjunto de campos escalares, que son funciones de la densidad electrónica, $f[\rho(r)]$, así como cálculo de energías y frecuencias.

3.5. Campos escalares

Richard Bader hizo notar, por los años 1960-1965, que la distribución de la carga electrónica en el campo del núcleo y su flujo, en presencia de campos externos son las manifestaciones físicas de las fuerzas que operan en la materia y ellas determinan la forma de la misma en el espacio real. Con base en ello, podemos argumentar entonces que las distribuciones de carga y corriente sirven como "portadoras de la información física" y, por lo tanto, la topología de la densidad de carga, o densidad electrónica, refleja y codifica los conceptos de átomo, enlace, estructura y estabilidad estructural.

Ahora bien, con ese fundamento, el profesor Bader publicó su obra magna, la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM) [19], donde uno de sus principios más importantes dicta que, sí y sólo sí entre dos átomos que interactúan, sea covalente o electrostáticamente, existe un punto crítico, entonces, habrá también una trayectoria curva que, pasando por dicho punto crítico, unirá ambos átomos.

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

$$\nabla\rho = \mathbf{i}\frac{d\rho}{dx} + \mathbf{j}\frac{d\rho}{dy} + \mathbf{k}\frac{d\rho}{dz} \rightarrow \begin{cases} = \vec{0} & \text{(en el CP o en } \infty) \\ \text{Generalmente } \neq \vec{0} & \text{(en todos los demás puntos)} \end{cases} \quad (3.6)$$

Un punto crítico se clasifica de acuerdo a su grado (ω) y a su signatura (σ) y se simboliza como (ω, σ) . El grado es el número de curvaturas $\neq 0$ de ρ en el CP. Matemáticamente, un CP que tenga $\omega < 3$ es inestable y se desvanece o bifurca con una pequeña perturbación de la densidad provocada por el mismo movimiento nuclear. La presencia de este tipo de CP indica un cambio en la topología de la densidad y, por lo tanto, un cambio en la estructura molecular. Por esta razón, generalmente siempre se encuentran sistemas con $\omega = 3$. El signo es la suma algebraica de, valga, los signos de las curvaturas, es decir, cada una de las tres curvaturas contribuye con ± 1 . Existen cuatro tipos de CP estables, que tienen tres valores propios que son $\neq 0$:

- (3,-3) Tres curvaturas negativas, ρ es un máximo local.
- (3,-1) Dos curvaturas negativas, ρ es un máximo en el plano definido por los vectores propios correspondientes, pero es un mínimo a lo largo del tercer eje el cual es perpendicular al plano.
- (3,+1) Dos curvaturas positivas, ρ es un mínimo en el plano definido por los vectores propios correspondientes, pero es un máximo a lo largo del tercer eje el cual es perpendicular al plano.
- (3,+3) Tres curvaturas positivas, ρ es un mínimo local.

Cada tipo de CP se identifica con un elemento de la estructura química: (3,-3) *punto crítico nuclear* (NCP), (3,-1) *punto crítico de enlace* (BCP), (3,+1) *punto crítico de anillo* (RCP) y (3,+3) *punto crítico de celda* (CCP). La figura 3.3 muestra dos ejemplos en los cuales existen los cuatro CP diferentes, los BCP en rojo, en amarillo los RCP y verde los CCP.

El análisis de determinados parámetros que derivan de la QTAIM pueden ser útiles para escudriñar la naturaleza del enlace de hidrógeno [20].

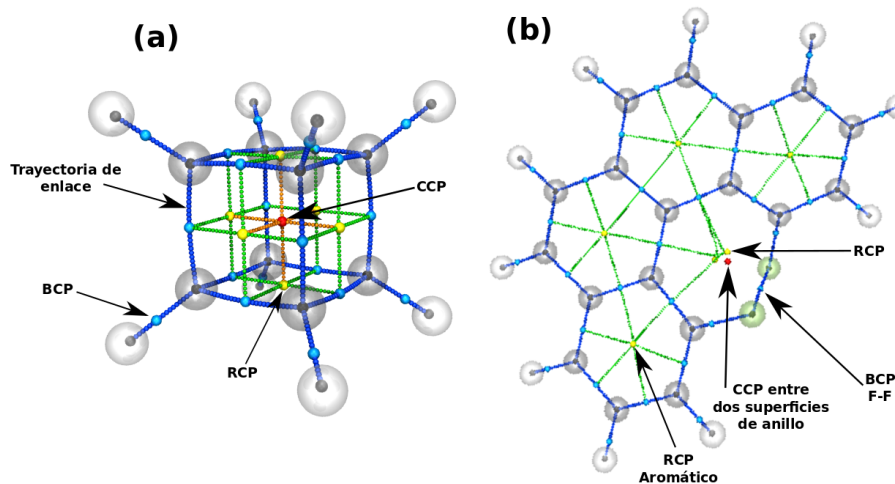


Figura 3.3: Gráficos moleculares que muestran los BP y los tipos de CP presentes en las estructuras del cubano (a) y del fenantreno (b).

3.5.1. Densidad electrónica $\rho(r)$

Para cualquier sistema electrónico, la densidad electrónica está definida como el número de electrones por unidad de volumen en un estado determinado, es decir, es la medida de la probabilidad de que un electrón ocupe un elemento infinitesimal de espacio que rodea cualquier punto (núcleo) [21]. Está determinada por una función de onda N-electrónica normalizada, que a su vez depende de $4N$ variables ($3N$ coordenadas espaciales y N coordenadas de spin), y se define matemáticamente como:

$$\begin{aligned} \rho(r) &= N \sum_{s_1} \cdots \sum_{s_N} \int dr_2 \cdots \int |\Psi(r, s_1, \dots, r_N, s_N)|^2 dr_N \\ &= \langle \Psi | \hat{\rho}(r) | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (3.7)$$

donde el operador del observable de la densidad es:

$$\hat{\rho}(r) = \sum_{i=1}^N \sum_{s_i} \delta(r - r_i) \quad (3.8)$$

Para cualquier átomo en estado basal, la densidad decrece monótonamente lejos del núcleo, mientras que para una molécula, a primera vista, la densidad luce como una acumulación

de densidades atómicas en las regiones de enlace. Los máximos de densidad pronunciados en dichas zonas dan lugar a la topología del sistema, y es esa topología la que provee al sistema de una división natural del espacio molecular en regiones mononucleares separadas, Ω , zonas que se identifican como *átomos en moléculas*. Se denomina superficie de flujo cero a aquella que limita a un átomo en una molécula en el campo vectorial del gradiente de la densidad, es decir, que esta región del espacio no es atravesada por ninguno de los vectores de gradiente $[\nabla\rho(r)]$ en cualquiera de sus puntos, cumpliéndose la condición:

$$\nabla\rho(r) \cdot n(r) = 0 \quad \text{para todas las } \mathbf{r} \text{ que pertenecen a la superficie } S(\Omega) \quad (3.9)$$

donde \mathbf{r} es el vector de posición y $n(r)$ es el vector unitario normal a la superficie $S(\Omega)$.

La presencia de una superficie de flujo cero interatómica entre dos átomos que pertenecen a una molécula está siempre acompañada de otra característica topológica clave, una única línea de máxima densidad local llamada *trayectoria de enlace* (BP) que une a ambos átomos interactuantes. El BP es el indicador universal de todos los tipos de enlace químico; interacciones fuertes, débiles, de capa abierta y cerrada [21, 22]. El punto en el BP con el valor más bajo de densidad, es decir, el mínimo a lo largo de la trayectoria, se denomina *punto crítico de enlace* (BCP), y es precisamente en este punto donde el BP intersecta la superficie de flujo cero separando ambos átomos enlazados.

Así, la colección de BCP's y BP asociados a los átomos enlazados en la geometría de equilibrio se conoce como *gráfico molecular*. Este provee una imagen un poco ambigua de la estructura molecular, en el espacio real, pero puede usarse para localizar cambios en la estructura a lo largo de la trayectoria de reacción. Análogamente, cada gráfico molecular es la sombra de un conjunto de líneas de densidad de energía potencial máximamente negativas, las cuales, enlazan a los núcleos que comparten un BP, y además, a diferencia de las líneas del gráfico molecular, son de máxima estabilidad, en el espacio real, llamadas *trayectoria virial*. Entonces, el conjunto de trayectorias viriales y los BCP asociados a cada una constituyen un *gráfico virial*, el cual define la estructura molecular real del sistema. La característica principal de éstos, es que el campo virial es homomorfo a $\rho(r)$. Se esquematizan en la figura 3.4 estos tres tipos de gráficos.

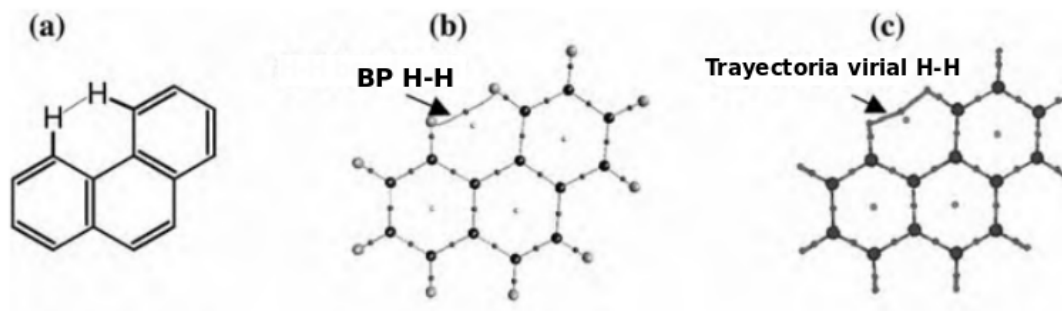


Figura 3.4: (a) estructura química, (b) gráfico molecular y (c) gráfico virial del fenantreno

En suma, los átomos en una molécula que están químicamente enlazados tienen sus núcleos unidos por una trayectoria de enlace única, acompañada por una trayectoria virial y, además, comparten un BCP y una superficie interatómica de flujo cero.

3.5.2. Laplaciano de la densidad electrónica $\nabla^2\rho$

Se puede discriminar entre un mínimo, un máximo o un punto silla (BCP y RCP), considerando las segundas derivadas de $\rho(r)$, los elementos del tensor $\nabla\nabla\rho$, donde las nueve derivadas pueden ser arregladas en la llamada *matriz hessiana*, la cual, cuando es evaluada en el CP localizado en \mathbf{r}_c se escribe como [23]:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

Debido a que la matriz hessiana es real y simétrica, puede diagonalizarse, y este procedimiento matemático puede llevarse a cabo de dos formas:

1. Rotando el sistema de coordenadas $\mathbf{r}(x,y,z) \rightarrow \mathbf{r}'(x',y',z')$ y superponiendo los nuevos ejes x' , y' , z' con los ejes de curvatura principales del CP. Dicha rotación va acompañada de una transformación unitaria, $\mathbf{r}' = \mathbf{r}\mathbf{U}$, donde \mathbf{U} es una matriz unitaria construida a partir de un

conjunto de tres ecuaciones de valor propio, $\mathbf{A}\mathbf{u}_i = \lambda_i \mathbf{u}_i$, ($i = 1, 2, 3$), en donde \mathbf{u}_i es el i -ésimo vector propio en \mathbf{U} y λ_i es el i -ésimo valor propio.

2. Una transformación similar, $\mathbf{U}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{U} = \Lambda$, transforma el hessiano a su forma diagonal, la cual podemos escribir, de manera explícita como:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z'^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

donde λ_1 , λ_2 y λ_3 son las curvaturas de la densidad con respecto a los tres ejes principales x' , y' , z' .

La propiedad más importante del hessiano es que su traza es invariante a rotaciones del sistema de coordenadas. Precisamente la traza del hessiano de la densidad se conoce como el laplaciano de la densidad $\nabla^2 \rho$, y cuando $x = x'$, $y = y'$ y $z = z'$ se puede expresar como:

$$\nabla^2 \rho = \nabla \cdot \nabla \rho = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2}. \quad (3.12)$$

Debido a que el laplaciano es, esencialmente, una segunda derivada, su signo indica las regiones de concentración o disminución de carga electrónica local, con respecto al vecindario inmediato al núcleo. Así donde $\nabla^2 \rho(r) > 0$ la densidad electrónica disminuye localmente y se expande hacia su distribución promedio relativa, mientras que en las regiones donde $\nabla^2 \rho(r) < 0$ indica una concentración de densidad local, estrechamente ligada y compresada en relación a su distribución promedio. De manera muy explícita, podemos ver que una concentración local de densidad se comporta como un donador de electrones, una base de Lewis; viceversa, una región con baja densidad se comporta como aceptor electrónico, un ácido de Lewis [23].

Topológicamente, el laplaciano reproduce estructuras de capas esféricas sobre los núcleos aislados; una capa exterior de concentración de carga seguida de una capa de disminución de carga que se extienden al infinito, llamadas capas de concentración de carga de valencia (VSCC), y son estas “envolturas” las que delimitan las regiones de concentración o carencia de carga [24–26]. Así, cuando un átomo está enlazado, la simetría esférica de la VSCC se rompe, deformándose ovoidalmente. Se muestra en la figura 3.5 un mapa de contornos del laplaciano de la densidad

del H_2O , donde la capa de concentración de carga se representa por líneas rojas continuas y las VSCC como líneas azules discontinuas.

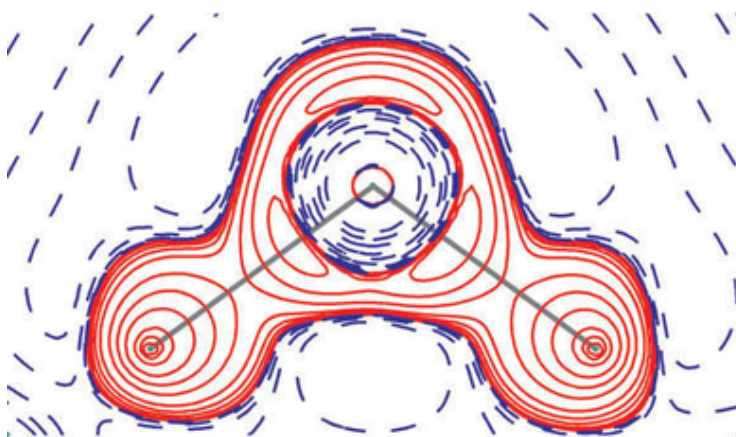


Figura 3.5: Mapa de contornos del $\nabla^2\rho$ del H_2O

3.5.3. Densidad de energía cinética

La energía es tan importante como la densidad electrónica, así como la ecuación de Schrödinger presenta a la energía y a la función de onda como cantidades principales, y más, como un par inseparable, tal como lo dicta el tercer postulado de la mecánica cuántica: *En cualquier medición de un observable asociado con un operador \hat{A} , los únicos valores que siempre serán observados serán los valores propios a , los cuales satisfacen la ecuación de valor propio* [27]. Debido a que la densidad electrónica deriva, también inmediatamente, de la función de onda, podemos entonces ver también a la densidad electrónica molecular y a la energía de la molécula como función propia y valor propio [28], respectivamente. Por lo tanto, debido a que la densidad electrónica es de prima importancia debido al primer teorema de Hohenberg-Khon [29], la energía comparte la misma importancia, de hecho, es la energía la que se encarga del modo en cómo un sistema molecular se comporta y, por ende, entenderla es fundamental.

