

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS**  
**CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS**

**Caracterización de Interacciones Moleculares  
a través de la Topología de la Matriz Densidad  
Reducida de Orden Uno**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE**

**DOCTOR EN CIENCIAS**

**PRESENTA**

**M. EN C. KAREM HERNÁNDEZ LECHUGA**

**DIRECTOR DE TESIS**

**DR. MINHUY HÔ**

**CO-DIRECTOR DE TESIS**

**DR. JULIO MANUEL HERNÁNDEZ PÉREZ**

**CUERNAVACA, MORELOS**

**Mayo 2023**



El presente proyecto de investigación se realizó en el laboratorio de Físicoquímica Teórica del Centro de Investigaciones Químicas (CIQ) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, bajo la dirección del Dr. Minhuy Hô y con el apoyo de una beca CONACyT con número 295100.



*Para ustedes, Julieta y Natalia, con todo mi esfuerzo y corazón.  
Para que sepan que también son capaces de lograr todo lo que se propongan...*

*Las ama mamá*

*“He aquí también unos árboles cuya rugosidad conozco, una agua que saboreo. Estos perfumes de hierba y de estrellas, la noche, ciertas tardes en las que el corazón se dilata, ¿cómo iba a negar yo este mundo cuya potencia y cuyas fuerzas experimento? Y sin embargo, toda la ciencia de esta tierra no me dará nada que me garantice que este mundo es mío. Me lo describís y me enseñáis a clasificarlo. Enumeráis sus leyes y, en mi sed de saber, admito que son ciertas. Desmontáis su mecanismo y mi esperanza aumenta. En último término, me enseñáis que este universo prestigioso y abigarrado se reduce al átomo y que el átomo mismo se reduce al electrón. Todo esto está bien y espero que continuéis. Pero me habláis de un invisible sistema planetario donde los electrones gravitan en torno a un núcleo. Me explicáis ese mundo con una imagen. Reconozco entonces que habéis ido a parar a la poesía: nunca conoceré. ¿Me da tiempo a indignarme? Ya habéis cambiado de teoría... Así esta ciencia que debía enseñármelo todo, termina en la hipótesis, esta lucidez se sume en la metáfora, esta incertidumbre se resuelve en obra de arte...”*

---

Albert Camus, El mito de Sísifo



# Resumen

La matriz densidad reducida de orden uno (MDR-1) ha demostrado ser una herramienta que permite analizar el enlace químico en sistemas moleculares sencillos mediante la correlación en fase y fuera de fase de las funciones de onda atómicas; a pesar de ello, son pocos los trabajos que se han dedicado a su estudio.

El presente trabajo propone una nueva forma de analizar y entender enlaces químicos mediante el estudio topológico de la MDR-1, esto es, a través de su gradiente y su laplaciano.

Los resultados pueden dividirse en tres partes; la primera corresponde a sistemas prototipo y sistemas diatómicos sencillos; la segunda parte consiste en el estudio del gradiente de la MDR-1 y su aplicación a dos enlaces pertenecientes a la familia de enlaces de desplazamiento de carga,  $F_2$  y el enlace central de [1.1.1] propelano. Para estos sistemas encontramos que existe una división inequívoca de la MDR-1 dada por las trayectorias de gradiente que nos permite identificar las regiones de enlace y antienlace que contribuyen a la descripción total del enlace, y pueden provenir de la interacción entre regiones nucleares, de valencia o incluso de regiones detrás de los núcleos. Por último, presentamos el análisis de tres sistemas químicos que presentan pseudo-átomos (atractores no nucleares en la densidad electrónica), en donde el laplaciano de la MDR-1 juega un papel importante en la descripción y entendimiento de este fenómeno químico.

# Abstract

The first order reduced density matrix (RDM-1) has been proven to be a useful tool that allows to analyze the chemical bond in simple molecular systems using in phase and out of phase correlation of atomic wave functions; despite this, few works have been devoted to its study.

The present work proposes a new way of analyzing and understanding chemical bonds through the topological study of the MDR-1, that is, through its gradient and its laplacian.

The results can be divided into three parts; the first corresponds to prototype systems and simple diatomics ones; the second part consists of the study of the gradient of the RDM-1 and its application in two chemical bonds belonging to the charge-shift family,  $F_2$  and the central bond of [1.1.1] propellane. For these systems we find that there is an unequivocal division of the MDR-1 given by the gradient trajectories that allow us to identify the bonding and antibonding regions which contribute to the total description of the bond, and may come from the interaction between nuclear regions, valence regions or even from regions behind the nuclei. Finally, we present the analysis of three chemical systems that present pseudo-atoms (non-nuclear attractors in electron density), where the laplacian of the MDR-1 plays an important role in the description and understanding of this chemical phenomenon.



# Índice

Resumen	I
Abstract	II
<b>1 Enlace químico, una perspectiva cuántica</b>	<b>3</b>
1.1 La teoría de Heitler y London	5
1.2 Teoría de enlace valencia	6
1.3 Teoría de orbitales moleculares	7
1.4 El teorema del virial	9
1.5 El teorema de Hellman-Feynman	10
1.6 Teoría cuántica de átomos en moléculas, QTAIM	11
1.7 La función de localización electrónica, ELF	13
1.8 Interacciones no covalentes, NCI	15
1.9 Caracterización del enlace químico	16
<b>2 Matrices Densidad Reducida</b>	<b>18</b>
2.1 La Matriz Densidad Reducida de Orden Uno (MDR-1)	20
2.1.1 Los espín-orbitales naturales	21
2.1.2 $N$ -representabilidad de la MDR-1	21
2.1.3 Evaluación de la MDR-1 e interpretación	22
2.2 Aplicaciones de la MDR-1	23
2.2.1 La MDR-1 en la teoría de los funcionales de la densidad	23
2.2.2 La MDR-1 y el enlace químico	24
<b>3 Metodología</b>	<b>26</b>
3.1 Métodos de estructura electrónica	26
3.1.1 El método Hartree-Fock	26
3.1.2 Interacción de Configuraciones	28
3.1.3 Métodos Perturbativos	29
3.1.4 Cúmulos Acoplados	30
3.2 Teoría de los funcionales de la Densidad	31
3.3 Conjuntos base	34
<b>4 Resultados y discusión</b>	<b>37</b>

4.1	Evaluación de la MDR-1 y su gradiente . . . . .	37
4.1.1	Alineación de un conjunto de puntos en el espacio . . . . .	39
4.1.2	Alineación de los vectores de gradiente . . . . .	40
4.2	Interacciones prototipo . . . . .	40
4.2.1	Interacción $\sigma_s$ (enlazante tipo s) . . . . .	42
4.2.2	Interacción $\sigma_s^*$ (antienlazante tipo s) . . . . .	43
4.2.3	Interacción $p_z$ - $p_z$ enlazante . . . . .	45
4.2.4	Interacción $p_z$ - $p_z$ de antienlace . . . . .	46
4.2.5	Interacción $s - p_z$ enlazante . . . . .	48
4.2.6	Interacción $s - p_z$ de antienlace . . . . .	48
4.2.7	Resumen de interacciones prototipo . . . . .	50
4.3	Sistemas diatómicos . . . . .	50
4.3.1	H <sub>2</sub> . . . . .	51
4.3.2	He <sub>2</sub> . . . . .	53
4.3.3	LiH y LiF . . . . .	54
4.3.4	N <sub>2</sub> . . . . .	56
4.4	Enlazamiento en F <sub>2</sub> y la molécula de [1.1.1] propelano . . . . .	59
4.4.1	F <sub>2</sub> . . . . .	59
4.4.2	El enlace central del [1.1.1] Propelano, C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	63
4.5	Pseudo-átomos en sistemas químicos: Li <sub>2</sub> , LiNa y Mg <sub>2</sub> . . . . .	69
4.5.1	Antecedentes de pseudo-átomos en sistemas químicos . . . . .	69
4.5.2	El laplaciano de la MDR-1 . . . . .	72
4.5.3	Resultados para los sistemas: Li <sub>2</sub> , LiNa y Mg <sub>2</sub> . . . . .	73
<b>5</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>86</b>
5.1	El enlace de F <sub>2</sub> y el enlace central de la molécula de [1.1.1] propelano	87
5.2	Pseudo-átomos en sistemas químicos: Li <sub>2</sub> , LiNa y Mg <sub>2</sub> . . . . .	88
	<b>Bibliografía</b>	<b>89</b>

# Índice de figuras

1.1	Energías para las configuraciones de la molécula de hidrógeno como función de la distancia internuclear, resultados de Heitler y London [9].	5
1.2	Diagrama de orbitales moleculares para la molécula $H_2$	8
1.3	Perfil de la energía total, energía cinética y energía potencial para la molécula de $H_2$ basado en el teorema de virial (adaptado de [18]).	9
1.4	Regiones de enlace y antienlace en una molécula diatómica homonuclear.	10
1.5	a) Mapa de relieve de la densidad electrónica $\rho(r)$ , y b) su campo gradiente $\nabla\rho(r)$ , adaptado de [3, pág. 30].	12
1.6	Isosuperficies de ELF ( $\eta = 0,8$ ) para los sistemas: a) $He_2$ , b) HF c) $NH_3$ y d) $C_2H_2$ . Las regiones en color anaranjado corresponden a cuencas monosinápticas (pares libres de electrones), las de color azul claro representan cuencas disinápticas y las de color magenta, corresponden a cuencas nucleares Para el etino, la isosuperficie de color verde representa el enlace triple entre carbonos (las figuras fueron adaptadas de [27]).	14
1.7	Perfil de la energía de disociación para los sistemas a) $H_2$ , b) NaF y c) $F_2$ . Adaptadas de [27], pág. 167.	17
2.1	Mapas de $\gamma(z; z')$ para las moléculas $H_2$ (izquierda) y $He_2$ (derecha); las líneas continuas corresponden a valores positivos de $\gamma(z; z')$ y las líneas segmentadas corresponden a valores negativos (adaptada de [36]).	24
2.2	Mapas de $\gamma(z; z')$ para las moléculas LiH (izquierda) y $F_2$ (derecha); las líneas de contorno en color rojo corresponden a valores positivos y las de color azul corresponden a valores negativos. En los mapas es posible identificar los núcleos ( $a$ , $b$ ), el punto crítico de enlace de la teoría de Átomos en Moléculas [3] ( $e$ ) y el Punto Crítico de Interacción de Core (PCIC) como el punto $c$ [42].	25
3.1	Ilustración de la escalera de Jacob en donde cada peldaño constituye un paso hacia la precisión química en DFT.	34
4.1	Símbolos para identificar los puntos críticos en los mapas de la MDR-1 y su gradiente. Máximo (rango 2, signatura -2), mínimo (rango 2, signatura 2) y punto de silla (rango 2, signatura 0).	41
4.2	Regiones en un enlace y su representación en el mapa de la MDR-1.	42
4.3	Mapas de $\gamma(z; z')$ y $\nabla\gamma(z; z')$ de la interacción enlazante $\sigma_s$ .	43

4.4	Mapas de $\gamma(z; z')$ y $\nabla\gamma(z; z')$ de la interacción antienlazante $\sigma_s^*$ . . . . .	43
4.5	a. Interacción en fase de orbitales s en donde todas las combinaciones dan un valor positivo de $\gamma(z; z')$ . b. Interacción fuera de fase de orbitales s en donde los puntos $(z_1; z'_1)$ , $(z_2; z'_2)$ y $(z_3; z'_3)$ tendrán valores negativos que indican regiones de antienlace. . . . .	44
4.6	División general del mapa de $\gamma(z; z')$ para interacciones tipo s de enlace (izquierda) y antienlace (derecha). . . . .	45
4.7	Esquematación de los patrones formados por las trayectorias de gradiente de acuerdo a los puntos críticos del mapa de $\gamma(z; z')$ ; a) patrón de <i>pétalos</i> , b) patrón de <i>estrella</i> , c) patrón de <i>bipétalo</i> y d) patrón de <i>hoja</i> . . . . .	45
4.8	Mapas de $\gamma(z; z')$ y $\nabla\gamma(z; z')$ de la interacción enlazante $p_z-p_z$ . . . . .	46
4.9	Mapas de $\gamma(z; z')$ y $\nabla\gamma(z; z')$ de la interacción antienlazante tipo $p_z-p_z$ . . . . .	47
4.10	Mapas de $\gamma(z; z')$ y $\nabla\gamma(z; z')$ de la interacción enlazante $s-p_z$ . La función s tiene su centro en las coordenadas $z = z' = -2$ y la función $p_z$ está centrada en las coordenadas $z = z' = 2$ . . . . .	48
4.11	Mapas de $\gamma(z; z')$ y $\nabla\gamma(z; z')$ de la interacción antienlazante $s-p_z$ . . . . .	49
4.12	Mapas de $\gamma(z; z')$ y $\nabla\gamma(z; z')$ para la molécula de H <sub>2</sub> . . . . .	52
4.13	a) Mapa de las trayectorias de gradiente para la molécula de H <sub>2</sub> y b) su correspondiente mapa simplificado. Los puntos críticos se representan de acuerdo al símbolo correspondiente, las trayectorias que los conectan y dividen el mapa de la MDR-1 se muestran en color naranja y las trayectorias de gradiente que indican la dirección del flujo de la función en color azul. . . . .	53
4.14	Mapas de $\gamma(z; z')$ y $\nabla\gamma(z; z')$ para el dímero de He <sub>2</sub> . . . . .	53
4.15	Mapa simplificado del gradiente de $\gamma(z; z')$ para el dímero de He <sub>2</sub> . Las trayectorias que conectan a los puntos críticos, dividiendo al mapa, se muestran en color naranja y las que indican el flujo de la función, en color azul. . . . .	54
4.16	Mapas de $\gamma(z; z')$ y $\nabla\gamma(z; z')$ para la molécula de LiH. . . . .	55
4.17	Mapas de $\gamma(z; z')$ y $\nabla\gamma(z; z')$ para la molécula de LiF. . . . .	55
4.18	Mapas simplificados del gradiente de $\gamma(z; z')$ para los sistemas LiH y LiF. . . . .	56
4.19	Mapas de $\gamma(z; z')$ y $\nabla\gamma(z; z')$ para la molécula N <sub>2</sub> . . . . .	57
4.20	Mapa simplificado del gradiente de $\gamma(z; z')$ para el sistema N <sub>2</sub> . . . . .	58
4.21	Mapas de $\gamma(z; z')$ y $\nabla\gamma(z; z')$ para la molécula F <sub>2</sub> . . . . .	60
4.22	Mapa simplificado del gradiente de $\gamma(z; z')$ para la molécula F <sub>2</sub> . . . . .	62
4.23	a) Mapa de $\gamma(z; z')$ y, b) Mapa simplificado del gradiente de $\gamma(z; z')$ para el sistema promolecular de F <sub>2</sub> . . . . .	62
4.24	Molécula de [1.1.1] propelano, C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> . El enlace en color verde corresponde al enlace central o puente entre los átomos de carbono. . . . .	63
4.25	Mapas de $\gamma(z; z')$ y $\nabla\gamma(z; z')$ para el enlace central del [1.1.1] propelano, C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	64
4.26	Mapa simplificado del gradiente de $\gamma(z; z')$ para el enlace central de la molécula de [1.1.1] propelano. . . . .	65
4.27	Mapas de $\gamma(z; z')$ y $\nabla\gamma(z; z')$ para un enlace lateral del [1.1.1] propelano, C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	66

4.28	Mapas de $\gamma(z; z')$ y $\nabla\gamma(z; z')$ para el enlace carbono-carbono en la molécula de etano, $C_2H_6$ . . . . .	66
4.29	Mapas simplificados del gradiente de $\gamma(z; z')$ para: a) un enlace lateral de la molécula de [1.1.1] Propelano y b) el enlace carbono-carbono de la molécula de Etano. . . . .	67
4.30	Mapas de $\gamma(z; z')$ , $\nabla\gamma(z; z')$ y $\nabla^2\gamma(z; z')$ para el dímero de litio en la distancia 2.8 Å en donde se observa la presencia de un pseudo-átomo. . . . .	74
4.31	Mapas de $\gamma(z; z')$ , $\nabla\gamma(z; z')$ y $\nabla^2\gamma(z; z')$ para el dímero de litio en la distancia 3.6 Å en donde se observa la presencia de dos pseudo-átomos. . . . .	75
4.32	Mapa simplificado del gradiente de $\gamma(z; z')$ para una interacción con un pseudo-átomo. . . . .	76
4.33	Mapas de $\gamma(z; z')$ , $\nabla\gamma(z; z')$ y $\nabla^2\gamma(z; z')$ para el dímero de litio en la distancia 1.8 Å, previa a la formación del pseudo-átomo. . . . .	76
4.34	Mapas de $\gamma(z; z')$ , $\nabla\gamma(z; z')$ y $\nabla^2\gamma(z; z')$ para el dímero de litio en la distancia 4.0 Å, después de la formación de los pseudo-átomos. . . . .	77
4.35	Mapa de $\nabla^2\gamma(z; z')$ , para el átomo de litio centrado en el origen. La línea gris indica la diagonal principal correspondiente a $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , las líneas en color naranja indican la posición del punto mínimo de la cuenca sombreada en color rojo y las líneas verdes indican el comienzo de la región correspondiente a dicha cuenca. . . . .	78
4.36	Esquema de distancia internuclear ( $d_i[\text{Å}]$ ) para el dímero de litio de acuerdo a la localización de las cuencas de $\nabla^2\gamma(z; z')$ atómicas de litio. . . . .	79
4.37	Mapas de $\gamma(z; z')$ , $\nabla\gamma(z; z')$ y $\nabla^2\gamma(z; z')$ para la molécula LiNa a la distancia internuclear de 2.95 Å. El átomo de sodio se ubica en las coordenadas $z = z' = 1,10$ y el átomo de litio en las coordenadas $z = z' = -4,38$ . . . . .	80
4.38	Mapa de $\nabla^2\gamma(z; z')$ para el átomo de sodio centrado en el origen. La línea gris indica la diagonal principal correspondiente a $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , las líneas en color naranja indican la posición del punto mínimo de la cuenca sombreada en color rojo y las líneas verdes indican el comienzo de la región correspondiente a dicha cuenca. . . . .	81
4.39	Esquema de distancia internuclear ( $d_i[\text{Å}]$ ) para la molécula LiNa de acuerdo a la localización de las cuencas de $\nabla^2\gamma(z; z')$ atómicas de litio y sodio. . . . .	82
4.40	Mapas de $\gamma(z; z')$ , $\nabla\gamma(z; z')$ y $\nabla^2\gamma(z; z')$ para el dímero $Mg_2$ a la distancia internuclear de 2.57 Å. . . . .	83
4.41	Mapa de $\nabla^2\gamma(z; z')$ , para el átomo de magnesio centrado en el origen. La línea gris indica la diagonal principal correspondiente a $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , las líneas en color naranja indican la posición del punto mínimo de la cuenca sombreada en color rojo y las líneas verdes indican el comienzo de la región correspondiente a dicha cuenca. . . . .	84
4.42	Esquema de distancia internuclear ( $d_i[\text{Å}]$ ) para el dímero de magnesio de acuerdo a la localización de las cuencas de $\nabla^2\gamma(z; z')$ del átomo. . . . .	84

# Índice de tablas

1.1	Clasificación y descripción del enlace químico. . . . .	16
4.1	Interacciones prototipo estudiadas. . . . .	40
4.2	Valores de $\gamma(z; z')$ de los máximos para el sistema $N_2$ . . . . .	58
4.3	Valores de $\gamma(z; z')$ de los puntos críticos de interés para el sistema $F_2$ . . . . .	61
4.4	Valores de $\gamma(z; z')$ de los puntos críticos de interés para el enlace central de [1.1.1] propelano. . . . .	65
4.5	Pseudo-átomos en los sistemas estudiados . . . . .	73

# Introducción

Hablar del enlace químico constituye uno de los grandes retos en química pese a ser un concepto clave para entender y explicar los procesos que ocurren a nivel molecular. Su estudio se ha limitado a ofrecer una descripción del mismo y a clasificarlo, sin embargo, el entendimiento pleno de su naturaleza intrínseca es todavía un misterio desafiante.

Primitivamente el enlace químico era referido como aquella fuerza que mantiene a los átomos unidos. ¿De qué forma? Debido a fuerzas electrostáticas, una atracción entre los átomos cuya naturaleza era aún incierta.

En 1916, G. N. Lewis, años después del descubrimiento del electrón por Thomson en 1897, propuso un modelo basado en la compartición de electrones entre dos núcleos [1]. En dicho modelo cada átomo aporta un electrón de su capa más externa para ser compartido con otro átomo y formar lo que denominó un enlace covalente. La estructura que lleva su apellido en combinación con la regla del octeto fue suficiente para establecer un marco cualitativo que permitió explicar de manera sencilla y brillante el enlazamiento de un gran número de moléculas y predecir el número de enlaces y geometrías moleculares, con sus respectivas limitaciones y excepciones.

A partir del desarrollo de estos conceptos, la comunidad científica ha realizado esfuerzos para entender mejor la naturaleza del enlace químico. Uno de los grandes pasos en torno a este objetivo inició con Linus Pauling [2] en 1931, haciendo compatible el modelo de Lewis de pares de electrones en términos de la mecánica-cuántica.

Esta formulación mecano-cuántica del enlace químico ha permitido el desarrollo de distintas teorías que ofrecen respuestas parciales a algunos problemas básicos, sin embargo, ninguna de ellas ha tenido la última palabra sobre el tema, pues lo que en algún momento se consideró inamovible e incuestionable ha tenido que reconsiderarse a la luz de los nuevos descubrimientos.

Una de estas teorías es la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas [3] (QTAIM, por sus siglas en inglés) que brinda una definición precisa del enlace químico basándose en el estudio topológico de la densidad electrónica del sistema, es decir, su gradiente y laplaciano; el enlace entre dos átomos existe cuando una trayectoria de gradiente une a ambos a través del llamado camino de enlace.

Inspirados en dicha teoría, el presente trabajo aborda una forma poco explorada para analizar el enlace químico, a través de topología de la matriz densidad reducida de orden uno (MDR-1), con la finalidad de aportar un granito de arena al vasto océano de conocimientos en los que reside nuestro entendimiento.

El primer capítulo describe de manera cronológica el desarrollo y aportaciones de las teorías centrales sobre el enlace químico. En el segundo capítulo se exponen los fundamentos teóricos de la MDR-1 y su relación con el enlace químico. El capítulo siguiente contiene la descripción de los métodos de estructura electrónica y funciones de base utilizados. Los resultados obtenidos y la discusión de éstos se encuentran en el capítulo cuatro y, por último, el capítulo cinco resume las ideas centrales resultantes del trabajo.

# Capítulo 1

## Enlace químico, una perspectiva cuántica

Para abordar la interpretación mecano-cuántica del enlace químico es necesario familiarizarse con algunos conceptos y su forma matemática. Esto es, la función de onda  $\Psi$  y el Hamiltoniano  $\hat{H}$ .

El desarrollo de la mecánica cuántica nos ha permitido describir cualquier sistema atómico o molecular en el lenguaje físico y matemático a través de la función de onda,  $\Psi$ . Ésta contiene toda la información del sistema y es suficiente para conocer el valor de las propiedades del mismo que puedan expresarse en forma de operadores,  $\mathcal{O}$ , como lo muestra la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (1.1), que relaciona los valores de energía o eigenvalores del sistema ( $E$ ) con el operador hamiltoniano ( $\mathcal{H}$ ) a través de ésta.

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

Esta ecuación podría describir a un sistema completo, sin embargo, éste tendría tantas variables que su solución sería imposible de aseguir. En la práctica, la solución a este problema es trabajar con un sistema cuya función de onda considera solo las coordenadas espaciales ( $\vec{r}$ ) y de espín ( $\sigma$ ) de los  $N$  electrones del sistema,  $\Psi(\mathbf{X})$ , siguiendo la aproximación de Born-Oppenheimer en donde el núcleo se mantiene estático. El operador hamiltoniano, describe su energía mediante la expresión generalizada 1.2, en donde cada término describe la interacción entre  $n$  partículas a su vez ( $n = i, j, k, \dots, N$ ).

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i + \sum_{i < j} \mathcal{H}_{ij} + \sum_{i < j < k} \mathcal{H}_{ijk} + \dots \quad (1.2)$$

Debido a que las contribuciones de la interacción entre 3 o más electrones son poco significativas para sistemas moleculares, la ecuación 1.2 se reduce a:

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i + \sum_{i < j} \mathcal{H}_{ij} \quad (1.3)$$

cuya forma electrónica, no relativista e independiente del tiempo expresada en unidades atómicas para un sistema de  $N$  electrones y  $M$  núcleos, es

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_{\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (1.4)$$

en donde, el primer término corresponde a la energía cinética de cada electrón, el segundo, corresponde a la energía de atracción entre los electrones y los núcleos del sistema, y, el tercero corresponde a la energía debida a la interacción entre electrones (interacción de pares  $i, j$ ).

El primer intento por solucionar la ecuación de Schrödinger a nivel molecular fue llevado a cabo por Burrau en 1927 [4]; en él, se describía el ión molecular  $\text{H}_2^+$ , un electrón bajo el campo de dos centros nucleares fijos, despreciando movimientos vibracionales y rotacionales.

El cálculo consistió en la integración numérica de la ecuación de eigenvalores (por separación de variables), considerando únicamente la energía resultante de la interacción coulombica de las partículas. La curva resultante poseía un mínimo cuya interpretación correspondía a la distancia de equilibrio entre los núcleos,  $R_{eq} \approx 2a_o$  (siendo  $a_o$  el radio atómico de Bohr) y cuya energía  $W \approx -16,28eV$  y calor de disociación  $D_{\text{H}_2^+} \approx 2,76eV$ , estaban en acuerdo con los resultados experimentales del momento.

Más adelante, en ese mismo año, Condon [5], [6] describió en una serie de artículos, la formulación general para una molécula diatómica con  $3N + 6$  variables independientes (siendo  $N$  el número de electrones). Condon consideró un promedio de las interacciones de los electrones en movimiento y el núcleo, la repulsión coulombica entre los núcleos e hizo uso de la separación de variables en la ecuación de Schrödinger, argumentando que la aproximación es válida debida a la masa de los núcleos (un indicio de lo que poco después sería desarrollado por Born y Oppenheimer para dar lugar a la aproximación que lleva sus nombres).

En resumen, analizó el ión molecular  $\text{H}_2^+$  y aproximó la solución para la molécula de  $\text{H}_2$ , asumiendo un movimiento independiente entre los electrones, para el cual encontró un valor de la energía correspondiente al doble del ión  $\text{H}_2^+$  y cuya interacción electrónica positiva decrecía con el aumento de la distancia intermolecular. Estos resultados fueron clave para entender el papel de los electrones en el enlazamiento molecular, cuya idea fue madurando con las aportaciones posteriores, entre las cuales se encuentra la teoría propuesta por Heitler y London.

## 1.1 La teoría de Heitler y London

En la búsqueda para encontrar soluciones a la ecuación de Schrödinger correspondiente a la interacción entre dos o más átomos homonucleares, Heitler y London [7], mediante la introducción de fuerzas mecánicas de intercambio (términos puramente cuánticos), presentaron en sus resultados a los sistemas representativos más sencillos,  $H_2$  y  $He_2$ .

El razonamiento base, e idea clave de Heitler y London, para abordar la molécula de hidrógeno, fue considerarla como una combinación de átomos en donde existe la probabilidad de que el electrón del átomo A pertenezca al átomo B, es decir, cuya función de onda electrónica tome en cuenta el intercambio de electrones.

Para el caso de enlace más sencillo,  $H_2$ , dicho acoplamiento de espín es representado definiendo la función de onda del sistema como

$$\Phi = \phi_A(\alpha)\phi_B(\beta) \pm \phi_A(\beta)\phi_B(\alpha) \quad (1.5)$$

en donde  $\phi_A$  y  $\phi_B$  corresponden a los orbitales atómicos del núcleo  $A$  y  $B$  y los dos terminos corresponden a las dos posibilidades de acomodar a los electrones dentro del sistema, dado que son indistinguibles. La interferencia de ambos términos conducirá a la formación del enlace, en este caso, la interferencia constructiva (aquella con el signo  $+$ , que corresponde a la combinación de menor energía) da lugar a un aumento en el valor de la función de onda en la región internuclear, implicando que la probabilidad de que los dos electrones se encuentren entre los núcleos sea mayor [8, págs. 290-291]. Sus resultados pueden resumirse en la gráfica mostrada en la figura 1.1.

Heitler y London concluyeron de esta forma que la interacción atractiva entre dos átomos homonucleares tiene lugar debido a un efecto mecano-cuántico, esto es, la interacción de intercambio, también conocida como interacción de resonancia.

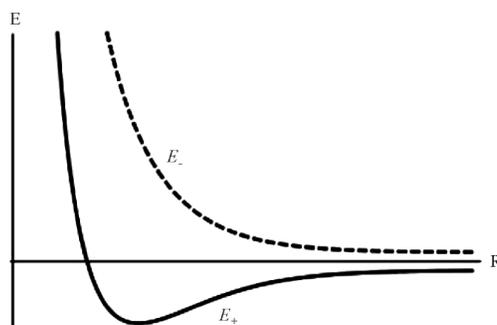


Figura 1.1: Energías para las configuraciones de la molécula de hidrógeno como función de la distancia internuclear, resultados de Heitler y London [9].

La teoría desarrollada por Heitler y London fue una versión mecano-cuántica de la teoría de Lewis sobre pares de electrones cuyos resultados constituyeron la base de la primer teoría formal sobre el enlace químico conocida como la teoría de enlace valencia.

## 1.2 Teoría de enlace valencia

El primer paso para entender esta teoría es considerar a la función de onda total como la superposición de la estructura covalente ( $\phi_{cov}$ ) y las estructuras iónicas ( $\phi_{ion}$  y  $\phi'_{ion}$ ) que pueden describir el sistema; la forma general de esta función para un sistema A-X es:

$$\Psi_{VB} = D_{cov}\phi_{cov}(A : X) + D_{ion} \left( \phi_{ion}(A^+X^-) + \phi'_{ion}(A^-X^+) \right) \quad (1.6)$$

En donde, el término  $D_{cov}$  corresponde al peso de la estructura covalente en la energía total del sistema, es decir, a la estabilización por el apareamiento de espín y el término  $D_{ion}$  es la contribución correspondiente a las estructuras iónicas estabilizadas por interacciones electrostáticas. De acuerdo a la teoría, el valor de dichos términos define la clasificación del enlace, un enlace covalente se caracteriza por poseer una contribución predominante de  $D_{cov}$  y uno iónico, por tener un peso mayor en las estructuras iónicas ( $D_{ion}$ ). En la literatura original, la mezcla de ambos se conoce como la energía de resonancia de desplazamiento de carga, representada por el término  $RE_{CS}$ ; éste es considerado un valor secundario y, de acuerdo con la descripción de enlace covalente puro de Pauling, es cero [10]-[12].

La popularidad de esta teoría tuvo su auge gracias a los trabajos de Pauling y Slater, quienes extendieron sus ideas para lograr describir y explicar enlaces en moléculas poliatómicas. Esta teoría permitió describir el enlace tipo  $\sigma$  y tipo  $\pi$ , además de permitir la promoción de electrones para la formación de orbitales híbridos (con espines desapareados), de forma que es capaz de explicar, de una manera más argumentada la formación de geometrías en moléculas sencillas. Fue en este momento de la historia que los conceptos de hibridación, superposición de estados y estructuras resonantes para explicar geometrías moleculares, ángulos de enlace y propiedades magnéticas, tuvieron su origen, quedando plasmados de manera memorable, en una serie de artículos que Pauling tituló *The Nature of the Chemical Bond (La Naturaleza del Enlace Químico)* [2].

El trabajo de Pauling tuvo un impacto significativo en la comunidad química de la época, introdujo términos cuánticos que permitían explicar conceptos como la resonancia o hibridación cuya existencia influye en la geometría y energía de las moléculas.

La descripción clásica entre el paradigma covalente-iónico del enlace dentro de la teoría de enlace valencia ha sido reexaminada a la luz de nuevas herramientas que se han sumado para construir la teoría moderna del enlace valencia.

El cambio sustancial consiste en la inclusión de métodos como el uso de orbitales semilocalizados (GVB Generalized Valence-Bond [13]), con acoplamiento de espín (SC VB, Spin Coupled Valence Bond [14]) o el uso de orbitales localizados en un esquema de multiestructura de enlace valencia, cuyos resultados pueden compararse con el método estándar CCSD(T) [15].

### 1.3 Teoría de orbitales moleculares

A la par del desarrollo de la teoría de enlace valencia surgió también una nueva forma de entender y abordar la descripción de un sistema químico. Mulliken [16] y Hund [17], de manera independiente, formulaban los postulados de lo que se conocería como la teoría de orbitales moleculares.

La teoría de orbitales moleculares se basa en la descripción de la función de onda a través de orbitales moleculares (OM)  $\psi$ , construídos mediante una combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA)  $\phi$ , según la ecuación 1.7:

$$\psi_j = \sum_{i=1}^{nOA} c_{ij} \phi_i, \quad (1.7)$$

en donde los coeficientes  $c_{ij}$  cuantifican la contribución de cada orbital atómico al orbital molecular, cuyo valor puede ser positivo o negativo.

Esta descripción matemática, permite una definición cualitativa y cuantitativa (energéticamente) del enlace mediante los diagramas de orbitales moleculares; proveyendo información sobre el orden de enlace y su geometría. De acuerdo a la teoría, el enlazamiento es posible gracias al traslape de los orbitales atómicos cuya simetría sea adecuada y cuya energía sea similar. En el esquema de enlace, también surgen combinaciones lineales cuya energía se considera antienlazante. El esquema más sencillo para la molécula de  $H_2$  se muestra en la figura 1.2. En él, los símbolos  $\sigma_s$  y  $\sigma_s^*$  representan las combinaciones lineales de enlace y antienlace de los orbitales atómicos, respectivamente, de forma que la función molecular de enlace es

$$\psi_\sigma = c_a \phi(1s_A) + c_b \phi(1s_B) \quad (1.8)$$

en donde, los coeficientes  $c_a$  y  $c_b$  corresponden al peso de cada orbital atómico a la función de onda molecular.

Siguiendo esta descripción del enlace químico, la simetría de los orbitales resulta en la obtención de: orbitales enlazantes ( $\sigma$ ), cuya contribución a la función de onda total ayuda a la estabilización de la interacción; antienlazantes ( $\sigma^*$ ), cuya contribución corresponde a la desestabilización de la interacción; y orbitales de no enlace,

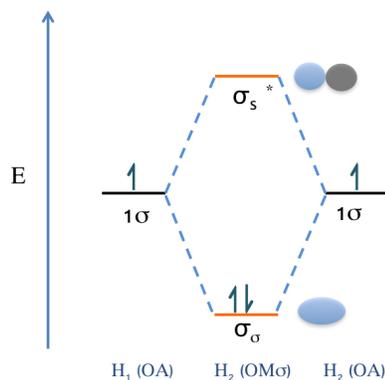


Figura 1.2: Diagrama de orbitales moleculares para la molécula  $H_2$

correspondientes a orbitales atómicos cuya simetría y energía no es apta para un traslape efectivo y no contribuyen a la estabilización de la interacción.

La teoría de orbitales moleculares permitió describir un gran número de moléculas y logró dar una explicación satisfactoria a fenómenos como la aromaticidad, cuya descripción en términos de la teoría de enlace valencia era pobre; ésto generó una aparente rivalidad entre las teorías, que, sin embargo, resultaría en la "proliferación" de ambas. A pesar de su éxito, cuando el sistema tiene un mayor número de orbitales atómicos el modelo se hace complejo y, al igual que la teoría de enlace valencia, éste tiene sus limitaciones.