La manera más simple de entender un todo es estudiar las partes que lo componen, tal enfoque sugiere la partición espacial de la energía. Surge entonces la cuestión, ¿cómo definir un fragmento molecular que tenga una energía cinética bien definida? La respuesta propuesta por el

mismo Richard Bader [19] fue la *energía cinética local*, la cual es la energía cinética en un punto en particular por unidad de volumen, esta cantidad es, por lo tanto, una *densidad* de energía cinética, la cual cuando es integrada sobre todo el volumen devuelve la energía cinética de los electrones presentes en dicho volumen.

Nos topamos aquí con un problema práctico, para cualquier sistema no existe "la" densidad de energía cinética, más bien, hay "una" densidad de energía cinética, así el término energía cinética local se vuelve un poco ambiguo. Sin embargo, dentro del contexto del paradigma que Anderson y colaboradores [30] denominaron "La familia laplaciana de energías cinéticas locales", podemos hacer una deducción aceptable: a pesar de que haya un número infinito de expresiones para describir las densidades de energía cinética [31], es suficiente con elegir solo dos expresiones, de las tantas posibles, para desarrollar esa deducción.

Las densidades energéticas, cinética, potencial y total, son usadas para comprender la mecánica de una interacción de enlace. La densidad de energía potencial, $V(r)$, es el campo de potencial efectivo promedio que experimenta un electrón en el punto \mathbf{r} en un sistema de varias partículas. La propiedad importante de $V(r)$ es que al ser evaluada en cualquier punto en el espacio el resultado será siempre negativo, mientras que la integral en todo el espacio reproduce la energía potencial total de la molécula. Además, el teorema del virial [19, 23] expresa, de manera concreta, la relación que existe entre las densidades de energía potencial y cinética y el laplaciano de la forma:

$$\left(\frac{\hbar^2}{4m}\right)\nabla^2\rho(r) = 2G(r) + V(r), \quad (3.13)$$

donde:

$$G(r) = \frac{\hbar^2}{2m}N \int \nabla\Psi^* \cdot \nabla\Psi d\tau, \quad (3.14)$$

donde $G(r)$ es el gradiente de densidad de energía cinética, Ψ es una función de onda multielectrónica antisimétrica y N es el número total de electrones del sistema. Debido a que siempre $G(r)>0$ y $V(r)<0$, al aplicar el teorema del virial en un BCP implica que todas aquellas interacciones que tengan un $\nabla^2\rho_{BCP} < 0$ estarán dominadas por una reducción local de energía potencial, inversamente, interacciones con $\nabla^2\rho_{BCP} > 0$ estarán dominadas por un exceso local de energía cinética, es decir, el signo del laplaciano determinará las magnitudes relativas de las densidades de energías cinética y potencial.

Podemos también evaluar la densidad de energía electrónica total [23] ya sea en el punto \mathbf{r} o en el BCP:

$$H(r) = G(r) + V(r) \quad (3.15)$$

$$H_{BCP} = G_{BCP} + V_{BCP}$$

La densidad energética total reproduce la energía electrónica total cuando es integrada sobre todo el espacio. Además sabemos que H_{BCP} es negativa para interacciones con un significativo compartimiento electrónico, y su magnitud refleja la covalencia de la interacción [23].

Como se mencionó anteriormente, existen dos operadores suficientes para la densidad de energía cinética, el gradiente de densidad $G(r)$ y la energía cinética de Schrödinger:

$$K(r) = -\frac{\hbar^2}{4m} N \int [\Psi \nabla^2 \Psi^* + \Psi^* \nabla^2 \Psi]. \quad (3.16)$$

De las ecuaciones (2.14) y (2.16) es fácil observar que ambas expresiones están relacionadas mediante el laplaciano de la densidad electrónica de la forma:

$$K(r) = G(r) - \frac{\hbar^2}{4m} \nabla^2 \rho(r) \quad (3.17)$$

Ahora bien, debido a que la integral de cualquiera $G(r)$ o $K(r)$, sobre un volumen ω normalmente arrojaría valores diferentes porque la integral del laplaciano no suele desaparecer al ser integrado en un volumen arbitrario, decimos entonces que, en dicho caso, la energía cinética no está bien definida. Por el contrario, la energía cinética está bien definida sí y sólo sí la integral del laplaciano se desvanece, por ejemplo, cuando la integral se desarrolla sobre todo el sistema o bien sobre una base atómica delimitada por una superficie de flujo cero, Ω :

$$K(\Omega) = G(\Omega) - \frac{\hbar^2}{4m} N \int_{\Omega} \nabla \cdot \nabla \rho dr, \quad (3.18)$$

sólo de esta forma podemos asegurar que el sistema completo tendrá una energía cinética definida.

3.5.4. Gradiente reducido de la densidad

Entonces, el amplio marco de las diferentes estructuras moleculares, sean bi o tridimensionales, está dominado por las interacciones covalentes presentes en dichos sistemas. Sin em-

bargo, la estructura molecular no identifica fácilmente las intrincadas interacciones no covalentes que actúan como fuerzas estabilizadoras de la misma. Estas interacciones, complementan a la estructura covalente (escondidas dentro de los vacíos en la red de enlaces), proveen al sistema una geometría adecuada y estable. Las interacciones no covalentes (NCI) abarcan una amplia gama de energías enlazantes y engloban enlaces de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo, repulsión estérica y dispersión de London, en moléculas pequeñas, complejos moleculares e incluso sólidos [32].

La densidad electrónica es la cantidad clave en la teoría de átomos en moléculas y en la teoría de funcionales de la densidad (DFT) [33], mientras que para la primera es el laplaciano de la densidad el funcional que describe la concentración o disminución de concentración carga local, para la segunda el gradiente reducido de la densidad, $s(r)$, es la cantidad fundamental, adimensional, utilizada para describir la desviación de una distribución electrónica homogénea [32].

Este deriva de la densidad y de su primera derivada:

$$s(r) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho(r)|}{[\rho(r)]^{4/3}}. \quad (3.19)$$

Dicha distribución electrónica puede ser relacionada con el modelo del gas de electrones de Fermi [34], el cual dicta que los electrones de valencia “ya no pertenece a cada ión”, sino a toda la red cristalina, o en este caso, a todo el complejo, rodeando a los cationes como si fuesen una nube o, valga, un gas, neutralizando la carga positiva. Este gas se mueve libremente por todo el complejo y no puede escapar debido a la atracción electrostática de los cationes, es decir, los electrones de valencia están totalmente libres y deslocalizados formando una nube electrónica que interacciona simultáneamente con varios cationes, en este caso, con los átomos D y A.

En los extremos de la densidad, por ejemplo, en regiones alejadas de la molécula, en donde la densidad cae exponencialmente a cero, el gradiente reducido tendrá valores muy grandes y positivos, debido precisamente a que nos alejamos de la idealidad el modelo del gas de electrones. Inversamente, el gradiente reducido asumirá valores muy pequeños, próximos a cero, en las regiones en donde exista un enlace, sea covalente o no covalente.

Metodología

El esquema de trabajo seguido para el cúlmino de la presente tesis fue el siguiente:

1. Optimización de las geometrías de los 12 sistemas de interés¹ [13] mediante el software Gaussian09 [35], que presentan enlace de hidrógeno débil.
2. Determinación de la energía de interacción (SE) de cada sistema mediante la aproximación de supermolécula, ec. (3.4). Cabe mencionar que dicha aproximación no incluye el error de superposición.
3. A partir de la optimización, también como salida intrínseca, obtención del archivo .wfx de todos los sistemas.
4. Análisis del comportamiento de los campos escalares sobre el BP en las geometrías optimizadas, utilizando el programa *DensToolKit* [36].
5. Posterior análisis de los datos obtenidos con base en las gráficas de campo escalar ($\nabla^2\rho(r)$, $K(r)$, $G(r)$ y $s(r)$) vs. distancia de enlace y de las gráficas de campo escalar vs. SE.

Ya que el interés primordial de este trabajo consiste en estudiar las interacciones débiles, y con el fin de encontrar para cada sistema la geometría de mínima energía global y sus respec-

¹Los primeros doce sistemas de la tabla 3.1

tivas frecuencias, los cálculos energéticos puntuales a lo largo del BP y las estructuras de todos los complejos fueron optimizadas con el método de perturbaciones de Møller-Plesset de segundo orden, *MP2(full)*, usando el conjunto base *aug-cc-pVDZ*. Los cálculos fueron realizados utilizando el conjunto de programas *Gaussian09* [35].

4.1. MP2

La teoría de perturbación de Møller-Plesset (MPPT) [37] es uno de los métodos aproximados más utilizados para la determinación y estudio de las energías de correlación de sistemas multielectrónicos (moléculas). En particular, la energía de Møller-Plesset de segundo orden (MP2) es uno de los niveles de teoría más simples y útiles que va más allá de la aproximación de Hartree-Fock.

La MPPT es un caso especial de la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger [38]. Esta última considera un operador Hamiltoniano no perturbado \hat{H}_0 , al cual se añade una pequeña perturbación:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \gamma \hat{V}, \quad (4.1)$$

donde \hat{V} es la perturbación y γ es un parámetro real arbitrario que controla la magnitud de la perturbación. Entonces, la ecuación de Schrödinger para el estado perturbado Ψ_n es:

$$(\hat{H}_0 + \gamma \hat{V})\Psi_n = E_n \Psi_n, \quad (4.2)$$

donde n denota los diferentes estados perturbados discretos posibles que puede adoptar el sistema.

Ahora, si se hace una expansión en serie de Taylor de Ψ_n y E_n en potencias de γ , la ecuación de valor propio se reescribe:

$$(\hat{H}_0 + \gamma \hat{V}) \left(\sum_{i=0} \gamma^i \Psi_n^{(i)} \right) = \left(\sum_{i=0} \gamma^i E_n^{(i)} \right) \left(\sum_{i=0} \gamma^i \Psi_n^{(i)} \right), \quad (4.3)$$

y si extraemos solo los primeros términos de la expansión entonces obtenemos:

$$(\hat{H}_0 + \gamma \hat{V})(\Psi_n^{(0)} + \gamma \Psi_n^{(1)}) = (E_n^{(0)} + \gamma E_n^{(1)})(\Psi_n^{(0)} + \gamma \Psi_n^{(1)}). \quad (4.4)$$

De esta ecuación se obtienen la ecuación de orden cero, que es la ecuación de Schrödinger para el sistema no perturbado:

$$\hat{H}_0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}, \quad (4.5)$$

y los términos de primer orden, que están todos multiplicados por γ :

$$\hat{H}_0 \Psi_n^{(1)} + \hat{V} \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)} + E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)}. \quad (4.6)$$

Si multiplicamos la ecuación (4.6) por $\Psi_n^{(0)*}$ e integramos en todo el espacio, el primer término del lado derecho junto con el primer término del lado izquierdo de la ecuación se cancelan, ya que \hat{H}_0 es hermítico, obtenemos la energía de primer orden:

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle, \quad (4.7)$$

que es el valor esperado del Hamiltoniano perturbado mientras que el sistema se encuentra en el estado no perturbado.

La energía de Møller-Plesset corregida se obtiene a partir de la teoría de perturbación de Rayleigh-Schrödinger definiendo el Hamiltoniano no perturbado como el operador de Fock [39] desplazado:

$$\hat{H}_0 \equiv \hat{F} + \langle \Phi_0 | (\hat{H} - \hat{F}) | \Phi_0 \rangle, \quad (4.8)$$

y la perturbación como el potencial de correlación:

$$\hat{V} \equiv \hat{H} - \hat{H}_0 = \hat{H} - (\hat{F} + \langle \Phi_0 | (\hat{H} - \hat{F}) | \Phi_0 \rangle), \quad (4.9)$$

donde el determinante de Slater normalizado [40], Φ_0 , es el estado propio más bajo del operador de Fock:

$$\hat{F} \Phi_0 \equiv \sum_{k=1}^N \hat{f}(k) \Phi_0 = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \varepsilon_i \Phi_0, \quad (4.10)$$

donde N es el número de electrones del sistema, $\hat{f}(k)$ es el operador de Fock monoeléctrico y ε_i es la energía del orbital perteneciente al orbital espacial doblemente ocupado ϕ_i .

Ya que el operador de Fock desplazado sirve como operador no perturbado, o de orden cero y que el determinante de Slater Φ_0 es una función propia de \hat{F} se deduce que:

$$\hat{H} \Phi_0 = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle \Phi_0. \quad (4.11)$$

Ahora bien, si reconstruimos la ecuación (4.2) con las ecuaciones (4.9) y (4.11) encontramos el valor esperado del \hat{H} con respecto al Φ_0 , llamada *energía de Hartree-Fock*, que no es otra más que la suma de las energías de orden cero y uno:

$$E_{MP0} + E_{MP1} = E_{HF} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle. \quad (4.12)$$

Ya que, para sistemas no perturbados, la energía de primer orden es cero,

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle = 0,$$

la energía de correlación de orden más bajo aparece hasta el segundo orden. Este resultado obedece al teorema de Møller-Plesset [37]: *El potencial de correlación no contribuye en el primer orden a la energía electrónica total.*

Por lo tanto, la primera corrección significativa aparece en la energía MP2 [37]. Ésta se desarrolla con base en los determinantes de Slater doblemente excitados, aplicando las reglas de Slater-Condon [41, 42] para la simplificación de los elementos matriciales N-electrónicos en el espacio dual e integrando el espín se obtiene:

$$E_{MP2} = 2 \sum_{i,j,a,b} \frac{\langle \phi_i \phi_j | \hat{v} | \phi_a \phi_b \rangle \langle \phi_a \phi_b | \hat{v} | \phi_i \phi_j \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} - \sum_{i,j,a,b} \frac{\langle \phi_i \phi_j | \hat{v} | \phi_a \phi_b \rangle \langle \phi_a \phi_b | \hat{v} | \phi_j \phi_i \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}, \quad (4.13)$$

donde ϕ_i y ϕ_j son los orbitales canónicos ocupados, ϕ_a y ϕ_b son los orbitales virtuales desocupados y ε_i , ε_j , ε_a y ε_b son las correspondientes energías orbitales.

Por lo tanto, solo a través del segundo orden en el potencial de correlación, la energía electrónica total está dada por la energía de Hartree-Fock más la corrección de Moller-Plesset de segundo orden [43]:

$$E \approx E_{HF} + E_{MP2}. \quad (4.14)$$

Aunque, en efecto, es uno de los métodos más costosos, se echó mano de él ya que es utilizado en todas las referencias consultadas [17, 44–68], haciendo así más sencilla la comparación y análisis de resultados, junto con el conjunto de bases de correlación consistente polarizada aumentado con funciones difusas añadidas (aug-cc-pVDZ), con el fin de minimizar el error de superposición de base.

4.2. Obtención de la función de onda

El paso principal y sin el cual todos los resultados posteriores se verían seriamente afectados por errores, sea en la distancia de enlace, bien en el ángulo o en la energía total de la molécula o complejo en estudio, es la optimización de la geometría del sistema. A partir de ella, podemos obtener la energía total, las coordenadas y frecuencias del sistema, además podemos requerir la función de onda total del sistema minimizado.

4.2.1. Optimización

Con optimización de la geometría nos referimos a buscar la geometría óptima del sistema, es decir, las distancias y ángulos de enlace con los cuales la molécula o complejo se encuentren en el estado de menor energía.

El término optimización describe de manera genérica la acción de buscar puntos estacionarios de una función [69], esto es, puntos en los cuales la primera derivada es cero. En la mayoría de los casos, el punto estacionario deseado es un mínimo, que es el punto en el cual todas las segundas derivadas son positivas. En otros casos, muy particulares, al optimizar la geometría el punto que se busca es un máximo, donde todas las segundas derivadas son negativas, o bien un punto silla, donde todas las segundas derivadas excepto una son positivas.

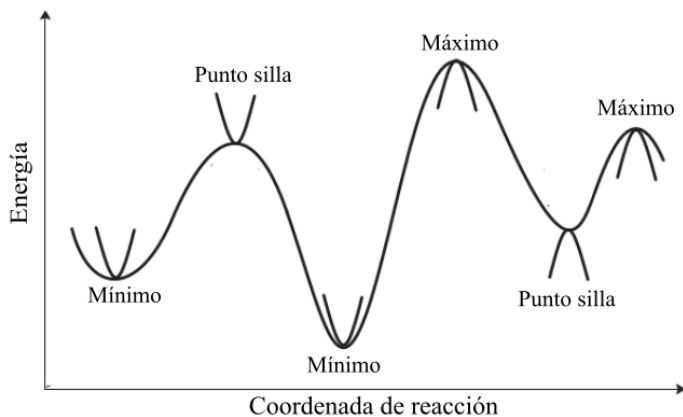


Figura 4.1: Corte transversal de una SEP.

La mayoría de los métodos de optimización determinan el punto estacionario más cercano a la geometría de partida, pero una función multidimensional puede contener muchos (en algunos casos ¡muchísimos!) puntos estacionarios diferentes del mismo tipo. El mínimo con el valor más bajo se llama el mínimo global, mientras que todos los demás son mínimos locales. Como se observa en la figura 4.1, dichos puntos son descritos gráficamente por la superficie de energía potencial. Entonces, el objetivo principal de la optimización de la geometría del sistema es encontrar el mínimo global, asegurándonos que, a partir de ella, cualquier cálculo posterior tendrá como punto de partida un sistema en el estado energético más bajo, es decir, en equilibrio.

El resultado obtenido se imprime en un archivo de salida, cuya extensión puede ser .out o .log, que contiene las coordenadas y la energía de cada paso calculado en la optimización. Si todo ha salido correctamente, en la última línea del archivo de salida leeremos el siguiente mensaje:

```
Normal termination of Gaussian 09 at Wed Oct 18 10:39:21 2017.
```

por el contrario, si hubo algún error, leeremos al final del archivo el mensaje de error:

```
Error in internal coordinate system.  
Error termination via Lnk1e in /usr/local/g09/l103.exe at Wed Jun 21 09:08:17 2017.  
Job cpu time: 23 days 18 hours 27 minutes 33.6 seconds.
```

4.2.2. Archivo .wfx

Además de los datos ya enlistados que se obtienen mediante la optimización, como salida intrínseca podemos calcular y obtener el archivo que contiene la función de onda del sistema optimizado [70]. Este archivo es requerido en la línea de opciones de cálculo para Gaussian y se especifica el nombre del nuevo archivo y la extensión en última línea del archivo de entrada². Pero, para obtener la E_{MP2} es necesario escribir en la línea de opciones de cálculo la palabra cla-

²vease ejemplo de archivo de entrada en el apéndice A

ve *density=current*, ya que, sin ella, la función de onda que imprimirá Gaussian será la función de Hartree-Fock. El archivo *wfx*³ contiene:

- A manera de arreglo matricial de coeficientes, los orbitales moleculares:

$$\phi_i = \sum_{\alpha}^k c_{i\alpha} \chi_{\alpha} \quad \text{con } i = 1, \dots, N \quad (4.15)$$

donde N es el número de orbitales moleculares, k el número de funciones base y χ_{α} es una función primitiva.

- Las coordenadas nucleares.
- El tipo de funciones primitivas (χ_{α}). Por ejemplo, para el orbital 1s la primitiva es:

$$\chi_{1s}(\alpha, r) = \left(\frac{8\alpha^3}{\pi^3} \right)^{1/4} e^{-\alpha r^2} \quad (4.16)$$

- Los exponentes de las funciones.

Es a partir de este archivo que podemos realizar el análisis de Bader para los sistemas propuestos, utilizando el programa *DTK* [36].

4.3. Cálculo de la trayectoria de enlace

Como se describió en la sección 3.5.1, el BP es la línea única de máxima densidad electrónica que enlaza los núcleos de dos átomos que se encuentran químicamente unidos. La existencia de un BCP indica la acumulación de densidad electrónica entre dos núcleos que están unidos por dicha curva de interacción atómica. La figura 4.2 describe dichos parámetros para tres de los doce sistemas que se estudiaron en el presente trabajo. Tanto la teoría como la observación concuerdan en que la acumulación de carga electrónica entre un par de núcleos es una condición necesaria para que se considere que ambos núcleos están unidos. Esta acumulación de carga también es condición suficiente cuando las fuerzas en los núcleos se desvanecen y el

³wfx es el acrónimo de "AIM Extended Wavefunction Files"

sistema alcanza una geometría de equilibrio de mínima energía. Por lo tanto, la presencia de una curva de interacción atómica en dicha geometría de equilibrio satisface tanto la condición necesaria como la suficiente para considerar que dos núcleos están unidos entre sí. Entonces, las superficies interatómicas y las trayectorias de enlace se definen solo por las trayectorias del $\nabla\rho$ asociadas con los BCPs de una distribución de carga molecular. Por ello, el cálculo de la energía de interacción de los complejos y la determinación de la existencia de dichas trayectorias fue el punto determinante de esta tesis.

DensToolKit es un conjunto de programas diseñado para analizar campos escalares y vectoriales que estén relacionados con la densidad electrónica de una molécula. Echamos mano de este programa ya que, partiendo de pruebas preliminares, tiene un óptimo desempeño, es muy amable con el usuario y, debido al estricto orden del código que lo soporta, devuelve resultados fiables y además reduce el tiempo de cómputo en al menos un 50% [36] en comparación con programas como Checkden [71], MORPHY [72], TOPCHEM [73] y AIMAll [74]. Además, me permito resaltar dos cosas, una, *DensToolKit* es un programa desarrollado en su totalidad por profesores-investigadores del departamento de fisicoquímica teórica, sin más inspiración que la de los dos autores y, segundo, hasta donde sabemos no hay ningún otro programa que implemente integrales de trayectoria a lo largo del BP, haciendo así de *DTK* un programa completamente novedoso, muy útil y poderoso.

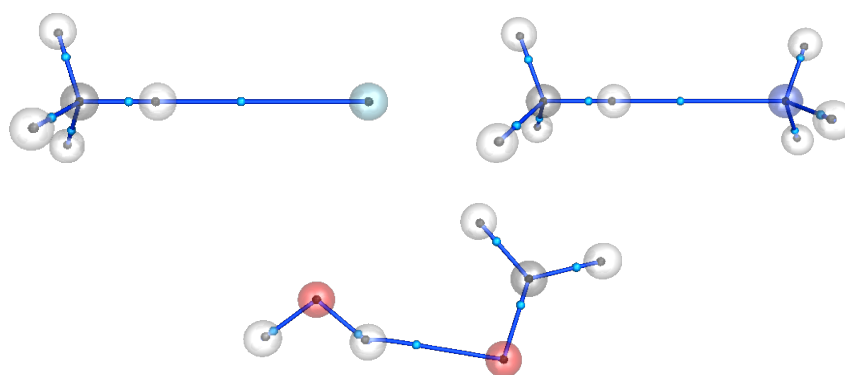


Figura 4.2: Grafos moleculares obtenidos con el programa *dtkfindcp* de los complejos $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ (izquierda), $\text{CH}_4 \cdots \text{NH}_3$ (derecha) y $\text{OH}_2 \cdots \text{OCH}_2$ (abajo).

4.4. Campos escalares a lo largo del BP

Una vez que se determinó que, en efecto, y a pesar de las muy bajas energías de interacción que presentan ciertos complejos, los doce complejos en estudio cubren las condiciones necesarias y suficientes para poder afirmar que tienen interacciones del tipo enlace de hidrógeno (punto crítico de enlace y trayectoria de enlace entre donador y aceptor), se procedió a analizar el comportamiento de un grupo de campos escalares a lo largo de la trayectoria de enlace⁴. El programa *dtkbpdens* permite realizar dicho análisis ya que devuelve 3 archivos: la salida por defecto de *DTK* (.log), que contiene los valores de los campos escalares en el máximo, el mínimo y el BCP, un archivo que contiene de datos con las coordenadas de cada paso y (.dat), y un script para gnuplot (.gnp) que está prácticamente listo para compilarse. Otro paquete utilizado fue *dtkintegobondpath* que devuelve solo una salida (.log), que contiene los valores de varias propiedades integradas (ρ , K , G , s y ϵ_{cx}) a lo largo de cada una de las trayectorias de enlace.

4.5. Integrales

La forma en la que *DTK* implementa la integración de los campos escalares⁵ a lo largo del BP es utilizando integrales de trayectoria, véase la figura 4.3. Esto es, una vez que se encuentran tanto el BCP y la trayectoria de mínima energía que une a los átomos indicados, esta última se fragmenta en pedazos infinitesimales, dependiendo de su longitud y curvatura (por defecto, *DTK* fragmenta el BP en 800-1200 pedazos, sin embargo, podemos indicarle cuantos pasos deseamos para el cálculo), posteriormente se toma cada fragmento y se calcula el área bajo la curva con respecto del campo escalar y finalmente se realiza la suma de todas las integrales. Este procedimiento nos devuelve como resultado el valor del campo escalar a lo largo del BP.

⁴Véase el apéndice B

⁵ecuaciones 3.7, 3.12, 3.14, 3.16 y 3.19

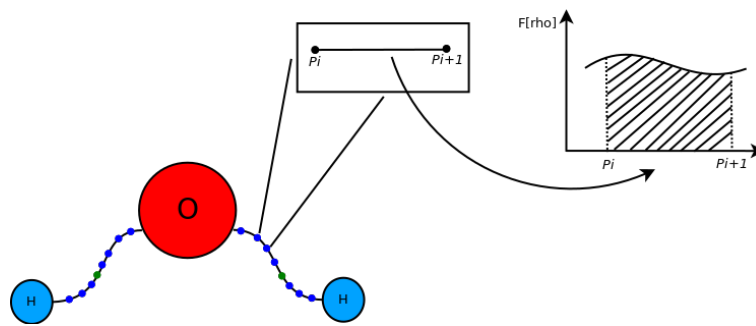


Figura 4.3: Integral de trayectoria.

Resultados y discusión

El fundamento de esta tesis era hallar mediante un análisis de Bader, cuál de los cuatro campos escalares elegidos tiene mejor correlación con la energía de interacción de sistemas que presentan enlace de hidrógeno débil intermolecular. A partir de esta premisa, estudiar el comportamiento de este campo en sistemas con enlace de hidrógeno intramolecular y, con base en ello, poder aproximar la energía de interacción en estos sistemas debido a que no hay un método directo para hacerlo.

Se reprodujeron satisfactoriamente los resultados de Parthasarathi *et. al.* [13] para la densidad electrónica y el laplaciano de la densidad en el BCP, con correlaciones lineales de 0.92 y 0.64 respectivamente, siendo los valores reportados 0.97 y 0.75. Ellos demostraron que existe una relación lineal entre los valores de ambos campos escalares evaluados en el BCP y la energía de interacción [SE], y que además hay un cambio suave en la naturaleza de la interacción que varía de las interacciones de tipo Van der Waals al enlace de hidrógeno clásico y hasta los enlaces de hidrógeno fuertes.

5.1. Propiedades a lo largo de la trayectoria de enlace

Como ya se mencionó, hay una clasificación general para los enlaces de hidrógeno. Pues bien, con base en ello, se tomó la libertad de hacer una subclasificación para los enlaces de hidrógeno débiles, tal como se muestra en la tabla 5.1, con la finalidad de hacer un análisis un poco más minucioso de los resultados¹. Para distinguir entre ellos, se utilizará en las gráficas de $f[\rho(r)]$ vs. d el siguiente código de colores: débil-fuerte → azul, débil-moderado → verde, débil-débil → rojo. Una vez que se obtuvieron las geometrías optimizadas de los doce sistemas y se

<i>Donador fuerte-aceptor débil</i> → débil-fuerte				
O–H···C=C	X*–H···X–C	N–H···M**	N–H···Ph	O–H···C≡C
<i>Donador débil-aceptor fuerte</i> → débil-moderado				
C–H···O=C	C–H···N	M–H···X–M	P–H···O	C–H···X ⁻
<i>Donador débil-aceptor débil</i> → débil-débil				
C–H···π	C–H···P	M–H···X–C	S–H···π	C≡C–H···Ph

Tabla 5.1: Subclasificación de los enlaces de hidrógeno débiles

*X= halógeno **M= metal

determinó que, en efecto, presentan una trayectoria de enlace $D - H \cdots A$, se obtuvieron con el paquete *dtkbpdens* los siguientes resultados:

5.1.1. $\nabla^2\rho(r)$

De acuerdo con la definición, podemos observar en las gráficas del laplaciano de la densidad que, a medida que nos alejamos del núcleo, la densidad electrónica aumenta considerablemente, pero, mientras nos acercamos a la región cercana al BCP, la densidad vuelve a disminuir hasta alcanzar un punto de estabilidad electrónica, precisamente en el BCP. Además, el $\nabla^2\rho(r)$ presenta ciertas características definidas a lo largo de la trayectoria de enlace, dependiendo del

¹En el apéndice C se presentan todas las gráficas de los 12 sistemas estudiados.

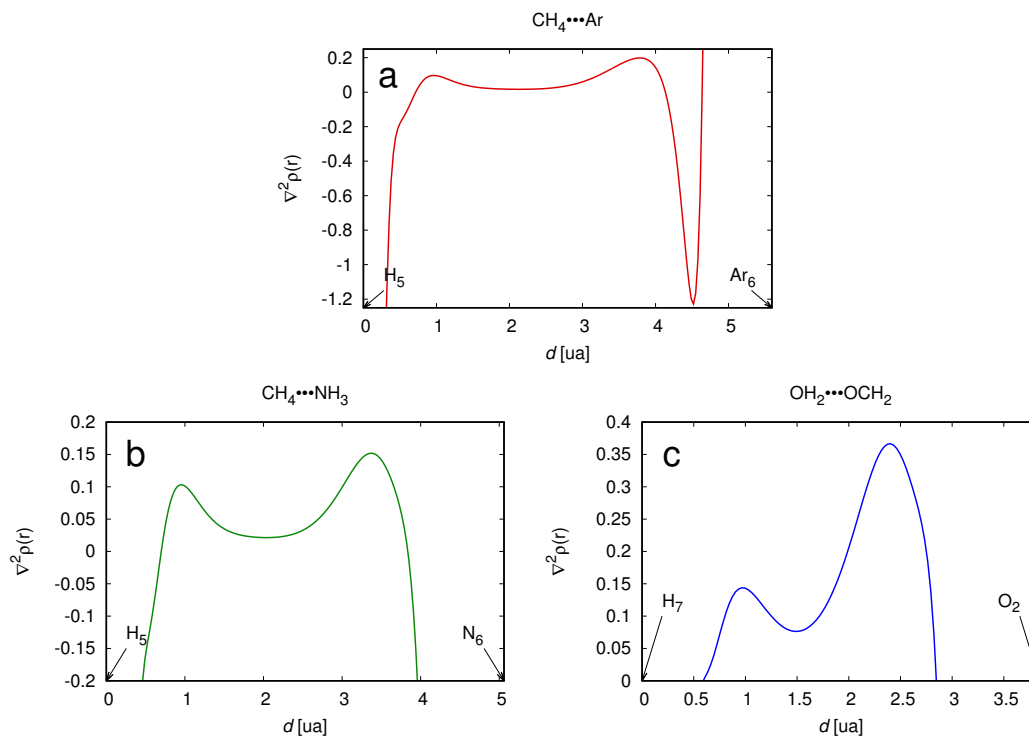


Figura 5.1: $\nabla^2\rho(r)$ integrado a lo largo de la trayectoria de enlace.

subconjunto que se está analizando. Observamos que, para el enlace débil-débil, figura 5.1a, debido a que el núcleo aceptor es inerte, es decir, carece de densidad electrónica, cerca de él el $\nabla^2\rho(r)$ es grande y positivo, por ello al sentir la presencia del momento dipolar del grupo donador, por pequeño que sea, se polariza, permitiendo la formación del enlace. Comportamiento que se proyecta en un mínimo de densidad muy pronunciado cerca del núcleo aceptor.