Desde esta perspectiva es evidente que el enlace químico es un tema abierto que requiere profundizar en dos conceptos clave, la energía y la fuerza; por un lado, la energía cinética y potencial que poseen los electrones (de acuerdo al hamiltoniano) y por otro, las fuerzas electrostáticas que actúan sobre los núcleos; conceptos que se encuentran fundamentados en dos teoremas esenciales, el teorema de Virial y el teorema de Hellman-Feynman, de los cuales se presenta una breve descripción.

## 1.4 El teorema del virial

El teorema del virial [18] establece una relación entre la energía potencial y la energía cinética de un sistema (Ec.1.9). Su formulación cuántica se deriva de la formulación clásica y tiene su raíz en el principio de incertidumbre de Heisenberg, éste se expresa como:

$$\left\langle \sum_i q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \right\rangle = 2 \langle T \rangle . \quad (1.9)$$

donde  $q_i$  es la coordenada cartesiana del núcleo  $i$ .

Para una molécula en estado de equilibrio, el teorema se expresa como

$$- 2 \langle T_{elec} \rangle = \langle V_{elec} \rangle \quad (1.10)$$

es decir, una relación de balance entre el valor promedio de la energía cinética  $\langle T_{elec} \rangle$  y el valor promedio de la energía potencial  $\langle V_{elec} \rangle$  electrónica.

Para la molécula de  $H_2$ , el perfil de la energía total muestra que a medida que la distancia internuclear disminuye la energía potencial aumenta y luego decae hasta un valor mínimo, mientras la energía cinética primero disminuye hasta un valor mínimo y después aumenta (Fig.1.3, [18]).

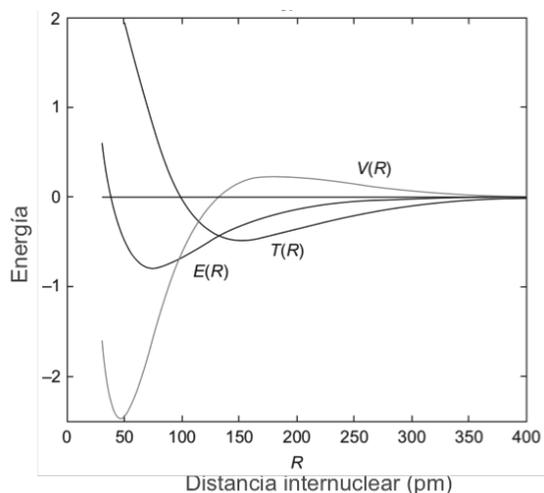


Figura 1.3: Perfil de la energía total, energía cinética y energía potencial para la molécula de  $H_2$  basado en el teorema de virial (adaptado de [18]).

La relación existente entre la energía cinética y potencial en la formación del enlace químico es explicada desde dos diferentes posturas. De acuerdo al trabajo de Ruedenberg [19], la disminución de la energía cinética relacionada con la deslocalización electrónica es la responsable de la formación del enlace; la segunda postura propone que la fuerza motriz en la formación de un enlace es la disminución de la energía potencial al redistribuirse la densidad electrónica en la región de enlace, idea expuesta por Slater [20] y Feynman [21].

## 1.5 El teorema de Hellman-Feynman

El teorema de Hellmann-Feynman [22], establece que para un sistema con energía total  $E$ , descrito por un Hamiltoniano,  $\mathcal{H}$  independiente del tiempo y una función de onda normalizada  $\Psi$ , la derivada de la energía con respecto a cualquier parámetro  $\lambda$  descrito en el Hamiltoniano, es igual a:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \Psi^* \left| \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda} \right| \Psi \right\rangle \quad (1.11)$$

Dado que una molécula puede considerarse como un sistema que consiste en núcleos fijos con una cierta distribución de densidad, haciendo un parámetro  $\lambda$  igual a una coordenada nuclear, y tomando en cuenta la aproximación de Born-Oppenheimer, la ecuación anterior toma la forma:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \Psi^* \left| \frac{\partial V}{\partial \lambda} \right| \Psi \right\rangle \quad (1.12)$$

que es el teorema electrostático de Hellman-Feynman, el cual muestra que la fuerza que actúa sobre un núcleo en cualquier sistema puede interpretarse únicamente en términos electrostáticos clásicos. La fuerza electrostática, llamada fuerza de Feynman, que actúa sobre los núcleos es la fuerza resultante de la repulsión por los otros núcleos del sistema y atracción por la densidad electrónica de la molécula.

Este modelo de fuerzas nos permite dividir el espacio molecular en regiones de enlace y antienlace (definidas por primera vez por T. Berlin [23], Fig. 1.4) en donde la acumulación de densidad electrónica en la región de enlace sobre en el eje internuclear, es suficiente para balancear la fuerza de repulsión nuclear logrando un equilibrio electrostático en donde la fuerza neta que experimenta cada núcleo es cero y la interacción es estabilizada.

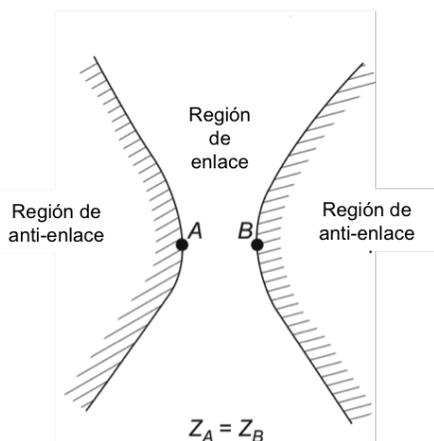


Figura 1.4: Regiones de enlace y antienlace en una molécula diatómica homonuclear.

Esta división de regiones de enlace y antienlace desde un modelo de fuerzas constituyó la antesala de una teoría a través de la cual, al igual que la teoría de enlace

valencia, es posible abordar el enlace químico, esto es, la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM, por sus siglas en inglés), la cual se describe a continuación.

## 1.6 Teoría cuántica de átomos en moléculas, QTAIM

La teoría cuántica de átomos en moléculas, mejor conocida como QTAIM por sus siglas en inglés (Quantum Theory of Atoms in Molecules), fue desarrollada y dada a conocer por R. F. W. Bader y colaboradores [3]. Esta teoría argumenta, con una formulación física y matemática precisa, la existencia de los átomos en las moléculas con base en la topología de la densidad electrónica (Ec.1.13) que las describe.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} n_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.13)$$

El estudio topológico de una función es el estudio sus propiedades morfológicas, las cuales se caracterizan a través de sus puntos críticos (mínimos, máximos y puntos silla) que pueden conocerse mediante su primera y segunda derivada, esto es, el gradiente y el laplaciano de la función, respectivamente. Cuando el gradiente de la densidad electrónica (Ec. 1.14) se desvanece (se hace cero) la función se evalúa en  $r = \infty$  o bien, posee un punto crítico:

$$\nabla\rho = \mathbf{i}\frac{\partial\rho}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial\rho}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial\rho}{\partial z} = 0 \quad (1.14)$$

Los términos  $\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{j}$  y  $\mathbf{k}$  de la ecuación 1.14 corresponden a los vectores unitarios a lo largo de los ejes  $x$ ,  $y$  y  $z$ , respectivamente.

Los puntos críticos se clasifican de acuerdo al grado ( $w$ ), definido como el número de curvaturas que no son cero en la función<sup>1</sup> y la signatura ( $\sigma$ ), que corresponde a la suma algebraica de cada curvatura, cuyos valores pueden ser  $\pm 1$ , dependiendo si la función posee un máximo (-1) o un mínimo (+1) localmente; así, cada punto crítico se representa como  $(w, \sigma)$ . Para un sistema molecular, existen cuatro tipos de puntos críticos estables que se asocian a un elemento específico que define a la molécula:

- (3, -3), un máximo local (tres curvaturas negativas), un atractor nuclear, NCP (Nuclear Critical Point)
- (3, -1), un punto de silla (dos curvaturas negativas y una positiva), un punto crítico de enlace, BCP (Bonding Critical Point)

<sup>1</sup>Por lo general, éste valor coincide con la dimensión espacial de la función, es decir, para un sistema molecular, cuya densidad electrónica es descrita en un espacio  $R^3$ ,  $w = 3$ .

- $(3, +1)$ , un punto crítico de anillo (dos curvaturas positivas y una negativa), RCP (Ring Critical Point)
- $(3, +3)$ , un mínimo local (tres curvaturas positivas), un punto crítico de caja, CCP (Cage Critical Point)

El campo de las trayectorias de gradiente de la densidad electrónica provee una división natural del espacio que cumple con la condición de superficie de flujo cero, en donde las trayectorias de gradiente no se cruzan entre sí, dando lugar a regiones mononucleares o cuencas atómicas en donde existe un NCP. El enlace químico también posee una definición física y matemática contundente mediante el llamado camino de enlace BP (Bond Path), esto es, el conjunto de puntos dados por una única trayectoria de gradiente que conecta a diferentes NCP's y, en cuyo camino, en el punto de menor magnitud, se encuentra un BCP. Éste último es el punto en donde la superficie de flujo cero es intersectada por el BP definiendo las cuencas atómicas de los núcleos que interactúan. En la figura 1.5 se muestra, para la molécula de etileno ( $C_2H_4$ ), la densidad electrónica en un mapa de relieve y el mapa de las trayectorias de gradiente que lo caracteriza y regresa su estructura molecular. Por

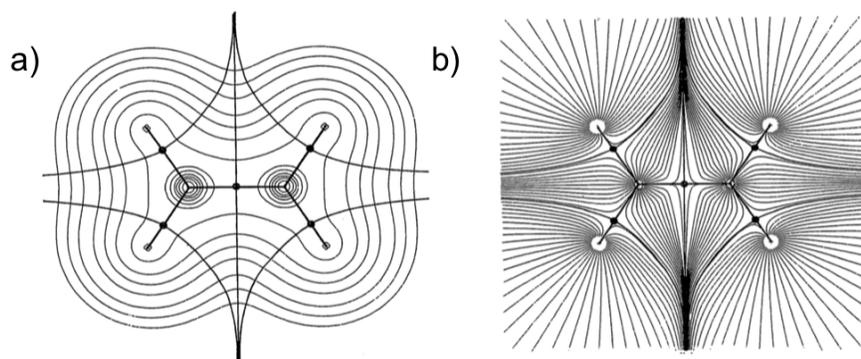


Figura 1.5: a) Mapa de relieve de la densidad electrónica  $\rho(r)$ , y b) su campo gradiente  $\nabla\rho(r)$ , adaptado de [3, pág. 30].

último, el laplaciano de la densidad electrónica ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ) se define como la traza de la matriz hessiana, cuya expresión es:

$$\mathcal{H} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{bmatrix} \quad (1.15)$$

es decir,

$$\nabla^2\rho = \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \quad (1.16)$$

De acuerdo al criterio de la segunda derivada, cuando  $\nabla^2\rho(r) > 0$  la densidad tiene un mínimo local, y cuando  $\nabla^2\rho(r) < 0$  la densidad tiene un máximo local; de tal

forma que analizando los puntos críticos mediante su segunda derivada es posible determinar si existe un enlace, un núcleo, un anillo o una caja.

El laplaciano de la densidad electrónica,  $\nabla^2\rho(r)$ , es también un indicativo de acumulación o disminución local de densidad electrónica; éste conforma regiones cuya estructura delimita las zonas de concentración o escasez de densidad electrónica, por lo que es otro de los métodos utilizados para el estudio de capas atómicas [24], [25].

Dada la importancia de la caracterización de enlaces químicos, se han desarrollado funciones o índices como son: la función de localización electrónica (ELF, por sus siglas en inglés) y el índice de interacciones no covalentes (NCI), que se describen brevemente a continuación.

## 1.7 La función de localización electrónica, ELF

Este método fue introducido por Becke y Edgecombe en 1990 [26]; se basa en la utilización de una función para medir la probabilidad de encontrar un electrón en un espacio cercano a otro electrón de referencia cuya posición es conocida y posee el mismo espín, el resultado es un mapeo de la probabilidad de encontrar regiones en el espacio que puedan asociarse con la localización de pares de electrones.

La medida de localización de un electrón está asociada al mínimo de la expresión:

$$D_\sigma = \tau_\sigma - \frac{1}{4} \frac{(\nabla\rho_\sigma)^2}{\rho_\sigma}, \quad (1.17)$$

en la cual  $\rho_\sigma$  es la densidad de espín y  $\tau_\sigma$ , la densidad de energía cinética; a medida que el valor de  $D$  se minimiza la localización es máxima. Partiendo de la expresión de la Ec. 1.17 y considerando una densidad electrónica uniforme de referencia dada por:

$$D_\sigma^0 = \frac{3}{5}(6\pi^2)^{2/3}(\rho_\sigma)^{5/3} \quad (1.18)$$

La función de localización electrónica es:

$$ELF = \eta = \frac{1}{1 + \chi_\sigma^2}, \quad (1.19)$$

en donde,

$$\chi_\sigma = \frac{D_\sigma}{D_\sigma^0}, \quad (1.20)$$

corresponde a un índice adimensional de localización calibrado con respecto a la densidad electrónica uniforme de referencia. Así, la función ELF (Ec. 1.19) varía entre valores de 0 y 1, cuando  $\eta = 1/2$  a probabilidad es mínima (correspondiente a

la densidad de referencia) y cuando  $\eta = 1$ , la probabilidad es máxima, es decir, corresponde a una localización perfecta [26]. En la práctica, este valor de probabilidad evaluado en cada punto del espacio no alcanza los valores máximos, las regiones cuyo valor de  $\eta$  es grande pueden asociarse con la localización de pares de electrones y las regiones donde este valor es bajo se consideran regiones de frontera [27]. Mediante este principio es posible visualizar la estructura de capas de los átomos, graficando el valor de  $\eta$  vs la distancia internuclear [26].

El análisis de enlaces químicos mediante este principio fue generalizado por Silvi y Savin en 1994 [28]. Para entenderlo es necesaria la definición de algunos conceptos, los dominios de localización, las cuencas y su orden sináptico.

Los dominios de localización corresponden a regiones del espacio cuyo valor de  $\eta$  no varia, éstos pueden visualizarse mediante isosuperficies cuyo color puede asociarse a un valor específico de  $\eta$ . Las cuencas corresponden a regiones que contienen todos los puntos que se conectan a un máximo de ELF. Éstas pueden ser cuencas nucleares, que corresponden a las regiones de los núcleos atómicos, o, cuencas de valencia, cuyo orden depende del número átomos cuyas capas de valencia estén involucradas; es decir, es monosináptica cuando solo reside en un átomo (pares libres del modelo de Lewis), disináptica cuando involucra a dos átomos (enlaces de dos centros, covalentes, representada como  $V(A,X)$ ), trisináptica, cuando involucra a tres átomos (enlaces de tres centros, representada como  $V(A,X,Y)$ ), y polisinápticas, cuando es un número mayor de átomos involucrados (representada como  $V(A,X,Y,\dots)$ ).

La figura 1.6 muestra cuatro ejemplos de sistemas químicos analizados mediante ELF en donde es posible ver las cuencas y su orden correspondiente que caracteriza a cada uno.

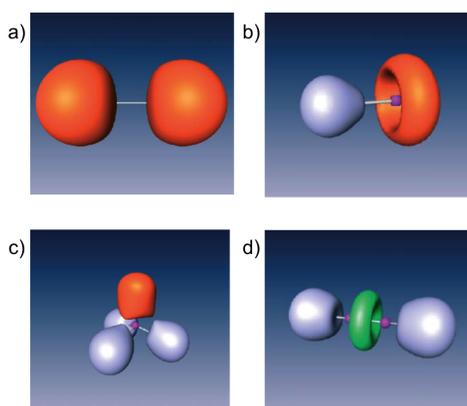


Figura 1.6: Isosuperficies de ELF ( $\eta = 0,8$ ) para los sistemas: a) He<sub>2</sub>, b) HF c) NH<sub>3</sub> y d) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Las regiones en color anaranjado corresponden a cuencas monosinápticas (pares libres de electrones), las de color azul claro representan cuencas disinápticas y las de color magenta, corresponden a cuencas nucleares. Para el etino, la isosuperficie de color verde representa el enlace triple entre carbonos (las figuras fueron adaptadas de [27]).

Como se aprecia en la figura 1.6, el tipo de cuencas nos ayuda a caracterizar las interacciones; en  $\text{He}_2$ , las cuencas monosinápticas indican la interacción no enlazante de los átomos de helio; en el caso de  $\text{HF}$  y  $\text{NH}_3$ , las cuencas monosinápticas indican la presencia de un par libre de electrones en el átomo de flúor y nitrógeno, respectivamente, y, para  $\text{C}_2\text{H}_2$ , la cuenca en color verde, que representa el enlazamiento entre átomos de carbono, indica la interacción covalente entre éstos, caracterizada por la presencia de electrones en el medio la distancia internuclear.

## 1.8 Interacciones no covalentes, NCI

El índice NCI (Non-Covalent Interactions) [29] es una herramienta utilizada para la visualización e identificación de interacciones no covalentes como las interacciones de van der Waals o los enlaces de hidrógeno.

Este índice tiene su base en la densidad electrónica y su primera derivada a partir de las cuales se construye lo que se define como el gradiente reducido de la densidad, cuya expresión es:

$$s(\mathbf{r}) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})^{3/4}}. \quad (1.21)$$

La función  $s(\mathbf{r})$  es una función adimensional que describe que tanto se desvía la densidad electrónica de una distribución electrónica homogénea, por lo tanto, en regiones en donde la densidad decae exponencialmente, el gradiente reducido tendrá valores positivos con alta magnitud en comparación con las regiones de enlace covalente o no covalente, en donde el gradiente reducido posee magnitudes pequeñas (cerca de cero).

La determinación y clasificación de la interacción hace uso del signo del laplaciano de la densidad, específicamente en el segundo eigenvalor de la matriz hessiana ( $\lambda_2$ ), cuyo signo define una interacción covalente o no covalente cuando  $\lambda_2 < 0$  o  $\lambda_2 > 0$ , respectivamente. El otro parámetro importante es el propio valor de la densidad electrónica, de forma que el método suele representarse en grafos del gradiente reducido vs el producto  $\lambda_2\rho(\mathbf{r})$ .

Al igual que ELF, utilizando los valores obtenidos de  $\lambda_2\rho(\mathbf{r})$  para un sistema molecular, es posible construir mapas de isosuperficies que permiten localizar regiones que corresponden a interacciones no covalentes.

## 1.9 Caracterización del enlace químico

El desarrollo de teorías sobre el enlace químico ha permitido, sobre todo, su clasificación y caracterización. Como se ha redactado en secciones anteriores, las dos grandes familias del enlace químico son los enlaces covalentes y los enlaces iónicos, cuya descripción se argumenta de manera completa desde la teoría VB. Sin embargo, resulta imposible limitar todos los enlaces químicos a este orden binario, pues existen otro tipo de interacciones con propiedades y características distintas, como son los puentes de hidrógeno, las interacciones de van der Waals y la interacción entre átomos metálicos.

La tabla 1.1 muestra de manera resumida las características principales de los tipos de enlace químico más populares, un estimado de su energía y su dependencia con la distancia internuclear.

	Energía/(kJ/mol)		Características generales
Covalente	711 (diamante)		Compartición de electrones de la capa más externa entre dos átomos
Iónico	750 (NaCl)	$r^{-1}$	Atracción electrostática de iones con cargas opuestas
Metálico	110 (Na)		Atracción entre núcleos metálicos cargados positivamente y nubes de electrones en su alrededor
Hidrógeno	29 (HF)		Interacción entre dipolos permanentes entre el átomo de hidrógeno y un átomo electronegativo
van der Waals	10 (CH <sub>4</sub> )	$r^{-6}$	Fuerzas electrostáticas entre dipolos (sean permanentes o inducidos)

Tabla 1.1: Clasificación y descripción del enlace químico.

A pesar de la clasificación mostrada en la tabla 1.1, existen casos anómalos que ponen en evidencia nuestro hueco en el entendimiento y conocimiento del enlace químico.

De acuerdo a la teoría moderna de enlace valencia (MVB, por sus siglas en inglés), la figura 1.7 muestra el perfil de la energía de disociación para los sistemas a) H<sub>2</sub>, b) F<sub>2</sub> y c) NaF, las curvas en color azul corresponden a la contribución de la estructura covalente para a y b, y para c, ésta corresponde a la estructura iónica; las líneas en color rojo representan la energía optimizada del estado basal, energía exacta, que corresponde a la combinación de los componentes iónicos y covalentes que describen la interacción [11].

Como puede observarse en la figura 1.7, la descripción covalente se aproxima bien a la curva exacta para H<sub>2</sub> (Fig. 1.2, a), de la misma forma, el enlazamiento en NaF (Fig. 1.2, b) se ajusta a la curva de la contribución iónica de la interacción, perfiles que están en acuerdo con la descripción clásica para estos sistemas.

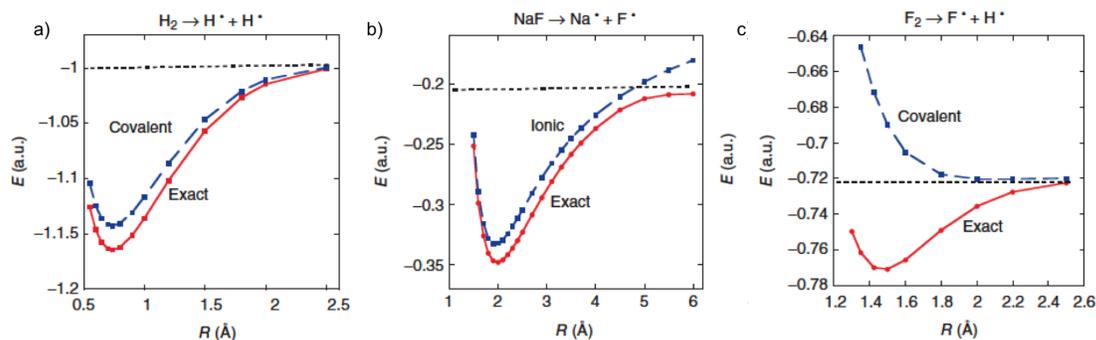


Figura 1.7: Perfil de la energía de disociación para los sistemas a)  $H_2$ , b)  $NaF$  y c)  $F_2$ . Adaptadas de [27], pág. 167.

Un resultado inesperado se obtuvo para el enlace en  $F_2$  (Fig. 1.7, c). Dado que se trata de una molécula homonuclear con una distribución de carga equivalente, el enlace esperado es covalente, sin embargo, como puede apreciarse, la contribución de la estructura covalente es más bien repulsiva, es decir, no contribuye a la estabilización de la interacción. De acuerdo a esta teoría, la estabilización reside en el término de resonancia,  $RE_{CS}$  originado por la mezcla de estructuras iónicas en la estructura covalente. Esta descripción, que dista de una descripción covalente clásica, ha constituido la base para la definición de un nuevo tipo de enlace denominado el enlace de desplazamiento de carga (CS Charge Shift bonding) que resulta de la fluctuación entre las formas iónicas y covalentes de la densidad electrónica. Esta nueva familia de enlace químico incluye también a los sistemas homonucleares  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $O_2$  y  $N_2$ , y el enlace central de la molécula de [1.1.1] propelano, cuyo término  $RE_{CS}$  de acuerdo a la MVB es grande [27].

Otro ejemplo intrigante de interacciones químicas corresponde a aquellas en donde se ha reportado la presencia de atractores no nucleares (NNA, por sus siglas en inglés) también conocidos como pseudo-átomos, en la densidad electrónica.

La primera evidencia numérica de un pseudo-átomo fue encontrada en la densidad electrónica en el dímero de Litio ( $Li_2$ ) por Besnaiou *et al.* en 1955 [30]. Estos resultados fueron confirmados utilizando diferentes métodos y conjuntos base, de forma que se llegó al consenso de que podrían ser excepciones propias de algunos metales alcalinos.

En el presente trabajo nos proponemos aportar al entendido de estas interacciones cuya descripción química representa un reto a nuestro entendimiento mediante el análisis topológico de la Matriz Densidad de Orden Uno (MDR-1). En el capítulo siguiente se describe el formalismo matemático de ésta y su relación con el enlace químico.

## Capítulo 2

# Matrices Densidad Reducida

Los operadores de densidad fueron introducidos en épocas tempranas de la mecánica cuántica, siendo utilizados principalmente como análogos de las funciones de distribución en la mecánica estadística clásica.

El operador de densidad de orden  $N$  para un estado puro está dado por el producto externo de su función de onda, es decir:

$$\Gamma^N = |\Psi\rangle\langle\Psi|. \quad (2.1)$$

Representando a la función de onda como la combinación lineal de funciones base en un espacio vectorial dado, en donde  $|\Psi_i\rangle = \sum_{j=1}^M C_j^i |\Phi_i\rangle$ , la expresión anterior puede desarrollarse como

$$\Gamma_i^N = \sum_{j=1} C_j^i |\Phi_i\rangle \sum_{k=1} C_k^{i*} \langle\Phi_k|. \quad (2.2)$$

Reacomodando términos, obtenemos

$$\Gamma_i^N = \sum_{j=1} \sum_{k=1} C_j^i C_k^{i*} |\Phi_i\rangle\langle\Phi_k| \quad (2.3)$$

en donde la suma del producto de coeficientes nos permite reescribirla en forma matricial como

$$\Gamma_i^N = |\Phi\rangle\Gamma_i^N\langle\Phi| \quad (2.4)$$

con:

$$(\Gamma_i^N)_{jk} = C_j^i C_k^{i*}, \quad (2.5)$$

la matriz de elementos  $jk$  que da origen al nombre de esta entidad, la matriz densidad [31].

Partiendo de esta expresión y reescribiéndola en términos de una base continua de coordenadas  $\mathbf{x}_i = (r_i, \sigma_i)$ , en donde  $r_i$  corresponde a la coordenada espacial  $(x_i, y_i, z_i)$  y  $\sigma_i$  a la coordenada de espín, obtenemos:

$$\Gamma^N(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_N) = \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_N) \quad (2.6)$$

expresión conocida como la matriz de densidad de N-cuerpos [31], que contiene, al igual que la función de onda, toda la información de un sistema de  $N$  partículas y cuya interpretación es la distribución de probabilidades de  $N$  partículas asociada a una solución de la ecuación de Schrödinger [32].

Como puede observarse en la expresión anterior algunas coordenadas son primadas. Los conjuntos de coordenadas primadas  $\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots$  y no primadas,  $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots$ , pueden pensarse dos conjuntos de índices que dan un valor numérico que puede representarse como un elemento de una matriz.

Con el fin de evaluar valores promedio de observables asociados a un sistema descritos por un operador que depende de un número menor de partículas a la vez, ( $P < N$ ), Löwdin [33] y McWeeny [34] propusieron el uso de matrices reducidas cuya construcción se obtiene mediante la integración de la función  $\Gamma^N$  sobre las variables correspondientes  $P + 1$ , es decir:

$$\Gamma^P(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_P; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_P) = \quad (2.7)$$

$$\binom{N}{P} \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_P, \mathbf{x}_{P+1}, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_P, \mathbf{x}_{P+1}, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_{P+1}, \dots, d\mathbf{x}_N.$$

Estas expresiones son utilizadas para la obtención de valores esperados de operadores correspondientes al orden de la matriz reducida, lo que nos permite trabajar con una función compacta y suficiente para el análisis de sistemas moleculares.

Debido a que muchas propiedades físicas y químicas dependen de uno o dos electrones a la vez, por ejemplo, el operador de energía (hamiltoniano) cuya evaluación consiste en el cálculo de la energía cinética asociada a un electrón y la energía asociada a la interacción entre pares de partículas (Ec. 1.3), es evidente que las matrices densidad reducida de mayor importancia corresponden a la de orden uno y orden dos ( $P = 1$  y  $P = 2$ ). Estas matrices se conocen como la Matriz Densidad Reducida de Orden Uno (MDR-1) y la Matriz Densidad Reducida de Orden Dos (MDR-2) y se representan mediante los símbolos  $\gamma$  y  $\Gamma^2$ , respectivamente.

De la ecuación 2.7, las definiciones de estas matrices son:

$$\gamma(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) = \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N), d\mathbf{x}_2, \dots, d\mathbf{x}_N \quad (2.8)$$

y,

$$\Gamma^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N), d\mathbf{x}_3, \dots, d\mathbf{x}_N \quad (2.9)$$

Mediante estas matrices densidad reducida es posible entonces reescribir el valor esperado del hamiltoniano como:

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \sum_i \int \mathcal{H}_i \gamma(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) d\mathbf{x}_1 + \sum_{i < j} \int \mathcal{H}_{ij} \Gamma^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (2.10)$$

En otras palabras, el hamiltoniano está completamente determinado por la matriz reducida de orden uno (MDR-1) y la matriz reducida de orden dos (MDR-2).

## 2.1 La Matriz Densidad Reducida de Orden Uno (MDR-1)

De acuerdo a la teoría de las matrices densidad reducida [33]-[35], toda la información de un sistema molecular que depende de una sola partícula se encuentra en la MDR-1, es decir, podemos evaluar los valores esperados de todos los operadores de una sola partícula mediante la MDR-1.

Existen dos propiedades importantes de la MDR-1 que la sustentan como una herramienta útil para el estudio de sistemas moleculares, se puede escribir en términos de los espín orbitales naturales y la propiedad de ser una función  $N$ -representable, las cuales se describen a continuación.

### 2.1.1 Los espín-orbitales naturales

La MDR-1 puede ser escrita en términos de una base en la cual es diagonal. El nombre que reciben las funciones que forman dicha base son los espín-orbitales naturales ( $\varphi_i$ ) y son funciones propias de  $\gamma(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1)$  [33], es decir, satisfacen la relación:

$$\int d\mathbf{x}' \gamma(\mathbf{x}; \mathbf{x}') \varphi_i(\mathbf{x}') = \lambda_i \varphi_i(\mathbf{x}) \quad (2.11)$$

donde los valores propios  $\lambda_i$  son los números de ocupación de los espín-orbitales naturales. Considerando que conocemos la función de onda de un sistema aproximada por un determinante de Slater o a una combinación lineal de varios determinantes, cuya construcción está dada en términos de un conjunto de  $M$  espín-orbitales  $\phi_i$  mediante los cuales es posible reescribir a los espín-orbitales naturales  $\varphi_i$ , la matriz densidad de orden uno toma la forma:

$$\gamma(\mathbf{x}; \mathbf{x}') = \sum_{i=1}^M \lambda_i \varphi_i(\mathbf{x}) \varphi_i^*(\mathbf{x}') \quad (2.12)$$

en donde los valores propios  $\lambda_i$  son los números de ocupación de los espín-orbitales naturales.

### 2.1.2 $N$ -representabilidad de la MDR-1

El problema de la  $N$ -representabilidad consiste en asegurarse que todas las matrices de densidad puedan representarse mediante un conjunto de funciones de onda de  $N$ -partículas antisimetrizadas al minimizarse la energía con respecto a la MDR-1. Las condiciones suficientes y necesarias para la MDR-1 de ser  $N$ -representable son:

$$0 \leq n_i \leq 1 \quad (2.13)$$

y,

$$\sum_i n_i = N. \quad (2.14)$$

La primer condición limita la ocupación de cada orbital por un sólo electrón, de acuerdo al principio de exclusión de Pauli, y la segunda expresa el hecho de que la suma de los electrones es  $N$ , que puede expresarse como:

$$tr \gamma(\mathbf{x}; \mathbf{x}') = \int \gamma(\mathbf{x}; \mathbf{x}) d\mathbf{x} = N \quad (2.15)$$

El cumplimiento de estas condiciones hacen a la MDR-1 un ensamble  $N$ -representable, es decir, podemos utilizar la MDR-1 como variable fundamental representativa de un sistema de  $N$  partículas y obtener el valor esperado de cualquier operador de una partícula como funcional de la MDR-1 [32], [33].

### 2.1.3 Evaluación de la MDR-1 e interpretación

A partir de la ecuación 2.12 es posible obtener una expresión de la MDR-1 que puede ser evaluada considerando únicamente las coordenadas espaciales. La función de onda puede aproximarse por un sólo determinante de Slater cuyos orbitales canónicos coinciden con los orbitales naturales, reescribiéndola como una combinación lineal de orbitales atómicos (orbitales moleculares,  $\psi_i$ ) cuya coordenada de espín ha sido integrada y sustituyendo esta función en la 2.12 es posible obtener la expresión dependiente solo de las coordenadas espaciales ( $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r}'$ ):

$$\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = \sum_i^{\text{occ}} n_i \psi_i(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}') \quad (2.16)$$

en donde,  $n_i$  son los números de ocupación de los orbitales moleculares,  $\psi_i = \psi_i^*$ , dado que la función es real, y los puntos  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r}'$  representan dos conjuntos de puntos en el espacio que pueden interpretarse como índices de una matriz.

Considerando el caso cuando  $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ , es decir, cuando los índices de la matriz son iguales, obtenemos los elementos diagonales de la MDR-1 cuya forma es bien conocida, la densidad electrónica:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ}} n_i \psi_i(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

La interpretación física de los elementos diagonales de la MDR-1 es la probabilidad de encontrar a un electrón por unidad de volumen ( $e/\text{Bohr}^{-3}$ ), cuya integración resulta en el número de electrones de un sistema dado (2.15). Los elementos fuera de la diagonal, es decir, cuando  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r}'$  corresponden a puntos diferentes, han sido asociados con la energía cinética y de repulsión de los electrones [36] y pueden ser entendidos como una extensión no local de la densidad electrónica.

En resumen, el significado físico de la MDR-1 es una descripción más general de la densidad (elementos diagonales de la MDR-1) y la interferencia de orbitales (elementos no diagonales de la MDR-1) de un determinado sistema en las tres dimensiones del espacio.

## 2.2 Aplicaciones de la MDR-1

### 2.2.1 La MDR-1 en la teoría de los funcionales de la densidad

El uso de la MDR-1 y la MDR-2 como variables fundamentales es evidente en la teoría de los funcionales de la densidad.

El nombre de esta teoría es conocida como la teoría del funcional de la matriz de densidad reducida o RDMFT por sus siglas en inglés (Reduced Density Matrix Functional Theory); su idea básica es la utilización de la MDR-1 para evaluar la energía de un sistema, es decir, la obtención de la energía como funcional de la MDR-1 [37]-[40]:

$$E[\gamma] = E_{cin}[\gamma] + E_{ext}[\gamma] + E_{int}[\gamma], \quad (2.18)$$

en donde  $E_{cin}[\gamma]$ ,  $E_{ext}[\gamma]$  y  $E_{int}[\gamma]$  corresponden a la energía cinética, externa y de interacción.

La principal ventaja de la RDMFT es que existe una expresión exacta para evaluar la energía cinética, que no es posible obtener mediante la densidad electrónica; la energía cinética reescrita como funcional de la MDR-1 es:

$$E_{cin}[\gamma] = \int d\mathbf{x} \lim_{x' \rightarrow +x} \left( -\frac{\nabla_{\mathbf{r}}^2}{2} \right) \gamma(\mathbf{x}; \mathbf{x}'). \quad (2.19)$$

Las expresiones para evaluar  $E_{ext}[\gamma]$  y  $E_{int}[\gamma]$  son:

$$E_{ext}[\gamma] = \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' v_{ext}(\mathbf{x}; \mathbf{x}') \gamma(\mathbf{x}; \mathbf{x}') \quad (2.20)$$

$$E_{int}[\gamma] = E_H[\gamma] + E_x[\gamma] + E_c[\gamma] \quad (2.21)$$

en donde los términos de la energía de Hartree ( $E_H[\gamma]$ ) y de intercambio ( $E_x[\gamma]$ ) también se expresan de manera sencilla como:

$$E_H[\gamma] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' v_c(\mathbf{r}; \mathbf{r}') \gamma(\mathbf{x}'; \mathbf{x}) \gamma(\mathbf{x}; \mathbf{x}') \quad (2.22)$$

y

$$E_x[\gamma] = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' v_c(\mathbf{r}; \mathbf{r}') \gamma(\mathbf{x}'; \mathbf{x}) \gamma(\mathbf{x}; \mathbf{x}'), \quad (2.23)$$

respectivamente; quedando como único término a ser aproximado el correspondiente a la energía de correlación ( $E_c[\gamma]$ )[40].