Por otra parte, en los enlaces débil-moderado y débil-fuerte, figuras 5.1b y 5.1c respectivamente, al ser el átomo aceptor un átomo electronegativo, no se observa la “polarización” del mismo, sino la formación de una cuenca bien definida a medida que ambos grupos se van acercando. De nuevo, las características de esta cuenca varían dependiendo del subconjunto. Mientras que para el enlace débil-moderado los máximos de densidad son casi paralelos, si es que es correcta esa palabra para describir la curva, y la cuenca es suave, para el enlace débil-fuerte el máximo de densidad es mucho más grande cerca del núcleo aceptor y, por ende, la cuenca es, aunque también suave, mucho más pronunciada, permitiendo observar más claramente la posición y distancia, respecto de ambos grupos, del BCP.

5.1.2. Densidad de energía cinética

Gráficamente, este campo escalar permite “observar” el flujo de la carga electrónica presente en el complejo. Las regiones donde haya un mayor tráfico de los electrones reflejarán una densidad energética grande, por ejemplo, los electrones del *core* o bien de los primeros orbitales atómicos. En las regiones donde el movimiento electrónico sea más lento, mostrarán una densidad energética pequeña, por ejemplo, los electrones de valencia que son, precisamente, los que participan en la interacción enlazante.

Tanto el $G(r)$ como $K(r)$ presentan este comportamiento. En las regiones cercanas a los núcleos hay máximos, tanto globales como locales, observándose cómo la densidad energética va disminuyendo hasta valores muy cercanos a cero precisamente en la región del BCP. Sin embargo, hay una diferencia muy marcada entre ambos funcionales. El gradiente de densidad de energía cinética muestra un máximo local de densidad energética cerca del núcleo donador, y una disminución de densidad que alcanza valores cercanos a cero conforme se aleja de él, seguido de un aumento energético exponencial al acercarnos al núcleo aceptor.

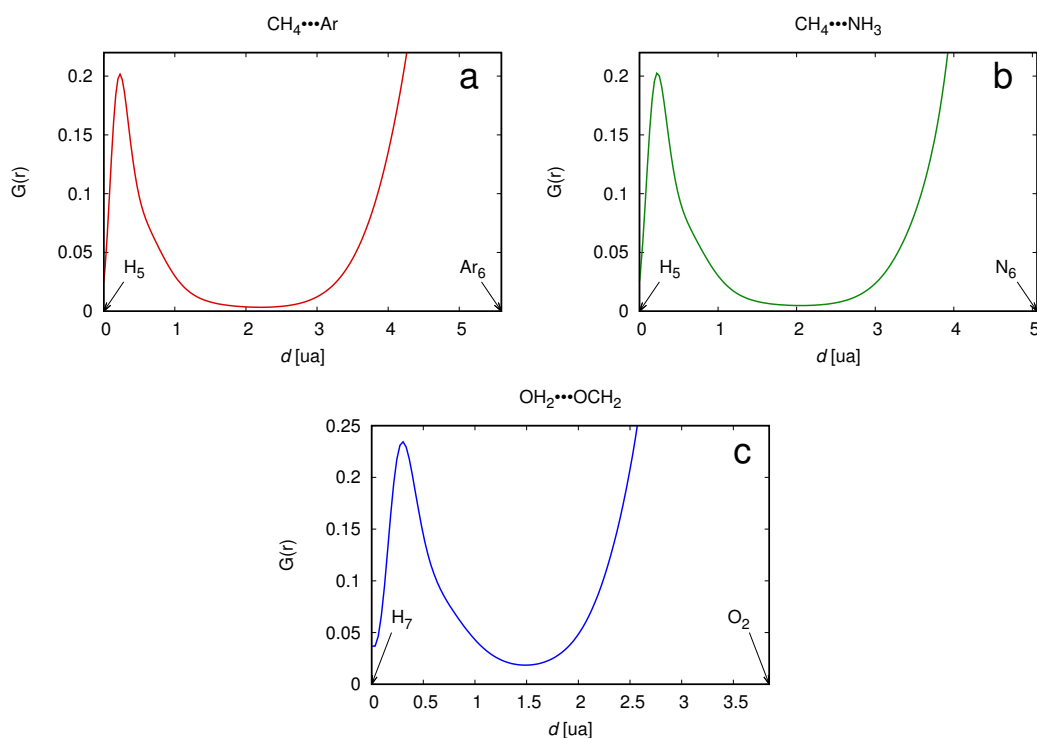


Figura 5.2: $G(r)$ integrado a lo largo de la trayectoria de enlace.

Si observamos la figura 5.2c nos damos cuenta que a diferencia de los enlaces débil-débil y débil-moderado, figuras 5.2a y 5.2b, que muestran una cuenca casi plana en la región cercana al BCP y con valores cercanos a cero, el enlace débil-fuerte tiene una cuenca suave y bien definida, además, los valores cercanos al BCP no son tan pequeños como en los otros enlaces.

Por otro lado, la densidad de energía cinética de Schrödinger, figura 5.3, muestra también un máximo local de densidad energética pero cercano al núcleo aceptor, precedido por un pico de mínima densidad. Ahora, a diferencia de $G[r]$, en lugar de observarse una cuenca al acercarnos a la región cercana al BCP, hay un valle prácticamente plano en dicha región, cuyos valores son muy cercanos a cero.

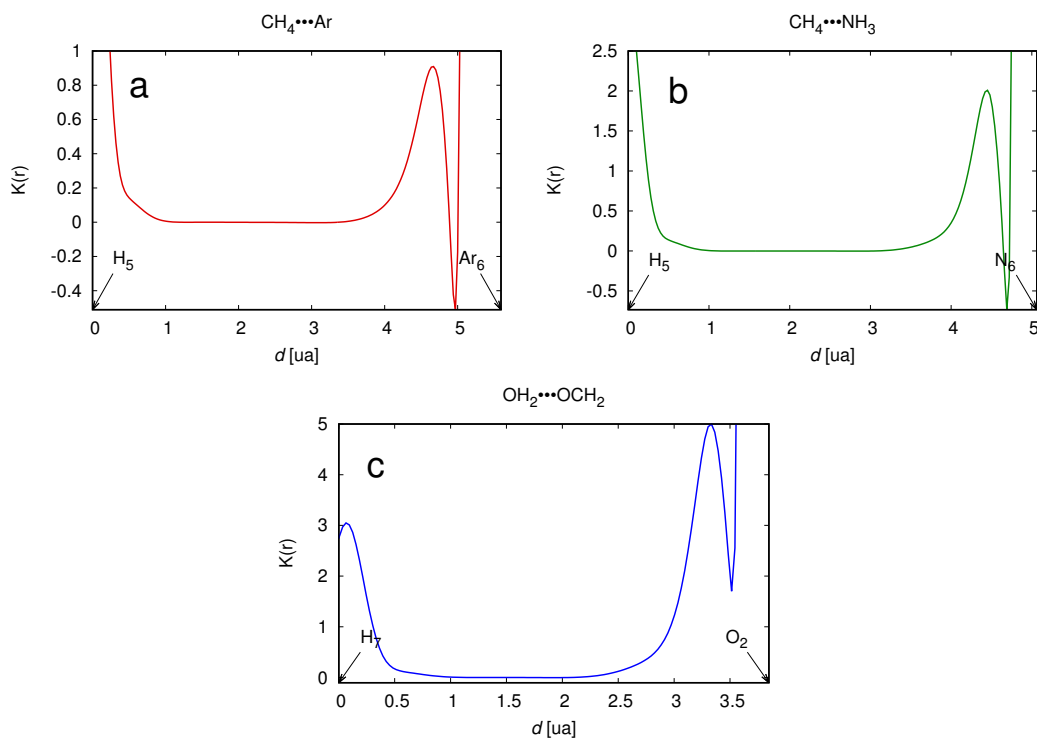


Figura 5.3: $K(r)$ integrado a lo largo de la trayectoria de enlace.

Estos dos comportamientos que distinguen entre uno y otro funcional son muy interesantes. Se encontró que, al hacer las gráficas de contornos de ambas densidades energéticas (figura 5.4), para la densidad de energía cinética de Schrödinger hay una brecha donde el flujo de electrones más cercanos al *core* es prácticamente cero, lo que provoca ese pico de mínima densidad cerca del núcleo aceptor. Dicha brecha está en función de la electronegatividad del átomo acep-

tor, de allí la intensidad del pico en las gráficas del funcional a lo largo del BP. Probablemente la polarización que experimenta el átomo de Ar², y todos los demás átomos aceptores pero con menor intensidad, sea resultado de esta brecha, pues el hecho de que el $\nabla^2 \rho(r) \leq 0$ es indicativo de una reducción local de energía cinética, lo que concuerda con el pico de mínima densidad presente en la gráfica de $K(r)$ vs d .

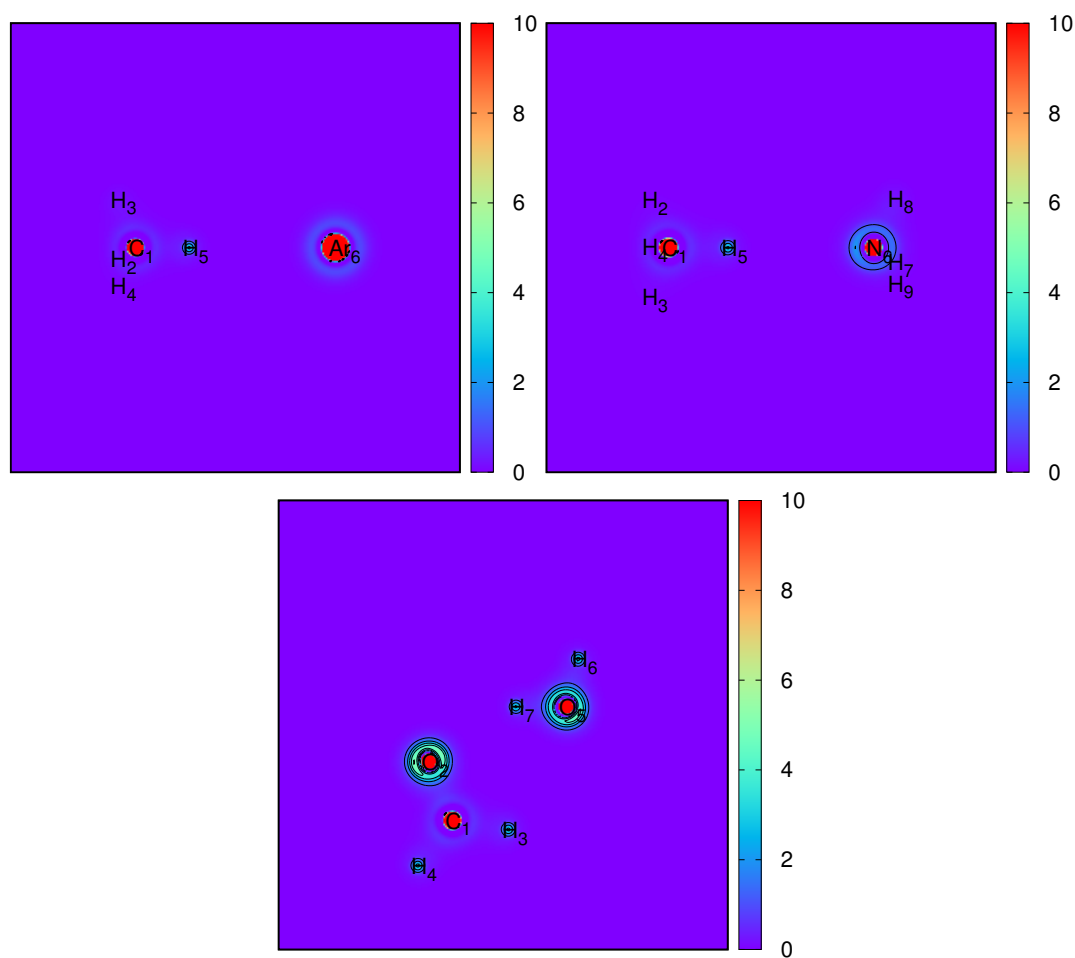


Figura 5.4: Mapas de contornos de la densidad de energía cinética de Schrödinger de los complejos $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ (izquierda), $\text{CH}_4 \cdots \text{NH}_3$ (derecha) y $\text{OH}_2 \cdots \text{OCH}_2$ (abajo).

Para corroborar esta premisa se obtuvieron las gráficas de contornos de las regiones de electrones lentos (RoSE) [75], donde se observa que, en efecto, en las regiones donde se encuentran tanto el BP como el BCP la energía cinética de los electrones disminuye considerable-

²véase figura 5.1

mente, lo que permite el compartimiento ya sea electrónico o bien de la densidad electrónica dando lugar a la interacción enlazante entre ambos núcleos. Si se echó mano de este campo fue básicamente porque está basado en la misma propiedad que estamos analizando, la densidad de energía cinética, y porque permite relacionar la energía cinética local con la suma de ambas densidades de energía [75], acotando la región del espacio al intervalo $[-1,1]$, tal y como se observa en la figura 5.5.

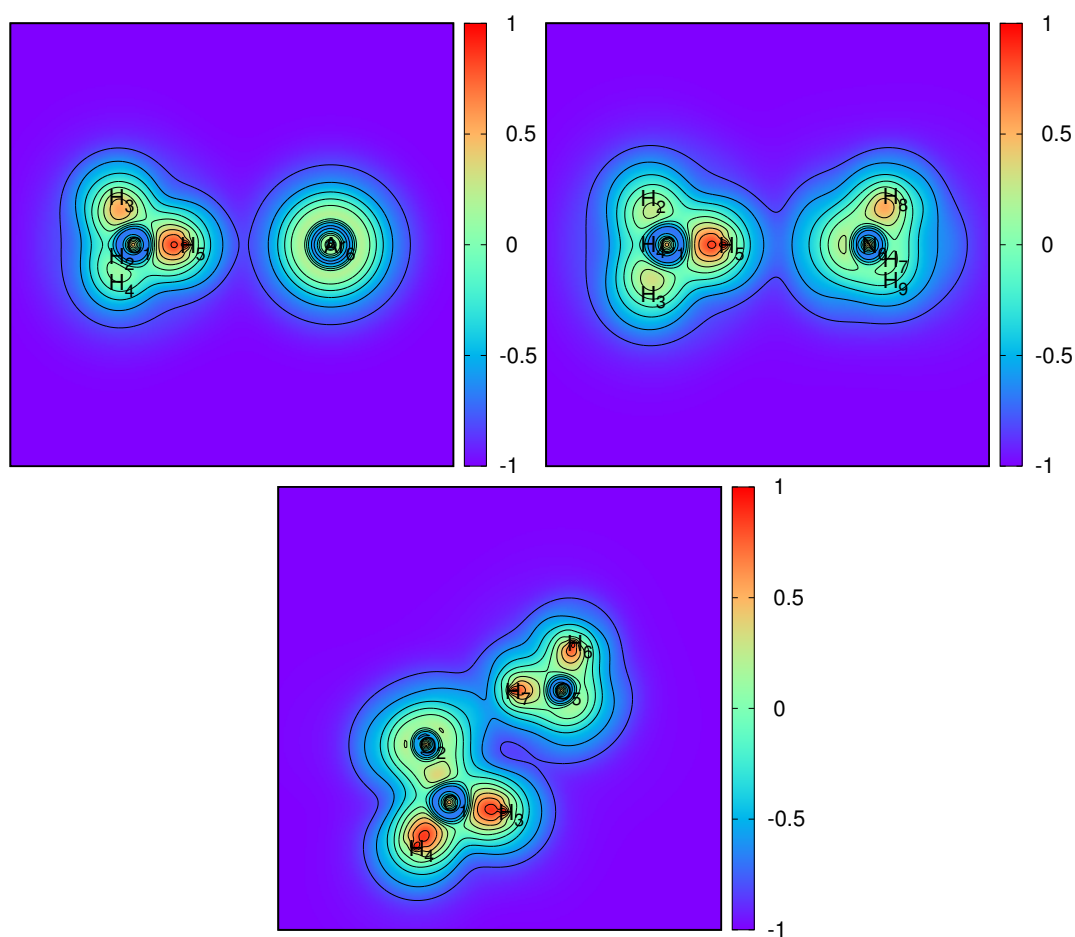


Figura 5.5: Mapas de contornos de las RoSE de los complejos $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ (izquierda), $\text{CH}_4 \cdots \text{NH}_3$ (derecha) y $\text{OH}_2 \cdots \text{OCH}_2$ (abajo).

5.1.3. Gradiente reducido de la densidad

En función de que este campo escalar es considerado como el índice de las interacciones no covalentes [44], el gradiente reducido nos permite asegurar la presencia de una interacción del tipo enlace de hidrógeno entre un par de compuestos que cumplan con las características de los grupos donador y aceptor.

A diferencia de los campos escalares anteriores, el gradiente reducido nos permite ver claramente la posición del BCP y la distancia que guarda con respecto a los átomos donador y aceptor, distancia que coincide con los grafos moleculares de la figura 4.2. Una característica que llama mucho la atención es que, similarmente al $\nabla^2\rho(r)$, el mínimo global, es decir, el BCP, se encuentra entre dos máximos locales de manera muy detallada, justo como se observa en la figura 5.6.

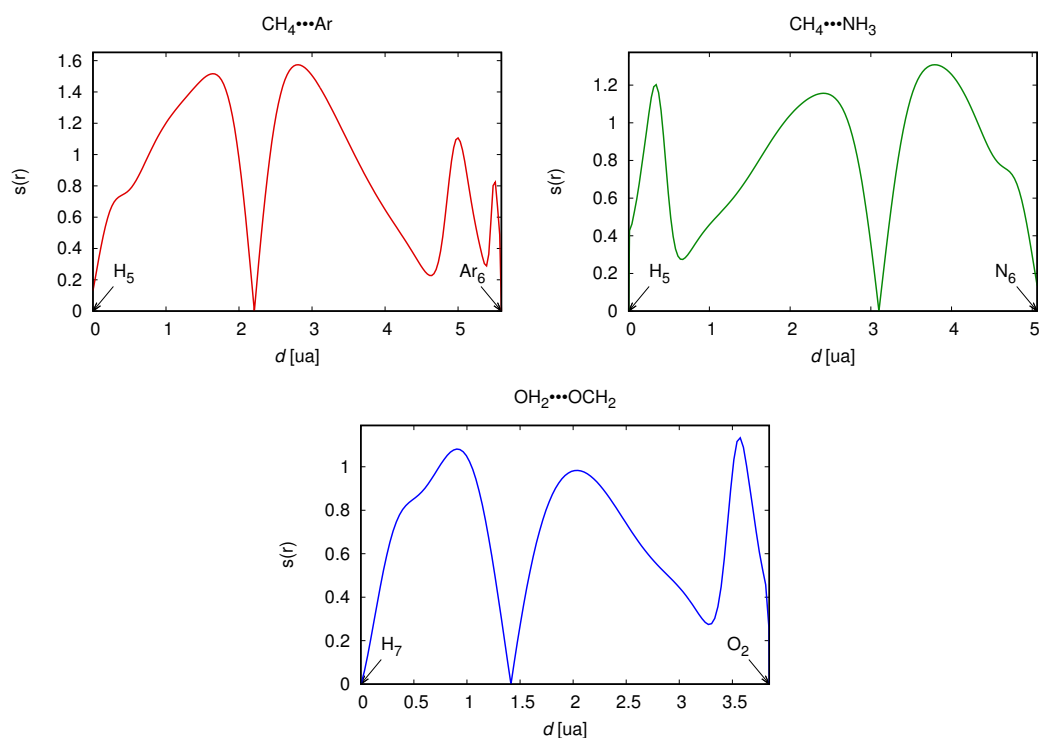


Figura 5.6: $s(r)$ integrado a lo largo de la trayectoria de enlace.

Para este campo escalar, diferenciar las características grupales es un poco más complejo que para los otros tres campos, pues dentro de los mismos subgrupos hay diferencias en el com-

portamiento de la propiedad. Aún así, el resultado importante es que este campo nos permite observar que, para complejos como $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$, en los que los otros tres campos muestran resultados no del todo favorables como para ser considerado como enlace de hidrógeno, el hecho de que el mínimo tenga un valor tan próximo a cero nos permite asegurar la presencia del BCP y, por ende, de la trayectoria de enlace.

5.2. Propiedades integradas

Resulta en demasía interesante observar comportamientos similares entre dos campos escalares diferentes. Tanto en el laplaciano como en el gradiente reducido de la densidad el BCP está localizado entre dos máximos globales³ de densidad. Esta observación nos hizo pensar que "no era necesario" integrar el campo **sobre todo el BP**, pues puede existir ruido por parte de los electrones del *core*, ya que la integración se hace de núcleo a núcleo. Además, que la información que proveen las gráficas del campo escalar a lo largo del BP es totalmente cualitativo, es decir, solo podemos ver el comportamiento de la función, pero no podemos asociar dicho comportamiento con un valor numérico. Es por eso que se propuso integrar la propiedad solo en el intervalo entre esos dos máximos, ya que la cuenca que se forma es, con base en las definiciones de ambos campos, la evidencia gráfica de un cúmulo de densidad electrónica, esto es, solo se integrará en la región de los electrones de valencia. Esto sí nos permite obtener un resultado numérico, es decir, cuantitativo, que bien podemos asociar con la energía de interacción del enlace de hidrógeno. Se obtuvieron las energías de interacción de cada sistema mediante el método de súpermolécula, más la corrección de punto cero [76], que se presentan en la tabla 5.2, y se graficó el valor de la integral en el intervalo entre los dos máximos contra SE_{zpc} .

Es fácil ver en la figura 5.7 que el campo con mejor correlación con la energía de estabilización (al ser integrado solo en el intervalo entre los dos máximos entre los que el BCP está localizado) es el gradiente reducido de la densidad. Esto es debido muy probablemente a que el gradiente reducido de la densidad describe el comportamiento de la densidad con base en qué

³al menos para la mayoría de los casos

Complejo	SE_{zpc} [kcal/mol]	Complejo	SE_{zpc} [kcal/mol]
$CH_4 \cdots Ar$	0.31185	$PH_3 \cdots ClH$	2.83563
$CH_4 \cdots FH$	0.11214	$FH \cdots C_2H_2$	3.77307
$CH_4 \cdots NH_3$	0.44541	$H_2O \cdots H_2O$	3.23631
$PH_3 \cdots SH_2$	1.43829	$FH \cdots PH_3$	3.53997
$SH_2 \cdots SH_2$	1.5372	$ClH \cdots NCH$	4.41189
$PH_3 \cdots H_2O$	1.77219	$H_2O \cdots COH_2$	3.67731

Tabla 5.2: Energías de interacción de los sistemas estudiados.

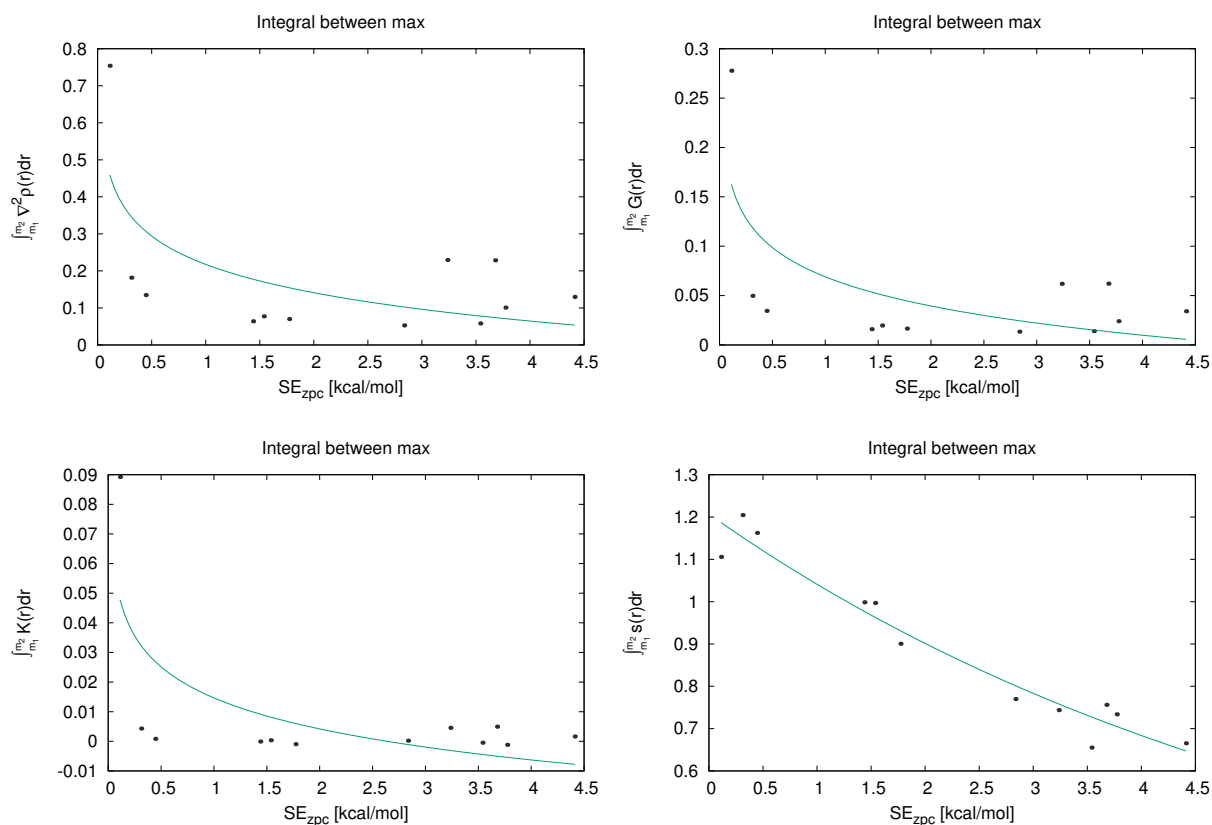


Figura 5.7: Gráficas de $f[\rho(r)]$ integrado en el intervalo entre los dos máximos más cercanos al BCP vs SE_{zpc} .

tan cerca o qué tan lejos se encuentra de la densidad de un gas de electrones, un modelo ideal, mientras que el laplaciano y la densidad de energía cinética describen cuán localizada está la

densidad. Se enlistan en la tabla 5.3 los coeficientes de correlación de cada campo escalar.

Campo escalar	R^2	Ecuación
$\nabla^2\rho(r)$	0.452	$y = 0.218 - 0.11 \ln x$
$G(r)$	0.471	$y = 0.0691 - 0.0427 \ln x$
$K(r)$	0.488	$y = 0.0147 - 0.0151 \ln x$
$s(r)$	0.947	$y = 1.2e^{-0.142x}$

Tabla 5.3: Coeficientes de correlación que guardan los campos escalares con la *SE*.

Este resultado es fundamental ya que, poder analizar cuán cerca se encuentra el enlace de la idealidad, permite determinar su presencia en el complejo. Además, podemos extrapolar esta idea a sistemas con enlace intramolecular, sistemas para los cuales no hay un método directo para calcular la energía de estabilización del enlace y poder hacer una primera aproximación de este cálculo.

Lane *et al.* [44] observaron que, para una serie de alcano-1,n-dioles hay sistemas que, echando mano de AIM, no muestran la presencia del enlace de hidrógeno intramolecular, mientras que resultados experimentales demuestran lo contrario. Demostraron que al sustituir el $s(r)$ en lugar de $\rho(r)$ o del $\nabla^2\rho(r)$ no hay una distinción clara entre la naturaleza de las interacciones de enlaces de hidrógeno intramoleculares en la serie de dioles, a pesar de la ausencia de BCP en dicha región.

Con base en ello, se realizó el análisis de Bader para los tres sistemas diólicos estudiados por Lane, el etan-1,2-diol, el propan-1,3-diol y el butan-1,4-diol, obteniendo resultados muy interesantes. El primero a remarcar es que, en efecto, al correr el cálculo del campo sobre el BP en *DTK*, para los cuatro campos, se imprime un mensaje de error para el etan-1,2-diol:

```

      _____
     |  _ \  _ _ _ _ |  _ |  _  _ |  | / ( ) |  _
     |  | | / _ \ ' _ \ / _ | | / _ \ / _ \ | | ' / | | _
     |  | | | _ / | | \ _ \ | | ( ) | ( ) | | . \ | | |  _
     |  ___ / \ _ | | | | ___ / | | \ ___ / \ ___ / | | | \ \ | \ |

```

```

:-) /usr/local/bin/dtkbpdens (-:
    Compilation date: Feb 28 2018
        Version: 1.2.0
:-)   Created by JMSA/JMHP   (-:
*****
Loading wave function from file: etanodiol.wfx... Done.
Error: The chosen atoms (H5,O3) probably do not lead to a BCP!

```

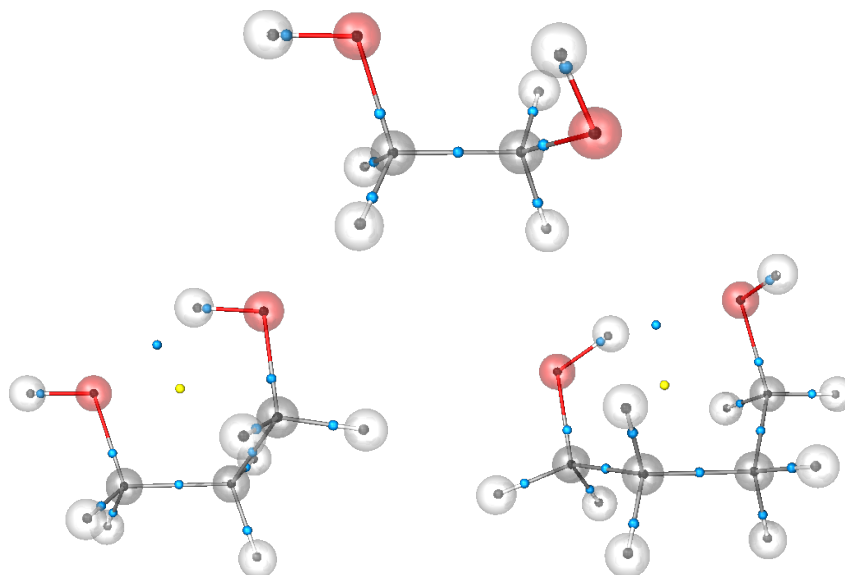


Figura 5.8: Grafos moleculares de los tres sistemas diólicos: etan-1,2-diol (arriba), propan-1,3-diol (izquierda) y butan-1,4-diol (derecha).