### 2.2.2 La MDR-1 y el enlace químico

A pesar de la intrínseca relación de la MDR-1 con la densidad electrónica pocos trabajos se han dedicado a su estudio para abordar el enlace químico; el primero de ellos corresponde al realizado por Schmider *et al.* en 1992 [36].

En este trabajo seminal se presenta una interpretación del enlace químico como un fenómeno basado en la correlación de fase de las funciones de onda atómicas, expresada en la presencia de contribuciones de interferencia en las regiones fuera de la diagonal de la MDR-1 que pueden relacionarse con los conceptos de enlace y antienlace. Los sistemas estudiados corresponden a moléculas diatómicas lineales,  $H_2$ ,  $He_2$ ,  $Li_2$ ,  $LiH$  y  $HF$ , además de los sistemas triatómicos lineales correspondientes a  $FHF^-$ ,  $FHF^+$ ,  $FLiF^-$ ,  $FLiF^+$  y  $FHeF$ . La importancia de este primer trabajo reside en la alineación del enlace al eje  $z$ , que permite reducir el número de coordenadas de las que depende la MDR-1; dado que  $x = y = 0$  y  $x' = y' = 0$ , la 2.16 puede reescribirse como:

$$\gamma(z; z') = \sum_i^{occ} n_i \psi_i(z) \psi_i^*(z'), \quad (2.24)$$

una función bidimensional que puede ser visualizada en mapas bidimensionales como los que se muestran en la figura 2.1 para los sistemas de  $H_2$  y  $He_2$ .

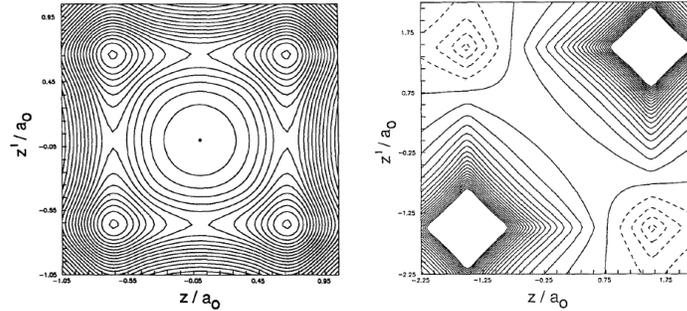


Figura 2.1: Mapas de  $\gamma(z; z')$  para las moléculas  $H_2$  (izquierda) y  $He_2$  (derecha); las líneas continuas corresponden a valores positivos de  $\gamma(z; z')$  y las líneas segmentadas corresponden a valores negativos (adaptada de [36]).

Como puede observarse en la 2.1, la interacción entre átomos de hidrógeno posee valores positivos de  $\gamma(z; z')$  en todo el mapa, indicando una contribución en fase de los orbitales  $s$  a lo largo de la distancia internuclear; en el caso de  $He_2$  los valores de  $\gamma(z; z')$  cambian, son positivos en las coordenadas nucleares cuando  $z = z'$  y son negativos cuando  $z = z_{He_1}$  y  $z' = z_{He_2}$ , es decir, la interacción entre los núcleos es fuera de fase.

La continuación de este estudio corresponde al trabajo de Sandoval [41], [42], en donde los sistemas  $H_2$ ,  $He_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $HCl$ ,  $LiH$  y  $LiF$  son analizados. El trabajo presenta mapas de la MDR-1 de las moléculas y mapas de diferencia con las promoléculas ( $\delta\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$ ) brindando una forma de caracterizar dichas interacciones a través del Punto Crítico de Interacción de Core (PCIC), punto crítico evaluado en  $z = z_A$  y  $z' = z_B$ , presentando por primera vez un vocabulario para interpretar los mapas obtenidos mediante una división cualitativa del mismo. Ellos observaron que el PCIC es un máximo para una interacción covalente, un mínimo en el caso de una interacción iónica y un punto de silla para los enlaces de desplazamiento de carga. En la figura 2.2 se muestran los mapas correspondientes a los sistemas  $LiH$  y  $F_2$  obtenidos del trabajo de Sandoval *et al.*, cuya caracterización corresponde a un enlace iónico y un enlace de desplazamiento de carga de acuerdo al PCIC. Partiendo de

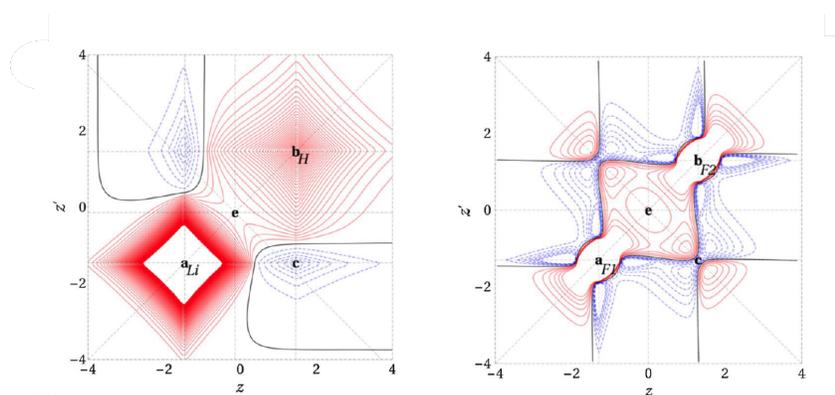


Figura 2.2: Mapas de  $\gamma(z; z')$  para las moléculas  $LiH$  (izquierda) y  $F_2$  (derecha); las líneas de contorno en color rojo corresponden a valores positivos y las de color azul corresponden a valores negativos. En los mapas es posible identificar los núcleos ( $a$ ,  $b$ ), el punto crítico de enlace de la teoría de Átomos en Moléculas [3] ( $e$ ) y el Punto Crítico de Interacción de Core (PCIC) como el punto  $c$  [42].

este trabajo e inspirados en la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas, proponemos el estudio topológico de la MDR-1, es decir, su estudio a través de su primera y segunda derivada, el gradiente y laplaciano de la MDR-1.

# Capítulo 3

## Metodología

### 3.1 Métodos de estructura electrónica

En este capítulo describiremos brevemente los métodos de la química computacional, para una revisión a detalle, véase [8], [43].

#### 3.1.1 El método Hartree-Fock

La teoría en que se basa el método Hartree-Fock consiste en la consideración del electrón como una partícula independiente descrita mediante su propio orbital, cuya probabilidad de encontrarlo considera un campo potencial promedio debido a la atracción a los núcleos y la repulsión hacia los demás electrones del sistema. La función de onda total se construye mediante la multiplicación de funciones mono-electrónicas colocadas en un determinante de Slater cuya forma cumple el principio de antisimetría:

En el método de Hartree-Fock se combina el producto de Hartree con la antisimetría de la función de onda, expresada por el determinante de Slater en donde el hamiltoniano es sustituido por el operador de Fock de una partícula, definido como:

$$F(\mathbf{x}_1) = H(\mathbf{x}_1) + \sum_j J_j(\mathbf{x}_1) + K_j(\mathbf{x}_1) \quad (3.1)$$

en donde  $H_{\mathbf{x}_1}$  es el operador mono-electrónico que describe las contribuciones de una partícula,  $J_j(\mathbf{x}_1)$  es el operador coulombico que describe la repulsión entre pares de electrones y  $K_j(\mathbf{x}_1)$  es el operador de intercambio que describe la energía de intercambio que resulta de la antisimetría de la función de onda.

El problema se resume entonces en encontrar las funciones propias de este operador,

$$F|\phi_i\rangle = \epsilon_i|\phi_i\rangle, \quad (3.2)$$

cuyas soluciones son los espín orbitales canónicos de HF,  $|\phi_i\rangle$ , cuya energía es  $\epsilon_i$ .

La solución a esta ecuación de valores y funciones propias comienza con la propuesta de un orbital molecular de prueba, dicha función es una combinación lineal de funciones base, es decir, es construída mediante el principio CLOA (Combinación Lineal de Orbitales Atómicos) [44]; partiendo de esta función de prueba se busca minimizar la energía con respecto a los parámetros de la función de onda, proceso de optimización llevado a cabo mediante los multiplicadores de Lagrange, que repetido iterativamente, garantiza la obtención de una energía cuyo valor estará en el límite superior de la energía exacta del estado fundamental del sistema. Éste es el principio variacional, que nos da una dirección hacia la construcción de una mejor función de onda.

Dentro de la teoría del método existen dos posibilidades en que la función de onda describe al sistema, el modo restringido (RHF, por sus siglas en inglés), en donde los pares de electrones son descritos con el mismo orbital espacial con espines opuestos, o el modo no restringido (UHF, por sus siglas en inglés), en donde la restricción se relaja permitiéndolo el acomodo de los electrones en diferentes orbitales espaciales. El modo no restringido describe de mejor manera los procesos de disociación y, generalmente, produce una mejor energía en comparación de una función RHF, sin embargo, su uso puede llevar a un problema conocido como a contaminación de espín debido a que ésta no es una función propia del operador de espín  $\mathcal{S}^2$  [45], [46].

Utilizando un conjunto de funciones base suficientemente grande, la función de onda de HF permite explicar  $\approx 99\%$  de la energía total del sistema, sin embargo, es insuficiente para describir fenómenos químicos en donde el  $\approx 1\%$  restante suele ser importante. Esta diferencia entre la energía exacta y la energía de Hartree-Fock fue definida por Löwdin [45] como la energía de correlación electrónica:

$$E_{corr} = E_{exacta} - E_{HF}. \quad (3.3)$$

La correlación electrónica es la interacción entre los electrones de un sistema, la energía de correlación es una medida de cuánto es influenciado el movimiento de un electrón por la presencia de los demás electrones, ésta puede clasificarse como dinámica, relacionada al movimiento de los electrones y su probabilidad de aproximarse entre sí (también conocida como de corto alcance) o, no-dinámica (estática), relacionada con interacciones de largo alcance, de acuerdo a Sinanoglu [47].

En el método de HF cierta cantidad de correlación electrónica se considera mediante el término de intercambio electrónico que describe la correlación entre electrones cuyo espín es paralelo, que, de acuerdo al principio de exclusión de Pauli, dos electrones de espines paralelos no pueden encontrarse en la misma posición simultáneamente. Esta correlación es conocida como la correlación de Fermi.

El resto de correlación electrónica corresponde a la correlación coulombica causada por la posición espacial de los electrones con espines antiparalelos y su interacción repulsiva. Esta correlación no puede ser descrita mediante el método HF dado que

se considera un campo promedio, haciéndose necesaria su inclusión mediante los métodos denominados Post-Hartree-Fock, entre los cuales se encuentran el método de interacción de configuraciones (CI), el método perturbativo y de cúmulos acoplados (CC), los cuales se describen brevemente a continuación.

### 3.1.2 Interacción de Configuraciones

La base del método de interacción de configuraciones (CI) es la descripción de la función de onda como una combinación lineal de un número grande de determinantes de Slater cuyos coeficientes pueden variar. Cada determinante de Slater representa una configuración electrónica específica del sistema ayudando a que los electrones ocupen más espacio y se eviten entre sí (correlación Coulómbica) y permitiéndolo la consideración de estados excitados del sistema.

Partiendo de la solución de HF, en donde habrán orbitales ocupados del estado fundamental, se añaden configuraciones en donde los electrones ocupan orbitales virtuales, lo que se logra excitando a los electrones en todas las combinaciones posibles, sean simples (1 sólo electrón), dobles, triples o  $n$ -ésimas. El método completo de interacción de configuraciones se conoce como full CI, en él la función de onda total es una combinación lineal de todas las posibles configuraciones electrónicas posibles del sistema:

$$\Psi_{full-CI} = C_0\Psi_0 + \sum_i^a C_i^a\Psi_i^a + \sum_{ij}^{ab} C_{ij}^{ab}\Psi_{ij}^{ab} + \sum_{ijk}^{abc} C_{ijk}^{abc}\Psi_{ijk}^{abc} + \dots \quad (3.4)$$

en donde  $C_0\Psi_0$  es la configuración de referencia (obtenida de HF), y los términos subsiguientes, corresponden a las excitaciones simples ( $\sum_i^a C_i^a\Psi_i^a$ ), dobles ( $\sum_{ij}^{ab} C_{ij}^{ab}\Psi_{ij}^{ab}$ ), triples ( $\sum_{ijk}^{abc} C_{ijk}^{abc}\Psi_{ijk}^{abc}$ ) y  $n$ -ésimas. Los coeficientes de esta expresión son optimizados mediante el método variacional al igual que la optimización del método CLOA.

La función  $\Psi_{full-CI}$  es la solución exacta de la ecuación de Schrödinger en la base utilizada, sin embargo, sólo puede resolverse en sistemas sencillos debido a la cantidad de combinaciones que crece a medida que  $N$  lo hace. Este problema suele resolverse considerando únicamente algunas de las configuraciones excitadas, es decir, mediante el truncamiento de la función completa, cuyo ejemplo más común es el método CISD que incluye solo excitaciones simples y dobles:

$$\Psi_{CISD} = \Psi_0 + \sum_{i,a} C_i^a\Psi_i^a + \sum_{ij,ab} C_{ij}^{ab}\Psi_{ij}^{ab} \quad (3.5)$$

A pesar de la practicidad de esta expresión y cualquier otra en donde los términos han sido truncados, existe un inconveniente; el truncamiento conduce a un error de consistencia de tamaño debido a que no es posible obtener la energía total del sistema sumando la energía de los  $N$  subsistemas descritos por la función truncada. Existen métodos que permiten corregir el problema, por ejemplo, el método CI cuadrático (QCISD) [48], sin embargo, el costo computacional es elevado.

### 3.1.3 Métodos Perturbativos

Los métodos perturbativos se basan en la Teoría de Perturbaciones de Muchos Cuerpos (TPMC). El principio básico de la teoría es que el hamiltoniano puede escribirse como:

$$\mathcal{H}_{exacto} = \mathcal{H}_0 + \lambda\mathcal{H}_1 \quad (3.6)$$

en donde,  $\mathcal{H}_0$  es el operador de nuestro sistema de referencia y cuya solución es la función de onda de HF, y,  $\mathcal{H}_1$  es la perturbación (asumida como pequeña) multiplicada por un parámetro  $\lambda$  que determina la fuerza de la misma.

La perturbación se expresa como una expansión en serie de Taylor del parámetro  $\lambda$ :

$$\Psi = \lambda^0\Psi_0 + \lambda^1\Psi_1 + \lambda^3\Psi_3 + \dots \quad (3.7)$$

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda_1 E_i^{(1)} + \lambda_2 E_i^{(2)} + \dots \quad (3.8)$$

De acuerdo a esta expresión, cuando  $\lambda = 0$ ,  $\Psi_0 = \Phi_0$  y  $\mathcal{W}_0 = E_0$  obtenemos la perturbación de orden cero; las funciones  $\Psi_1, \Psi_2, \dots$ , y los términos  $E_i^{(1)}, E_i^{(2)}, \dots$ , son las energías correspondientes a las correcciones de primer orden, segundo orden y orden n-ésimo.

Combinando esta serie de potencias en la ecuación de Schrödinger e igualando término a término los coeficientes de las potencias es posible obtener las ecuaciones que permiten evaluar las correcciones del orden deseado. La teoría de perturbaciones de Møller-Plesset (MPPT, por sus siglas en inglés) considera a  $\mathcal{H}_0$  como el operador de Fock, las primeras correcciones a la energía en este contexto se expresan como:

$$E_i^{(0)} = \sum_i \epsilon_i, \quad (3.9)$$

$$E_i^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle, \quad (3.10)$$

$$E_i^{(2)} = \sum_{a<b}^{occ} \sum_{r<s}^{vir} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s)} \quad (3.11)$$

en donde los índices a, b, ..., y r, s, ..., denotan los orbitales ocupados y virtuales, respectivamente.

De acuerdo a estas expresiones podemos notar que la corrección de primer orden da la energía de HF, por lo que la corrección a la correlación electrónica comienza con el término de segundo orden; la inclusión de esta corrección da lugar al método conocido como MP2. Ésta corrección es la más utilizada debido a su simpleza y practicidad, el resto de correcciones son más complejas. La deficiencia de estos métodos perturbativos consiste en la convergencia, ya que no es posible garantizar que la expansión de la serie converja a los valores exactos [49], [50].

### 3.1.4 Cúmulos Acoplados

El método de cúmulos acoplados, (Coupled Cluster, CC), propuesto por Coester y Kümmel [51] e introducido por Cizek y Paldus para tratar la correlación electrónica [52], consiste en incluir todas las correcciones mediante el uso de operadores  $T_i$  que definen excitaciones de uno, dos, tres, ..., etc. electrones y cuya suma da la interacción completa entre ellos,  $\mathbf{T}$ .

$$\mathbf{T}_1|\Phi_0\rangle = \sum_i^{occ} \sum_a^{vir} t_i^a \Phi_i^a \quad (3.12)$$

$$\mathbf{T}_2|\Phi_0\rangle = \sum_{i<j}^{occ} \sum_{a<b}^{vir} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (3.13)$$

$$\mathbf{T}_3|\Phi_0\rangle = \sum_{i<j<k}^{occ} \sum_{a<b<c}^{vir} t_{ijk}^{abc} \Phi_{ijk}^{abc} \quad (3.14)$$

$$\dots \quad (3.15)$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3 + \dots + \mathbf{T}_N \quad (3.16)$$

La función de onda es descrita como una función exponencial cuya forma es:

$$\Psi_{CC} = e^{\mathbf{T}}|\Phi_0\rangle. \quad (3.17)$$

Reescribiendo el operador de excitaciones como una expansión de Taylor:

$$e^{\mathbf{T}} = 1 + \mathbf{T} + \frac{1}{2}\mathbf{T}^2 + \frac{1}{6}\mathbf{T}^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \mathbf{T}^k, \quad (3.18)$$

es posible obtener la siguiente expresión:

$$e^T = 1 + T_1 + \left(T_2 + \frac{1}{2}T_1^2\right) + \left(T_3 + T_2T_1 + \frac{1}{6}T_1^3\right) + \\ \left(T_4 + T_3T_1 + \frac{1}{2}T_2^2 + \frac{1}{2}T_2T_1^2 + \frac{1}{24}T_1^4\right) + \dots, \quad (3.19)$$

en donde, el primer término regresa la solución de HF, el segundo, corresponde a todas las excitaciones simples, y el resto de términos, agrupados entre paréntesis, cuya forma recuerda a un cúmulo, corresponde a todas las excitaciones dobles, triples, cuádruples, etc. Una gran ventaja del método es que esta expresión implica que cualquier expansión exponencial será consistente con el tamaño, es decir, es posible obtener un escalamiento físico de la energía, resolviendo el problema que existía en CI. De esta forma, la ecuación a resolver toma la forma:

$$\mathcal{H}e^T\Phi_0 = E_{CC}e^T\Phi_0, \quad (3.20)$$

a partir de la cual el procedimiento es análogo al método CI, se evalúa la energía como valor esperado de la función CC y se determinan los coeficientes de la expansión (también llamadas amplitudes) mediante el método variacional.

En la práctica, la inclusión de todas las excitaciones en el sistema eleva el costo computacional haciendo asequible el método únicamente para los sistemas más sencillos, además, dado que la contribución de los cúmulos de tres o más partículas es poco significativa, el operador  $\mathbf{T}$  suele truncarse. La primera aproximación significativa a la corrección es  $\mathbf{T} = \mathbf{T}_2$  y corresponde al método CCD (Coupled Cluster Doubles), en donde se consideran excitaciones dobles en su mayoría y pocas excitaciones de un electrón, la siguiente aproximación es  $\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2$ , que corresponde al modelo CCSD, en donde se incluyen excitaciones de uno y dos electrones; el siguiente modelo es CCSDT, en donde  $\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3$ , es decir, se incluyen las excitaciones de uno, dos y tres electrones del sistema. De estos modelos, el más óptimo en cuanto costo computacional y nivel de escalamiento para un sistema relativamente grande, es el modelo CCSD, el cual es comúnmente utilizado consiguiendo resultados deseados [53].

## 3.2 Teoría de los funcionales de la Densidad

La teoría de los funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) se basa en la utilización de la densidad electrónica como variable fundamental. El sustento de ésta es el hecho de que en una molécula en su estado fundamental no degenerado, la función de onda y su energía están determinadas por la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  que la describe. La prueba de esta teoría son los teoremas de Hohenberg y Kohn [54], los cuales enuncian:

- **Teorema 1.** El potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$  es (a excepción de una constante) un funcional único de  $\rho(\mathbf{r})$ ; dado que dicho potencial externo determina al hamiltoniano, entonces el estado base descrito de un sistema de  $N$  partículas es un funcional de  $\rho(\mathbf{r})$ .
- **Teorema 2.** El funcional que da la energía del estado fundamental del sistema, corresponde a la energía más baja si y sólo si, la densidad evaluada es la densidad electrónica exacta del estado fundamental.

De acuerdo a estos teoremas, es posible escribir entonces la energía como funcional de la densidad:

$$E_0[\rho_0] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{en}[\rho] + V_{nn}, \quad (3.21)$$

en donde algunos términos, por su parte, son también un funcional de  $\rho$ ;  $T$  es la energía cinética electrónica;  $E_{ee}$  es la energía debida a la interacción electrón-electrón;  $E_{en}$  es la energía debida a la interacción electrón-núcleo y  $V_{nn}$  es la repulsión entre núcleos.

Dado que los términos que involucran a los núcleos puede evaluarse de manera independiente al resto de los términos, la ecuación 3.21 puede dividirse, quedando los términos  $T[\rho]$  y  $E_{ee}[\rho]$  que conforman el funcional de Hohenberg-Kohn,  $F_{HK}$ :

$$F_{HK} = T[\rho] + E_{ee}[\rho], \quad (3.22)$$

en donde,

$$E_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (3.23)$$

Es decir, la energía puede reescribirse como:

$$E_0[\rho_0] = E_{en}[\rho] + V_{nn} + J[\rho] + (T[\rho] + E_{xc}[\rho]). \quad (3.24)$$

El reto de la teoría de los funcionales de la densidad reside en conocer la forma de los funcionales escritos entre paréntesis de la ecuación 3.24, mediante los cuales, la ecuación de Schrödinger podría ser resuelta de manera exacta.

Dentro del formalismo de la teoría surge la ecuación de Kohn-Sham [55], la cual es el equivalente a la ecuación de Schrödinger para partículas no interactuantes. Ésta se define por un potencial local externo (ficticio) en donde se mueven las partículas no interactuantes denominado  $V_{eff}(\mathbf{r})$  también conocido como el potencial de Kohn-Sham, cuya característica principal es que genera la misma densidad electrónica que el sistema de partículas interactuantes.

La representación típica de esta ecuación de eigenvalores es:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (3.25)$$

en donde el término  $\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$  corresponde a la energía cinética,  $\phi_i$  son el conjunto de orbitales no interactuantes con la energía  $\epsilon_i$ , que definen la densidad electrónica como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3.26)$$

y el potencial  $V_{eff}(\mathbf{r})$  tiene la forma:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}') + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (3.27)$$

en donde el último término corresponde al potencial de intercambio-correlación  $V_{xc}$  que es desconocido.

Como se mencionó en el capítulo anterior, el término correspondiente a la energía cinética electrónica puede evaluarse mediante la MDR-1, en lo que se conoce como RDMFT (ver sección 2.2.1); el resto de métodos DFT se enfocan en evaluar el término de intercambio-correlación  $E_{xc}[\rho]$  o el potencial de intercambio correlación  $V_{xc}$ .

Al conjunto de aproximaciones que se describen a continuación se les ha llamado peldaños de la escalera de Jacob (término acuñado por John P. Perdew [56]), haciendo referencia a la historia bíblica en donde la escalera subía al cielo, dado que constituyen varios niveles de sofisticación y precisión en la búsqueda de un funcional que lleve a una mejor descripción de los sistemas químicos, iniciando desde HF hasta métodos más avanzados.

El primer peldaño es la Aproximación de Densidad Local (LDA, por sus siglas en inglés) [57] es la aproximación más sencilla al término de intercambio-correlación, en donde éste es evaluado utilizando como magnitud de partida una energía de correlación uniforme (correspondiente a un gas electrónico uniforme), es decir:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.28)$$

en donde  $\epsilon_{xc}$  es la energía de correlación e intercambio por electrón en un gas electrónico uniforme en donde en cada punto, el valor de  $\rho_0$  es el mismo.

El siguiente peldaño es la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA, por sus siglas en inglés) [58], [59] que consiste en la expresión del funcional  $E_{xc}$  como una función no sólo de la densidad sino también del gradiente de la densidad, es decir:

$$E_{xc}^{GGA} = \int f_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (3.29)$$

El tercer peldaño corresponde a los métodos meta-GGA, cuya base es a añadir una de más elementos locales de densidad, el gradiente y laplaciano de la densidad, a la definición del funcional de intercambio-correlación:

$$E_{xc}^{MGGA} = \int f_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), \nabla^2\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (3.30)$$

En el siguiente peldaño se encuentran los métodos híbridos, que combinan las aproximaciones anteriores para describir mejor el funcional  $E_{xc}$ , dentro de estos, se encuentra el funcional B3LYP, que combina el funcional de intercambio de Becke (B88) [60] con el funcional de correlación desarrollado por Lee, Yang y Parr (LYP) [61], que contiene tres parámetros empíricos.

Por último, en el quinto peldaño se encuentran las aproximaciones consideradas como doblemente híbridas y/o aquellas que incluyen aproximaciones más avanzadas para la descripción del funcional de intercambio-correlación. La figura 3.1 muestra de manera ilustrada la escalera de Jacob en el contexto de DFT.

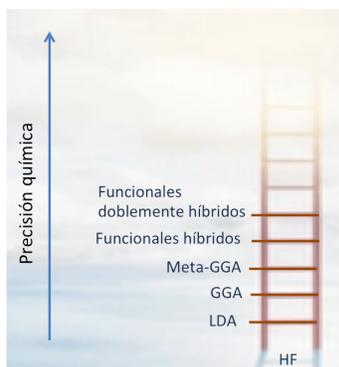


Figura 3.1: Ilustración de la escalera de Jacob en donde cada peldaño constituye un paso hacia la precisión química en DFT.

### 3.3 Conjuntos base

La forma de la función de onda de un sistema está dada por el tipo y número de funciones que conforman la combinación lineal que la constituye, el conjunto de estas funciones es denominado el conjunto base. La selección de un conjunto base adecuado proporcionará una mejor representación del sistema a estudiar.

El primer paso para construir un conjunto base es elegir el tipo de funciones a utilizar; existen dos tipos de funciones comúnmente utilizadas en los cálculos de estructura electrónica, las funciones de tipo Slater (STO, Slater Type Orbital), escritas en coordenadas esféricas, cuya forma es:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(\mathbf{r}, \theta, \phi) = NY_{l,m}(\theta, \phi)\mathbf{r}^{(2-l)}e^{-\zeta\mathbf{r}}, \quad (3.31)$$

donde,  $N$  es la constante de normalización y el conjunto de funciones  $Y_{l,m}$  son los armónicos esféricos; y las funciones de tipo gaussiano (GTO, Gaussian Type Orbital), usualmente escritas en coordenadas cartesianas:

$$\chi_{\alpha,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\alpha\mathbf{r}^2} \quad (3.32)$$

donde los valores de  $l_x$ ,  $l_y$  y  $l_z$  determinan el tipo de orbital atómico.

La diferencia sustancial entre estas funciones radica en el término exponencial, el cual depende de la distancia al núcleo. Cuando esta distancia se aproxima a cero, una función de tipo Slater no posee una derivada definida, hecho que representa de manera más fiel la descripción de una función de onda en las coordenadas nucleares al cumplir la condición de cúspide de Kato [62]; en el caso de una función de tipo gaussiano, la derivada está definida y posee una pendiente 0:

$$\left[ \frac{d}{dr}e^{-\alpha\mathbf{r}^2} \right]_{\mathbf{r}=0} = 0. \quad (3.33)$$

Esta descripción no es una descripción no realista de la función en las coordenadas nucleares como sucede con una función STO, además existe el inconveniente de que

su decaimiento es muy rápido en las regiones alejadas del núcleo en comparación con una función STO; sin embargo, estos problemas se resuelven mediante el uso de una combinación lineal de dos o más funciones gaussianas que son capaces de simular la forma y el comportamiento de una función STO a medida que el número de ellas aumenta.

Bajo esta idea surgen las funciones base de Pople [63], cuyos nombres se escriben como una secuencia de números y letras de tipo  $x - yzwG$ , en donde  $x$  indica el número de funciones que describen orbitales internos (de core), y  $yzw$ , el número de funciones que describen a los orbitales de valencia. Las letras  $y$ ,  $z$  y  $w$  se utilizan para indicar una diferente combinación lineal de funciones primitivas que representa a los orbitales de valencia, éstas se conocen como contracciones, en éstas la cantidad de números se refiere al número de contracciones usadas y el valor numérico de cada letra corresponde al número de primitivas en cada contracción. Mediante esta notación se denominan las bases de valencia dividida, como doble zeta ( $y, z$ ), triple zeta ( $y, z w$ ), etc.

A estas funciones suelen añadirse otras para describir mejor el sistema a representar; funciones de momento angular mayor ( $n + 1$ ) para mejorar la polarización que se denotan escribiendo la función aumentada entre paréntesis o mediante un asterisco, o funciones con exponentes más pequeños que dan lugar a funciones más difusas que ayudan a representar mejor las regiones alejadas de los núcleos y se denotan con un signo +, cuando se añaden funciones a los elementos del segundo periodo o ++ cuando se añaden funciones a los elementos del primero y segundo periodo, y el tipo de función añadida entre paréntesis. Por ejemplo, la base **6 - 31 + G\*** es una base parcialmente doble zeta (split valence = orbitales de valencia divididos) que describe un sistema utilizando 6 funciones gaussianas que conforman una zeta para orbitales de core y un conjunto de 3 funciones y 1 función (dos zetas) para describir a los orbitales de valencia, en donde se han añadido funciones difusas y una función de polarización a los elementos del segundo periodo [8].

Existe otro conjunto de bases utilizadas en los cálculos de estructura electrónica denominadas bases consistentes con la correlación. Éstas fueron desarrolladas por Dunning [64], [65] y su característica principal es que contribuyen de manera equilibrada a la energía de correlación incluyendo funciones con momentos angulares altos que ayudan a la reducción del error en la energía de correlación.

La idea clave detrás de los conjuntos base consistentes con la correlación es que éstos han sido optimizados usando funciones que incluyen correlación electrónica. Las funciones que contribuyen aproximadamente con la misma cantidad de energía de correlación se agrupan, de manera que la función total se estructura en capas, esquema particular para describir mejor a los orbitales de valencia. La nomenclatura clásica para estas bases es  $cc - pVXZ$ , en donde  $cc$  indica la consistencia con la correlación,  $p$  indica que se han agregado funciones de polarización sobre todos los átomos y  $VXZ$  indica el tipo de contracción para los orbitales de valencia (por ello la  $V$ ) y  $X$  indica el número de contracciones, en donde se utilizan las letras  $S$ ,

---

$D$ ,  $T$  y  $Q$  para indicar una, dos, tres y cuatro contracciones, respectivamente, y los números 5 y 6 para cinco y seis contracciones. A estos conjuntos base pueden agregarse funciones difusas mediante el prefijo *aug*, implicando que la base se ha aumentado; así una base de tipo aug-cc-pVTZ corresponde a una base con funciones de polarización y difusión incluídas en la que los orbitales de valencia son descritos mediante tres contracciones [8].

# Capítulo 4

## Resultados y discusión

### 4.1 Evaluación de la MDR-1 y su gradiente

Como se mencionó anteriormente, la topología de una función se caracteriza por los cambios que ésta tiene con respecto a las variables de la que depende. A través del estudio de dicha función en sus puntos críticos, máximos, mínimos o puntos silla (que pueden conocerse mediante su primera y segunda derivada) la función puede caracterizarse, permitiéndonos su análisis y su correcta interpretación.

Dado que la MDR-1 $[\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}')]]$  es una función de 6 variables, su estudio puede ser abordado a través de su primera y segunda derivada (gradiente y laplaciano) con respecto a las variables  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r}'$ .

Partiendo de la ec. 2.16, el gradiente de  $\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$  con respecto a  $\mathbf{r}$  se evalúa mediante la expresión

$$\nabla \gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = \sum_i^{\text{occ}} n_i [\nabla \psi_i(\mathbf{r})] \psi_i^*(\mathbf{r}'),$$

y de manera análoga, con respecto a  $\mathbf{r}'$

$$\nabla' \gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = \sum_i^{\text{occ}} n_i \psi_i(\mathbf{r}) \nabla \psi_i^*(\mathbf{r}').$$

Reescribiendo esta expresión en términos de una función gaussiana primitiva en su forma cartesiana (Ec. 3.32), cuya forma explícita es:

$$\chi_i(\mathbf{r}; \alpha, \mathbf{A}, \mathbf{l}) = (x - A_x)^{l_x} (y - A_y)^{l_y} (z - A_z)^{l_z} \exp[-\alpha |\mathbf{r} - \mathbf{A}|^2] \quad (4.1)$$

en donde  $\mathbf{r} = (x, y, z)$ ,  $\mathbf{A} = (A_x, A_y, A_z)$  y  $\mathbf{l} = (l_x, l_y, l_z)$ , obtenemos la expresión del

gradiente con respecto a  $\mathbf{r}'$ ,  $\nabla\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$ :

$$\begin{aligned}
\nabla'\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}') &= \sum_i^{\text{occ}} \sum_{j,k}^{\text{prim}} n_i c_{ji} c_{ki} \chi_j(\mathbf{r}) \left[ \sum_{m=x,y,z} \frac{\partial}{\partial m'} \chi_k(\mathbf{r}') \right] \\
&= \sum_i^{\text{occ}} \sum_{j,k}^{\text{prim}} n_i c_{ji} c_{ki} \chi_j(\mathbf{r}) \chi_k(\mathbf{r}) \left[ \sum_{m=x,y,z} \frac{l_m}{(m' - A_m)} - 2\alpha(m' - A_m) \right] \\
&= \sum_i^{\text{occ}} \sum_{j,k}^{\text{prim}} n_i c_{ji} c_{ki} \chi_j(\mathbf{r}) \chi_k(\mathbf{r}) \left[ \frac{l_x}{(x' - A_x)} - 2\alpha(x' - A_x) + \frac{l_y}{(y' - A_y)} \right. \\
&\quad \left. - 2\alpha(y' - A_y) + \frac{l_z}{(z' - A_z)} - 2\alpha(z' - A_z) \right]. \tag{4.2}
\end{aligned}$$

De manera similar, se obtiene la derivación explícita de  $\nabla\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$  con respecto a  $\mathbf{r}$ .

Mediante estas ecuaciones es posible evaluar  $\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$  y  $\nabla\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$ , partiendo del archivo de función de onda del sistema a estudiar, archivo que contiene los valores optimizados de los exponentes y coeficientes de las funciones primitivas que conforman la combinación lineal que describe a cada orbital molecular, y especificando el conjunto de puntos  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r}'$ .