Desde el principio *DTK* nos advierte que en el etan-1,2-diol no existe BCP entre $\text{OH}\cdots\text{OH}$. Resultado que se observa y comprueba la figura 5.8. Sin embargo, para los otros dos dioles, se encuentra una tendencia muy similar al comportamiento de un enlace débil-fuerte⁴. Hallamos que el laplaciano de la densidad (figura 5.9), exhibe un máximo local próximo al átomo aceptor y una cuenca de densidad bien pronunciada. Respecto al gradiente de densidad de energía cinética (figura 5.10), el mínimo no alcanza valores próximos a cero, de forma análoga, la energía cinética de Schrödinger (figura 5.11), el mínimo local que antecede al máximo global tampoco alcanza valores cercanos a cero, junto con el máximo local cercano al átomo donador. Finalmente, en el gradiente reducido (figura 5.12), también se observa que el BCP está localizado entre dos máximos y la distancia del mínimo local coincide con la posición del BCP.

⁴véanse las figuras 5.1, 5.2, 5.3 y 5.6

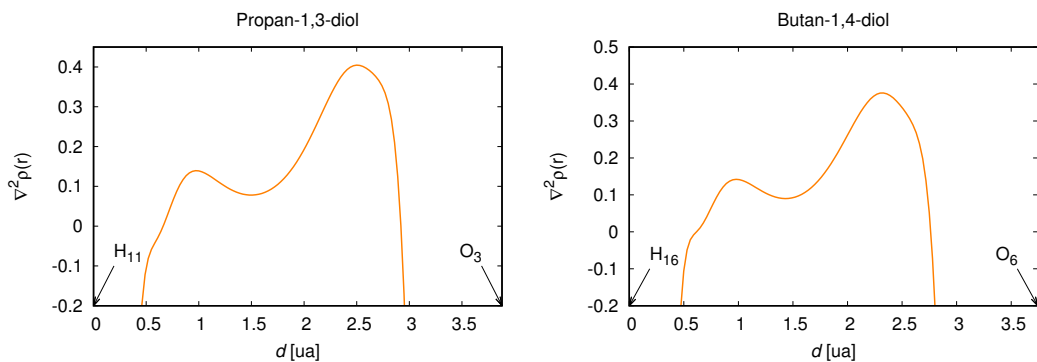


Figura 5.9: Gráfica del $\nabla^2\rho(r)$ a lo largo del BP de los dos dióles que sí presentan BCP entre OH...OH.

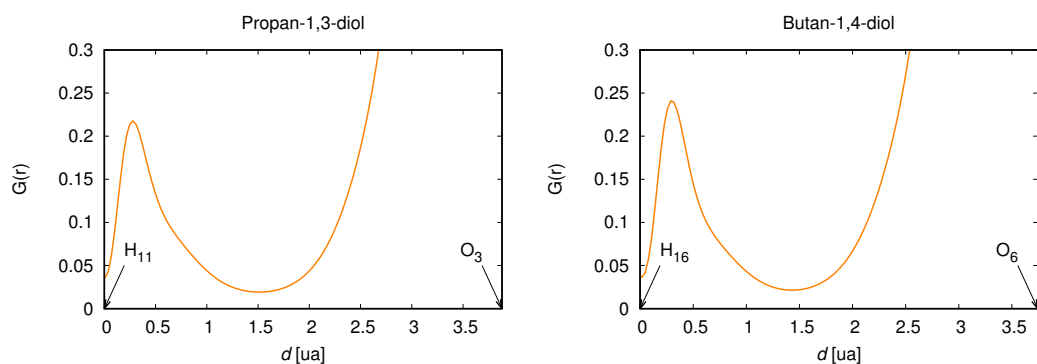


Figura 5.10: Gráfica del $G(r)$ a lo largo del BP de los dos dióles que sí presentan BCP entre OH...OH.

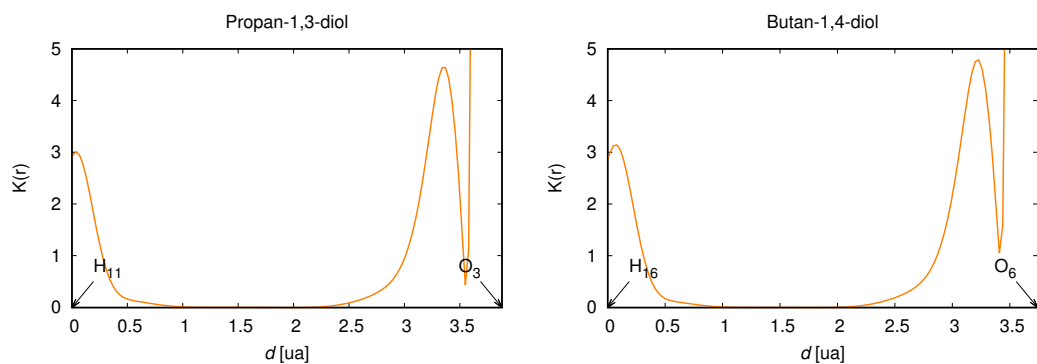


Figura 5.11: Gráfica de la $K(r)$ a lo largo del BP de los dos dióles que sí presentan BCP entre OH...OH.

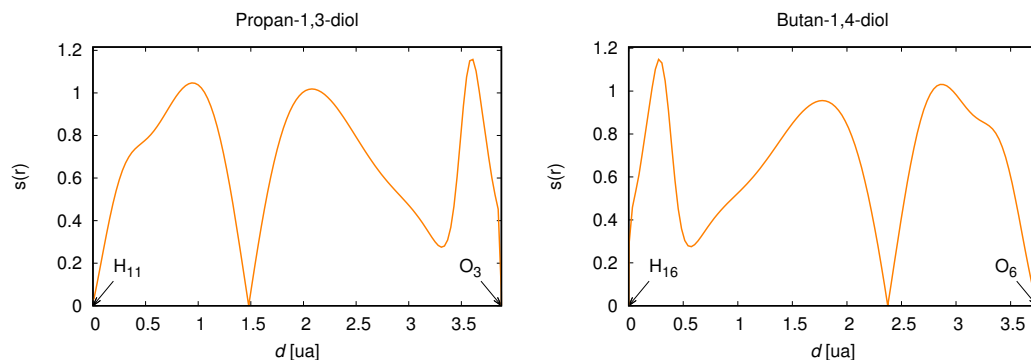


Figura 5.12: Gráfica del $s(r)$ a lo largo del BP de los dos dioles que sí presentan BCP entre $\text{OH}\cdots\text{OH}$.

Ahora bien, ya que es el gradiente reducido el campo escalar que guarda mejor correlación con la energía de estabilización, si sustituimos los valores correspondientes en la ecuación de la recta obtenida para el gradiente reducido, podemos interpolar el resultado obtenido para los sistemas intermoleculares a los sistemas intramoleculares y estimar así la energía de estabilización para los sistemas diólicos. Tenemos entonces que:

$$y = 1.2e^{-0.142x}, \quad (5.1)$$

entonces:

$$\begin{aligned} \ln y &= \ln [1.2 \cdot e^{-0.142x}] \\ &= \ln 1.2 + \ln(e^{-0.142x}) \\ &= \ln 1.2 - 0.142x, \end{aligned} \quad (5.2)$$

por lo tanto:

$$x = \frac{1}{0.142} \ln \frac{1.2}{y}. \quad (5.3)$$

Donde $x = SE_{zpc}[\text{kcal/mol}]$ e $y = \int_{m1}^{m2} s(r) dr$.

En la tabla 5.4 se presentan los valores de la integral y de la energía de estabilización para el propan-1,3-diol y el butan-1,4-diol. Los valores de la energía de estabilización tienen concordancia con el comportamiento de los cuatro campos a lo largo de la trayectoria de enlace. Este

es el resultado esperado ya que, como primera instancia, si no podemos determinar el valor de la integral, bien podríamos con solo observar cualquier gráfica de $f[\rho(r)]$ vs. d , dar un criterio preliminar cualitativo respecto del tipo de enlace de hidrógeno con el que se está tratando.

Sistema	$\int_{m1}^{m2} s(r) dr$	SE_{zpc} [kcal/mol]
Propan-1,3-diol	0.75538	3.2595
Butan-1,4-diol	0.679247	4.0076

Tabla 5.4: Energías de estabilización de los sistemas diólicos estudiados.

Ahora bien, da mucho que pensar, ¿qué hay del etan-1,2-diol? cuando hay resultados experimentales que demuestran la existencia del enlace de hidrógeno [44]. Además de todo lo anteriormente demostrado, *DTK* nos permite no solo analizar e integrar campos escalares y vectoriales a lo largo de la trayectoria de enlace, sino que también puede lanzar una línea recta que intersecte ambos átomos y realizar el mismo procedimiento de integración sobre dicha recta⁵. Es pues este procedimiento el que se siguió para hacer el análisis de Bader para el etan-1,2-diol, obteniéndose resultados aún más interesantes.

Como se observa en la figura 5.13 el comportamiento de los cuatro campos a lo largo de la línea recta que intersecta los átomos donador y aceptor es similar al que presentan los mismos sobre el BP para los sistemas débil-débil⁶. El pronunciado mínimo de densidad y la cuenca suave entre los máximos más cercanos al BCP en el laplaciano, y la cuenca pronunciada y el valle de densidad para el gradiente de densidad y la densidad de Schrödinger, respectivamente, empañan con los sistemas del tipo débil-débil. El hecho de que el mínimo global en la gráfica de $s(r)$ no sea prácticamente cero, se debe a que los puntos en la línea recta no son los mismos que los puntos del BP, que es una curva, pero es más que suficiente el poder ver cómo se comporta el campo donde no hay existencia ni de BCP ni de BP.

Entonces, aún para este tipo de sistemas podemos determinar, de manera aproximada, su energía de estabilización. Si el valor de la integral para el etan-1,2-diol es 1.05688, entonces al susti-

⁵véase el apéndice B

⁶véanse las figuras 5.1, 5.2, 5.3 y 5.6

tuirlo en la ecuación 5.3 obtenemos:

$$SE_{zpc} = \frac{1}{0.142} \ln \frac{1.2}{1.05688} = 0.8943 \text{ kcal/mol.} \quad (5.4)$$

Comprobando teóricamente con ello que, en efecto, aunque es una interacción muy débil, existe el enlace de hidrógeno en el etan-1,2-diol.

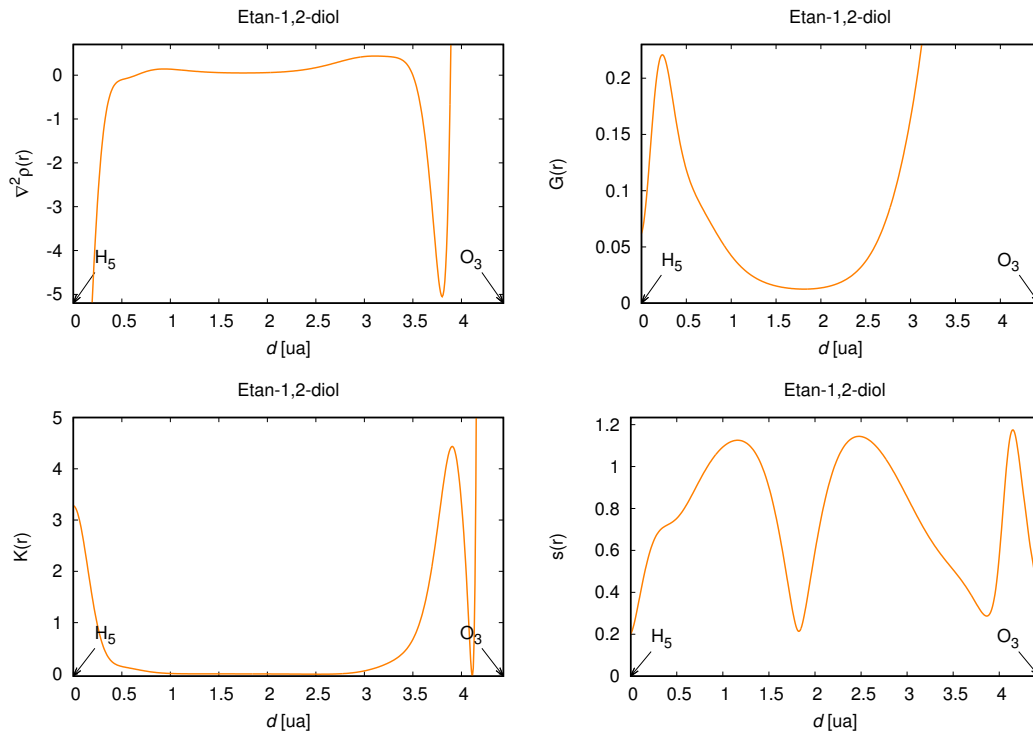


Figura 5.13: Gráficas de $f[\rho(r)]$ del etan-1,2-diol a lo largo de línea recta que intersecta a los átomos A y D.

Conclusiones

No hay ningún resquicio de duda, la densidad electrónica es la función idónea para describir al enlace químico, sin embargo, a pesar de la importancia que tiene la densidad de energía cinética en el estudio del enlace químico, en este caso esta propiedad, integrada a lo largo de la trayectoria de enlace, no guarda relación con la energía de interacción. Esto nos hace pensar que, debido a la rigidez de la teoría de átomos en moléculas, exista un límite energético para el cual dicha teoría no pueda decir si existe o no interacción entre dos átomos, a pesar que se respeten los criterios que la misma teoría impone (distancia entre los átomos), muy probablemente ello se deba no como tal a los átomos en cuestión, pero sí a su entorno electrónico.

Ahora bien, es precisamente allí donde la teoría de interacciones no covalentes hace su aparición, pues es claro que en sistemas tales como el etan-1,2-diol donde no hay BCP, hay platos de densidad, y si es así, entonces es posible el mapeo de los campos escalares sobre la línea recta que intersecta a los átomos en cuestión.

Bien, es pues el **gradiente reducido de la densidad electrónica** el campo escalar que podemos relacionar de manera tanto cualitativa como cuantitativa con la energía de interacción de compuestos que cumplen con los requisitos para ser considerados como complejos con enlace de hidrógeno débil.

Con base en ello, el grupo de trabajo del laboratorio de Fisicoquímica teórica propone un método aproximado, combinando el rigor de AIM, la capacidad de NCI y la potencia de *DensToolKit*,

para determinar la energía de estabilización de sistemas con enlace de hidrógeno intramolecular.

Y no solamente el método, también se propone el modelo matemático, quizá simple, sí, pero funcional, para dicho cálculo energético:

$$SE_{zpc}[\text{kcal/mol}] = \frac{1}{0.142} \ln \frac{1.2}{\int_{m_1}^{m_2} s(r) dr}.$$

Además de ser un programa muy amable con el usuario, y aún más, un programa totalmente hecho en casa, *DensToolKit* demostró gran capacidad y estabilidad al desarrollar todos los cálculos necesarios y graficación de varios grupos de datos, haciendo de él una gran y muy factible herramienta en el desarrollo de estudios mecánico cuánticos que tengan como fundamento la densidad electrónica. Hasta donde sabemos, *DensToolKit* es actualmente el único programa químico computacional que implementa integrales de trayectoria de un grupo de campos escalares y vectoriales sobre la trayectoria de enlace.