Como se ha mencionado, en los trabajos previos sobre la evaluación de  $\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$  reportados en la literatura, se ha trabajado con sistemas cuyo enlace de interés se encuentra alineado a un eje (el eje  $z$ ), de forma que, al fijar cuatro de las variables a cero y variar únicamente dos de ellas, es posible trabajar con la expresión  $\gamma(z; z')$  y así, visualizar e interpretar los mapas de contorno como la correlación bidimensional de  $z$  y  $z'$ . Sin embargo, esta reducción implica una restricción importante si quisieramos extender nuestro estudio a moléculas poliatómicas (dado que no todos sus enlaces estarían alineados a un eje) o trabajar con un sistema cuyo camino de enlace de Bader no corresponde a una línea recta (que implica trabajar con puntos cuyas componentes  $z$  no son iguales cero).

La solución que proponemos en el presente trabajo es una generalización que consiste en la alineación, mediante operaciones de rotación y traslación, de los puntos en donde evaluamos  $\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$  y los vectores de gradiente, de tal forma que podamos visualizar y analizar a MDR-1 y su primera derivada como funciones bidimensionales.

Con base en el hecho de que la función de onda es invariante con respecto a las operaciones de rotación y traslación en ausencia de un campo externo, como primera prueba comparamos la energía, la razón de virial y el momento dipolar obtenidos para una misma molécula con diferente orientación para asegurarnos de que se obtiene la misma información química y por lo tanto se trata del mismo sistema.

Posteriormente, evaluamos  $\gamma(r; r')$  en las dos moléculas en diferentes puntos a lo largo la línea internuclear. Como resultado, obtuvimos que la diferencia entre los valores de  $\gamma(r; r')$  en todos los puntos evaluados es menor que  $10^{-6}$ , es decir, son

practicamente los mismos tomando en cuenta de que la precisión numérica de los archivos tipo `wfn/bader` tienen la misma precisión,  $10^{-6}$ .

El siguiente paso fue desarrollar, para su posterior implementación, las operaciones de rotación y traslación necesarias para la alineación de los puntos a lo largo de la línea internuclear y los vectores de gradiente.

### 4.1.1 Alineación de un conjunto de puntos en el espacio

Considerando nuestro sistema como un par de átomos en el espacio, cuyas coordenadas  $\mathbf{A}$  y  $\mathbf{B}$  conocemos, el primer paso es la alineación de dichos puntos en el eje  $z$  mediante operaciones de rotación y traslación. Para alinearlos seguimos la siguiente transformada:

- Trasladamos la molécula de tal manera que la posición del átomo  $A$  esté en el origen:

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_i - \mathbf{A} \quad (4.3)$$

- Mediante la matriz de rotación  $\mathbf{R}_z$ , fijamos el valor del componente  $B_{yi}$  a cero:

$$B_j = R_y \cdot B_i = (B_{xj}, 0, B_{zj}) \quad (4.4)$$

- Por último, mediante la matriz de rotación  $\mathbf{R}_y$ , fijamos el valor del componente  $B_{xi}$  a cero, obteniendo así la alineación deseada:

$$B_a = R_z \cdot B_j = (0, 0, B_z) \quad (4.5)$$

Las matrices de rotación  $\mathbf{R}_z$  y  $\mathbf{R}_y$  son:

$$R_z = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad R_y = \begin{bmatrix} \cos\theta & 0 & \sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{bmatrix}, \quad (4.6)$$

cuya forma explícita en terminos del sistema de coordenadas es:

$$R_z = \begin{bmatrix} B_x/\sqrt{B_x^2 + B_y^2} & B_y/\sqrt{B_x^2 + B_y^2} & 0 \\ -B_y/\sqrt{B_x^2 + B_y^2} & B_x/\sqrt{B_x^2 + B_y^2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

y

$$R_y = \begin{bmatrix} B_z/\sqrt{B_x^2 + B_y^2} & 0 & -B_x/\sqrt{B_x^2 + B_y^2} \\ 0 & 1 & 0 \\ B_x/\sqrt{B_x^2 + B_y^2} & 0 & B_z/\sqrt{B_x^2 + B_y^2} \end{bmatrix} \quad (4.8)$$

Dado que los puntos **A** y **B** pueden ser cualesquiera puntos, la transformada anterior es igualmente válida para todos los puntos  $P_i$  que se encuentren sobre la línea internuclear que los une; es decir, para cualquier punto  $P_i$  aplicamos la transformada:

$$R_y \cdot R_z \cdot (P_i - A) = P_a \quad (4.9)$$

para obtener así la coordenada alineada al eje z,  $P_a$ .

### 4.1.2 Alineación de los vectores de gradiente

Para la alineación de un vector es necesario considerar las matrices de rotación dadas anteriormente y su matriz traspuesta.

- Sea  $\vec{V} = (v_x, v_y, v_z)$ , rotamos dicho vector de gradiente multiplicándolo por la matriz traspuesta de la transformada de rotación dada por  $\mathbf{R}_y$  y  $\mathbf{R}_z$ , para obtener el vector alineado,  $\vec{V}_a = (v_{xa}, v_{ya}, v_{za})$ , es decir:

$$Rot = R_y \cdot R_z \quad (4.10)$$

$$\vec{V}_a = Rot^T \cdot \vec{V} \quad (4.11)$$

De forma que, conociendo las coordenadas de dos núcleos **A** y **B** podemos rotar cada punto contenido en la línea internuclear para visualizar el mapa de  $\gamma(r; r')$  y sus trayectorias de gradiente en la forma bidimensional habitual.

## 4.2 Interacciones prototipo

Con la finalidad de entender los resultados del análisis de la matriz densidad reducida de orden uno y sus respectivas derivadas en los enlaces químicos estudiados, abordaremos los resultados correspondientes a interacciones prototipo en fase y fuera de fase entre orbitales atómicos tipo  $s$  y  $p_z$  cuyos mapas pueden representarse en términos de  $z$  y  $z'$ . La tabla 4.1 muestra las combinaciones estudiadas.

$\sigma_s$	$\phi_s + \phi_s$
$\sigma_s^*$	$\phi_s - \phi_s$
$\sigma_p$	$\phi_p - \phi_p$
$\sigma_p^*$	$\phi_p + \phi_p$
$\sigma_{sp}$	$\phi_s + \phi_p$
$\sigma_{sp}^*$	$\phi_s - \phi_p$

Tabla 4.1: Interacciones prototipo estudiadas.

Los orbitales atómicos constituyentes fueron construidos como una combinación lineal de funciones primitivas gaussianas, cuya forma, de acuerdo a la ecuación 4.1,

depende de los exponentes  $lx$ ,  $ly$  y  $lz$ ; de manera que un orbital  $\phi_s$  tiene los valores  $lx=ly=lz=0$ , y un orbital  $\phi_{pz}$ ,  $lx=ly=0$  y  $lz=1$ .

Dado que es necesaria la identificación de puntos críticos en los mapas obtenidos, proponemos un conjunto de símbolos para representarlos como se muestra en la figura 4.1. Dado que los mapas obtenidos son simétricos con respecto a los elementos diagonales, los puntos críticos serán colocados unicamente en el triángulo inferior derecho (bajo la diagonal principal). Para analizar cada parte del mapa de la MDR-1



Figura 4.1: Símbolos para identificar los puntos críticos en los mapas de la MDR-1 y su gradiente. Máximo (rango 2, signatura -2), mínimo (rango 2, signatura 2) y punto de silla (rango 2, signatura 0).

y explicarla con detalle, proponemos una división inicial del mapa basándonos en las regiones que conforman una interacción, esto es, la región de valencia, localizada en la distancia media del enlace y las regiones próximas a los núcleos atómicos, a las que designaremos frontal o dorsal, según la posición de la región de valencia, es decir, la región nuclear frontal corresponde a la inmediata antes de la región de valencia y la región dorsal corresponde a la región localizada detrás de los átomos. De acuerdo a estas regiones dentro del enlace es posible identificar regiones de interacción en el mapa de la MDR-1, como se muestra en la figura 4.2, en donde la región 1 representa la región de interacción de valencia entre los dos átomos, la región 2 corresponde a la interacción en el área del núcleo de cada átomo, y la región 3 conforma la interacción del área detrás y frontal del núcleo, es decir, la región de cuenca atómica.

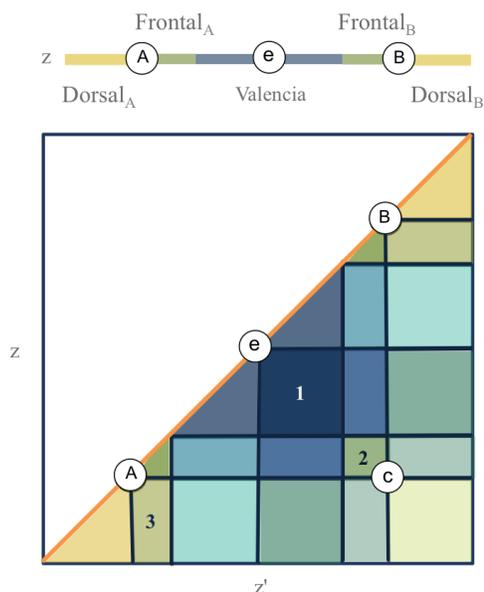


Figura 4.2: Regiones en un enlace y su representación en el mapa de la MDR-1.

Con la finalidad de facilitar la visualización de los mapas correspondientes a  $\gamma(z; z')$  se utilizará un sistema de colores:

- Valores positivos en color rojo
- Valores negativos en color azul

A lo largo de la descripción de los modelos prototipo instruiremos el resto del vocabulario necesario para entender e interpretar los mapas correspondientes a los sistemas químicos estudiados.

### 4.2.1 Interacción $\sigma_s$ (enlazante tipo s)

La combinación lineal correspondiente a esta interacción representa la máxima interferencia constructiva entre las funciones de onda atómicas; es decir, como puede apreciarse en el mapa de  $\gamma(z; z')$  de la figura 4.3, éste posee solo valores positivos.

La topología de esta interacción consta de 4 máximos (dos ubicados en las coordenadas nucleares y dos más en el PCIC), 4 puntos de silla (conectores entre puntos máximos) y un mínimo en el PCE (punto crítico de enlace de la teoría de Átomos en Moléculas [3]).

Como se aprecia en la figura 4.2, el mapa de gradiente de la MDR-1 ( $\nabla\gamma(z; z')$ ) posee trayectorias que conectan a los puntos críticos del mapa de  $\gamma(z; z')$ ; algunas de éstas, aquellas cuya distancia es menor, dividen el mapa de manera cuantitativa e inequívoca. El resto de trayectorias, en conjunto, forman un patrón característico que, debido a su forma, hemos denominado "patrón de pétalos".

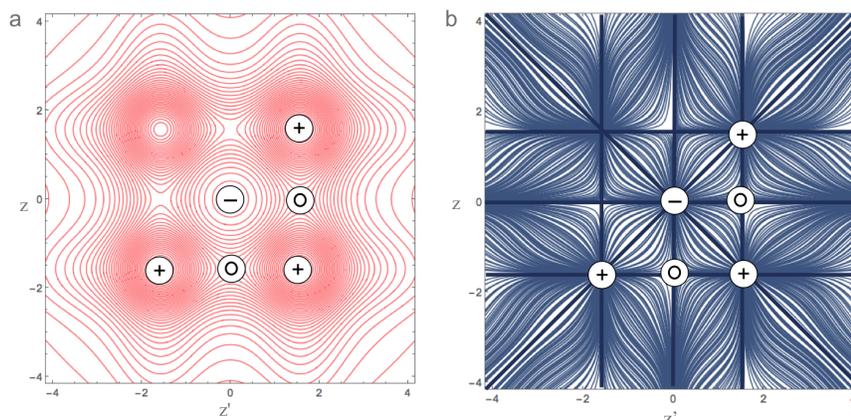


Figura 4.3: Mapas de  $\gamma(z; z')$  y  $\nabla\gamma(z; z')$  de la interacción enlazante  $\sigma_s$ .

### 4.2.2 Interacción $\sigma_s^*$ (antienlazante tipo s)

La combinación fuera de fase de los orbitales s visualizada a través de la MDR-1 y su gradiente se muestra en la figura 4.4. Por un lado, en esta interacción observamos que las regiones alrededor de los núcleos poseen valores positivos de  $\gamma(z; z')$  al igual que la interacción de enlace  $\sigma_s$ ; éstos se deben a la correlación en fase de la función de onda en estas regiones. Por otro lado, la correlación entre núcleos da lugar a valores negativos de  $\gamma(z; z')$  (Fig. 4.4, a) debido a que existe una interferencia fuera de fase entre las funciones de onda atómicas al ser evaluadas en  $z = z_A$  y  $z' = z_B$  o  $z = z_B$  y  $z' = z_A$ , y los puntos que conforman dichas regiones nucleares; dichos valores indican una interacción repulsiva entre los núcleos, debido a ello, el PCIC es un mínimo. En resumen, la topología del mapa consiste en 2 máximos en las coordenadas nucleares, 2 mínimos, correspondientes al PCIC y un punto de silla en el PCE. De la misma manera que ocurre en la interacción de enlace  $\sigma_s$ , el mapa de las

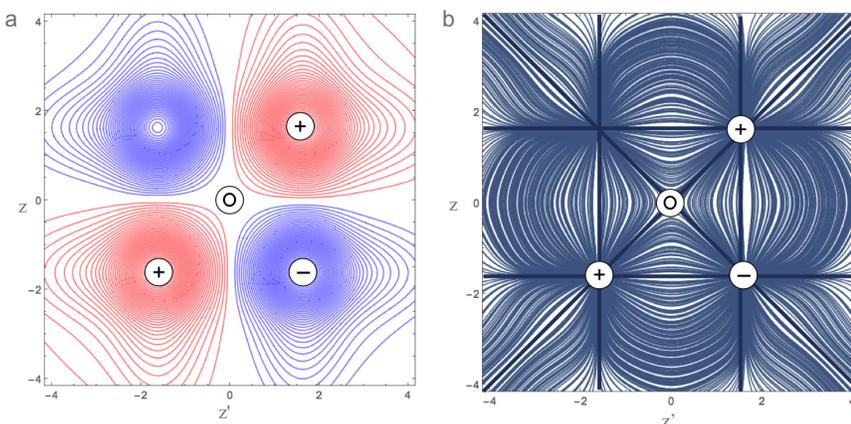


Figura 4.4: Mapas de  $\gamma(z; z')$  y  $\nabla\gamma(z; z')$  de la interacción antienlazante  $\sigma_s^*$ .

trayectorias de gradiente nos permite identificar las trayectorias que, al conectar los puntos críticos de  $\gamma(z; z')$  mediante la distancia más corta, dividen el mapa. Además, observamos también que el conjunto de trayectorias siguen un patrón característico cuya forma asemeja una estrella; por esta razón, lo hemos denominado como "patrón de estrella" (Fig. 4.4, b).

De manera esquemática, las regiones de enlace encontradas en el mapa de  $\gamma(z; z')$  pueden entenderse considerando la localización de algunos puntos y el tipo de función de onda, sea una combinación en fase o fuera de fase, como se muestra en la figura 4.5.

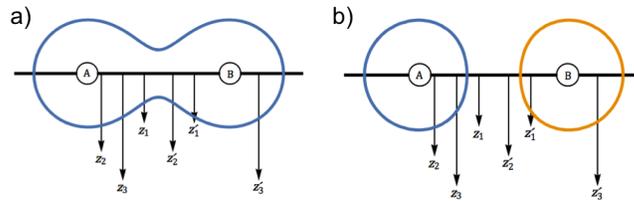


Figura 4.5: a. Interacción en fase de orbitales  $s$  en donde todas las combinaciones dan un valor positivo de  $\gamma(z; z')$ . b. Interacción fuera de fase de orbitales  $s$  en donde los puntos  $(z_1; z'_1)$ ,  $(z_2; z'_2)$  y  $(z_3; z'_3)$  tendrán valores negativos que indican regiones de antienlace.

En resumen, para una interacción de orbitales tipo  $s$ , los mapas de  $\gamma(z; z')$  y  $\nabla\gamma(z; z')$  poseen información suficiente para caracterizarla:

- El número y tipo de puntos críticos en el mapa de  $\gamma(z; z')$
- La división inequívoca dada por las trayectorias de gradiente más cortas que conectan a los puntos críticos del mapa
- Los patrones característicos de pétalo o estrella conformados por el resto de trayectorias de gradiente, que caracterizan una interacción de enlace y antienlace, respectivamente

De acuerdo a estos resultados es posible esbozar una división general del mapa de  $\gamma(z; z')$  como puede apreciarse en la figura 4.6, y, además, podemos esquematizar, de acuerdo al tipo de puntos críticos y las trayectorias de gradiente que los conectan, los patrones que los caracterizan (Fig. 4.7):

- Un patrón de *pétalos*, cuando los puntos críticos fuera de la diagonal son positivos y el punto crítico de enlace es un mínimo.
- Un patrón de *estrella*, cuando los puntos críticos fuera de la diagonal son negativos y el punto crítico de enlace es un punto de silla.
- Un patrón de *bipétalo*, cuando el valor de los puntos críticos fuera de la diagonal son positivos pero poseen una menor magnitud originando la reducción de 4 pétalos a 2 pétalos.

- Un patrón de *hoja*, cuando el valor de los puntos críticos fuera de la diagonal son lo suficientemente pequeños y no existen trayectorias que se conecten con el punto crítico de enlace.

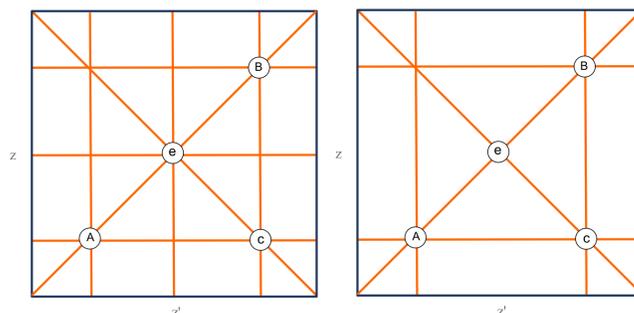


Figura 4.6: División general del mapa de  $\gamma(z; z')$  para interacciones tipo  $s$  de enlace (izquierda) y antienlace (derecha).

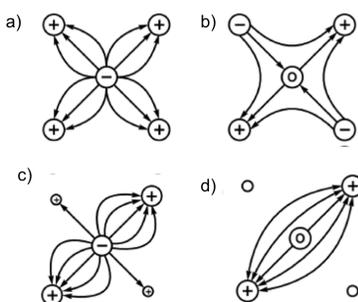


Figura 4.7: Esquemmatización de los patrones formados por las trayectorias de gradiente de acuerdo a los puntos críticos del mapa de  $\gamma(z; z')$ ; a) patrón de *pétalos*, b) patrón de *estrella*, c) patrón de *bipétalo* y d) patrón de *hoja*.

### 4.2.3 Interacción $p_z$ - $p_z$ enlazante

Para esta interacción prototipo la función de onda fue construída únicamente con orbitales  $p_z$ , con el objetivo de estudiar la contribución  $\sigma$  de estos orbitales. Los mapas obtenidos para la combinación lineal en fase se muestran en la figura 4.8.

En el mapa de  $\gamma(z; z')$  se observa una topología más compleja en comparación con los mapas correspondientes a las interacciones tipo  $s$ .

Como se aprecia en la figura 4.8, a, el punto crítico de enlace es un mínimo; en las coordenadas nucleares encontramos un punto de silla causado por el nodo de las funciones tipo  $p$ , éste es la razón por la que el PCIC es un punto de silla también. En la región dorsal de cada átomo encontramos un máximo debido a la interferencia

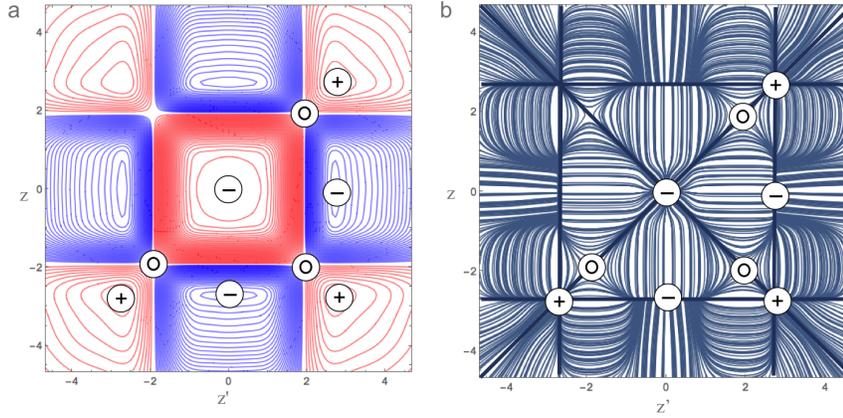


Figura 4.8: Mapas de  $\gamma(z; z')$  y  $\nabla\gamma(z; z')$  de la interacción enlazante  $p_z$ - $p_z$ .

en fase (mismo signo) del lóbulo de las funciones  $p_z$ , éste máximo origina el máximo encontrado en la región dorsal-dorsal próximo al PCIC. En la región dorsal-frontal de los átomos encontramos una región negativa y un mínimo cuya existencia implica un efecto de antienlace debido a la interacción de las partes positivas y negativas de las funciones  $p_z$ .

Al igual que en las interacciones descritas anteriormente, las trayectorias más cortas que conectan a los puntos críticos (resaltadas con una línea de mayor grosor) dividen al mapa de manera específica, esta división da lugar a un número mayor de regiones debido a la presencia del nodo de los orbitales constituyentes (Fig. 4.8, b). Pese a la complejidad del mapa, observamos que existe un conjunto de trayectorias que conforman el patrón característico de pétalos, éstos se encuentran conectando los puntos críticos hallados en los núcleos (puntos de silla) con el mínimo en el PCE (región de valencia) y los mínimos ubicados en la región dorsal-valencia.

#### 4.2.4 Interacción $p_z$ - $p_z$ de antienlace

Los mapas obtenidos para esta interacción de antienlace se muestran en la figura 4.9.

En el mapa de  $\gamma(z; z')$  (Fig. 4.9, a) observamos el mismo tipo de puntos críticos en las coordenadas nucleares y el PCIC, puntos de silla debidos a los nodos de las funciones  $p_z$ . En la región de valencia se alternan valores positivos y negativos, es decir, existe un mayor número de nodos causados por la interacción antienlazante de las funciones  $p_z$ . En la región dorsal-frontal y dorsal-valencia también observamos una región positiva y otra negativa, con sus correspondientes puntos críticos que implican una interacción no enlazante en estas regiones de cuencas atómicas. Por último, en la región dorsal<sub>A</sub>-dorsal<sub>B</sub> encontramos un mínimo (una región negativa) causada por la interferencia fuera de fase de las funciones  $p_z$  que también indica la interacción no enlazante de los núcleos.

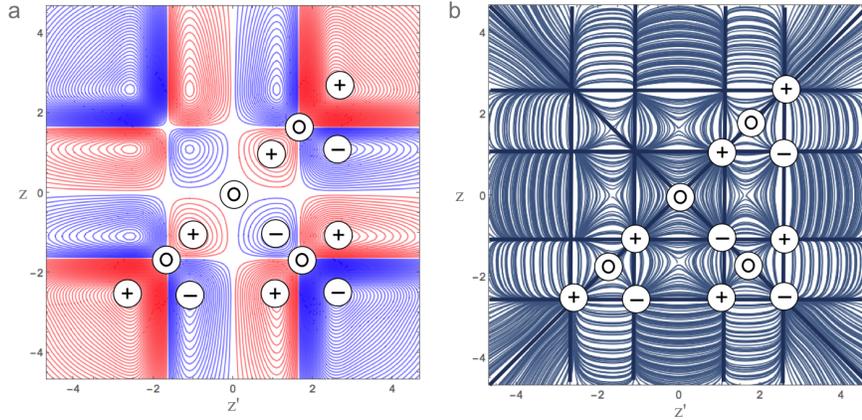


Figura 4.9: Mapas de  $\gamma(z; z')$  y  $\nabla\gamma(z; z')$  de la interacción antienlazante tipo  $p_z-p_z$ .

El mapa de gradiente (Fig. 4.9, b) posee una mayor complejidad; como puede apreciarse, el número de regiones en que se divide el mapa, en comparación con la interacción enlazante, es mayor. Los patrones dados por las trayectorias de gradiente en las regiones nucleares y alrededor del PCIC se conservan; el cambio sustancial se observa en la región de valencia, en donde identificamos el patrón de estrella que también exhibe una interacción de antienlace tipo  $s$ .

La contribución  $\sigma$  de interacciones de enlace y antienlace de funciones tipo  $p$ , puede resumirse en los siguientes puntos:

- Poseen un PCIC cuya topología es un punto de silla debido al nodo en las coordenadas nucleares.
- Los mapas poseen un punto crítico máximo en la región dorsal de cada núcleo y un punto crítico en la región dorsal<sub>A</sub>-dorsal<sub>B</sub> cuya topología cambia de máximo a mínimo al pasar de una interacción de enlace a una de antienlace. Este punto crítico, característico para este tipo de interacciones, será designado como el Punto Crítico de Interferencia Local (PCIL).
- Al igual que las interacciones tipo  $s$  es posible identificar los patrones de pétalos y de estrella que la caracterizan como enlazante y antienlazante, respectivamente.

### 4.2.5 Interacción $s - p_z$ enlazante

Los mapas correspondientes a esta interacción de enlace se muestran en la figura 4.10. En el mapa de  $\gamma(z; z')$  (Fig. 4.10, a) observamos el mismo tipo de puntos críticos en las regiones nucleares, un máximo correspondiente a un orbital tipo  $s$  y un punto de silla, rodeado de dos máximos y dos mínimos, debido al cambio de signo de la función tipo  $p_z$ .

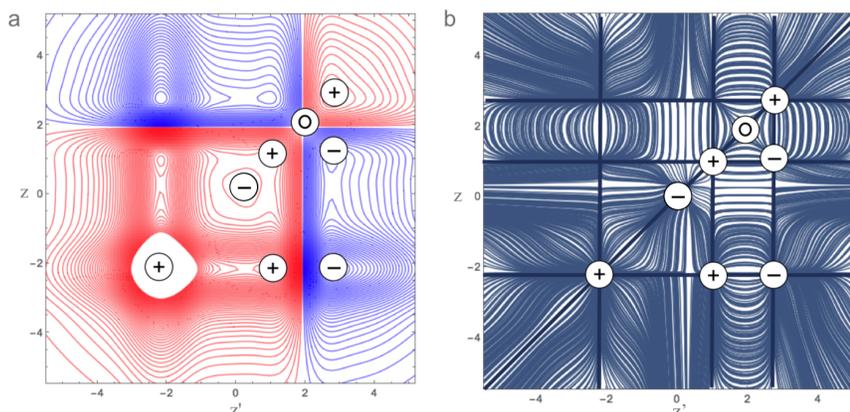


Figura 4.10: Mapas de  $\gamma(z; z')$  y  $\nabla\gamma(z; z')$  de la interacción enlazante  $s - p_z$ . La función  $s$  tiene su centro en las coordenadas  $z = z' = -2$  y la función  $p_z$  está centrada en las coordenadas  $z = z' = 2$ .

Como se aprecia en el mapa de la figura 4.10, a, la región del PCIC se caracteriza por un cambio de signo de la función, éste punto crítico es un nodo cuyo origen reside en el nodo central de la función  $p_z$ . La región de valencia posee un mínimo rodeado de cuatro puntos máximos, topología que, como puede apreciarse en el mapa de las trayectorias de gradiente (Fig. 4.10, b), da lugar al patrón de pétalos característico de una interacción enlazante. Este patrón tiene una forma no simétrica y está orientado más cerca del núcleo B (constituído por orbitales  $p_z$ ).

### 4.2.6 Interacción $s - p_z$ de antienlace

Los mapas correspondientes a la interacción de antienlace  $s - p_z$  se muestran en la figura 4.11.

El mapa de  $\gamma(z; z')$  se caracteriza por tener regiones positivas y negativas alternadas; los puntos críticos en los núcleos y cerca de ellos no cambian, sin embargo existe un cambio significativo en la región del PCI. Como se observa cerca de la región dorsal<sub>A</sub>-frontal<sub>B</sub> y la región dorsal<sub>A</sub>-dorsal<sub>B</sub> en donde también se encuentra el PCIC, existen dos puntos críticos característicos, en el caso de la interacción de antienlace éstos son un mínimo y un máximo, respectivamente y, en el caso de la interacción de

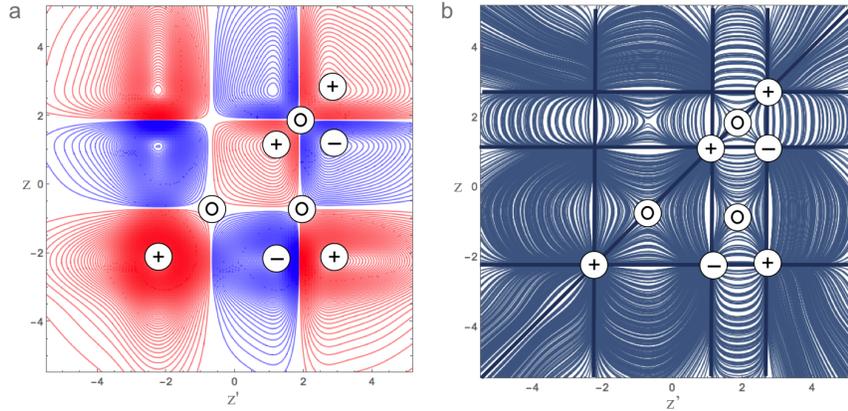


Figura 4.11: Mapas de  $\gamma(z; z')$  y  $\nabla\gamma(z; z')$  de la interacción antienlazante  $s - p_z$ .

enlace, el orden es inverso (ver figura 4.10, a). Es decir, estos puntos críticos pueden ayudarnos a identificar el tipo de interacción.

En el mapa de las trayectorias de gradiente observamos la división específica del mapa (con un número menor de regiones, en comparación con la interacción de enlace), también encontramos el patrón esperado de estrella en la región de valencia, como se observa, éste ya no posee la misma simetría (dado que los orbitales son distintos en forma y tamaño).

En resumen, para las interacciones tipo  $s - p$  podemos puntualizar lo siguiente:

- Los mapas de  $\gamma(z; z')$  poseen puntos críticos característicos en la región dorsal<sub>A</sub>-frontal<sub>B</sub> y la región dorsal<sub>A</sub>-dorsal<sub>B</sub>; éstos caracterizan la interacción y debido a su importancia serán nombrados como Puntos Críticos de Interferencia Local (PCIL).
- Los patrones de pétalo y estrella nos permiten identificar el tipo de interacción (enlazante o anti-enlazante). Éstos se detectan por simple inspección visual mediante el mapa de las trayectorias de gradiente.

### 4.2.7 Resumen de interacciones prototipo

Como se ha redactado anteriormente, el análisis de la MDR-1 y sus correspondientes derivadas nos permite caracterizar e identificar la naturaleza de las interacciones:

- El mapa de  $\gamma(z; z')$  posee un número y tipo específico de puntos críticos en las diferentes regiones de interés. En las regiones nucleares encontramos puntos críticos característicos que nos permiten identificar el tipo de orbitales cuya contribución es mayor en la interacción. En las regiones de valencia y regiones dorsales, la presencia de puntos críticos como el Punto Crítico de Interacción de Core (PCIC [41]) y los Puntos Críticos de Interferencia Local (PCIL) son clave para identificar la naturaleza enlazante o antienlazante de la interacción.
- Las trayectorias de gradiente dividen de forma no ambigua los mapas de la MDR-1. Pese a que el número de regiones en que se divide el mapa varía de acuerdo a la interacción sin seguir una regla establecida, si es posible identificar en determinadas regiones, patrones específicos que caracterizan la interacción. Dado que dichas trayectorias conectan a los puntos críticos, éstas también constituyen una forma rápida de identificar el tipo de interacción<sup>2</sup>.

A continuación se presentan los resultados correspondientes a los sistemas diatómicos estudiados. Comenzaremos redactando los sistemas más sencillos (diatómicos), para después analizar sistemas más complejos. Utilizando el vocabulario ya introducido y tomando como referencia los resultados obtenidos para los sistemas prototipo, esperamos presentar una perspectiva que pueda aportar al entendido de estas interacciones químicas.

## 4.3 Sistemas diatómicos

El estudio de la MDR-1 para un sistema químico requiere obtener la función de onda del sistema a estudiar, es decir, se parte de un cálculo de estructura electrónica. En el presente análisis se utilizó el nivel de teoría CCSD (Coupled cluster con excitaciones de uno y dos electrones), la base AVTZ (aug-cc-pVTZ) y el programa MOLPRO [66] para obtener el archivo *wfn* que contiene toda la información necesaria (exponentes y coeficientes optimizados) para evaluar la MDR-1 del sistema en formato **AIM**.

Una vez obtenido el archivo en formato **AIM**, en donde se especifican el número de orbitales moleculares, números de ocupación y los coeficientes y exponentes de las funciones gaussianas usadas en la combinación lineal, se utilizó un programa escrito en C++ cuya estructura es orientada a objetos y sus métodos miembros cumplen con la función de leer el archivo en formato **AIM**, manipular los datos y evaluar  $\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$  y sus respectivas derivadas, dada una lista de puntos  $\mathbf{r}, \mathbf{r}'$ , sea un sistema

---

<sup>2</sup>Dicho de otra forma, el mapa de la MDR-1 y sus derivadas constituye una especie de huella digital que nos permite identificar el tipo de funciones atómicas.

alineado al eje  $z$  o no. El programa fue diseñado para obtener archivos cuyos datos puedan ser presentados mediante mapas de contorno; éstos se construyeron mediante el software Mathematica y la unidad de distancia corresponde a unidades atómicas (u.a.).

Dado que la identificación de puntos críticos era necesaria, se implementó el método *p-RFO* [67]; dicho método se basa en la identificación de puntos estacionarios de tipo máximo, mínimo y punto silla mediante la condición matemática del gradiente cero ( $\nabla\gamma = 0$ ) y la construcción del hessiano para encontrar las trayectorias del gradiente más pronunciadas.

El primer paso del ciclo consiste en la evaluación del gradiente en un punto inicial  $P_i(z_i, z'_i)$ . Para el caso de  $\gamma(z, z')$ , evaluamos la expresión:

$$\nabla\gamma = \left( \frac{\partial}{\partial z}\gamma(z, z'), \frac{\partial}{\partial z'}\gamma(z, z') \right) \quad (4.12)$$

El segundo paso es evaluar la matriz hessiana en dicho punto inicial. Para ello, evaluamos cada segunda derivada de la función con respecto a cada variable y sus combinaciones, que constituirán cada término, es decir, la matriz hessiana para  $\gamma(r, r')$  es:

$$H_\gamma = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2}{\partial z^2} & \frac{\partial^2}{\partial z \partial z'} \\ \frac{\partial^2}{\partial z' \partial z} & \frac{\partial^2}{\partial z'^2} \end{bmatrix} \quad (4.13)$$

Una vez evaluada la matriz hessiana, el siguiente paso consiste en el cálculo de sus eigenvalores ( $H_{val}$ ) y eigenvectores ( $H_{vec}$ ) mediante el método de Jacobi. Éstos son utilizados para la búsqueda de un punto crítico deseado, de acuerdo con los eigenvalores de la matriz hessiana, determinando el tamaño de paso mediante una función racional y siguiendo el valor del gradiente hasta llegar a un valor umbral cerca de cero.

### 4.3.1 $H_2$

El sistema químico más sencillo corresponde a la molécula de  $H_2$ . Los mapas de  $\gamma(z; z')$  y  $\nabla\gamma(z; z')$  para este sistema se muestran en la figura 4.12.

Como se ha presentado en trabajos previos [36], [41], el mapa de  $\gamma(z; z')$  para  $H_2$  (Fig. 4.12, a) presenta valores positivos en todos sus puntos, tal como se observa para el modelo prototipo de una interacción  $\sigma_s$ . En las coordenadas nucleares y el PCIC encontramos máximos, cuya presencia convierte el PCE en un mínimo en el centro de la interacción. La topología del PCIC, en acuerdo con Sandoval *et al.* [41] caracteriza esta interacción como covalente, debido a la interacción en fase de las funciones nucleares.

Al mirar los mapas de las trayectorias de gradiente también encontramos que los patrones corresponden a su análogos sistema prototipo tanto en la región nuclear

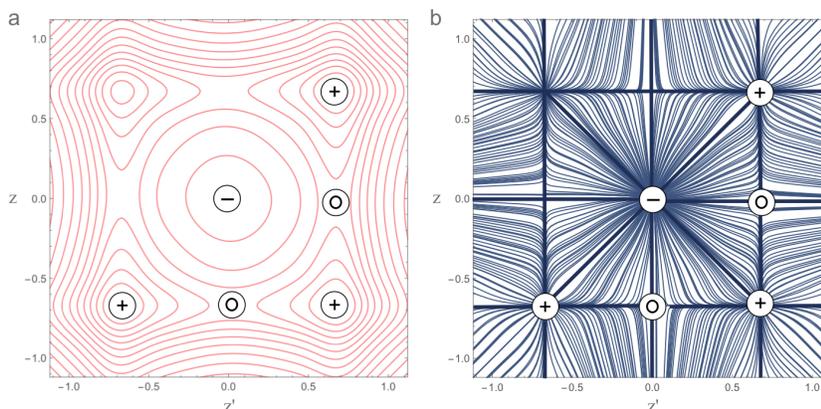


Figura 4.12: Mapas de  $\gamma(z; z')$  y  $\nabla\gamma(z; z')$  para la molécula de H<sub>2</sub>.

como en la región de valencia, en donde encontramos la división del mapa en cuatro regiones equivalentes que conforman el patrón de pétalos que implica la interacción enlazante entre los átomos en esta región; como se aprecia en el mapa, existe una conexión mediante las trayectorias de gradiente más cortas entre el PCE con los núcleos y el PCIC, indicando una interacción covalente en donde ambos átomos contribuyen a la formación del enlace.

Con el propósito de resumir la información de los mapas de la MDR-1 y su gradiente, los cuales contienen mucha información (por ejemplo, el gran número de trayectorias a lo largo del mapa), proponemos su representación en términos de los puntos críticos que lo constituyen y las trayectorias que los conectan (así como la dirección que poseen). En la figura 4.13 se muestra el mapa correspondiente al sistema H<sub>2</sub>.

La diferencia principal al comparar este sistema químico con la interacción prototipo es la forma de las regiones nucleares, que afecta la forma del resto de regiones en el mapa. Las funciones de onda atómicas para H son más localizadas (debido al gran conjunto de funciones que lo constituyen) generando una forma característica como se puede apreciar en los mapas de  $\gamma(z; z')$  y  $\nabla\gamma(z; z')$ . El resto de características en los mapas están en acuerdo con la interacción prototipo, demostrando que, es posible identificar y caracterizar una interacción mediante el análisis de la MDR-1 y su gradiente.

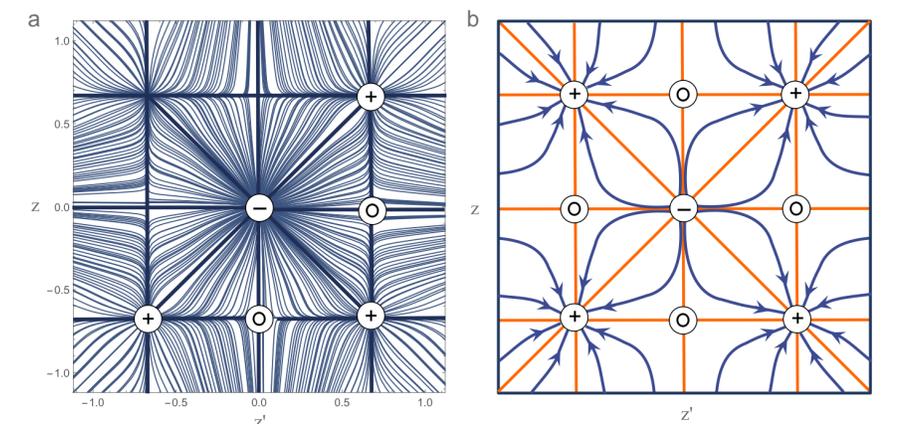


Figura 4.13: a) Mapa de las trayectorias de gradiente para la molécula de  $H_2$  y b) su correspondiente mapa simplificado. Los puntos críticos se representan de acuerdo al símbolo correspondiente, las trayectorias que los conectan y dividen el mapa de la MDR-1 se muestran en color naranja y las trayectorias de gradiente que indican la dirección del flujo de la función en color azul.

### 4.3.2 $He_2$

El dímero de  $He_2$  es una interacción débilmente enlazada mediante fuerzas de van der Waals cuya descripción, en términos de la teoría de orbitales moleculares, corresponde a una interacción de no enlace. Los mapas para este sistema se muestran en la figura 4.14.

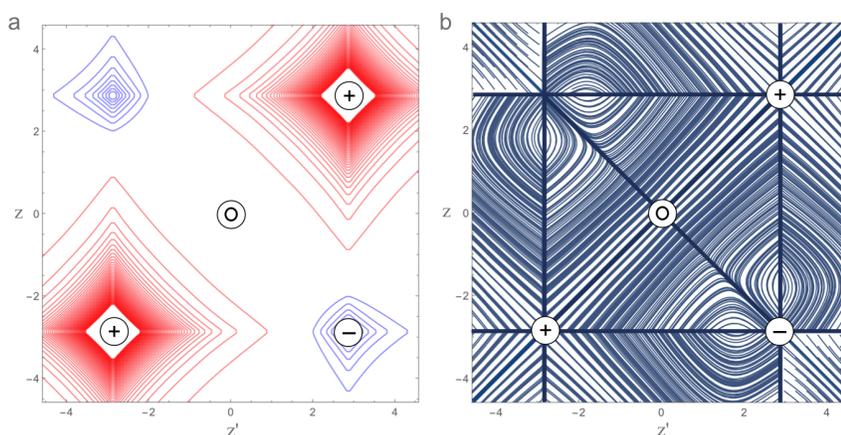


Figura 4.14: Mapas de  $\gamma(z; z')$  y  $\nabla\gamma(z; z')$  para el dímero de  $He_2$ .

El mapa de  $\gamma(z; z')$  posee una topología sencilla, máximos en las coordenadas nucleares y un mínimo en el PCIC, cuya cuenca tiene su origen debido a la interferencia fuera de fase de las funciones atómicas en las coordenadas nucleares y sus alrededores; este valor negativo implica una interacción repulsiva entre los núcleos que da

lugar a su naturaleza no enlazante. Los resultados prototipo para una interacción  $\sigma_s^*$  (Fig. 4.4, a) guardan similitud con este sistema.

Con respecto al mapa de las trayectorias de gradiente (Fig. 4.14, b), es posible observar el patrón de estrella característico de una interacción no enlazante. Las trayectorias que conectaban al PCE con los núcleos se han reducido a una sólo (sobre la diagonal principal), quedando únicamente trayectorias que conectan al PCIC con los respectivos núcleos. Esta división del mapa implica que el flujo de electrones se ha restringido a las cuencas atómicas, es decir, se trata de una interacción de capa cerrada. Estas características pueden apreciarse mejor en el mapa simplificado del gradiente de  $\gamma(z; z')$  para esta interacción, mostrado en la figura 4.15.

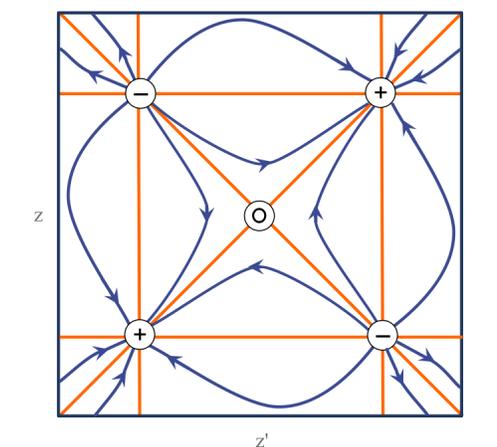


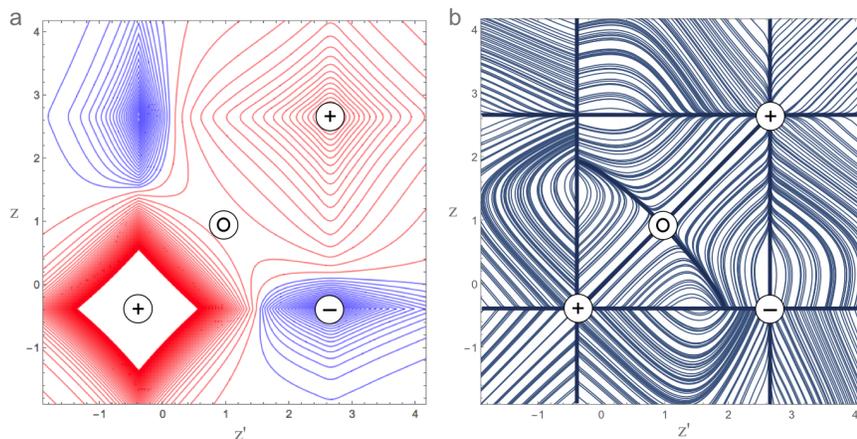
Figura 4.15: Mapa simplificado del gradiente de  $\gamma(z; z')$  para el dímero de  $\text{He}_2$ . Las trayectorias que conectan a los puntos críticos, dividiendo al mapa, se muestran en color naranja y las que indican el flujo de la función, en color azul.

### 4.3.3 LiH y LiF

Los siguientes sistemas a analizar corresponden a moléculas de litio, LiH y LiF. Los mapas de la MDR-1 y sus respectivas derivadas se muestran en las figuras 4.16 y 4.17, respectivamente.

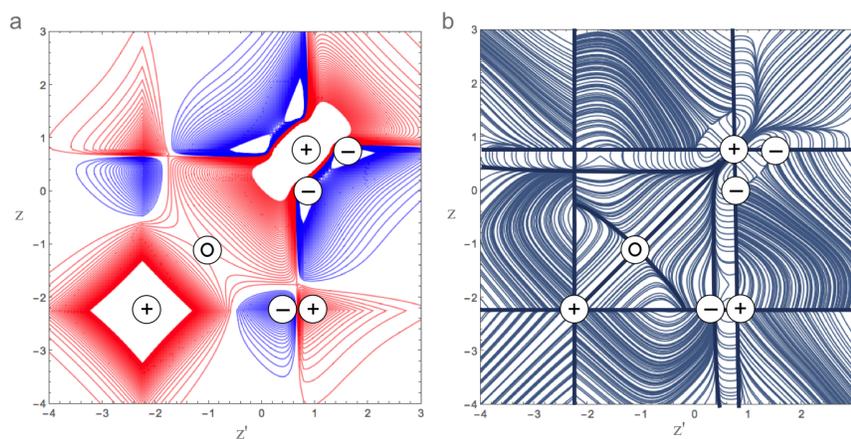
Como se aprecia en los mapas (principalmente en  $\gamma(z; z')$ ) en la región nuclear para el átomo de litio (átomo en la región inferior izquierda) y las proximidades, observamos la misma topología en ambos sistemas. Los cambios que encontramos en la región de valencia y la región cercana al PCIC, como cabría esperar, se debe al cambio del átomo con el cual interactúa.

El mapa de  $\gamma(z; z')$  para LiH posee el mismo número y tipo de puntos críticos que el sistema de  $\text{He}_2$  (Fig. 4.14, a), la diferencia principal en estos mapas es que la región de cuenca en donde se encuentra el PCIC (mínimo en la región inferior derecha/ superior


 Figura 4.16: Mapas de  $\gamma(z; z')$  y  $\nabla\gamma(z; z')$  para la molécula de LiH.

izquierda), posee un mayor tamaño, debida a una mayor interacción repulsiva entre los núcleos.

Las trayectorias de gradiente en la región de valencia para LiH, como se observa en la figura 4.16, b, también exhiben un patrón de estrella (con un grado de deformación), característico de una interacción de antienlace o capa cerrada en donde no observamos contribución de los átomos a la región de valencia, como se esperaría para una interacción iónica. En el mapa de  $\nabla\gamma(z; z')$  observamos también que la trayectoria más corta que conecta al PCIC con el PCE se curva hacia el átomo de litio debido a la remoción de electrones en este átomo, razón por la cual el patrón de estrella esta deformado.


 Figura 4.17: Mapas de  $\gamma(z; z')$  y  $\nabla\gamma(z; z')$  para la molécula de LiF.

Los mapas correspondientes al sistema LiF poseen características similares a los mapas de LiH, sobre todo en la región de valencia, en donde observamos la división del mapa que origina el patrón de estrella que caracteriza a una interacción de

antienlace. Basados en dicha similitud observamos que los orbitales  $p_z$  del átomo de flúor no tienen una participación significativa en la formación del enlace. La diferencia principal en los mapas consiste en la complejidad del átomo de flúor que da lugar a un mayor número de puntos críticos en el mapa de  $\gamma(z; z')$ , cuatro mínimos alrededor del máximo nuclear, y, en la región del PCIC existe un cambio de signo en la función (debida a los nodos en la función de onda debida a los orbitales  $p_z$ ), como observamos previamente en la interacción prototipo  $s - p$  de antienlace (Fig. 4. 11, a); el mapa de gradiente también posee características semejantes a dicha interacción prototipo.

Como se mencionó previamente, las trayectorias poseen una gran similitud con la interacción prototipo de antienlace  $s - p$ . El mapa de gradiente (Fig. 4.17, b) muestra el patrón de estrella correspondiente a una interacción de antienlace, al igual que el mapa de gradiente para LiH, este patrón se ve deformado por la acumulación de electrones hacia el átomo de flúor, como se puede apreciar en los mapas simplificados de la figura 4.18.

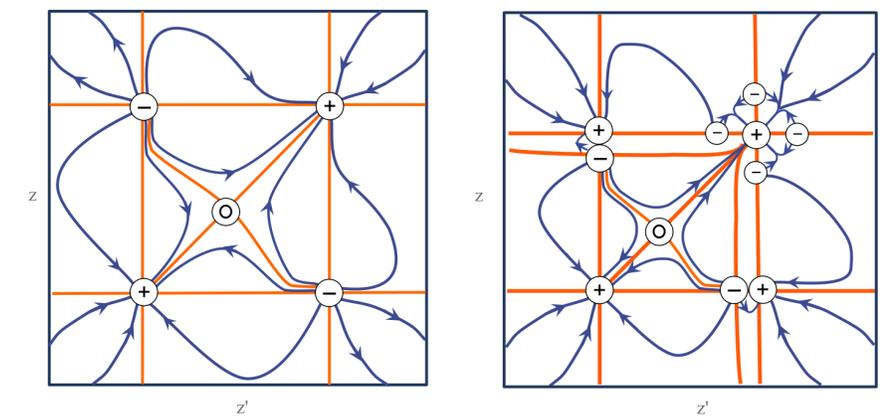


Figura 4.18: Mapas simplificados del gradiente de  $\gamma(z; z')$  para los sistemas LiH y LiF.

#### 4.3.4 $N_2$

El enlace en la molécula de nitrógeno es clasificado como covalente, cuya contribución de orbitales  $p$  es significativa. Los mapas correspondientes a este sistema de enlace  $\pi$  se muestran en la figura 4.19.

Como puede observarse, el mapa de  $\gamma(z; z')$  posee una forma característica de una interacción de enlace entre orbitales tipo  $p$  como previamente se mostró en la interacción prototipo (Fig. 4.7, a). A pesar de esta similitud, el mapa para este sistema es más complejo. Dicha complejidad es debida a las funciones constituyentes de mayor momento angular.

El mapa posee un número mayor de puntos críticos. En las regiones nucleares encontramos que el máximo de los centros atómicos está rodeado por cuatro mínimos

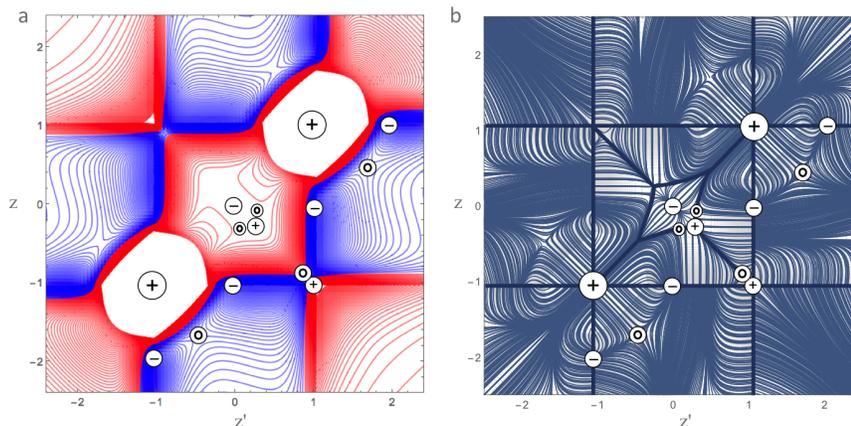


Figura 4.19: Mapas de  $\gamma(z; z')$  y  $\nabla\gamma(z; z')$  para la molécula  $N_2$ .

y dos puntos de silla (uno entre dos de los mínimos mencionados) debidos al nodo causado por los orbitales  $p_z$ .

El PCIC es un máximo cuya magnitud es pequeña en comparación con los máximos nucleares, éste se ubica cercano a un punto de silla (cuyo origen reside en el nodo de las funciones de onda atómicas); su valor implica la interacción enlazante entre los átomos de nitrógeno.

En esta interacción, las regiones dorsal-frontal de los núcleos presentan una fuerte contribución antienlazante (región negativa de  $\gamma(z; z')$  próxima a las cuencas atómicas) debida al signo de los orbitales tipo  $p_z$ . En la región de valencia, es posible observar un máximo de magnitud pequeña en comparación con los otros puntos máximos del mapa (ver tabla 4.3) que no corresponde a un máximo nuclear ni al PCIC. Este punto crítico, detectado por primera vez, corresponde a un Punto Crítico de Interferencia Local (PCIL) que, como se aprecia en el mapa de las trayectorias de gradiente (Fig. 4.18, b), conforma el patrón de cuatro pétalos característico de una interacción enlazante. La existencia de este punto crítico en la región de enlace y su proximidad al PCE indican una acumulación de interferencia en fase de la función de onda en la región de valencia que nos permite clasificarla como una interacción cuya naturaleza covalente es predominante.

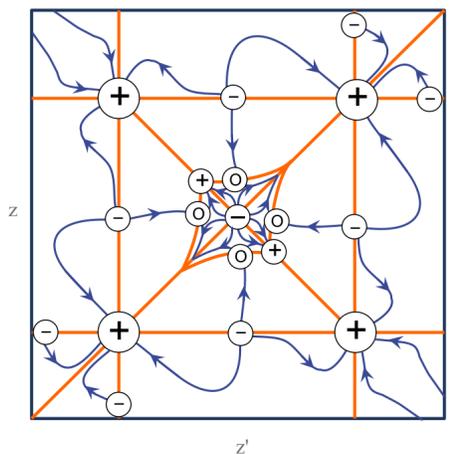
En la tabla 4.2 se muestran los valores de  $\gamma(z; z')$  de los puntos críticos de interés para su comparación; como se lee en dicha tabla, los valores de  $\gamma(z; z')$  cuya magnitud es mayor corresponde a los núcleos atómicos, seguido por el PCIC y el PCIL, cuyos valores son menores. La magnitud de  $\gamma(z; z')$  nos da una medida de la contribución enlazante o antienlazante de regiones específicas del mapa.

Punto crítico	$\gamma(z; z') [e \cdot bohr^{-3}]$
Máximos nucleares	197.55620
PCIC	1.13053
PCIL	0.71764

Tabla 4.2: Valores de  $\gamma(z; z')$  de los máximos para el sistema  $N_2$ .

El mapa de las trayectorias de gradiente, como se ha mencionado, posee también una mayor complejidad reflejada en un número mayor de regiones en que se divide el mapa, como se observa en las regiones nucleares, la región de valencia y las regiones dorsales.

Para este sistema el mapa de las trayectorias de gradiente permite identificar de mejor forma los puntos críticos del mapa, que, sólo con el mapa de  $\gamma(z; z')$  sería difícil localizar. Este mapa, como se ha mencionado, posee también una mayor complejidad reflejada en un número mayor de regiones en que se divide el mapa, como se observa en las regiones nucleares, la región de valencia y las regiones dorsales, en donde podemos encontrar los puntos críticos mínimos del mapa que constituyen puntos de interferencia local que indican el efecto antienlazante entre los electrones localizados detrás de los núcleos (pares libres de electrones) y aquellos cerca de los núcleos. La figura 4.20 muestra el mapa simplificado del gradiente de  $\gamma(z; z')$  para este sistema químico.

Figura 4.20: Mapa simplificado del gradiente de  $\gamma(z; z')$  para el sistema  $N_2$ .

## 4.4 Enlazamiento en $F_2$ y la molécula de [1.1.1] propelano

Un tipo de enlace que ha generado un interés teórico reciente es la familia de enlace de desplazamiento de carga, CS (Charge-shift bond). Los siguientes sistemas químicos a analizar corresponden a dos enlaces cuya descripción clásica era de naturaleza covalente, el enlace  $F_2$  y el enlace central de la molécula del [1.1.1] propelano, que se han clasificado como enlaces de desplazamiento de carga [27], nombre acuñado desde la teoría de enlace valencia.

A continuación, se describen brevemente los resultados reportados para estos sistemas químicos y, haciendo uso del vocabulario previamente instruido y considerando los resultados obtenidos para los sistemas más sencillos, presentamos los resultados encontrados para estos enlaces cuya naturaleza constituye un desafío a nuestro entendimiento.

### 4.4.1 $F_2$

#### Descripción del enlace $F_2$

El enlace de  $F_2$  ha sido objeto de numerosos estudios debido a las anomalías que han sido detectadas en él. La primera de ellas se atribuye a Breitenstein *et al.* [68], [69] quienes detectaron una deformación negativa pequeña con respecto a la densidad promolecular en la región de enlace, que no correspondía con las características de un enlace covalente.

Más tarde, mediante QTAIM, Cremer y Kraka [70], [71] encontraron un valor positivo de laplaciano en la región de enlace que indicaba el decremento de electrones en esta región, descripción que dista de un enlace covalente, como se pensaba clásicamente. La explicación a este resultado fue atribuida a la localización de la densidad electrónica alrededor de los átomos de flúor que da lugar a un enlazamiento débil entre los átomos y mantiene la densidad de carga sobre cada átomo, siendo la fuerza motriz del enlace, la atracción de dicha densidad hacia los núcleos atómicos, de acuerdo con Wiberg, Bader y Lau [72].

Fue en 1991 que este enlace fue identificado por Sini, Maitre, Hiberty y Shaik [11], dentro de la teoría de enlace valencia, como un enlace perteneciente a una nueva familia: el enlace de desplazamiento de carga [73]. Éstos se caracterizan por poseer una densidad inferior a la esperada en la región de enlace cuyo valor de laplaciano es positivo o muy pequeño.

Desde la perspectiva de la teoría de enlace valencia moderna, el enlace entre los átomos de flúor se debe a la energía de resonancia entre las estructuras iónicas y covalentes de la molécula  $F_2$  que es capaz de compensar la energía de repulsión causada por los pares de electrones libres que poseen los átomos de flúor [74].

Por último, un análisis ELF para esta molécula [75] muestra que la cuenca disináptica asociada con interacciones covalentes se ha dividido en dos cuencas monosinápticas acompañadas de una gran variación de la población base, característica de una interacción de naturaleza iónica.

## Resultados para el enlace $F_2$

El enlazamiento de los átomos de flúor en el dímero  $F_2$  a través de la MDR-1 y sus derivadas se muestra en la figura 4.21.

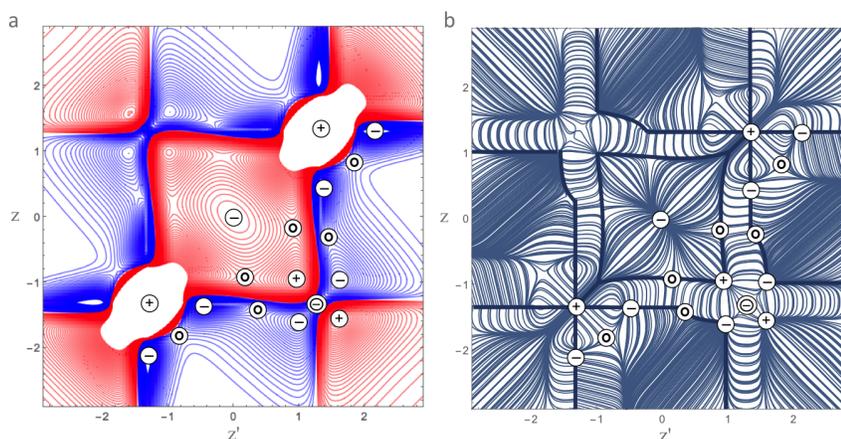


Figura 4.21: Mapas de  $\gamma(z; z')$  y  $\nabla\gamma(z; z')$  para la molécula  $F_2$ .

Los mapas obtenidos para este sistema muestran una diferencia notable en comparación con los correspondientes mapas para  $N_2$ . Los núcleos están rodeados de trayectorias cuyo patrón de cuatro pétalos está más localizado, causando que las regiones nucleares se compacten y la región de valencia posea un mayor tamaño. En las regiones dorsal-frontal, al igual que  $N_2$ , encontramos mínimos que indican la interacción antienlazante entre los pares de electrones libres del sistema.

La siguiente diferencia significativa reside en la interacción repulsiva de los núcleos que da lugar a un mínimo en el PCIC. En esta región observamos la presencia de un número mayor de puntos críticos, dos mínimos y dos máximos rodean al PCIC. Los mínimos representan la interacción de antienlace en las regiones dorsal<sub>A</sub>-frontal<sub>B</sub> causada por la repulsión nuclear y, los puntos máximos, constituyen puntos de interferencia local que describiremos a continuación.

Como se observa en el mapa de  $\gamma(z; z')$  y el mapa de las trayectorias de gradiente (Figs. 4.21, a y b), el punto máximo ubicado entre el PCE y el PCIC conforma el patrón de cuatro pétalos que hemos detectado para interacciones de naturaleza enlazante tipo  $\sigma$ . Este punto de interferencia local, designado como el PCIL de la región de valencia ( $PCIL_{Valencia}$ ), es clave para entender la interacción entre los átomos de flúor; su ubicación, próximo al PCIC, indica que la acumulación de electrones para

este sistema se localiza en las regiones nucleares y no en la región de valencia como se observa para  $N_2$ , es decir, existe una interacción de enlace entre las áreas frontales de cada núcleo que mantiene a los electrones alejados de la región de valencia.

El otro punto de interferencia local que merece nuestra atención se encuentra en la región dorsal<sub>A</sub>-dorsal<sub>B</sub>. Este LICP en la región dorsal ( $PCIL_{dorsal}$ ), junto con el máximo descrito previamente, originan la topología de punto de silla en la región del PCIC. El valor positivo de este punto indica que existe una región de enlace, que estabiliza la interacción en las áreas detrás de los núcleos.

Para una comparación de los valores encontrados en los puntos críticos mencionados, la tabla 4.3 muestra los valores de interés para  $\gamma(z; z')$  en este sistema químico.

Punto crítico	$\gamma(z; z') [e \cdot bohr^{-3}]$
Máximos nucleares	432.07758
PCIC	-1.10015
$PCIL_{Valencia}$	0.73275
$PCIL_{Dorsal}$	0.65881
PCE	0.29595

Tabla 4.3: Valores de  $\gamma(z; z')$  de los puntos críticos de interés para el sistema  $F_2$ .

Analizando los orbitales moleculares constituyentes para  $F_2$ , obtenemos que, contrario a lo esperado de acuerdo a los niveles de energía en donde el orbital  $p_\sigma$  de la molécula de  $F_2$  está debajo de los orbitales  $p_\pi$  [76], el orbital ocupado de mayor energía (HOMO) es el orbital  $p_\sigma$  y se encuentra por encima de los orbitales  $p_\pi^*$ . Este hecho es una indicación clara de que en esta molécula la interacción  $p_\sigma$  es débil y a pesar de ello, posee un carácter enlazante. Este efecto puede visualizarse de manera sencilla a través del mapa de gradiente, siguiendo la línea internuclear en donde encontramos las trayectorias que conforman el patrón de pétalos en la región de valencia.

El mapa de gradiente (Fig. 4.21, b) muestra un conjunto de trayectorias de mayor complejidad en comparación con los sistemas previamente analizados, el mapa simplificado, mostrado en la figura 4.22, ayudará a visualizar mejor los patrones de trayectorias importantes en la región de valencia, en donde encontramos el patrón de cuatro pétalos cuya extensión se acerca al PCIC (como se ha mencionado previamente) y las trayectorias nucleares más localizadas en las coordenadas atómicas.

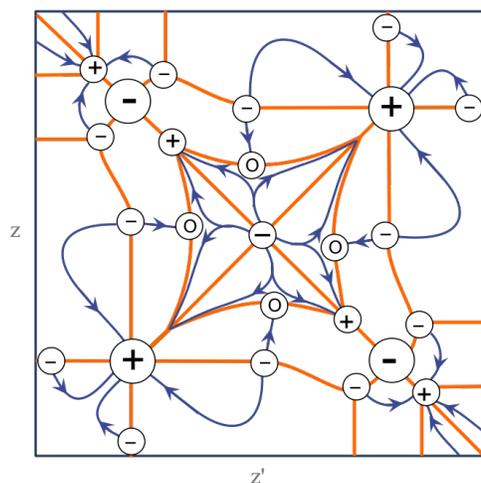


Figura 4.22: Mapa simplificado del gradiente de  $\gamma(z; z')$  para la molécula  $F_2$ .

Con el propósito de entender mejor el enlazamiento en  $F_2$  la figura 4.23 muestra el mapa de  $\gamma(z; z')$  y el mapa simplificado de  $\nabla\gamma(z; z')$  para la promolécula de  $F_2$  en donde la MDR-1 atómica se obtuvo en el mismo nivel teórico.

Como se espera de un sistema de átomos no interactuantes, existe una acumulación de electrones en la región de enlace, sin embargo, no encontramos la división que define la interacción en la región de valencia, es decir, no existe el patrón de pétalos dado por las trayectorias de gradiente; en cambio, encontramos un patrón de hoja, causado por la interacción cercana a cero de los núcleos, en donde el PCIL es ahora un punto de silla. Observamos también que no existe la interacción de enlace en la región dorsal-dorsal que encontramos en la molécula, esta región posee características antienlazantes.

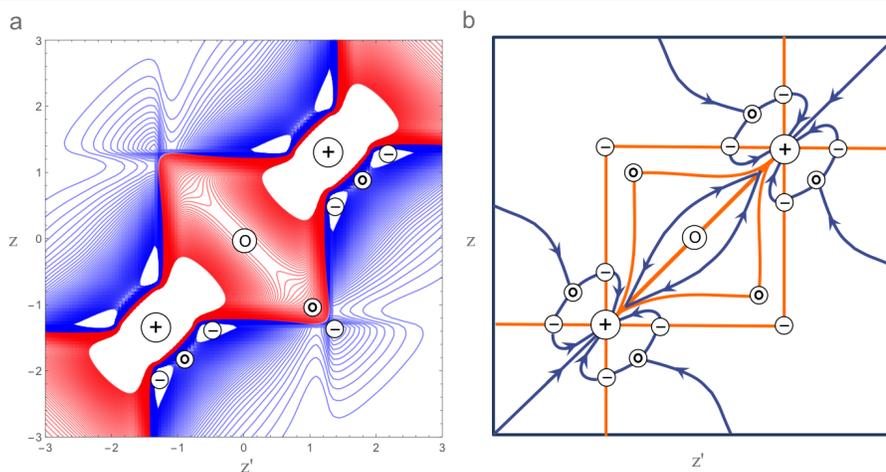


Figura 4.23: a) Mapa de  $\gamma(z; z')$  y, b) Mapa simplificado del gradiente de  $\gamma(z; z')$  para el sistema promolécula de  $F_2$ .

## 4.4.2 El enlace central del [1.1.1] Propelano, $C_5H_6$

### Descripción del enlace central del [1.1.1] Propelano

El enlace central (o puente) de la molécula de [1.1.1] Propelano es un ejemplo más de un enlace cuya clasificación clásica correspondía a un enlace covalente, como se esperaría de un enlace carbono-carbono común. Este enlace también es conocido como el enlace invertido debido al ángulo formado entre los átomos de carbono. A pesar del estrés originado por dicho ángulo, el enlace es bastante estable.

La figura 4.24 muestra la estructura de esta molécula y el enlace de interés. La

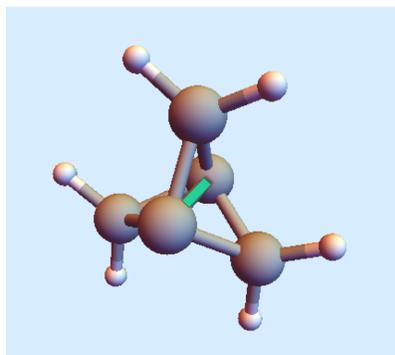


Figura 4.24: Molécula de [1.1.1] propelano,  $C_5H_6$ . El enlace en color verde corresponde al enlace central o puente entre los átomos de carbono.

existencia de este enlace fue puesta en duda desde épocas tempranas [77]-[80], sin embargo, ésta fue comprobada pese a su naturaleza débil; Messerschmidt y colaboradores [81] detectaron por primera vez, en estructuras cristalinas de derivados de [1.1.1] propelano, un laplaciano positivo en el enlace central.

Al igual que  $F_2$ , esta interacción entre átomos de carbono se caracteriza por poseer un laplaciano positivo en la región de enlace; Wiberg, Bader y Lau [72], lo han considerado como una interacción intermedia entre un tipo de interacción covalente y una interacción en donde los electrones residen sobre cada átomo. De acuerdo a un análisis de ELF, Polo, Andres y Silvi [82], detectan una pequeña cuenca disináptica en este enlace y dos cuencas monosinápticas ubicadas en las regiones fuera de la estructura del propelano.

Hiberty *et al.* [83], con base en la teoría VB, concluyen que este enlace puede clasificarse como un enlace de desplazamiento de carga, debido a sus características similares al enlace  $F_2$ .

### Resultados para el enlace central del [1.1.1] Propelano

Los mapas correspondientes a el enlace central de la molécula de propelano se muestran en la figura 4.25.

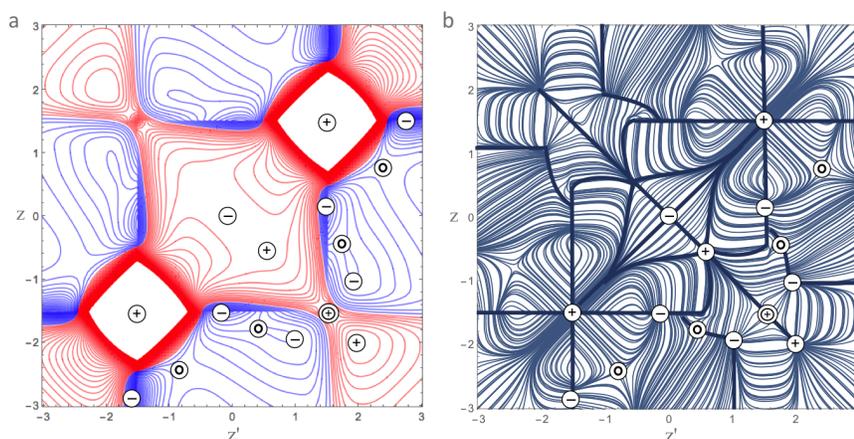


Figura 4.25: Mapas de  $\gamma(z; z')$  y  $\nabla\gamma(z; z')$  para el enlace central del [1.1.1] propelano,  $C_5H_6$ .