6.1. Perspectivas

Además del buen sabor de boca que deja este proyecto en el autor y asesores de la presente tesis, quedan un par de propuestas igual de interesantes y, muy probablemente, fructíferas:

1. Aumentar el número de sistemas a analizar y buscar una mejoría tanto en la correlación del gradiente reducido de la densidad con la energía de estabilización, así como en el modelo matemático propuesto para determinar energías de estabilización de sistemas intramoleculares.
2. Buscar la cota energética para la cual la teoría de átomos en moléculas queda imposibilitada para realizar un análisis riguroso del comportamiento tanto cualitativo como cuantitativo de los funcionales de la densidad sobre la trayectoria de enlace.

Archivo de entrada para Gaussian09

Como primera instancia el encabezado del archivo (las primeras 3 líneas) debe contener la información necesaria para llevara cabo el cálculo:

- La salida de un archivo “checkpoint” (.chk). Éste es muy útil ya que se utiliza para recalcular la optimización de una molécula. Algunas veces, por alguna razón, conocida o no, el cálculo se detiene. En vez de volver a mandar el cálculo desde el principio, es decir, con la geometría inicial, el cálculo se vuelve a lanzar a partir de este archivo, ya que contiene la última estructura optimizada. Entonces, haciendo uso de este archivo se ahorra mucho tiempo de cómputo
- La cantidad de memoria que se va a utilizar para el cálculo.
- El número de procesadores que se van a utilizar para el cálculo.

Después viene el cuerpo del archivo, aquí se especifica el sistema a calcular:

- Línea de keywords u órdenes de Gaussian. Esta es la línea importante ya que si alguna otra no está o está mal escrita, el cálculo saldrá con un error, pero sin ésta el cálculo ni siquiera se iniciará. Contiene el método y la base que han de usarse para el cálculo y, valga, las

órdenes que Gaussian va a ejecutar, optimización de la geometría, cálculo de frecuencias, obtención de la función de onda, etc.

- El nombre de la molécula a calcular.
- La carga y multiplicidad de la molécula (este campo debe ser escrito con cuidado ya que un error en ello implica un error en el cálculo).
- Las coordenadas de los átomos.

A continuación se muestra el archivo de entrada del complejo $CH_4 \cdots Ar$:

```
%chk=1c.chk
%mem=30gb
%nproc=4
#MP2(full)/aug-cc-pvdz opt freq nosymm scf=xqc density=current
output=wfx GFInput IOP(6/7=3) test

1c

0 1
C(Fragment=1)      -2.607858000      0.000002000      -0.000001000
H(Fragment=1)      -2.974020000      1.010984000      -0.218354000
H(Fragment=1)      -2.973999000      -0.316400000      0.984717000
H(Fragment=1)      -2.973993000      -0.694604000      -0.766360000
H(Fragment=1)      -1.511017000      0.000006000      0.000001000
Ar(Fragment=2)     1.448899000      0.000000000      0.000000000

1c.wfx
```


Apéndice **B**

Paqueterías de *DensToolKit*

Actualmente *DTK* cuenta con 14 paquetes, los cuales permiten hacer diferentes análisis de varios campos escalares y vectoriales relacionados con la densidad electrónica de un sistema dado. Se muestra a continuación el menú de ayuda del paquete *dtkbpdens* para ejemplificar lo anterior:

```

*****
| _ \ _ _ _ | _ | _ _ | | | / ( ) | _
| | | | / _ \ ' _ \ / _ | | | / _ \ / _ \ | | ' / | | _ |
| | _ | | _ / | | \ _ \ | | ( ) | ( ) | | . \ | | | _
| _ _ / \ _ | _ | | _ _ / | _ \ _ _ / \ _ _ / | _ | _ \ _ \ | _ |

:-) dtkbpdens (-:

This program computes a density field along
the bond path between two atoms (optionally upon the regular straight
line that joins those atoms). The output will be in a dat file.
The information for the calculation is obtained from a wfx(wfn) file,
which is given as the input for the program.
(See below for the sintax.)

Compilation date: Jun 29 2017

Version: 1.2.0

:-) Created by: JMSA/JMHP (-:
*****

```

Usage:

dtkbpdens wf?name [option [value(s)]] ... [option [value(s)]]

Where wf?name is the input wfx(wfn) name, and options can be:

- a a1 a2 Define the atoms (a1,a2) used to define bond path/line.
If this option is not activated, the program will set a1=1, a2=2.
Note: if the *.wfn (*.wfx) file has only one atom the program will exit and no output will be generated.
- L Calculate the field upon the straight line that joins the atoms instead of upon the bond path.
- n dim Set the number of points for the dat file.
Note: for the bond path you may want to look for a good combination of n and the number "step" given in option -s, since the number of points in the bond path will be mainly governed by step.
- o outname Set the output file name.
(If not given the program will create one out of the input name; if given, the dat, gnp and (eps)pdf files will use this name as well --but different extension--).
- p prop Choose the property to be computed. prop is a character, which can be (d is the default value):
 - d (Density)
 - g (Magnitude of the Gradient of the Density)
 - l (Laplacian of density)
 - K (Kinetic Energy Density K)
 - G (Kinetic Energy Density G)
 - E (Electron Localization Function -ELF-)
 - L (Localized Orbital Locator -LOL-)
 - M (Magnitude of the Gradient of LOL)
 - P (Magnitude of Localized Electrons Detector -LED-)
 - r (Region of Slow Electrons -RoSE-)
 - s (Reduced Density Gradient -s-)
 - S (Shannon Entropy Density)
 - V (Molecular Electrostatic Potential)
 - u (Scalar Custom Field)
- s step Set the stepsize for the bond path to be 'step'.
Default value: 0.03

- P Create a plot using gnuplot.
- l Show labels of atoms (those set in option -a) in the plot.

- v Verbose (display extra information, usually output from third-party software such as gnuplot, etc.)
- z Compress the dat file using gzip (which must be installed in your system).

- h Display the help menu.
- V Displays the version of this program.
- help Same as -h
- version Same as -V

The format of the dat file is:

L X Y Z V

where L is the value of the parameter that maps the bond path to a line; X, Y, and Z are the actual spatial coordinates of each point in the bond path; and V is the value of the chosen field at the point (X,Y,Z) ---see option -p.

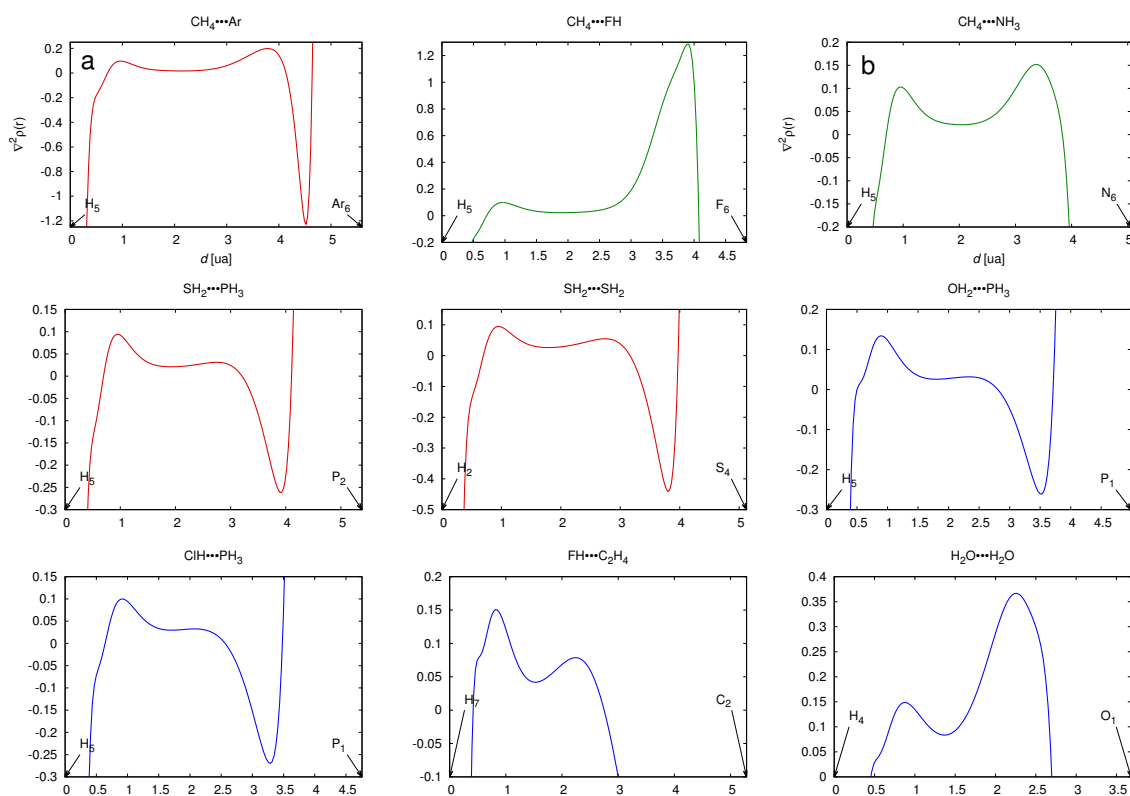
Note that the following programs must be properly installed in your system:

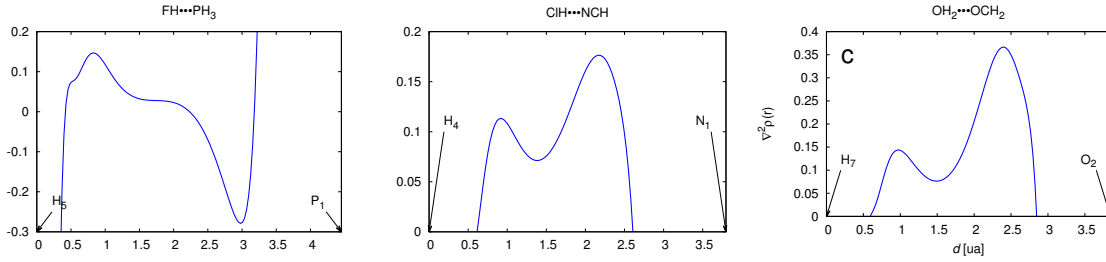
gnuplot
epstopdf
gzip

Solo basta con indicar entre qué átomos se necesita integrar la propiedad y, valga, la propiedad que se desea integrar.