El mapa de  $\gamma(z; z')$  (Fig. 4.25, a) muestra una topología parecida a los mapas anteriores, sin embargo, posee características particulares que lo hacen diferente. El PCIC es un máximo localizado en una región de punto de silla, lo cual es una indicación de la interacción enlazante de los núcleos atómicos. En la región de valencia encontramos un patrón de pétalos modificado (dos pétalos únicamente), debida a la magnitud pequeña del máximo que constituye el PCIL de esta región (la tabla 4.4 muestra los valores correspondientes para su comparación). La existencia de este PCIL en la región de valencia y su cercanía al PCE nos indica que la interacción enlazante en esta región existe, sin embargo, es débil.

Otra característica importante que puede observarse en los mapas de  $\gamma(z; z')$  y  $\nabla\gamma(z; z')$  es la presencia de otro punto de interferencia local en la región dorsal-dorsal, que, al igual que  $F_2$  es una indicación de una posible contribución enlazante en la interacción que actúa como un factor de estabilización para este tipo de enlaces de desplazamiento de carga, que carecen de acumulación electrónica en la región del PCE.

Punto crítico	$\gamma(z; z') [e \cdot bohr^{-3}]$
Máximos nucleares	120.96521
PCIC	0.17655
PCIL <sub>Valencia</sub>	0.17559
PCIL <sub>Dorsal</sub>	0.13447
PCE	0.17606

Tabla 4.4: Valores de  $\gamma(z; z')$  de los puntos críticos de interés para el enlace central de [1.1.1] propelano.

Basándonos en los valores contenidos en la tabla anterior y comparándolos con los correspondientes para  $F_2$  (tabla 4.3) podemos notar que la magnitud de éstos es menor para el enlace central de propelano.

Como se ha mencionado previamente, el mapa de gradiente (Fig. 4.25, b) es más complejo para esta interacción, muestra un patrón de dos pétalos en la región de valencia y en la región del PCIC observamos un patrón similar al encontrado para  $F_2$  debido a la topología de la región (un punto de silla). Para este sistema, el mapa simplificado mostrado en la figura 4.26, ayuda a visualizar mejor las trayectorias de interés para su comparación y análisis.

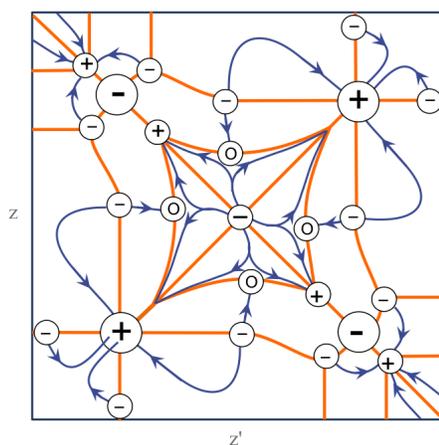


Figura 4.26: Mapa simplificado del gradiente de  $\gamma(z; z')$  para el enlace central de la molécula de [1.1.1] propelano.

Con el propósito de entender este enlace particular analizamos también la interacción entre los átomos de carbono de uno de los enlaces laterales de la molécula de propelano. Los mapas correspondientes se muestran en la figura 4.27.

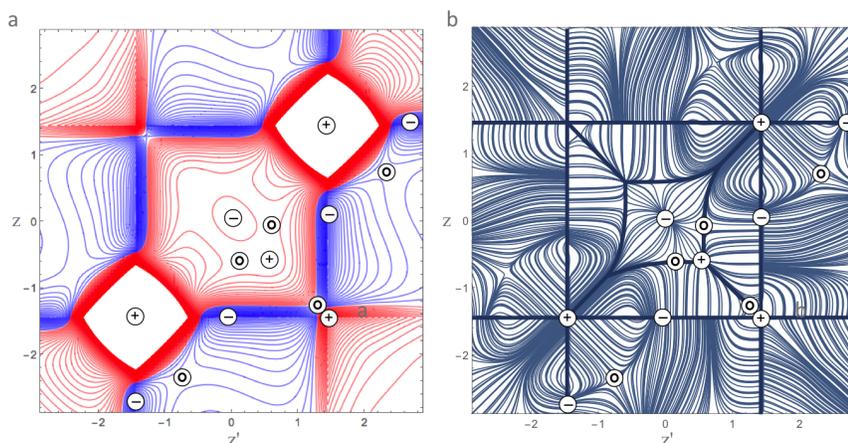


Figura 4.27: Mapas de  $\gamma(z; z')$  y  $\nabla\gamma(z; z')$  para un enlace lateral del [1.1.1] propelano,  $C_5H_6$ .

Como puede apreciarse en los mapas de la figura 4.27, éstos son muy distintos a los mapas correspondientes al enlace central indicando la clara diferencia entre estos. Con el propósito de compararlos, la figura 4.28 muestra los mapas para el enlace carbono-carbono en la molécula de etano.

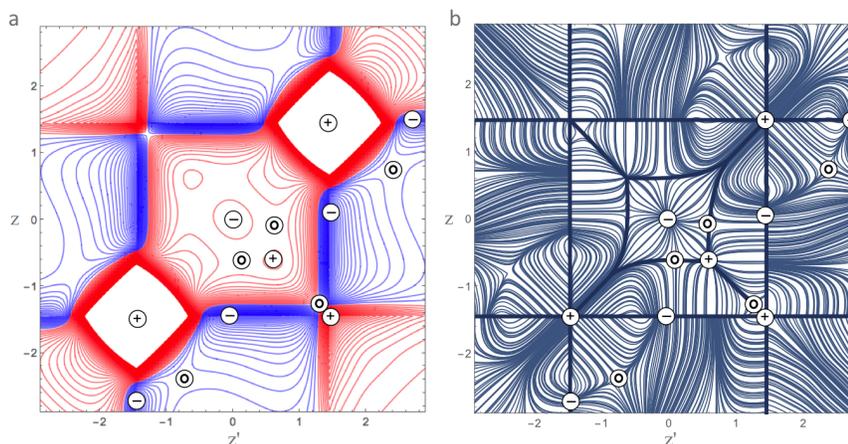


Figura 4.28: Mapas de  $\gamma(z; z')$  y  $\nabla\gamma(z; z')$  para el enlace carbono-carbono en la molécula de etano,  $C_2H_6$ .

Como puede apreciarse en los mapas de de la figura 4.28, la topología, número de regiones dadas por las trayectorias de gradiente y los patrones de trayectorias en las regiones nucleares y de valencia, son practicamente iguales a los correspondientes mapas para el enlace central del [1.1.1] propelano, indicando que se trata del mismo tipo de interacción cuya naturaleza es covalente; de hecho, éstos mapas también guardan mucha similitud con los mapas del sistema  $N_2$  (Fig. 4.19).

La figura 4.29 muestra los mapas simplificados para estos enlaces entre átomos de

carbono, mediante los cuales, es posible notar su similitud.

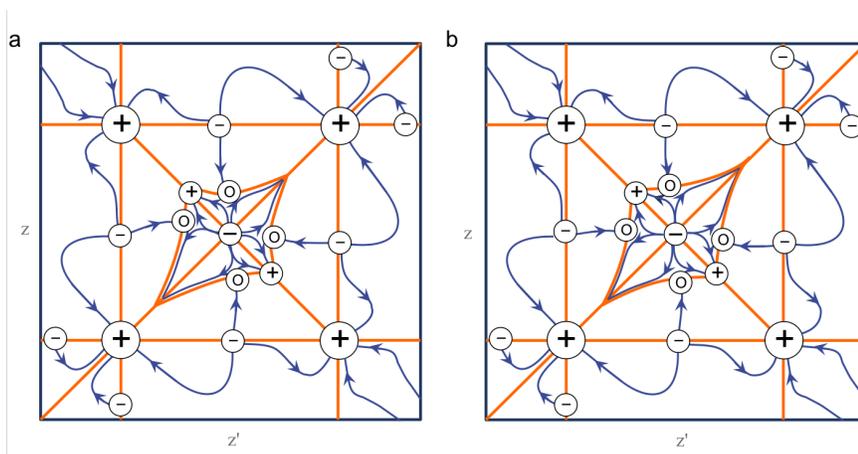


Figura 4.29: Mapas simplificados del gradiente de  $\gamma(z; z')$  para: a) un enlace lateral de la molécula de [1.1.1] Propelano y b) el enlace carbono-carbono de la molécula de Etano.

A manera de resumen, podemos puntualizar lo siguiente con respecto al en  $F_2$  y el enlace central de la molécula de [1.1.1] propelano:

1. Las características enlazantes y antienlazantes que los mapas de la MDR-1 nos permiten analizar, juegan un papel importante en la descripción y entendimiento de enlaces químicos como se ha demostrado para el enlace de desplazamiento de carga en  $F_2$  y la molécula de [1.1.1] propelano
2. Ambos enlaces poseen puntos críticos de interferencia local que permiten caracterizarlos (en la región de valencia y en la región dorsal-dorsal)
3. Ambos enlaces exhiben puntos críticos, por primera vez detectados, en la región dorsal-dorsal de la interacción. Su existencia amerita prestar atención a estas regiones poco exploradas.
4. De acuerdo a estas características y pese a su similitud, encontramos que el enlazamiento para estos sistemas puede describirse de manera distinta:
  - Para  $F_2$  existe una fuerte interacción de antienlace entre los núcleos (reflejada en el valor negativo del PCIC) que es estabilizada mediante la interacción enlazante de orbitales  $p$  ( $p_\sigma$ ) en la región de valencia cercana al PCIC y la región dorsal-dorsal (en donde encontramos los puntos de interferencia local correspondientes).
  - Para el enlace central del [1.1.1] propelano la interacción entre los núcleos es enlazante (reflejada en el valor positivo del PCIC) y la contribución enlazante de orbitales  $p$  ( $p_\sigma$ ) en la región de valencia y la región dorsal-dorsal es poca pero equivalente (menor, en comparación con  $F_2$ ).

5. El estudio comparativo de estas interacciones mediante la MDR-1 y sus derivadas nos ofrece una descripción del enlace químico en términos de sus constituyentes orbitales moleculares y su interacción de enlace o antienlace que puede provenir de diferentes regiones del enlace, la región de valencia, las regiones nucleares o las regiones detrás de los núcleos.

Como se ha presentado, análisis mediante QTAIM o ELF aportan una descripción completa de los enlaces y sin embargo, no explican el porqué dichas interacciones son excepciones a la regla, en el contexto de enlaces covalentes.

La teoría moderna de enlace de valencia (MVB) considera estos dos enlaces como enlaces de desplazamiento de carga similares. Nuestro estudio, basado en la teoría de orbitales moleculares nos permite identificar diferencias fundamentales en el esquema de enlace que define a dichas interacciones.

A través de la MDR-1 podemos acceder a información adicional que no está disponible en densidad electrónica (información no local); ambos muestran una fuerte interacción dorsal-dorsal que contribuye a la estabilización de éstas. Mediante el análisis de  $\gamma(z; z')$  y su gradiente es posible obtener dos imágenes diferentes para el enlace  $F_2$  y el enlace central de [1.1.1] propelano.

En el caso de  $F_2$ , existe una fuerte interacción de antienlace núcleo-núcleo (caracterizada por un mínimo en el PCIC) que es estabilizada mediante la presencia de orbitales  $p_\sigma$  enlazantes en la región de valencia, en donde encontramos el característico patrón de *pétalos*.

En el enlace C-C central encontramos que la interacción núcleo-núcleo y las interacciones de valencia y dorsales aportan una contribución enlazante de igual magnitud: la región de valencia, específicamente, muestra una interacción débil entre los orbitales  $p_\sigma$  caracterizada por un patrón de *bipétalo*. De acuerdo a los mapas obtenidos de la MDR-1 y su gradiente, encontramos que los enlaces laterales de la molécula difieren del enlace central, éstos son prácticamente iguales a los obtenidos para el enlace C-C de la molécula de etano y muy parecidos a los mapas obtenidos para  $N_2$ .

## 4.5 Pseudo-átomos en sistemas químicos: $\text{Li}_2$ , $\text{LiNa}$ y $\text{Mg}_2$

### 4.5.1 Antecedentes de pseudo-átomos en sistemas químicos

En 1955 se reportó la primer evidencia numérica de un comportamiento anómalo en la densidad electrónica en el dímero de litio ( $\text{Li}_2$ ) por Besnainou *et al.* [30].

Los cálculos realizados en el nivel de teoría de Hartree Fock y una base mediana resultaron en la observación de un pequeño máximo de la densidad justo en el punto medio de la distancia internuclear; resultado no esperado considerando el comportamiento de decaimiento monótonico de la densidad electrónica. La reacción ante tales resultados fue una crítica fuerte debida a las limitaciones computacionales de la época y a la incapacidad del método para incluir la correlación electrónica, que era responsable de causar un aumento sustancial de la densidad electrónica en la región enlazante [84].

Más tarde, Gatti *et al.* [85] utilizando el mismo nivel de teoría pero incluyendo cuatro bases más grandes ( $6slp/2slp, 9s2p/7s2p, 9s3p1d/7s3p1d$  y la base no contraída  $15s3p1d$ ), demostraron que el atractor no nuclear se conserva dentro del intervalo de 2.3813 Å(4.5 u.a.) a 3.17506 Å(6.0 u.a.) independientemente de la base utilizada, descartando así la posibilidad de que fuese sólo un artefacto de la base. En dicha publicación también se reportan los mismos resultados usando las mismas bases pero el nivel de teoría CI, además de un estudio de clústers de litio, en cuyos mapas de densidad también se observó la presencia de atractores no nucleares.

El estudio de atractores no nucleares fue objeto de numerosos trabajos posteriores utilizando diferente base y nivel de correlación, por ejemplo MRD-CI [86] y MP2 y CISD [87], seguidos por un análisis desde la teoría de Átomos en Moléculas [3], entre otros [88]-[90]. Estos estudios mostraron que el comportamiento anómalo de la densidad electrónica en  $\text{Li}_2$  no cambia, existe un atractor no nuclear en el punto medio de la distancia internuclear y además se reporta la presencia de uno en el enlace Na-Na, en el cual, sin embargo, desaparece cuando se utiliza una base pequeña.

En 1986, Spackman y Maslen [91] encontraron por primera vez que en el nivel Hartree-Fock la suma de las densidades de dos átomos de litio no interactuantes, es decir, un sistema promolecular, poseía, al igual que el dímero de litio, un máximo en el medio de la distancia internuclear en la distancia de equilibrio de la molécula, 2.550 u.a. Este hecho llevó a mirar con mayor detalle al átomo de litio. Gatti, Fantucci y Pacchioni [88] enfatizaron que existe una similitud suficiente entre la distancia de equilibrio con la posición del máximo valor del laplaciano de acuerdo a la concentración de carga de la estructura de capas (VSCC, por sus siglas en inglés) cuyo valor es 2.488 u. a., es decir, la existencia del pseudo-átomo en el sistema molecular y promolecular podía ser explicada debida al traslape de las capas atómicas

que poseen una acumulación electrónica propia de los átomos de litio que permanece en la formación del dímero en determinadas distancias internucleares [92], [93].

Para explicar este fenómeno la formación de pseudo-átomos ha sido abordada desde diferentes perspectivas; una de ellas es desde la teoría de la catástrofe [94] en donde, dependiendo de la distancia internuclear, la densidad electrónica puede sufrir un proceso de bifurcación que permite la formación de cero, uno o dos máximos no nucleares; o, de acuerdo a Bersuker *et al.* [95], mediante un cálculo full CI de  $\text{Li}_2$ , en donde un desequilibrio en el estado basal debido a la interacción electrón-electrón conduce a la formación de un máximo en la región internuclear. A pesar de dichas planteamientos, éstos no han resuelto el porque sólo en algunos sistemas se observan pseudo-átomos, por lo que el tema sigue siendo motivo de estudio.

La explicación más aceptada sobre este fenómeno radica en el traslape de ciertas capas atómicas de los átomos, que, debido a la estructura de capa que poseen, tienen regiones de acumulación electrónica que se ve reflejada en una interacción molecular o promolecular mediante la formación de un máximo no nuclear (véanse las referencias [87], [88], [93]). Dicha estructura de capa puede evidenciarse mediante el laplaciano de la densidad [24] o mediante ELF [26].

En 1992, Edgecombe y colaboradores [92] estudiaron clusteres de litio y sodio, mostrando que la posición de los atractores no nucleares en  $\text{Li}_2$  corresponde con la región en donde el laplaciano de la densidad atómica es negativo. Debido a que este atractor se encuentra también en el sistema promolecular, propusieron que los pseudo-átomos son residuos de una porción rígida de los átomos que no fue suficientemente perturbada en la formación de la molécula.

En 1993, Esquivel *et al.* [96], [97] propusieron que el potencial causado sólo por los núcleos (Bare Coulomb Field), obtenido de las funciones HF, CI y de Hylleraas, es la causa de regiones no convexas en la densidad atómica que dan lugar a los atractores no nucleares.

Debido a su confirmada presencia independientemente de la base y el método, en el caso de  $\text{Li}_2$ , se llegó al consenso de que podrían ser excepciones propias de algunos metales alcalinos, cuyo modelo de enlace es descrito como la unión de los núcleos a un máximo no nuclear central (pseudo-átomo) mediante un camino de enlace con su respectivo punto crítico de enlace [86].

En el caso de enlaces entre metales, la técnica de cristalografía de Rayos X en combinación con la teoría de Átomos en Moléculas de Bader ha demostrado ser un buen método para recuperar información de las propiedades físicas de las moléculas y sólidos e investigar enlaces químicos en detalle [27].

El único reporte de este tipo corresponde a un compuesto que contiene magnesio (I) publicado en 2011 por Platts *et al.* [98], en donde, mediante experimentos de difracción de Rayos X de alta resolución acoplados con un refinamiento mediante cálculos teóricos, logran demostrar teórica y experimentalmente la presencia de un atractor no nuclear en el enlace Mg-Mg formado en la estructura dimérica, cuya

magnitud es  $5 \times 10^{-3}$  y  $3 \times 10^{-3}$ , respectivamente (el mismo orden de magnitud que en el dímero de Litio).

Recientemente se ha abordado una vez más el estudio y la búsqueda de este tipo de sistemas. Pendás *et al.* han reportado la presencia de un pseudo-átomo en el enlace BP [99] mientras que Terrabuio *et al.* reportaron un estudio completo para la molécula diatómica LiNa [100], en donde se observa también la presencia de un pseudo-átomo. En 2016 se publicó además un amplio estudio de múltiples sistemas diatómicos homo y heteronucleares en el nivel de teoría no restringido UCCSD y la base cc-pVQZ [101], en donde reporta la existencia de atractores no nucleares y su dependencia con la distancia internuclear. Terrabuio *et al.* proponen dos categorías de atractores no nucleares para explicar su presencia, en sistemas heteronucleares en términos de la diferencia de polarizabilidad entre los átomos involucrados en la interacción. La primera corresponde a un modelo de enlace cuya carga electrónica fluctúa de un átomo al otro mediada por un pseudo-átomo y el segundo a un modelo en que la carga electrónica asociada al pseudo-átomo se mueve posteriormente de regreso al mismo átomo.

Dado el papel reelevante de la estructura de capa atómica para explicar este fenómeno abordaremos, aunado al análisis de  $\gamma(z; z')$  y su gradiente, el estudio de la segunda derivada de la MDR-1, esto es, el laplaciano de la MDR-1  $\nabla^2 \gamma(z; z')$ , mediante el cual podremos identificar las regiones de acumulación o decremento de electrones en el mapa en las regiones sobre y fuera de la diagonal y conectarlas con la estructura de capas de los átomos involucrados en los sistemas químicos estudiados. La derivación de esta función se expone a continuación.

## 4.5.2 El laplaciano de la MDR-1

Partiendo de la ecuación 2.16, la segunda derivada de  $\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$  con respecto a  $\mathbf{r}$  es

$$\nabla^2 \gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = \sum_i^{\text{occ}} n_i [\nabla^2 \psi_i(\mathbf{r})] \psi_i^*(\mathbf{r}'), \quad (4.14)$$

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

$$\nabla'^2 \gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = \sum_i^{\text{occ}} n_i \psi_i(\mathbf{r}) \nabla'^2 \psi_i^*(\mathbf{r}'). \quad (4.15)$$

Reescribiendo la ecuación 4.15 en términos de funciones gaussianas primitivas en su forma cartesiana,  $\chi_i(\mathbf{r}; \alpha, \mathbf{A}, \mathbf{l})$  4.1, el laplaciano,  $\nabla'^2 \gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$  se expresa como:

$$\begin{aligned} \nabla'^2 \gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}') &= \sum_i^{\text{occ}} \sum_{j,k}^{\text{prim}} n_i c_{ji} c_{ki} \chi_j(\mathbf{r}) \left[ \sum_{m=x,y,z} \frac{\partial^2}{\partial m'^2} \chi_k(\mathbf{r}') \right] \\ &= \sum_i^{\text{occ}} \sum_{j,k}^{\text{prim}} n_i c_{ji} c_{ki} \chi_j(\mathbf{r}) \chi_k(\mathbf{r}') \left[ \sum_{m=x,y,z} \frac{l_m^2 - l_m}{(m' - A_m)^2} + 4\alpha^2 (m' - A_m)^2 - \alpha(4l_m + 2) \right] \\ &= \sum_i^{\text{occ}} \sum_{j,k}^{\text{prim}} n_i c_{ji} c_{ki} \chi_j(\mathbf{r}) \chi_k(\mathbf{r}') \left[ \frac{l_x^2 - l_x}{(x' - A_x)^2} + 4\alpha^2 (x' - A_x)^2 - \alpha(4l_x + 2) + \frac{l_y^2 - l_y}{(y' - A_y)^2} \right. \\ &\quad \left. + 4\alpha^2 (y' - A_y)^2 - \alpha(4l_y + 2) + \frac{l_z^2 - l_z}{(z' - A_z)^2} + 4\alpha^2 (z' - A_z)^2 - \alpha(4l_z + 2) \right] \end{aligned} \quad (4.16)$$

De manera similar, puede obtenerse la derivación explícita de  $\nabla^2 \gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$  con respecto a  $\mathbf{r}$ .

Siguiendo un esquema análogo al de rotación y traslación de los vectores de gradiente es posible obtener la matriz hessiana de un sistema no alineado al eje z y así obtener el valor del laplaciano.

Los mapas bidimensionales obtenidos (en u.a.) serán analizados de acuerdo a las regiones establecidas del mapa: nucleares (próximas a las coordenadas atómicas), de valencia (cerca del centro de la interacción) y dorsales (detrás de los átomos), al igual que los mapas de  $\gamma(z; z')$  y  $\nabla \gamma(z; z')$ , y, bajo el siguiente esquema de colores:

- Los valores positivos de  $\nabla^2 \gamma(z; z')$  se representan en color café.
- Los valores negativos de  $\nabla^2 \gamma(z; z')$  se representan en color azul.

Para identificar con claridad las regiones negativas y positivas de  $\nabla^2 \gamma(z; z')$  los mapas muestran en color rojo las líneas de contorno cuyo valor es cero. Estas regiones serán designadas como zonas de acumulación o decremento local de  $\gamma(z; z')$ , siguiendo una interpretación análoga a la del laplaciano de la densidad electrónica dentro de la Teoría de Átomos en Moléculas [3].

### 4.5.3 Resultados para los sistemas: $\text{Li}_2$ , $\text{LiNa}$ y $\text{Mg}_2$

Para abordar el estudio de pseudo-átomos se eligieron sistemas representativos cuyos antecedentes teóricos, en su mayoría, indican la presencia de este fenómeno. Dichos sistemas son  $\text{Li}_2$ ,  $\text{LiNa}$  y  $\text{Mg}_2$ .

Los cálculos de función de onda fueron obtenidos con el método no restringido UCCSD y la base cc-PVQZ, usando el programa Gaussian09 [102]. La elección del método y la base se hizo de acuerdo con la metodología implementada en el estudio más reciente sobre el tema a cargo de Terrabuio y Matta [101]; de acuerdo a sus resultados, la tabla siguiente muestra, para cada sistema, la distancia internuclear en donde se observa el fenómeno y el número de pseudo-átomos encontrados. Como

Sistema	Intervalo de distancia internuclear (Å)	n-PA
$\text{Li}_2$	2.08-3.41	1
$\text{Li}_2$	3.42-3.74	2
$\text{LiNa}$	2.65-3.64	1
$\text{Mg}_2$	2.52-2.60	1

Tabla 4.5: Pseudo-átomos en los sistemas estudiados

puede apreciarse en la tabla 4.5 la distancia internuclear es uno de los factores clave para que un sistema exhiba o no pseudo-átomos; debido a este hecho, como primer acercamiento a su estudio, se realizaron los cálculos correspondientes de cada sistema con diferentes distancias internucleares.

A continuación se resumen los resultados para cada sistema de acuerdo a los mapas de  $\gamma(z; z')$ ,  $\nabla\gamma(z; z')$  y  $\nabla^2\gamma(z; z')$  obtenidos.

**Li<sub>2</sub>**

El enlace entre dos átomos de litio es el primer sistema en donde se observó la aparición de un pseudo-átomo como fue reportado por Besnainou *et al.* [30]. Como se muestra en la tabla 4.5, el intervalo de distancia internuclear en donde es posible encontrar un pseudo-átomo incluye la distancia de equilibrio cuyo valor experimental corresponde a 2.6730 Å [103].

Como primer paso para estudiar el factor de distancia internuclear, se realizó un barrido desde 1.5 Å, distancia previa a la aparición del primer pseudo-átomo, hasta 3.8 Å, distancia posterior a la aparición de dos pseudo-átomos, de acuerdo al intervalo reportado en la tabla 4.5.

De esta manera se comprobó que el intervalo de aparición de los pseudo-átomos corresponde a lo reportado en la literatura y identificó la distancia estimada a la cual el tamaño de los pseudo-átomos es mayor, para un pseudo-átomo, la distancia corresponde a 2.8 Å y para dos pseudo-átomos, 3.6 Å; con los valores correspondientes de  $9.539781 \times 10^{-4} e \cdot bohr^{-3}$  y  $2.393721 \times 10^{-4} e \cdot bohr^{-3}$ , respectivamente. Las figuras 4.30 y 4.31 muestran los mapas de  $\gamma(z; z')$ ,  $\nabla\gamma(z; z')$  y  $\nabla^2\gamma(z; z')$  obtenidos para las distancias internucleares citadas. Los puntos críticos de interés se identifican siguiendo el esquema presentado en las secciones anteriores, los puntos críticos máximos correspondientes a los núcleos atómicos y el pseudo-átomo se representan con el signo (+), los puntos silla como (o) y los mínimos como (-).

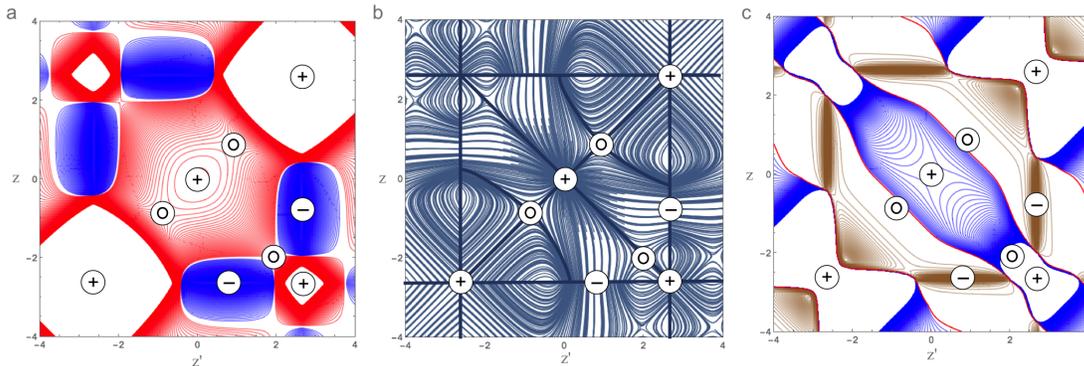


Figura 4.30: Mapas de  $\gamma(z; z')$ ,  $\nabla\gamma(z; z')$  y  $\nabla^2\gamma(z; z')$  para el dímero de litio en la distancia 2.8 Å en donde se observa la presencia de un pseudo-átomo.

De acuerdo a los mapas de  $\gamma(z; z')$  (Fig. 4.30, a y 4.31, a) es posible destacar la similitud entre ellos, la diferencia única en los mapas se concentra en la región de valencia en donde, para el caso de dos pseudo-átomos hay un mínimo en el origen y dos máximos no nucleares. Las características importantes que ambos comparten se describen a continuación.

El PCIC, cuyo signo es positivo en ambos mapas, indica una interacción de enlace predominantemente  $\sigma_s$  entre los núcleos atómicos de litio. Cerca de este punto crítico

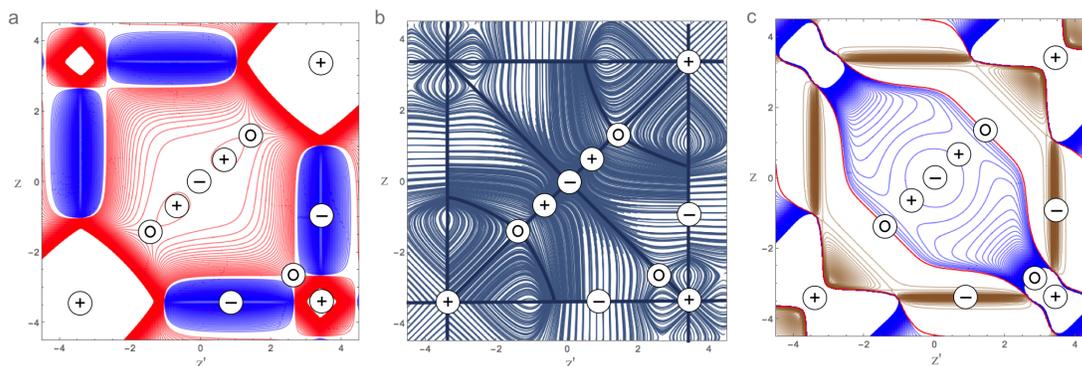


Figura 4.31: Mapas de  $\gamma(z; z')$ ,  $\nabla\gamma(z; z')$  y  $\nabla^2\gamma(z; z')$  para el dímoro de litio en la distancia 3.6 Å en donde se observa la presencia de dos pseudo-átomos.

encontramos un punto de interferencia local, cuya topología es un punto de silla sobre la diagonal secundaria, próximo al PCIC.

En ambas distancias internucleares observamos la existencia de una región negativa en el mapa de  $\gamma(z; z')$  (cuencas localizadas en las regiones frontal-valencia) que indica una contribución de antienlace que no se había observado en otro sistema químico.

En los mapas de gradiente (Fig. 4.30, b y 4.31, b) es posible identificar un patrón específico que recuerda al patrón de cuatro pétalos característico de una interacción enlazante, sin embargo, estas trayectorias poseen una dirección inversa del flujo de la función, es decir, parten de las regiones de antienlace (cuencas en el mapa de  $\gamma(z; z')$ ) y se dirigen al pseudo-átomo, implicando que los electrones son removidos de estas regiones de antienlace hacia el centro de la interacción en donde se encuentra el pseudo-átomo. Estas trayectorias pueden observarse mejor en el mapa simplificado del gradiente de  $\gamma(z; z')$  mostrado en la figura 4.32. Con base en los mapas obtenidos es posible clasificar esta interacción como de enlace mediante un pseudo-átomo, en acuerdo con la literatura reportada [86].

Los mapas del laplaciano de la MDR-1 (Fig. 4.30, c y 4.31, c) muestran regiones clave para explicar la formación del pseudo-átomo; sobre y al costado de los núcleos existe una región negativa de  $\nabla^2\gamma(z; z')$  que implica la acumulación electrónica en esta zona, dicha región es contigua a una región positiva de  $\nabla^2\gamma(z; z')$  que se conecta con la región de antienlace del mapa de  $\gamma(z; z')$ ; el valor positivo de  $\nabla^2\gamma(z; z')$  en esta zona implica el decremento de electrones en esta región, lo que tiene sentido considerando la dirección del flujo de las trayectorias de gradiente hacia el pseudo-átomo.

En la región de valencia se encuentra una región negativa de  $\nabla^2\gamma(z; z')$  que se extiende conectando al pseudo-átomo con el PCIL (punto de silla) y el PCIC (un máximo). Esta región negativa en el centro de la interacción indica la acumulación de electrones debida al pseudo-átomo y concuerda con el valor negativo del laplaciano de la densidad encontrado para este sistema [85].

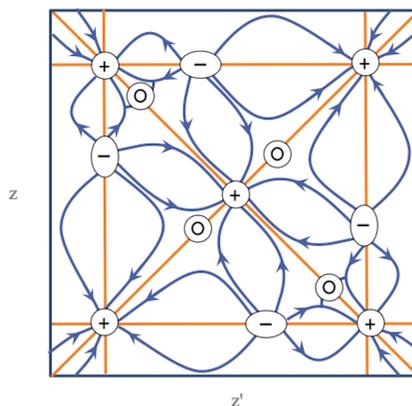


Figura 4.32: Mapa simplificado del gradiente de  $\gamma(z; z')$  para una interacción con un pseudo-átomo.

Con el propósito de entender mejor esta interacción obtuvimos también los mapas a una distancia previa al pseudo-átomo y después de la formación de dos pseudo-átomos. En la figura 4.33 se muestran los mapas correspondientes a la distancia internuclear de 1.8 Å, previa al pseudo-átomo y en la figura 4.34 se muestran los mapas correspondiente a la distancia internuclear de 4.0 Å, después de los pseudo-átomos.

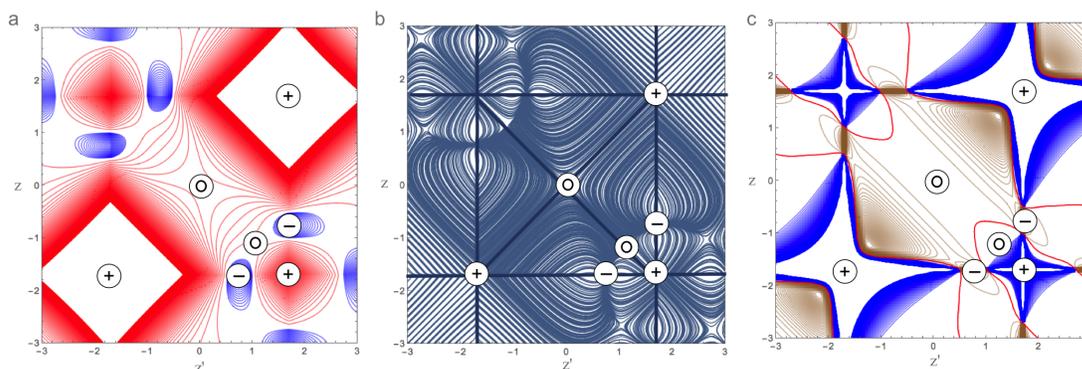


Figura 4.33: Mapas de  $\gamma(z; z')$ ,  $\nabla\gamma(z; z')$  y  $\nabla^2\gamma(z; z')$  para el dímero de litio en la distancia 1.8 Å, previa a la formación del pseudo-átomo.

De acuerdo a los mapas de la figura 4.33 y, comparándolos con los mapas de la figura 4.30, notamos que la cuenca en el mapa de  $\gamma(z; z')$  también está presente en la distancia previa al pseudo-átomo. Como puede apreciarse en el mapa, ésta posee un tamaño menor en comparación con la cuenca correspondiente al sistema con uno o dos pseudo-átomos. Este hecho nos indica que la existencia de esta región negativa es debida a la interacción de los átomos de litio y aumenta su caracter antienlazante dependiendo de la distancia internuclear. La existencia de estas regiones negativas en el mapa de  $\gamma(z; z')$  al costado de las regiones nucleares origina la topología del PCIL, un punto de silla característico.

El mapa de las trayectorias de gradiente antes del pseudo-átomo presenta el patrón de estrella esperado para una interacción de antienlace, es decir, la interacción de los átomos de litio a esta distancia internuclear posee un carácter antienlazante en la región de valencia a pesar de tener una interacción enlazante entre los núcleos (dado que el PCIC es un máximo).

El mapa de laplaciano antes del pseudo-átomo muestra una región positiva en la región de valencia, es decir, no hay acumulación electrónica en esta zona, la acumulación se concentra en la región del PCIC y en los núcleos (en donde observamos regiones negativas de  $\nabla^2\gamma(z; z')$ ).

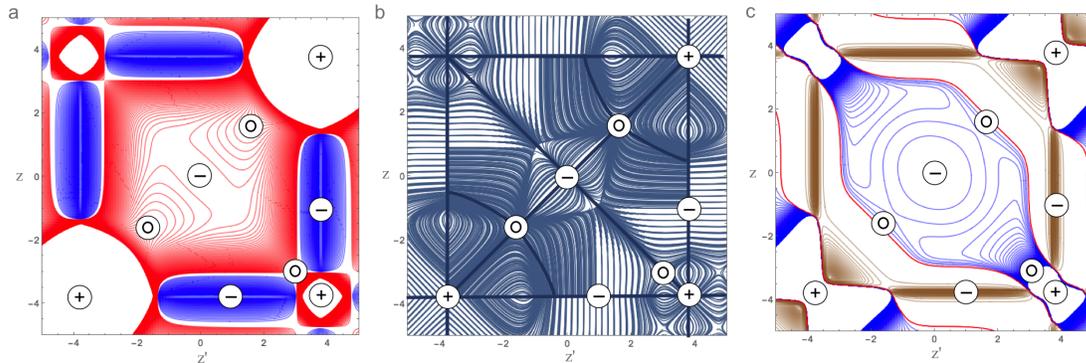


Figura 4.34: Mapas de  $\gamma(z; z')$ ,  $\nabla\gamma(z; z')$  y  $\nabla^2\gamma(z; z')$  para el dímero de litio en la distancia 4.0 Å, después de la formación de los pseudo-átomos.

Con base en los mapas de la figura 4.34 y comparándolos con la distancia más cercana, 3.6 Å, en donde observamos la presencia de dos pseudo-átomos, 4.31, notamos que la topología del mapa cambia solamente en la región de valencia<sup>3</sup>. En esta región del mapa encontramos una reducción de puntos críticos, debido a la ausencia de los pseudo-átomos en la interacción; el mínimo en el centro de la distancia internuclear permanece y, como puede apreciarse, las regiones negativas de  $\gamma(z; z')$  también persisten.

El mapa de laplaciano para esta distancia internuclear conserva la forma de las regiones positivas y negativas que hemos observado para esta interacción en presencia de uno o dos pseudo-átomos. La región de valencia también posee un laplaciano negativo, que sin embargo, posee una magnitud menor, tal que no observamos la formación de pseudo-átomos.

Basándonos en estos resultados es posible notar que a pesar de que el PCIL y las cuencas en el mapa de  $\gamma(z; z')$  existen previa y posteriormente a la aparición del pseudo-átomo, su existencia no es suficiente para explicar su formación, es necesaria una acumulación de electrones que es asequible mediante el traslape adecuado de capas en los átomos a determinadas distancias internucleares. Esta acumulación se

<sup>3</sup>Dichos cambios, son visibles con mayor claridad mediante el mapa de  $\nabla\gamma(z; z')$ , en donde el patrón de trayectorias de gradiente toma la forma de bipétalo (Fig. 4.34, b).

ve reflejada en el mapa del laplaciano de la MDR-1 en la región de valencia y su extensión hacia la región del PCIL y PCIC.

El siguiente paso consistió en analizar el mapa de laplaciano para el átomo de litio con el propósito de entender mejor la región negativa de  $\nabla^2\gamma(z; z')$  en la región de valencia; el mapa correspondiente se muestra en la figura 4.35.

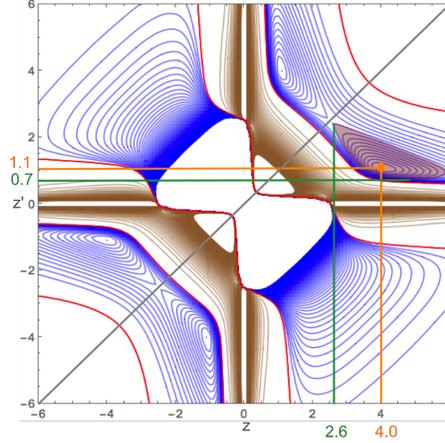


Figura 4.35: Mapa de  $\nabla^2\gamma(z; z')$ , para el átomo de litio centrado en el origen. La línea gris indica la diagonal principal correspondiente a  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , las líneas en color naranja indican la posición del punto mínimo de la cuenca sombreada en color rojo y las líneas verdes indican el comienzo de la región correspondiente a dicha cuenca.

Como se aprecia en la figura 4.35, el cambio de signo en el laplaciano de la densidad, sobre la diagonal principal, es una consecuencia de la estructura de capas del átomo de litio, de la misma forma ocurre en las regiones no diagonales del mapa de  $\nabla^2\gamma(z; z')$ . Como es posible observar, el mapa atómico nos permite identificar que existe, no solo una región negativa, sino cuencas en la región frontal-lateral del átomo cuyo valor es  $-3.230 \times 10^{-3} e \cdot bohr^{-5}$ ; éstas implican una acumulación de electrones en esta zona del átomo de litio.

Estableciendo una conexión con los resultados basados en los mapas de  $\gamma(z; z')$  y  $\nabla\gamma(z; z')$  del dímero, es posible pensar que la existencia de las cuencas en la región frontal-lateral de los átomos de litio sean la razón debida a la cual encontramos una contribución de antienlace en esta región en el mapa de  $\gamma(z; z')$ , es decir, la acumulación de electrones en esta región es la responsable de la interacción antienlazante que experimentan los átomos de litio; para ello debe existir un traslape entre las cuencas de  $\nabla^2\gamma(z; z')$ .

La localización del punto mínimo de dichas cuencas de  $\nabla^2\gamma(z; z')$  corresponde a  $z = 4.0$  u.a. y  $z' = 1.1$  u.a. desde el origen, es decir,  $z = 2.11 \text{ \AA}$  y  $z' = 0.58 \text{ \AA}$ , sin embargo, la región correspondiente a la cuenca comienza desde  $z = 2.6$  u.a. y  $z' = 0.7$  u.a. (como se denota en el mapa de la figura 4.34), es decir,  $z = 1.37 \text{ \AA}$  y  $0.37 \text{ \AA}$ . Dado que  $z$  y  $z'$  corresponden a puntos en el eje  $z$ , este resultado implica que el traslape

entre estas cuencas comienza desde  $0.37 \text{ \AA}$  hasta  $2.11 \text{ \AA}$  desde cada átomo de litio. Considerando estos valores y de acuerdo al esquema mostrado en la figura 4.36, en donde se ejemplifican las diferentes distancias internucleares posibles considerando el traslape de las cuencas de  $\nabla^2\gamma(z; z')$ , el intervalo teóricamente posible para la formación de pseudo-átomos es de  $0.74 \text{ \AA}$  a  $4.22 \text{ \AA}$ .

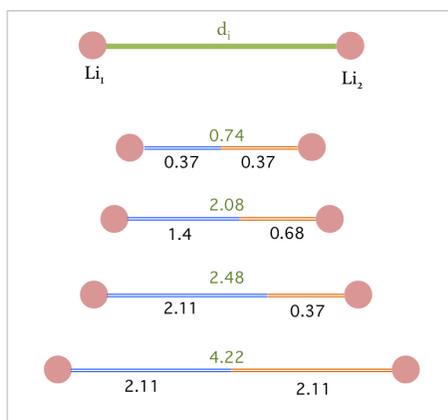


Figura 4.36: Esquema de distancia internuclear ( $d_i[\text{\AA}]$ ) para el dímero de litio de acuerdo a la localización de las cuencas de  $\nabla^2\gamma(z; z')$  atómicas de litio.

Como se ha reportado en la literatura [101] y hemos también comprobado, los pseudo-átomos en este sistema solo aparecen en el intervalo  $2.08 \text{ u.a.}$  hasta  $3.74 \text{ u.a.}$  (de acuerdo a la tabla 4.5). La diferencia entre las cotas inferior y superior del intervalo teórico y el intervalo en donde existen pseudo-átomos es debida a que el traslape de dichas cuencas atómicas debe ser efectivo, es decir, debe ser suficiente para originar la interacción de antienlace entre los átomos de litio y propiciar así la formación de uno o dos pseudo-átomos.

Haciendo una comparación del mapa de laplaciano atómico con los mapas de laplaciano del sistema molecular de litio podemos notar que la región negativa, su comienzo y delimitación, se conserva en la mayoría de distancias internucleares, con excepción de  $1.8 \text{ \AA}$ , cuyo valor es positivo en la región de valencia. La diferencia clave entre el mapa de laplaciano atómico y los mapas correspondientes al dímero consiste en la redistribución de acumulación de electrones, es decir, en el mapa atómico encontramos las cuencas de  $\nabla^2\gamma(z; z')$  en la posición frontal-lateral y, en esta misma zona, encontramos una región negativa de  $\nabla^2\gamma(z; z')$  que ahora posee solo una cuenca o dos, dependiendo si hay uno o dos pseudo-átomos, en el centro de la distancia internuclear.

Este hecho implica que en la interacción, los átomos de litio conservan un cierto carácter atómico, como lo revelan los mapas de laplaciano de la MDR-1.

## LiNa

El siguiente sistema químico donde también se ha reportado la presencia de un pseudo-átomo en la densidad electrónica corresponde a la molécula heteronuclear LiNa cuyos mapas se muestran en la figura 4.37.

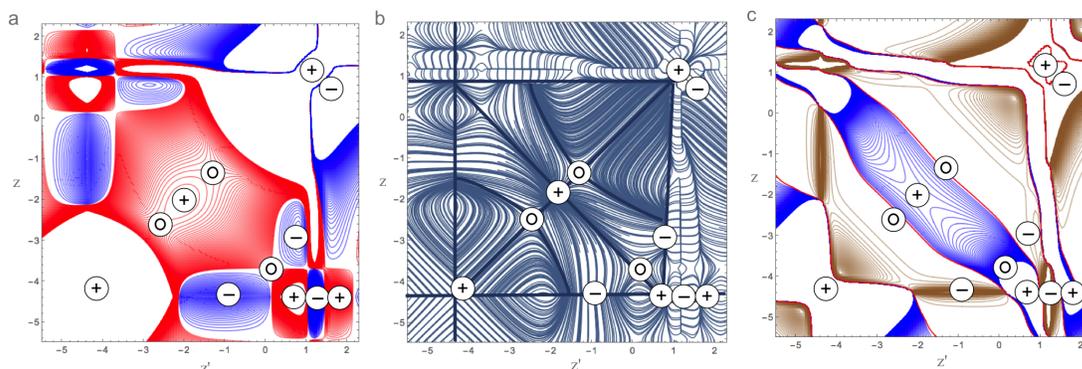


Figura 4.37: Mapas de  $\gamma(z; z')$ ,  $\nabla\gamma(z; z')$  y  $\nabla^2\gamma(z; z')$  para la molécula LiNa a la distancia internuclear de 2.95 Å. El átomo de sodio se ubica en las coordenadas  $z = z' = 1,10$  y el átomo de litio en las coordenadas  $z = z' = -4,38$ .

Observando a primera vista los mapas obtenidos para este sistema es posible identificar la complejidad del átomo de sodio visto a través de la MDR-1, la región del PCIC, cuya topología es un mínimo, posee un mayor número de puntos críticos en comparación con  $\text{Li}_2$  y regiones positivas y negativas, de enlace y antienlace alternadas, debido al número mayor de nodos en la función de onda que lo describe. Esta diferencia puede observarse también en el mapa de las trayectorias de gradiente y el cambio de signo en esta región en el mapa de laplaciano (Fig. 4.37, b y 4.37, c, respectivamente).

Como se observa en los mapas, la posición del pseudo-átomo se encuentra próxima al átomo de litio, a 2.2 u.a. de éste (1.16 Å).

A pesar de las diferencias señaladas también encontramos similitudes con el sistema de  $\text{Li}_2$ , particularmente en la región de valencia y la región cercana al PCIC, en donde el tipo y número de puntos críticos coinciden, un máximo no nuclear en el centro de la interacción rodeado de dos puntos de silla sobre la diagonal principal y, sobre la diagonal secundaria, un punto de silla originado, nuevamente, por la presencia de regiones negativas, cuencas en el mapa de  $\gamma(z; z')$  cuya simetría se ha perdido, dado que una tiene su origen debida al átomo de litio (cuenca en la región lateral del átomo de litio, que posee un mayor tamaño) y otra debida al átomo de sodio (cuenca de menor tamaño en la región frontal<sub>Li</sub>-frontal<sub>Na</sub>). La existencia de estas regiones indican la interacción antienlazante entre los átomos de sodio y litio, específicamente en la región frontal-frontal de los átomos.

El mapa de gradiente (Fig. 4.37, b) también posee similitudes con el mapa correspondiente de  $\text{Li}_2$ , encontramos el mismo patrón de pétalos invertidos, cuyo flujo de

trayectorias de gradiente se dirige desde las cuencas de antienlace hacia el pseudo-átomo. Como se observa, las trayectorias son más complicadas para el átomo de sodio (en la región superior derecha) y la región del PCIC, esta complejidad, como también se ha mencionado, es debida al número mayor de nodos en la función de onda que describe a este átomo.

El mapa de laplaciano (Fig. 4.37, c) muestra las regiones atómicas cuyo signo es negativo y contigua a éstas se encuentran regiones positivas en las zonas frontales de los átomos. Como se observa, el átomo de litio conserva la forma y delimitación de la región negativa de  $\nabla^2\gamma(z; z')$  próxima a la región de valencia. En esta región, el valor negativo indica la acumulación de electrones debida al pseudo-átomo.

Analizando el átomo de sodio, al igual que hicimos con el átomo de litio, encontramos que, éste también posee una estructura de capas caracterizada por el cambio de signo en el laplaciano de  $\rho(\mathbf{r})$  (diagonal principal) y el mapa de  $\nabla^2\gamma(z; z')$  (Fig. 4.38, b) en donde encontramos que la región negativa se ha extendido hacia los elementos no diagonales. En esta zona se aprecia también la existencia de cuencas localizadas en la región frontal-lateral del átomo, cuya magnitud,  $-1.458 \times 10^{-3} e \cdot bohr^{-5}$ , es menor en comparación con el átomo de litio,  $-3.230 \times 10^{-3} e \cdot bohr^{-5}$ .

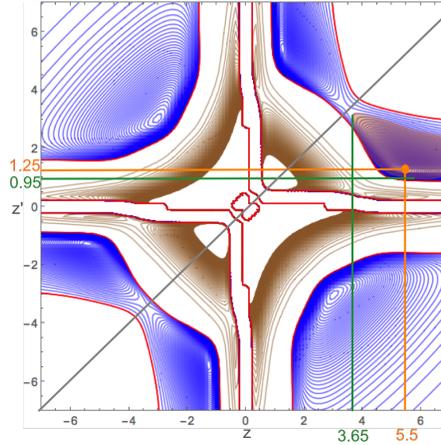


Figura 4.38: Mapa de  $\nabla^2\gamma(z; z')$  para el átomo de sodio centrado en el origen. La línea gris indica la diagonal principal correspondiente a  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , las líneas en color naranja indican la posición del punto mínimo de la cuenca sombreada en color rojo y las líneas verdes indican el comienzo de la región correspondiente a dicha cuenca.

Comparando el mapa de  $\nabla^2\gamma(z; z')$  de la interacción (Fig. 4.37, c) con los mapas de  $\nabla^2\gamma(z; z')$  atómicos de litio y sodio (Figs. 4.36 y 4.38, b, respectivamente), podemos distinguir qué núcleo corresponde a qué átomo debido a que éstos conservan la forma y delimitación de regiones del laplaciano de la MDR-1; como se observa el mapa de sodio se distingue por poseer una mayor complejidad en su estructura de capas en comparación con el átomo de litio.

Al igual que sucede en la interacción del dímero de litio, las cuencas de  $\nabla^2\gamma(z; z')$  atómicas traslapan de manera eficiente en determinado intervalo de distancia inter-

nuclear, originando las contribuciones de antienlace que exhibe el mapa de  $\gamma(z; z')$  y a partir de las cuales el flujo de gradiente se dirige al pseudo-átomo.

Haciendo un análisis de la localización de las cuencas en el átomo de sodio, como se muestra en la figura 4.37, el punto mínimo se encuentra en  $z = 5.5$  u.a. y  $z' = 1.25$  u.a., es decir,  $2.91 \text{ \AA}$  y  $0.66 \text{ \AA}$ , respectivamente, sin embargo éstas comienzan desde  $z = 3.65$  u.a. y  $z' = 0.95$  u.a., es decir, desde  $1.93 \text{ \AA}$  y  $0.50 \text{ \AA}$  del núcleo de sodio. Considerando los valores de  $z$  y  $z'$  en donde comienza la región de cuenca para el átomo de litio calculadas previamente,  $0.37 \text{ \AA}$  hasta  $2.11 \text{ \AA}$ , y de acuerdo al esquema mostrado en la figura 4.39, el intervalo teóricamente posible para la formación del pseudo-átomo en este sistema es de  $0.87 \text{ \AA}$  hasta  $4.04 \text{ \AA}$ . Basándonos en nuestros resultados y la literatura [101], este intervalo se reduce debido a que es necesario un traslape efectivo entre las cuencas atómicas de los átomos involucrados, dicho traslape es asequible en el intervalo de  $2.65 \text{ \AA}$  a  $3.64 \text{ \AA}$ , de acuerdo a la tabla 4.5.

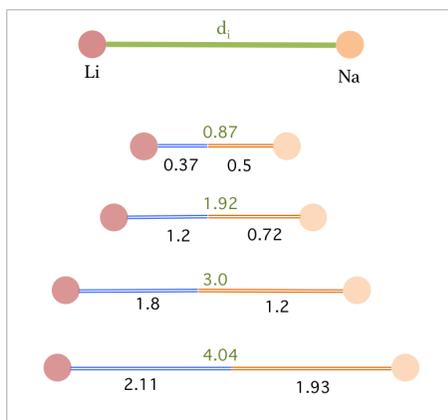


Figura 4.39: Esquema de distancia internuclear ( $d_i[\text{Å}]$ ) para la molécula LiNa de acuerdo a la localización de las cuencas de  $\nabla^2\gamma(z; z')$  atómicas de litio y sodio.

Conectando estos resultados y lo obtenido en los mapas de  $\gamma(z; z')$  y  $\nabla\gamma(z; z')$  para este sistema, es posible proponer, al igual que sucede en el dímero de litio, que la existencia de las cuencas en la región frontal-lateral de los átomos de litio y sodio sean la razón debida a la cual encontramos una contribución de antienlace en dicha región del mapa de  $\gamma(z; z')$ . La acumulación de electrones origina la contribución de antienlace que experimentan los átomos involucrados y adquiere una mayor magnitud cuando el traslape entre las cuencas de  $\nabla^2\gamma(z; z')$  de los átomos involucrados es efectivo; dicho traslape origina la redistribución electrónica que da origen al pseudo-átomo en el sistema.

**Mg<sub>2</sub>**

El último sistema químico que analizaremos en donde, además de la evidencia teórica, se ha reportado la presencia de un pseudo-átomo de manera experimental, corresponde al dímero de magnesio cuyos mapas se muestran en la figura 4.40

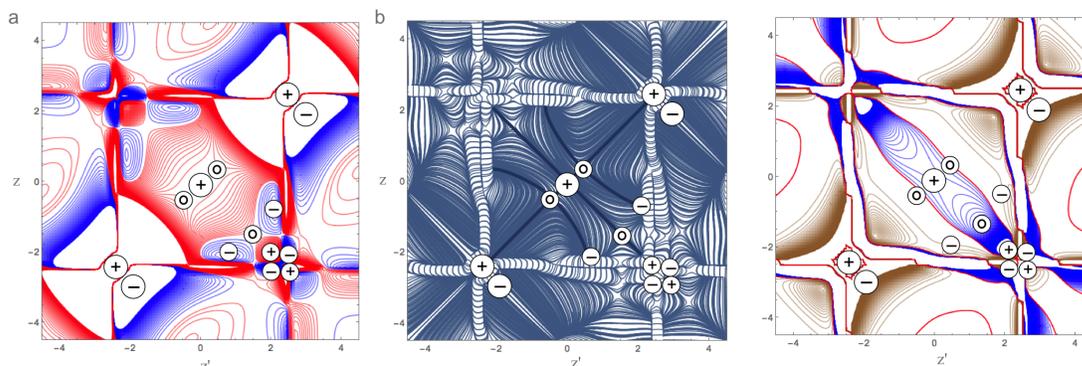


Figura 4.40: Mapas de  $\gamma(z; z')$ ,  $\nabla\gamma(z; z')$  y  $\nabla^2\gamma(z; z')$  para el dímero Mg<sub>2</sub> a la distancia internuclear de 2.57 Å.

Como puede apreciarse en los mapas para este sistema, éstos poseen una gran complejidad en comparación con todos los sistemas antes estudiados; la razón de ésta radica en el átomo de magnesio cuyo número de orbitales atómicos que lo describen es mayor y muchos de ellos poseen un momento angular alto, generando nodos en la función de onda que se ven reflejados en las regiones alternadas de enlace y anti-enlace de la MDR-1 en la región del PCIC y los patrones complicados que muestran las trayectorias de gradiente.

Pese a dicha complejidad es posible, al igual que en los sistemas de Li<sub>2</sub> y LiNa, encontrar las características topológicas que identifican a una interacción con pseudo-átomo: la presencia de un máximo no nuclear en el mapa de  $\gamma(z; z')$  rodeado de puntos de silla sobre la diagonal principal y un punto de silla que constituye un PCIL que se forma debido a la existencia de regiones de antienlace (cuencas en el mapa de  $\gamma(z; z')$ ), además del patrón característico de trayectorias de gradiente en forma de pétalos (de menor extensión que los otros sistemas), cuyo flujo se dirige hacia el pseudo-átomo, como se aprecia en la región de valencia del mapa de  $\nabla\gamma(z; z')$  (Fig. 4.40, b).

El mapa de laplaciano (Fig. 4.40, c) muestra las regiones esperadas: una región negativa en la región de valencia que se extiende hacia el PCIL y en los átomos; observamos que se alternan regiones positivas y negativas debidas a la estructura de capas del átomo de magnesio.

Con la finalidad de hacer un análisis equivalente a los sistemas con pseudo-átomos presentados anteriormente, la figura 4.41 muestra el mapa de  $\nabla^2\gamma(z; z')$  correspondiente al átomo de magnesio.

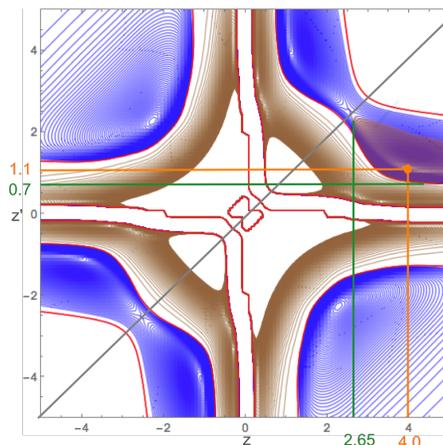


Figura 4.41: Mapa de  $\nabla^2\gamma(z; z')$ , para el átomo de magnesio centrado en el origen. La línea gris indica la diagonal principal correspondiente a  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , las líneas en color naranja indican la posición del punto mínimo de la cuenca sombreada en color rojo y las líneas verdes indican el comienzo de la región correspondiente a dicha cuenca.

Como puede apreciarse en el mapa de  $\nabla^2\gamma(z; z')$  para el átomo de magnesio, es posible notar la estructura de capas y, al igual que los átomos de litio y sodio, éste posee una cuenca en la región frontal-lateral. Haciendo un análisis análogo a los presentados previamente sobre la localización de las cuencas de  $\nabla^2\gamma(z; z')$  atómicas, de acuerdo a los datos mostrados en la figura 4.40, el punto mínimo, cuyo valor es  $-1.24 \times 10^{-2} e \cdot bohr^{-5}$ , se encuentra en  $z = 4.0$  u.a. y  $z' = 1.1$  u.a., es decir,  $2.11 \text{ \AA}$  y  $0.58 \text{ \AA}$ , respectivamente. La región de esta cuenca comienza desde  $z = 2.65$  u.a. y  $z' = 0.7$  u.a., es decir,  $1.40 \text{ \AA}$  y  $0.37 \text{ \AA}$ . Considerando estos valores de  $z$  y  $z'$  en donde comienza la región de cuenca para el átomo de magnesio y de acuerdo al esquema mostrado en la figura 4.42, el intervalo teóricamente posible para la formación del pseudo-átomo para el dímero de magnesio es de  $0.74 \text{ \AA}$  a  $2.80 \text{ \AA}$ .

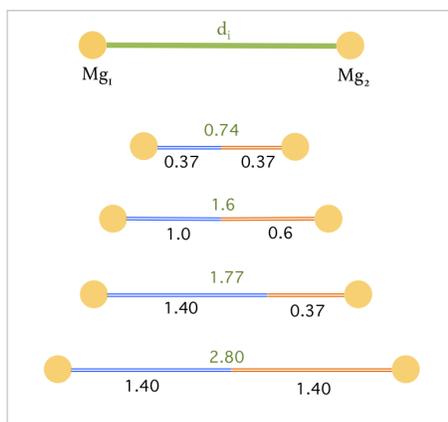


Figura 4.42: Esquema de distancia internuclear ( $d_i[\text{\AA}]$ ) para el dímero de magnesio de acuerdo a la localización de las cuencas de  $\nabla^2\gamma(z; z')$  del átomo.

Basándonos en nuestros resultados y la literatura de referencia [101], encontramos que el intervalo teórico se reduce drásticamente debido a que el traslape entre las cuencas debe ser suficiente; para este sistema dicho traslape es asequible únicamente en el intervalo de 2.52 Å a 2.60 Å, de acuerdo a la tabla 4.5, en donde el sistema exhibe un pseudo-átomo.

A manera de resumen comparativo de los sistemas estudiados, podemos puntualizar lo siguiente.

- Una interacción con uno o dos pseudo-átomos presentará una topología característica en la región de valencia y la región de interacción frontal-frontal que define la interacción de la cuenca atómica con la región de valencia del otro átomo: un máximo rodeado de 4 puntos de silla, dos sobre la diagonal principal y dos sobre la diagonal secundaria, siendo uno de ellos un punto crítico de interferencia local (PCIL) que se forma debido a la presencia de regiones de negativas (de antienlace) el mapa de  $\gamma(z; z')$ .
- Las regiones de antienlace que originan el PCIL se deben a la interacción repulsiva entre los átomos involucrados en la región frontal-frontal que, para los sistemas estudiados, pueden existir sin la presencia de un pseudo-átomo.
- La interacción repulsiva mencionada en el punto anterior se origina debido al traslape de las cuencas de  $\nabla^2\gamma(z; z')$  atómicas. Cuando dicho traslape es efectivo la formación del pseudo-átomo es posible.
- El traslape efectivo (suficiente para dar lugar al pseudo-átomo) se logra solo en determinadas distancias internucleares. Los intervalos teóricos calculados nos dan un marco asequible para su predicción.
- Cuando se obtiene un traslape efectivo, existe una redistribución electrónica en el sistema; se remueven electrones de las regiones de antienlace hacia el centro de la interacción, como indican las trayectorias de gradiente cuyo patrón de cuatro pétalos invertido es característico, y como lo muestra el mapa de laplaciano, en donde las cuencas atómicas han desaparecido para dar lugar a una cuenca correspondiente al pseudo-átomo.

# Capítulo 5

## Conclusiones

De manera general y con base en los resultados obtenidos para los sistemas prototipo y los sistemas diatómicos sencillos estudiados, podemos enunciar las siguientes conclusiones.

A través de la MDR-1 es posible encontrar regiones de enlace y antienlace caracterizadas por un número y tipo específico de puntos críticos en el mapa de  $\gamma(z; z')$ :

- En las regiones nucleares encontramos puntos críticos que permiten identificar el tipo de orbitales cuya contribución es mayor en la interacción.
- En las regiones de valencia y regiones dorsales, encontramos puntos críticos como el Punto Crítico de Interacción de Core (PCIC [41]) y Puntos Críticos de Interferencia Local (PCIL), identificados por primera vez en este trabajo. Éstos son clave para caracterizar la naturaleza enlazante o antienlazante de la interacción.

Los vectores que definen las trayectorias de gradiente,  $\nabla\gamma(z; z')$ , dividen de forma inequívoca los mapas de la MDR-1. Pese a que el número de regiones en que se divide el mapa varía de acuerdo a la interacción sin seguir una regla establecida, dichas trayectorias conectan a los puntos críticos formando patrones específicos mediante los cuales es posible caracterizar e identificar el tipo de interacción, en otras palabras, constituyen un tipo de huella digital. Dichos patrones de trayectorias son:

- Patrón de cuatro *pétalos*, correspondiente a una región de interacción enlazante.
- Patrón de *estrella*, correspondiente a una región de interacción antienlazante.
- Patrón de *bipétalo*, correspondiente a una región de interacción débilmente enlazante.
- Patrón de *hoja*, correspondiente a una región de interacción no enlazante.

De acuerdo a los puntos críticos del mapa de  $\gamma(z; z')$ , la división del mapa y los patrones dados por las trayectorias de gradiente podemos caracterizar los enlaces en los sistemas estudiados:

- Las moléculas de  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$  son interacciones de naturaleza convalente caracterizadas por un máximo en el PCIC y un patrón de *pétalos* dado por las trayectorias de gradiente en la región de valencia.
- El dímero de helio ( $\text{He}_2$ ), LiH y LiF son interacciones de capa cerrada o iónicas; se caracterizan por poseer un mínimo en el PCIC y un patrón de *estrella* en la región de valencia.

El resto de las interacciones estudiadas merecen una sección aparte descrita a continuación.

## 5.1 El enlace de $\text{F}_2$ y el enlace central de la molécula de [1.1.1] propelano

Al igual que la teoría moderna de enlace de valencia (MVB), QTAIM y ELF, estos dos enlaces, estudiados a través de  $\gamma(z; z')$  y  $\nabla\gamma(z; z')$ , son caracterizados como enlaces cuya descripción no corresponde al tipo de interacciones canónicas en química.

Nuestros resultados nos permiten obtener dos imágenes distintas para cada interacción, basándonos en la información adicional (no local) presente en los mapas obtenidos (información que no está disponible en la densidad electrónica u otros métodos de análisis de enlace químico conocidos), específicamente, a través de la presencia de puntos críticos de interferencia local (PCIL).

- El enlace entre los átomos de flúor posee una fuerte interacción de antienlace núcleo-núcleo, sin embargo, es estabilizada mediante la presencia de orbitales  $p_\sigma$  enlazantes en la región de valencia (en donde encontramos un PCIL que conforma el característico patrón de *pétalos*), y la presencia de una contribución enlazante en la región de interacción dorsal-dorsal (interacción entre las regiones detrás de los átomos caracterizada por la presencia de otro PCIL).
- El enlace C-C central de la molécula de [1.1.1] propelano, difiere con los enlaces laterales cuya descripción es muy similar al enlace C-C de la molécula de etano. La interacción presenta una contribución enlazante núcleo-núcleo y contribuciones enlazantes en la región de valencia en donde encontramos una interacción débil entre los orbitales  $p_\sigma$  (caracterizada por un patrón de *bipétalo*), ésta se ve compensada por la presencia de una contribución de enlace en la región dorsal-dorsal caracterizada por la presencia de un PCIL.

## 5.2 Pseudo-átomos en sistemas químicos: $\text{Li}_2$ , $\text{LiNa}$ y $\text{Mg}_2$

Para abordar el estudio de estos sistemas presentamos por primera vez los mapas de laplaciano de la MDR-1 atómicos y moleculares. Mediante dichos mapas es posible identificar las regiones negativas y positivas que indican las zonas de acumulación o no acumulación de electrones en la interacción, respectivamente, permitiéndonos entenderla y, al igual que  $\gamma(z; z')$  y su gradiente, caracterizarla.

Mediante la MDR-1 y sus derivadas, una interacción con pseudo-átomos se caracteriza por: poseer un patrón específico en la región de valencia en donde se encuentra el pseudo-atomo; la presencia de regiones negativas (de antienlace) en el mapa de  $\gamma(z; z')$ ; y, una región negativa de  $\nabla^2\gamma(z; z')$  en la región de valencia que se extiende hacia regiones cercanas a los átomos.

Analizando los mapas de  $\nabla^2\gamma(z; z')$  atómicos encontramos la existencia de una región negativa que se extiende hacia regiones no locales (cuya forma y delimitación es similar en los mapas moleculares) y posee un mínimo característico. La existencia de este mínimo en los átomos es una consecuencia de la estructura de capas de éstos. Basándonos en los tres sistemas que estudiamos, existen características que poseen los átomos que son necesarias para la formación de un pseudo-átomo: la existencia de cuencas en el mapa de laplaciano atómico y el traslape efectivo de éstas en la formación de una molécula.

El conjunto de resultados obtenidos en este trabajo nos permiten presentar el estudio de interacciones químicas a través de la MDR-1, su gradiente y su laplaciano, como una herramienta poderosa para entenderlas y explicarlas, basándonos en la existencia de regiones de enlace y antienlace y los patrones de gradiente que los caracterizan.

Como continuación de este proyecto se plantea la integración de la MDR-1 en las regiones reelevantes en las interacciones estudiadas, así como el análisis a detalle de los mapas de laplaciano para estos sistemas.

Como perspectivas del trabajo se propone:

- El estudio otros sistemas químicos de interés, sean moléculas diatómicas o enlaces pertenecientes a moléculas poliatómicas; uno de estos sistemas es el ión  $\text{H}_3^+$  en donde se ha reportado la presencia de un pseudo-átomo en el medio de la geometría triangular
- La mejora en la operatividad del programa creado para la evaluación de  $\gamma(z; z')$  y sus derivadas, para uso de la comunidad científica interesada.