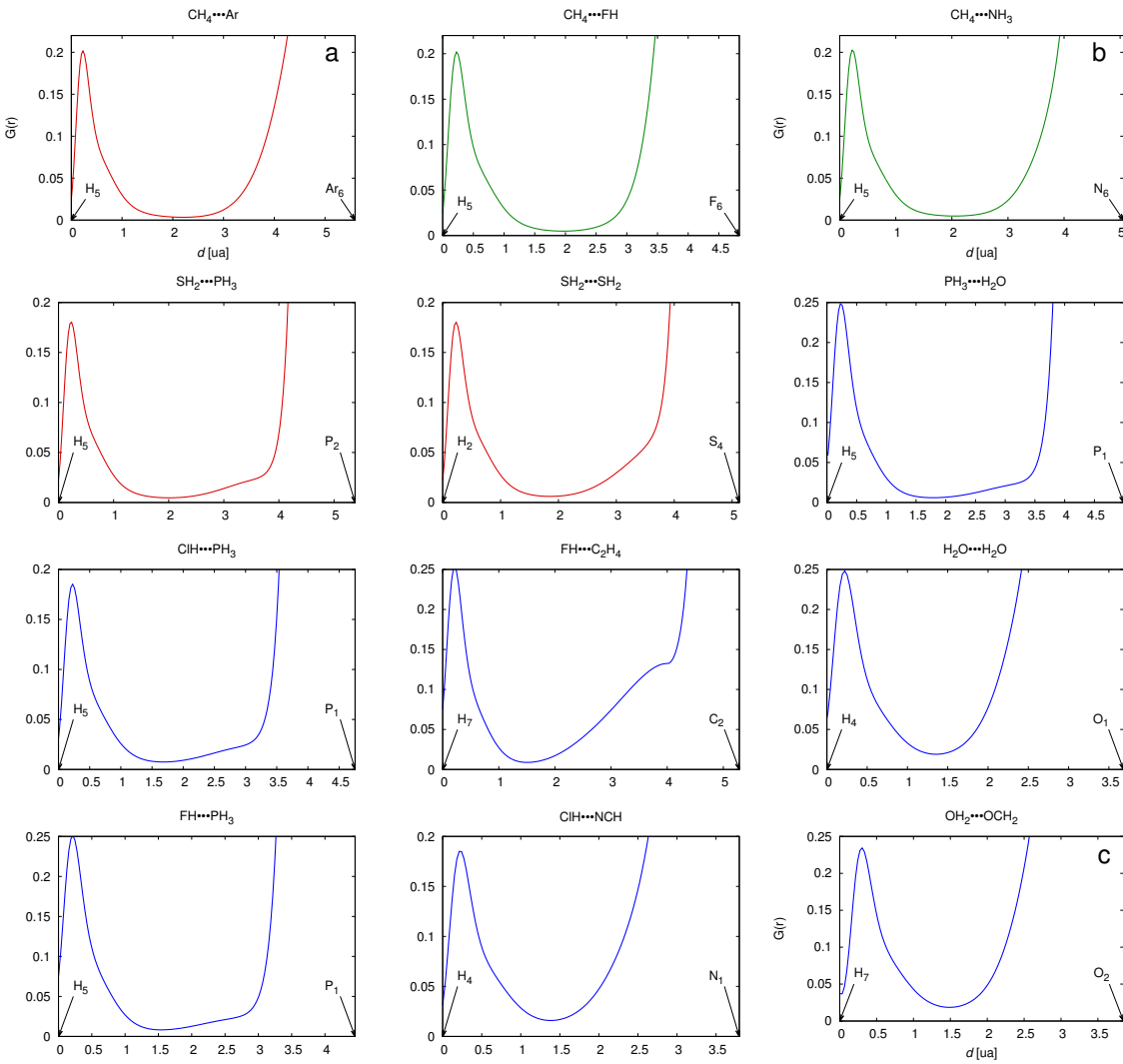
Campos escalares a lo largo del BP

C.1. $\nabla^2\rho(r)$

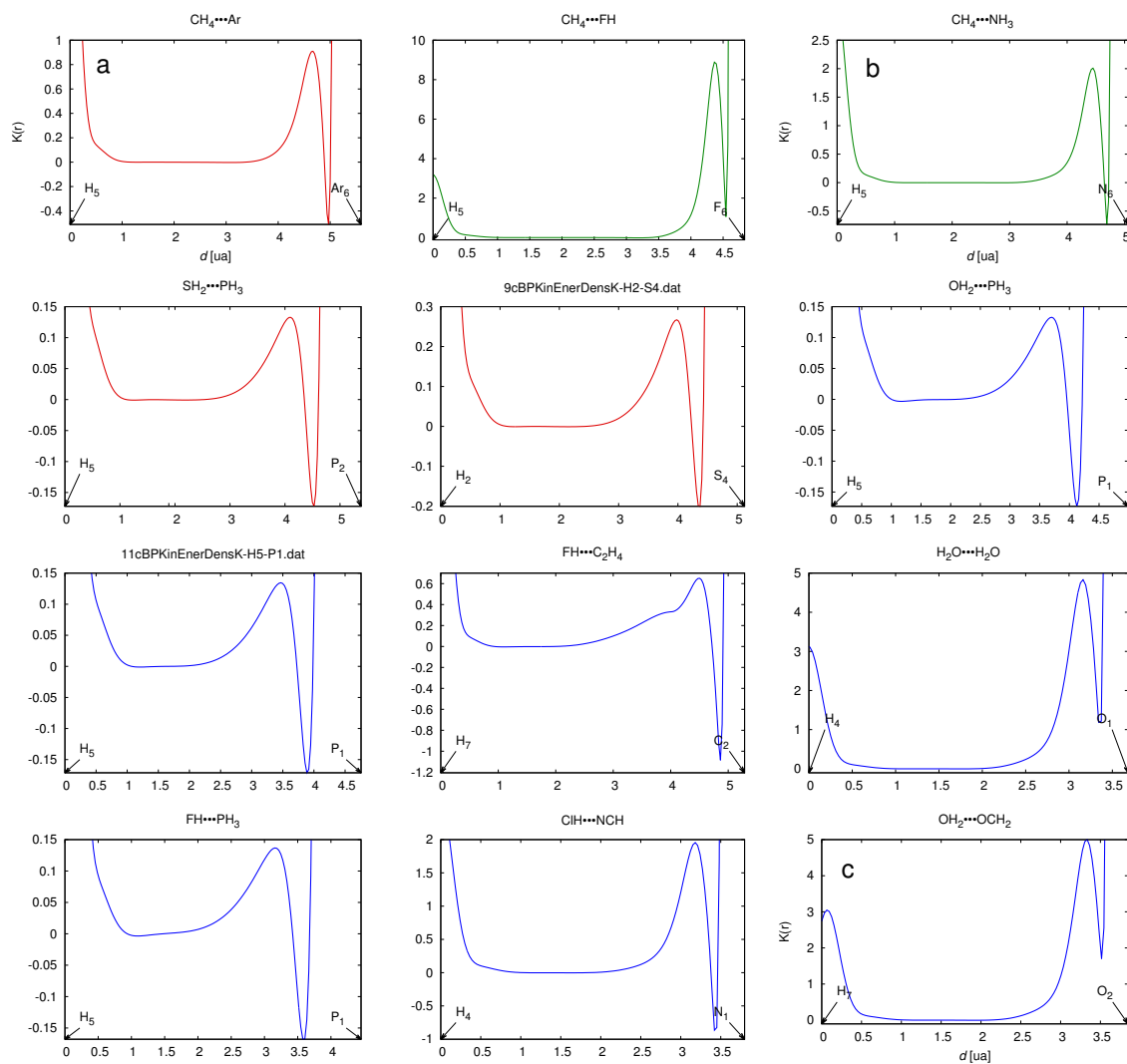




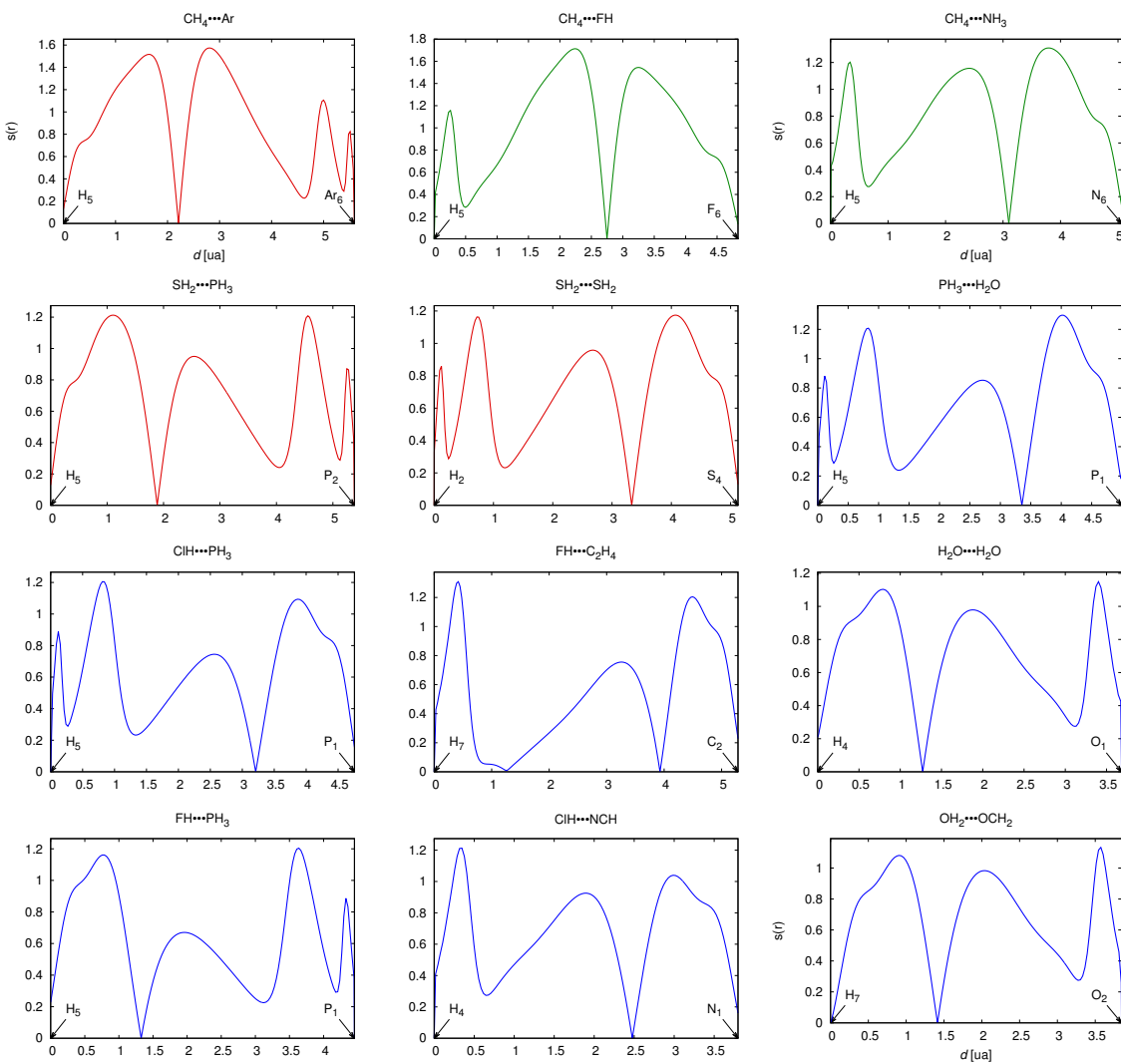
C.2. Densidad de energía cinética $G(r)$



C.3. Densidad de energía cinética $K(r)$



C.4. Gradiente reducido de la densidad $s(r)$



Bibliografía

- [1] Lewis G. N., *J. Am. Chem. Soc* **38**, 762 (1916).
- [2] Langmuir I., *J. Am. Chem. Soc* **41**, 1543 (1919).
- [3] Lewis G. N., *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog Com.; New York, 1923.
- [4] Pauling L., *J. Am. Chem. Soc* **53**, 1367 (1931).
- [5] Pauling L. y Wheland G. W., *J. Chem. Phys.* **1**, 362 (1933).
- [6] Latimer W. M. y Rodebush W. H., *J. Am. Chem. Soc* **42**, 1419 (1920).
- [7] Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond...*, volume 260, Cornell university press Ithaca, NY, 1960.
- [8] Scheiner S. *et al.*, *Hydrogen bonding: a theoretical perspective*, Oxford University Press on Demand, 1997.
- [9] Saenger W. y Jeffrey G., *Hydrogen bonding in biological structures*, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [10] Arunan E. *et al.*, *Pure Appl. Chem.* **83**, 1637 (2011).
- [11] Desiraju G. R. y Steiner T., *The weak hydrogen bond: in structural chemistry and biology*, volume 9, International Union of Crystal, 2001.

- [12] Desiraju G. R., *Acc. Chem. Res.* **35**, 565 (2002).
- [13] Parthasarathi R., Subramanian V., y Sathyamurthy N., *J. Phys. Chem. A.* **110**, 3349 (2006).
- [14] Griffiths D. J., *Introduction to electrodynamics*, 2005.
- [15] Heinzmann R. y Ahlrichs R., *Theor. Chim. Acta* **42**, 33 (1976).
- [16] Altmann S., *Charles Alfred Coulson, 1910-1974*, 1974.
- [17] Chang X., Zhang Y., Weng X., Su P., Wu W., y Mo Y., *J. Phys. Chem. A.* **120**, 2749 (2016).
- [18] Legon A. y Willoughby L., *Chem. Phys. Lett.* **95**, 449 (1983).
- [19] Bader R., *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*: Oxford Univ. Press, 1990.
- [20] Grabowski S. J., What is Common for Dihydrogen Bond and $H \cdots \sigma$ Interaction—Theoretical Analysis and Experimental Evidences, in *Noncovalent Forces*, pages 159–187, Springer, 2015.
- [21] Bader R. F., *J. Phys. Chem. A.* **102**, 7314 (1998).
- [22] Bader R. y Nguyen-Dang T., Quantum theory of atoms in molecules—Dalton revisited, in *Advances in Quantum Chemistry*, volume 14, pages 63–124, Elsevier, 1981.
- [23] Matta C. y Boyd R., *The quantum theory of atoms in molecules*, 2007.
- [24] Sagar R. P., Ku A. C., Smith Jr V. H., y Simas A. M., *J. Chem. Phys.* **88**, 4367 (1988).
- [25] Shi Z. y Boyd R. J., *J. Chem. Phys.* **88**, 4375 (1988).
- [26] Chauvin R., Lepetit C., Silvi B., y Alikhani E., *Applications of Topological Methods in Molecular Chemistry*, volume 22, Springer, 2016.
- [27] McQuarrie D. A., *Quantum chemistry*, University Science Books, 2008.
- [28] Cremer D. y Kraka E., *Angew. Chem.* **23**, 627 (1984).
- [29] Kohn W. y Sham L. J., *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [30] Anderson J. S., Ayers P. W., y Hernandez J. I. R., *J. Phys. Chem. A.* **114**, 8884 (2010).

- [31] Cohen L., *J. Chem. Phys.* **70**, 788 (1979).
- [32] Johnson E. R., Keinan S., Mori-Sánchez P., Contreras-García J., Cohen A. J., y Yang W., *J. Am. Chem. Soc* **132**, 6498 (2010).
- [33] Hohenberg P., *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [34] Kittel C., McEuen P., y McEuen P., *Introduction to solid state physics*, volume 8, Wiley New York, 1996.
- [35] Frisch M. *et al.*, *Inc.*, Wallingford, CT **6492** (2010).
- [36] Solano-Altamirano J. y Hernández-Pérez J. M., *Comput. Phys. Commun.* **196**, 362 (2015).
- [37] Møller C. y Plesset M. S., *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [38] Sakurai J. J. y Commins E. D., *Modern quantum mechanics*, revised edition, 1995.
- [39] Szabo A. y Ostlund N. S., *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*, Courier Corporation, 2012.
- [40] Slater J. C., *Phys. Rev.* (1953).
- [41] Slater J. C., *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929).
- [42] Condon E. U., *Phys. Rev.* **36**, 1121 (1930).
- [43] Head-Gordon M., Pople J. A., y Frisch M. J., *Chem. Phys. Lett.* **153**, 503 (1988).
- [44] Lane J. R., Contreras-García J., Piquemal J.-P., Miller B. J., y Kjaergaard H. G., *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 3263 (2013).
- [45] Alabugin I. V., Manoharan M., Peabody S., y Weinhold E., *J. Am. Chem. Soc* **125**, 5973 (2003).
- [46] Bhattacharyya S., Roy V. P., y Wategaonkar S., *J. Phys. Chem. A* **120**, 6902 (2016).
- [47] Thanthiriwatte K. S., Hohenstein E. G., Burns L. A., y Sherrill C. D., *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 88 (2010).
- [48] Espinosa E., Molins E., y Lecomte C., *Chem. Phys. Lett.* **285**, 170 (1998).

- [49] Estácio S. G., Cabral do Couto P., Costa Cabral B. J., Minas da Piedade M. E., y Martinho Simões J. A., *J. Phys. Chem. A* **108**, 10834 (2004).
- [50] Grabowski S. J., *J. Phys. Org. Chem.* **17**, 18 (2004).
- [51] Ireta J., Neugebauer J., y Scheffler M., *J. Phys. Chem. A* **108**, 5692 (2004).
- [52] Joseph J. y Jemmis E. D., *J. Am. Chem. Soc* **129**, 4620 (2007).
- [53] Jabłoński M. y Sadlej A. J., *J. Phys. Chem. A* **111**, 3423 (2007).
- [54] Jabłoński M. y Monaco G., *J. Chem. Inf. Model.* **53**, 1661 (2013).
- [55] Jabłoński M., Kaczmarek A., y Sadlej A. J., *J. Phys. Chem. A* **110**, 10890 (2006).
- [56] Koch U. y Popelier P. L., *J. Phys. Chem. A* **99**, 9747 (1995).
- [57] Mata I., Alkorta I., Molins E., y Espinosa E., *Chem. Eur. J.* **16**, 2442 (2010).
- [58] O'Leary D. J., Hickstein D. D., Hansen B. K., y Hansen P. E., *J. Org. Chem.* **75**, 1331 (2009).
- [59] Vijaya Pandiyan B., Kolandaivel P., y Deepa P., *Mol. Phys.* **112**, 1609 (2014).
- [60] Rusinska-Rozzak D., *J. Phys. Chem. A* **119**, 3674 (2015).
- [61] Scheiner S., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 13860 (2011).
- [62] Scheiner S., *Crystals* **5**, 327 (2015).
- [63] Scheiner S., *J. Phys. Chem. A* **119**, 9189 (2015).
- [64] Scheiner S. y Čuma M., *J. Am. Chem. Soc* **118**, 1511 (1996).
- [65] Shahi A. y Arunan E., *J. Chem. Sci.* **128**, 1571 (2016).
- [66] Solha D. C., Barbosa T. M., Viesser R. V., Rittner R., y Tormena C. F., *J. Phys. Chem. A* **118**, 2794 (2014).
- [67] Vargas R., Garza J., Dixon D. A., y Hay B. P., *J. Am. Chem. Soc* **122**, 4750 (2000).
- [68] Zierke M., Smiesko M., Rabbani S., Aeschbacher T., Cutting B., Allain F. H.-T., Schubert M., y Ernst B., *J. Am. Chem. Soc* **135**, 13464 (2013).

- [69] Jensen F., *Introduction to computational chemistry*, John Wiley & Sons, 2017.
- [70] Glaser R. y Choy G. S. C., *J. Phys. Chem. A* **97**, 3188 (1993).
- [71] Pacios L. F. y Fernandez A., *J. Mol. Graph. Model.* **28**, 102 (2009).
- [72] Popelier P. L., *Comput. Phys. Commun.* **93**, 212 (1996).
- [73] Kozłowski D. y Pilmé J., *J. Comput. Chem.* **32**, 3207 (2011).
- [74] Keith T. A., *TK Gristmill Software: Overland Park, KS, USA* (2014).
- [75] Jacobsen H., *Chem. Phys. Lett.* **582**, 144 (2013).
- [76] Kern C. y Matcha R., *J. Chem. Phys.* **49**, 2081 (1968).