# Bibliografía

- [1] G. N. Lewis, “The atom and the molecule”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 38, n.º 4, págs. 762-785, abr. de 1916. DOI: 10.1021/ja02261a002.
- [2] L. Pauling, *The nature of the chemical bond*, 3.<sup>a</sup> ed., ép. The George Fisher Baker Non-Resident Lectureship in Chemistry at Cornell University. Ithaca, NY: Cornell University Press, ene. de 1960.
- [3] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules*, en, ép. International Series of Monographs on Chemistry. Oxford, England: Clarendon Press, mayo de 1994.
- [4] O. Burrau, “Berechnung des energiewertes des wasserstoffmolekel-ions (h<sub>2</sub><sup>+</sup>) im normalzustand”, *Die Naturwissenschaften*, vol. 15, n.º 1, págs. 16-17, ene. de 1927. DOI: 10.1007/bf01504875.
- [5] E. U. Condon, “Coupling of electronic and nuclear motions in diatomic molecules”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 13, n.º 6, págs. 462-466, jun. de 1927. DOI: 10.1073/pnas.13.6.462.
- [6] —, “Wave mechanics and the normal state of the hydrogen molecule”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 13, n.º 6, págs. 466-470, jun. de 1927. DOI: 10.1073/pnas.13.6.466.
- [7] W. Heitler y F. London, “Wechselwirkung neutraler atome und homopolare bindung nach der quantenmechanik”, *Zeitschrift für Physik*, vol. 44, n.º 6-7, págs. 455-472, jun. de 1927. DOI: 10.1007/bf01397394.
- [8] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*, en, 3.<sup>a</sup> ed. Nashville, TN: John Wiley & Sons, feb. de 2017.
- [9] S. Esposito y A. Naddeo, “The genesis of the quantum theory of the chemical bond”, *Advances in Historical Studies*, vol. 03, n.º 05, págs. 229-257, 2014. DOI: 10.4236/ahs.2014.35020.
- [10] S. S. Shaik y P. C. Hiberty, *A chemist’s guide to valence bond theory*, en. Hoboken, NJ: Wiley-Blackwell, nov. de 2007.
- [11] G. Sini, P. Maitre, P. C. Hiberty y S. S. Shaik, “Covalent, ionic and resonating single bonds”, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 229, págs. 163-188, mayo de 1991. DOI: 10.1016/0166-1280(91)90144-9.

- [12] S. Shaik y P. C. Hiberty, “Valence bond mixing and curve crossing diagrams in chemical reactivity and bonding”, en *Advances in Quantum Chemistry Volume 26*, Elsevier, 1995, págs. 99-163. DOI: 10.1016/S0065-3276(08)60112-4.
- [13] W. A. Goddard, T. H. Dunning, W. J. Hunt y P. J. Hay, “Generalized valence bond description of bonding in low-lying states of molecules”, *Accounts of Chemical Research*, vol. 6, n.º 11, págs. 368-376, nov. de 1973. DOI: 10.1021/ar50071a002.
- [14] D. L. Cooper, J. Gerratt y M. Raimondi, “The spin-coupled approach to electronic structure”, *Molecular Simulation*, vol. 4, n.º 5, págs. 293-312, feb. de 1990. DOI: 10.1080/08927029008022393.
- [15] W. Wu, P. Su, S. Shaik y P. C. Hiberty, “Classical valence bond approach by modern methods”, *Chemical Reviews*, vol. 111, n.º 11, págs. 7557-7593, ago. de 2011. DOI: 10.1021/cr100228r.
- [16] R. S. Mulliken, *Diatomc molecules*, en, R. S. Mulliken y W. C. Ermler, eds. San Diego, CA: Academic Press, mayo de 1978.
- [17] F. Hund, “Allgemeine quantenmechanik des atom- und molekelbaues zeits”, *Zeits für Physik*, vol. 73, 1931. DOI: 10.1007/978-3-642-52619-0\_4.
- [18] V. P. Gupta, “Self-consistent field molecular orbital theory”, en *Principles and Applications of Quantum Chemistry*, Elsevier, 2016, págs. 63-125.
- [19] K. Ruedenberg, “The physical nature of the chemical bond”, *Reviews of Modern Physics*, vol. 34, n.º 2, págs. 326-376, abr. de 1962. DOI: 10.1103/revmodphys.34.326.
- [20] J. C. Slater, “Note on molecular structure”, *Phys. Rev.*, vol. 41, pág. 255, 1932. DOI: 10.1103/PhysRev.41.255.2.
- [21] R. P. Feynman, “Forces in molecules”, *Phys. Rev.*, vol. 56, pág. 340, 1939. DOI: 10.1103/PhysRev.56.340.
- [22] L. Piela, “The magic of quantum mechanics”, en *Ideas of Quantum Chemistry*, Elsevier, 2014, págs. 1-59.
- [23] T. Berlin, “Binding regions in diatomic molecules”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 19, n.º 2, págs. 208-213, feb. de 1951. DOI: 10.1063/1.1748161.
- [24] Z. Shi y R. J. Boyd, “The shell structure of atoms and the laplacian of the charge density”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 88, n.º 7, págs. 4375-4377, abr. de 1988. DOI: 10.1063/1.454711.
- [25] W.-T. Chan e I. P. Hamilton, “Valence shell structures in the distributions of the laplacian of the electron density and the one-electron potential for diatomic molecules”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 108, n.º 6, págs. 2473-2485, feb. de 1998. DOI: 10.1063/1.475630.

- [26] A. D. Becke y K. E. Edgecombe, "A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 92, n.º 9, págs. 5397-5403, mayo de 1990. DOI: 10.1063/1.458517.
- [27] G. Frenking y S. Shaik, eds., *The chemical bond*, en, ép. The Chemical Bond. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag, mayo de 2014.
- [28] B. Silvi y A. Savin, "Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions", *Nature*, vol. 371, n.º 6499, págs. 683-686, oct. de 1994. DOI: 10.1038/371683a0.
- [29] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen y W. Yang, "Revealing noncovalent interactions", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, n.º 18, págs. 6498-6506, abr. de 2010. DOI: 10.1021/ja100936w.
- [30] M. R. S. Besnainou y R. Daudel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, vol. 241, pág. 311, 1955.
- [31] E. S. Kryachko y E. V. Ludena, *Energy density functional theory of many-electron systems*, en, 1990.<sup>a</sup> ed., ép. Understanding Chemical Reactivity. Dordrecht, Netherlands: Springer, feb. de 1990.
- [32] R. G. Parr e Y. Weitao, *Density-functional theory of atoms and molecules*, en, ép. International Series of Monographs on Chemistry. New York, NY: Oxford University Press, mar. de 1994.
- [33] P.-O. Löwdin, "Quantum theory of many-particle systems. i. physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction", *Physical Review*, vol. 97, n.º 6, págs. 1474-1489, mar. de 1955. DOI: 10.1103/physrev.97.1474.
- [34] R. McWeeny, "The density matrix in many-electron quantum mechanics i. generalized product functions. factorization and physical interpretation of the density matrices", *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 253, n.º 1273, págs. 242-259, nov. de 1959. DOI: 10.1098/rspa.1959.0191.
- [35] K. Husimi, "Some formal properties of the density matrix", *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, vol. 22, pág. 264, 1940. DOI: 10.11429/ppmsj1919.22.4\_264.
- [36] H. Schmider, K. E. Edgecombe, V. H. Smith Jr. y W. Weyrich, "One-particle density matrices along the molecular bonds in linear molecules", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 96, n.º 11, págs. 8411-8419, jun. de 1992. DOI: 10.1063/1.462293.
- [37] T. L. Gilbert, "Hohenberg-kohn theorem for nonlocal external potentials", *Physical Review B*, vol. 12, n.º 6, págs. 2111-2120, sep. de 1975. DOI: 10.1103/physrevb.12.2111.

- [38] A. J. Coleman, "Structure of fermion density matrices", *Reviews of Modern Physics*, vol. 35, n.º 3, págs. 668-686, jul. de 1963. DOI: 10.1103/revmodphys.35.668.
- [39] R. A. Donnelly y R. G. Parr, "Elementary properties of an energy functional of the first-order reduced density matrix", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 69, n.º 10, págs. 4431-4439, nov. de 1978. DOI: 10.1063/1.436433.
- [40] S. D. Sabatino, "Reduced density-matrix functional theory: Correlation and spectroscopy", Tesis doct., Université Paul Sabatier, 2015.
- [41] J. Sandoval-Lira, M. Hô, R. Hernández-Esparza, J. C. Ramírez y J. M. Hernández-Pérez, "Characterizing off-diagonal regions of one-electron density matrix", *Theor. Chem. Acc.*, vol. 135, pág. 149, 2016. DOI: 10.1007/s00214-016-1904-y.
- [42] J. Sandoval-Lira, "La matriz de densidad reducida de orden uno, elementos diagonales y no diagonales, en la caracterización del enlace químico", Tesis doct., BUAP, Puebla, 2016.
- [43] T. Helgaker, P. Jorgensen y J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*. John Wiley & Sons, 2000.
- [44] C. C. J. Roothaan, "New developments in molecular orbital theory", *Reviews of Modern Physics*, vol. 23, n.º 2, págs. 69-89, abr. de 1951. DOI: 10.1103/revmodphys.23.69.
- [45] P.-O. Löwdin, "Correlation problem in many-electron quantum mechanics i. review of different approaches and discussion of some current ideas", en *Advances in Chemical Physics*, John Wiley & Sons, Inc., mar. de 2007, págs. 207-322. DOI: 10.1002/9780470143483.ch7.
- [46] J. S. Andrews, D. Jayatilaka, R. G. Bone, N. C. Handy y R. D. Amos, "Spin contamination in single-determinant wavefunctions", *Chemical Physics Letters*, vol. 183, n.º 5, págs. 423-431, sep. de 1991. DOI: 10.1016/0009-2614(91)90405-x.
- [47] O. Sinanoğlu, "Many-electron theory of atoms, molecules and their interactions", en *Advances in Chemical Physics*, John Wiley & Sons, Inc., mar. de 2007, págs. 315-412. DOI: 10.1002/9780470143520.ch7.
- [48] J. A. Pople, M. Head-Gordon y K. Raghavachari, "Quadratic configuration interaction. a general technique for determining electron correlation energies", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 87, n.º 10, págs. 5968-5975, nov. de 1987. DOI: 10.1063/1.453520.
- [49] P. Knowles, K. Somasundram, N. Handy y K. Hirao, "The calculation of higher-order energies in the many-body perturbation theory series", *Chemical Physics Letters*, vol. 113, n.º 1, págs. 8-12, ene. de 1985. DOI: 10.1016/0009-2614(85)85002-8.

- [50] N. C. Handy, P. J. Knowles y K. Somasundram, "On the convergence of the moller-plesset perturbation series", *Theoretica Chimica Acta*, vol. 68, n.º 1, págs. 87-100, jul. de 1985. DOI: 10.1007/bf00698753.
- [51] F. Coester y H. Kümmel, "Short-range correlations in nuclear wave functions", *Nuclear Physics*, vol. 17, págs. 477-485, jun. de 1960. DOI: 10.1016/0029-5582(60)90140-1.
- [52] J. Čížek, "On the correlation problem in atomic and molecular systems. calculation of wavefunction components in ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 45, n.º 11, págs. 4256-4266, dic. de 1966. DOI: 10.1063/1.1727484.
- [53] R. J. Bartlett y M. Musiał, "Coupled-cluster theory in quantum chemistry", *Reviews of Modern Physics*, vol. 79, n.º 1, págs. 291-352, feb. de 2007. DOI: 10.1103/revmodphys.79.291.
- [54] P. Hohenberg y W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas", *Physical Review*, vol. 136, págs. 864-871, nov. de 1964. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [55] W. Kohn y L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", *Physical Review*, vol. 140, pág. 1133, nov. de 1965. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [56] J. P. Perdew y K. Schmidt, "Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy", en *AIP Conference Proceedings*, AIP, 2001. DOI: 10.1063/1.1390175.
- [57] E. H. Lieb y S. Oxford, "Improved lower bound on the indirect coulomb energy", *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 19, n.º 3, págs. 427-439, mar. de 1981. DOI: 10.1002/qua.560190306.
- [58] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", *Physical Review A*, vol. 38, n.º 6, págs. 3098-3100, sep. de 1988. DOI: 10.1103/physreva.38.3098.
- [59] N. C. Handy y A. J. Cohen, "Left-right correlation energy", *Molecular Physics*, vol. 99, n.º 5, págs. 403-412, mar. de 2001. DOI: 10.1080/00268970010018431.
- [60] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, n.º 7, págs. 5648-5652, abr. de 1993. DOI: 10.1063/1.464913.
- [61] C. Lee, W. Yang y R. G. Parr, "Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density", *Physical Review B*, vol. 37, n.º 2, págs. 785-789, ene. de 1988. DOI: 10.1103/physrevb.37.785.
- [62] T. Kato, "On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics", *Communications on Pure and Applied Mathematics*, vol. 10, n.º 2, págs. 151-177, 1957. DOI: 10.1002/cpa.3160100201.

- [63] R. Ditchfield, W. J. Hehre y J. A. Pople, "Self-consistent molecular-orbital methods. IX. an extended gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 54, n.º 2, págs. 724-728, ene. de 1971. DOI: 10.1063/1.1674902.
- [64] T. H. Dunning, "Gaussian basis functions for use in molecular calculations. i. contraction of (9s5p) atomic basis sets for the first-row atoms", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 53, n.º 7, págs. 2823-2833, oct. de 1970. DOI: 10.1063/1.1674408.
- [65] —, "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 90, n.º 2, págs. 1007-1023, 1989. DOI: 10.1063/1.456153.
- [66] H. J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. Manby y M. Schütz, "Molpro: A general-purpose quantum chemistry program package", *WIREs Comput. Mol. Sci.*, vol. 2, págs. 242-253, 2012. DOI: 10.1002/wcms.82.
- [67] A. Banerjee, N. Adams, J. Simons y R. Shepard, "Search for stationary points on surfaces", *J. Phys. Chem.*, vol. 89, págs. 52-57, 1985. DOI: 10.1021/j100247a015.
- [68] M. Breitenstein, H. Dannöhl, H. Meyer, A. Schweig, R. Seeger, U. Seeger y W. Zittlal, "Experimental versus theoretical electron densities. small molecules, large molecules, and salts", *Int. Rev. Phys. Chem.*, vol. 3, págs. 335, 1983. DOI: 10.1080/01442358309353349.
- [69] M. Breitenstein, H. Dannöhl, H. Meyer, A. Schweig y W. Zittlal, "Experimental versus theoretical electron densities: Methods and errors", en *Electron Distributions and the Chemical Bond*, P. Coppens y M. B. Hall, eds., Plenum, New York, 1982, págs. 255.
- [70] D. Cremer y E. Kraka, "Chemical bonds without bonding electron density – does the difference electron-density analysis suffice for a description of the chemical bond?", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 23, págs. 627, 1984. DOI: 10.1002/anie.198406271.
- [71] —, "A description of the chemical bond in terms of local properties of electron density and energy", *Croat. Chem. Acta.*, vol. 57, págs. 1259, 1984.
- [72] K. B. Wiberg, R. F. W. Bader y C. D. H. Lau, "Theoretical analysis of hydrocarbon properties. 1. bonds, structures, charge concentrations, and charge relaxations", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, págs. 985, 1987. DOI: 10.1021/ja00238a004.
- [73] S. Shaik, D. Danovich, J. M. Galbraith, B. Braida, W. Wu y P. C. Hiberty, "Charge-shift bonding: A new and unique form of bonding", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 59, págs. 984, 2021. DOI: 10.1002/anie.201910085.

- [74] S. Shaik, Z. Chen, W. Wu, A. Stanger, D. Danovich y P. C. Hiberty, "An excursion from normal to inverted C–C bonds shows a clear demarcation between covalent and charge-shift C–C bonds", *ChemPhysChem*, vol. 10, pág. 2658, 2009. DOI: 10.1002/cphc.200900633.
- [75] S. Shaik, D. Danovich, B. Silvi, D. L. Lauvergnat y P. C. Hiberty, "Charge-shift bonding—a class of electron-pair bonds that emerges from valence bond theory and is supported by the electron localization function approach", *Chem. Eur. J.*, vol. 11, pág. 6358, 2005. DOI: 10.1002/chem.200500265.
- [76] P. Atkins y J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, en G. Frenking y S. Shaik, eds. New York: Oxford University Press, 2002.
- [77] M. D. Newton y J. M. Schulman, "Theoretical studies of tricyclo[1.1.1.01,3]pentane and bicyclo[1.1.1]pentane", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 94, pág. 773, 1972. DOI: 10.1021/ja00758a016.
- [78] P. Chakrabarti, P. Seiler, J. D. Dunitz, A.-D. Schluter y G. Szeimies, "Experimental evidence for the absence of bonding electron density between inverted carbon atoms", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 103, pág. 7378, 1981. DOI: 10.1021/ja00414a077.
- [79] J. B. P. Seiler y G. Szeimies, "Crystal structure and electron-density distribution of two [1.1.1] propellane derivatives at 81 K", *Helv. Chim. Acta*, vol. 71, pág. 2100, 1988. DOI: 10.1002/hlca.19880710827.
- [80] D. Feller y E. R. Davidson, "Ab initio studies of [1.1.1]- and [2.2.2]propellane", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, pág. 4133, 1987. DOI: 10.1021/ja00248a001.
- [81] M. Messerschmidt, S. Scheins, L. Grubert, M. Pätzelt, G. Szeimies, C. Paulmann y P. Luger, "Electron density and bonding at inverted carbon atoms: An experimental study of a [1.1.1]propellane derivative", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, pág. 3925, 2005. DOI: 10.1002/anie.200500169.
- [82] V. Polo, J. Andres y B. Silvi, "New insights on the bridge carbon-carbon bond in propellanes: A theoretical study based on the analysis of the electron localization function", *J. Comput. Chem.*, vol. 28, pág. 857, 2007. DOI: 10.1002/jcc.20615.
- [83] W. Wu, J. Gu, J. Song, S. Shaik y P. C. Hiberty, "The inverted bond in [1.1.1]propellane is a charge-shift bond", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 48, pág. 1407, 2009. DOI: 10.1002/anie.200804965.
- [84] R. F. W. Bader, T. T. Nguyen-Dang e Y Tal, "A topological theory of molecular structure", *Reports on Progress in Physics*, vol. 44, n.º 8, págs. 893-948, ago. de 1981. DOI: 10.1088/0034-4885/44/8/002.
- [85] C. Gatti, P. Fantucci y G. Pacchioni, "Charge density topological study of bonding in lithium clusters", *Theoretica Chimica Acta*, vol. 72, n.º 5-6, págs. 433-458, dic. de 1987. DOI: 10.1007/bf01192234.

- [86] W. Cao, C. Gatti, P. MacDougall y R. Bader, "On the presence of non-nuclear attractors in the charge distributions of li and na clusters", *Chemical Physics Letters*, vol. 141, n.º 5, págs. 380-385, nov. de 1987. DOI: 10.1016/0009-2614(87)85044-3.
- [87] R. Glaser, R. F. Waldron y K. B. Wiberg, "Origin and consequences of the nonnuclear attractor in the ab initio electron density functions of dilithium", *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 94, n.º 19, págs. 7357-7362, sep. de 1990. DOI: 10.1021/j100382a009.
- [88] P. F. C. Gatti y G. Pacchioni, "Charge density topological study of bonding in lithium clusters", *Theor. Chim. Acta*, vol. 72, págs. 433-458, 1987. DOI: 10.1007/BF01192234.
- [89] F. E. Penotti, "On the electronic structure of  $Li_2$  ( $x1\Sigma+g$ ) and its change with internuclear distance", *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 78, págs. 378-397, 2000. DOI: 10.1002/(SICI)1097-461X(2000)78:5<378::AID-QUA7>3.0.CO;2-Y.
- [90] K. E. Edgecombe y V. H. Smith Jr., "Nonnuclear maxima in the charge density", *Z. Naturforsch.*, vol. 48, págs. 127-133, 1993. DOI: 10.1515/zna-1993-1-229.
- [91] A. Spackman y E. N. Maslen, "Chemical properties from the promolecule", *J. Phys. Chem.*, vol. 90, págs. 2020-2027, 1986. DOI: 10.1021/j100401a010.
- [92] K. E. Edgecombe, R. O. Esquivel, V. H. Smith Jr. y F. Müller-Plathe, "Pseudoatoms of the electron-density", *J. Chem. Phys.*, vol. 97, págs. 2593-2599, 1992. DOI: 10.1063/1.463099.
- [93] V. Luaña, P. Mori-Sánchez, A. Costales, M. A. R. Blanco y A. M. Pendás, "Non-nuclear maxima of the electron density on alkaline metals", *J. Chem. Phys.*, vol. 119, págs. 6341-6350, 2003. DOI: 10.1063/1.1600433.
- [94] J. Cioslowski, "Nonnuclear attractors in the lithium dimeric molecule", *J. Phys. Chem.*, vol. 94, pág. 5496, 1990. DOI: 10.1021/j100377a015.
- [95] G. I. Bersuker, C. Peng y J. E. Boggs, "The nature of the covalent bond - the existence and origin of nonnuclear attractors", *J. Phys. Chem.*, vol. 97, pág. 9323, 1993. DOI: 10.1021/j100139a012.
- [96] R. O. Esquivel, J. Chen, M. J. Stott, R. P. Sagar y V. H. Smith Jr., "Pseudoconvexity of the atomic electron density: Lower and upper bounds", *Phys. Rev. A*, vol. 47, págs. 936-943, 1993. DOI: 10.1103/PhysRevA.47.936.
- [97] R. O. Esquivel, R. P. Sagar, V. H. Smith Jr., J. Chen y M. J. Stott, "Pseudoconvexity of the atomic electron density: A numerical study", *Phys. Rev. A*, vol. 47, págs. 4735-4748, 1999. DOI: 10.1103/physreva.47.4735.
- [98] J. A. Platts, J. Overgaard, C. Jones, B. B. Iversen y A. Stasch, "First experimental characterization of a non-nuclear attractor in a dimeric magnesium(i) compound", *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, n.º 2, págs. 194-200, dic. de 2010. DOI: 10.1021/jp109547w.

- [99] A. M. Pendás, M. A. Blanco, A. Costales, P. Mori-Sánchez y V. Luaña, “Non-nuclear maxima of the electron density”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, pág. 1930, 1999. DOI: 10.1103/PhysRevLett.83.1930.
- [100] L. A. Terrabuio, T. Q. Teodoro, M. G. Rachid y R. L. A. Haiduke, “Systematic theoretical study of non-nuclear electron density maxima in some diatomic molecules”, *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 117, n.º 40, págs. 10489-10496, sep. de 2013. DOI: 10.1021/jp406992q.
- [101] L. A. Terrabuio, T. Q. Teodoro, C. F. Matta y R. L. A. Haiduke, “Nonnuclear attractors in heteronuclear diatomic systems”, *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 120, n.º 8, págs. 1168-1174, feb. de 2016. DOI: 10.1021/acs.jpca.5b10888.
- [102] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson y e. a. H. Nakatsuji, *Gaussian 09 Revision E.01*, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [103] K. P. Huber y G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Springer US, 1979. DOI: 10.1007/978-1-4757-0961-2.
- [104] S. Fraga, *Química teórica. Tomo III. Estructura, interacciones y reactividad*, es. Editorial CSIC - CSIC Press, 1991.
- [105] T. Asthalter y W. Weyrich, “The electronic structure of crystalline lithium hydride - a reduced density matrix approach”, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 96, n.º 11, págs. 1747-1755, nov. de 1992. DOI: 10.1002/bbpc.19920961145.
- [106] E. Condon, “A theory of intensity distribution in band systems”, *Physical Review*, vol. 28, n.º 6, págs. 1182-1201, dic. de 1926. DOI: 10.1103/physrev.28.1182.
- [107] J. Čížek, “On the correlation problem in atomic and molecular systems. calculation of wavefunction components in ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 45, n.º 11, págs. 4256-4266, dic. de 1966. DOI: 10.1063/1.1727484.
- [108] A. M. Pendás, M. A. Blanco, A. Costales, P. M. Sánchez y V. Luaña, “Non-nuclear maxima of the electron density”, *Physical Review Letters*, vol. 83, n.º 10, págs. 1930-1933, sep. de 1999. DOI: 10.1103/physrevlett.83.1930.
- [109] L. Pauling, “The nature of the chemical bond. application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules”, *Am. Chem. Soc.*, vol. 53, págs. 1367-1400, 1931. DOI: 10.1021/ja01355a027.



## Bonding and Antibonding Characters of the First Order Reduced Density Matrix. A New Look at two Charge-Shift Bonds

Karem Hernández-Lechuga,<sup>1</sup> Julio-Manuel Hernández-Pérez,<sup>2</sup> and Minhuy Hô<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, 92010 Cuernavaca, MOR, México

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio y 18 Sur, 72530 Puebla, PUE, México

(\*Electronic mail: homh@uaem.mx)

(Dated: 2 December 2022)

This article reports a new way of analyzing chemical bonds based on the use of gradient of 1-RDM map to partition bonds into atomic core, valence, dorsal regions that can be further characterized as bonding or antibonding. These classifications are directly related to familiar language of molecular orbital analysis. Analyses based on these quantities and the critical points of the 1-RDM performed on two charge-shift bonds show that although they share common features, there are fundamental differences in these interactions that are detected neither by density-based analysis nor by valence bond theory. The results suggest the gradient of 1-RDM as a valuable tool in bond analysis.

### I. INTRODUCTION

The analysis of chemical bonds based on electronic charge density has a long and successful history. Methods ranging from different density maps to its topology<sup>1</sup>, electron localization functions such as ELF<sup>2,3</sup>, Shannon entropy<sup>4</sup>, Non Covalent Interaction index (NCI)<sup>5</sup>, to name a few, have given great insights into chemical bonding. Alternatively, one could talk about bonding in terms of molecular orbitals which provided us with familiar vocabularies such as core or valence atomic contributions, area behind the nucleus, and whether these are of bonding or anti bonding characters. These vocabularies are not available in density based analysis since there is no unambiguous separation between the atomic core and valence regions, also bonding/anti-bonding characters of the interaction is no longer available. Interpretation of chemical bonds using molecular orbitals, however, is complicated due to their numerous quantity and their delocalized forms. Up to now, with the exception of the natural bond orbitals method<sup>6</sup> on one hand, the use of molecular orbital in bond analysis, on the other hand, has been focusing mainly on the HOMO–LUMO orbital pair<sup>7</sup>. In this paper, we will show that the largely unexplored First Order Reduced Density Matrices (1-RDM) is a suitable tool in analyzing bonds by bringing back the familiar vocabularies of molecular orbital.

The concept of Reduced Density Matrices (RDM), a statistical take on systems that are not pure quantum states, was formalized by Landau<sup>8</sup>, von Neumann<sup>9</sup>, and Husimi<sup>10</sup> but it was actually Dirac who first mentioned the first order reduced density matrix<sup>11</sup>. RDM regained their popularity with a series of papers by Löwdin<sup>12</sup> and McWeeny<sup>13</sup> in the fifties. Of particular interest was the “Coulson’s challenge”, a term coined by A. J. Coleman for the search of conditions needed in order to justify the use of only the first and second order RDM in electronic structure calculations. Coleman went on to find said conditions for the 1-RDM<sup>14</sup>. RDM have been topics of active research since then. Fundamental to the RDM is the kernel of the  $N^{\text{th}}$ -order

$$\Gamma^N(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{N}; \mathbf{1}', \mathbf{2}', \dots, \mathbf{N}') = \Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{N})\Psi^*(\mathbf{1}', \mathbf{2}', \dots, \mathbf{N}')$$

with  $\mathbf{i} = \{\mathbf{r}_i, \sigma_i\}$  being the spatial and spin coordinates of the  $i^{\text{th}}$  electron. Formally, the 1-RDM is derived from the wavefunction as

$$\gamma(\mathbf{1}; \mathbf{1}') = N \int \Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{N})\Psi^*(\mathbf{1}', \mathbf{2}, \dots, \mathbf{N}) d\mathbf{2} \dots d\mathbf{N}.$$

We are interested in the spin averaged 1-RDM

$$\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = \iint \gamma(\mathbf{1}; \mathbf{1}') d\sigma d\sigma',$$

whose diagonal elements correspond to the electronic charge density. The 1-RDM can be written as the product of the natural spin orbitals  $\{\psi_i\}$  weighted by their occupation numbers

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

These natural spin orbitals, in turn, are expressed in terms of basis set primitives in what commonly known as Bader or wfn format.

Extracting chemical information from the 1-RDM is not straightforward. Only a few works<sup>15–23</sup> have been fully devoted to bridging this gap of knowledge. In particular the seminal work of Schmider *et al.*<sup>16</sup> studied 1-RDM of linear molecules along the internuclear distance and in doing so, has devised a novel way to reduce the six-dimensional 1-RDM to a two-dimensional quantity. That work greatly enhanced the ability to interpret features of the 1-RDM not only numerically but also graphically. Schmider and collaborators also gave new interpretations to the off-diagonal elements as phase correlation of atomic wavefunction that are related to the familiar bonding, anti bonding concepts. For  $\pi$  and  $\delta$  interaction, one could use different cuts parallel to the internuclear axis.

Recently, using the same approach, Sandoval *et al.*<sup>24</sup> identified the core interaction critical point CICP located in the off-diagonal part of the 1-RDM as being able to characterize chemical bonds. Analyzing maps of  $\Delta\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$  of molecules and promolecules, they observed that CICP is a maximum for covalent bonds, minimum for ionic bonds and is a saddle point

for charge-shift bonds. Sandoval *et al.* also proposed a qualitative partitioning of the off diagonal into regions depending on the atomic interactions. There have been reports of partitioning the 1-RDM. Alcoba, Lain and Torre<sup>25</sup> built the 1-RDM associated with the Bader atomic domain from the square-root 1-RDM and the overlap matrices from the same domain. Later, Vanfleteren *et al.*<sup>26</sup> partitioned the 1-RDM using the iterative Hirshfeld scheme to atomic constituents where the off-diagonal elements were used to describe chemical bonds.

As is well known, a potential function is completely characterized by its critical points, which are available by its gradient and Laplacian. Inspired by the fundamental ideas of the Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) by Bader and coworkers, we have retaken the study of 1-RDM by presenting the first part of its topological analysis: the gradient field of  $\gamma(\mathbf{r};\mathbf{r}')$  and characterization of its critical points. The gradient field also allows partitioning the off diagonal in regions that were previously proposed schematically by Sandoval *et al.* Since this gradient follows the same principles as those of QTAIM, as will be shown below, these new regions form a continuity with the Bader partition of the diagonal regions, namely  $\rho(\mathbf{r})$  along the bond path.

In this study we report some basic features of the gradient field of  $\gamma(\mathbf{r};\mathbf{r}')$  and its critical points for the H<sub>2</sub>, He<sub>2</sub>, LiH, N<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> molecules and the C-C bonds of [1.1.1] propellane. The first four diatomics represent a variety of chemical interactions which help characterizing the gradient field of  $\gamma(\mathbf{r};\mathbf{r}')$  and the last two are popular examples of charge-shift bond. We also include the F<sub>2</sub> promolecule and ethane for comparison purposes.

## II. GRADIENT FIELD OF $\gamma(\mathbf{r};\mathbf{r}')$

Up to now, studies of 1-RDM cuts have been limited to linear molecules where the bond axis is aligned with the  $z$ -axis. Our approach here includes the ability to evaluate  $\gamma(\mathbf{r};\mathbf{r}')$  and its derivatives of any bond in polyatomic molecules whether they are internuclear axis, Bader bond path or cuts that are parallel or perpendicular to the internuclear axis where studies of  $\pi$  or  $\delta$  bonds effects are needed. Computational details of our program are described elsewhere<sup>27</sup>. The critical points of  $\gamma(\mathbf{r};\mathbf{r}')$  are located using the P-RFO scheme<sup>28,29</sup>. The 1-RDM were obtained at the CCSD/aug-cc-pVTZ level from optimized geometries using the Molpro program<sup>30</sup>.

While the diagonal elements of  $\gamma(\mathbf{r};\mathbf{r}')$  are the observable electronic density, the off-diagonal elements correspond to the constructive or destructive interferences of the molecular orbitals at the respective coordinate points<sup>12,16</sup>. From the definition of  $\gamma(\mathbf{r};\mathbf{r}')$  cut along the bond-axis, Sandoval and collaborators<sup>24</sup> proposed a partition of the off diagonal region according to the locations of the points  $z$  and  $z'$ <sup>31</sup>. To facilitate the interpretation of RDM map, we first divide the bond distance into chemically relevant regions such as valence, core or area behind the nucleus where a neighbor bond begins or where the lone pairs reside. Figure (1) shows this partition of  $AB$  bond where for example, the  $z_1$  and  $z'_1$  pair represents the interaction between a point in the valence of atom A and

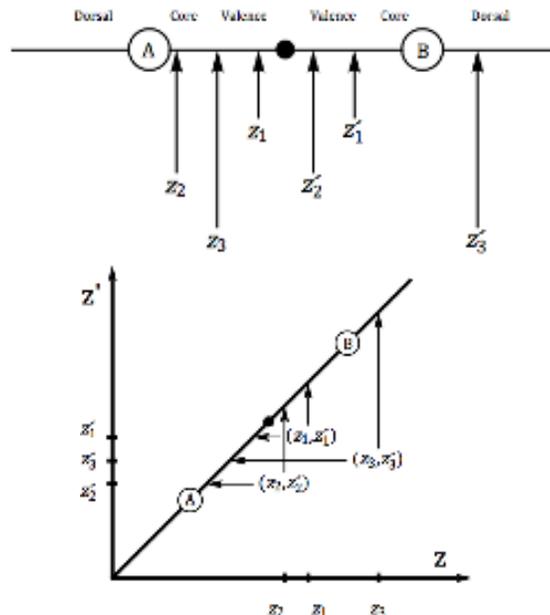


FIG. 1. Partition of the A–B bond axis into atomic interacting regions (real space, top) and the corresponding  $\gamma$  map (abstract space). The bond critical point is marked by a dot.

a point in the valence of atom B. Similarly,  $\gamma(z_2; z'_2)$  and  $\gamma(z_3; z'_3)$  represent the magnitudes of interactions between a point in the core region of A and valence of B and the interaction between a point in the valence region of A and the region behind nucleus B respectively.

The partition above is readily extended in maps of  $\gamma(z; z')$  in figure (2) where regions corresponding to atomic interactions are shown. The familiar bonding region between A and B is encompassed by the ABC triangle, which is further divided in specific interactions. For example, region 1 represents the valence interaction between the two atoms, region 2 represents the interaction between electrons in the core area of each atom. The area outside the triangle could be considered as interactions of lone pair: region 3 represents the interaction of the area behind and frontal of nucleus A. In particular, point C is the MOs phase interference evaluated at nuclei A and B known as the Core Interaction Critical Point<sup>24</sup>. We will occasionally make use of the terms dorsal and frontal to indicate the region behind the nuclei and the region between the atom and the bond critical point, respectively.

As for the interpretation of numerical values of  $\gamma(z; z')$  one can think of it as a measure of the interference in the MO between two points in real space that can be expressed as the product  $\psi(z)\psi(z')$ . A negative product indicates that  $\psi_i$  at  $z$  and  $z'$  has different signs, or the interaction between  $z$  and  $z'$  is of anti bonding character and vice versa. Consider two  $s$  orbitals that are in and out of phase in Figure (3). All combinations of points in the left figure gives positive values of  $\gamma(z; z')$

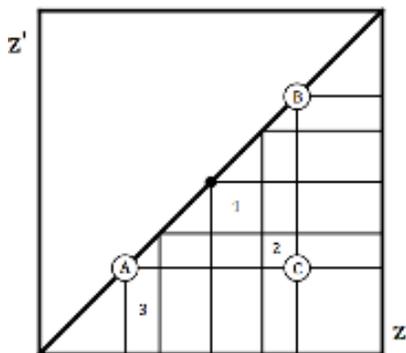


FIG. 2. A general partition of  $\gamma(z; z')$ : A, B: nuclear position, dot: Bader bond critical point, C: Sandoval core interaction critical point.

while for the out of phase on the right, the points  $\{z_1; z'_1\}$ ,  $\{z_2; z'_2\}$  and  $\{z_3; z'_3\}$  will give negative values indicating anti bonding interactions between the regions of atoms A and B as explained in Figure (1). On the other hand,  $\{z_2; z_3\}$  will have in phase interaction in the core region of atom A and the  $\{z_1; z'_2\}$  point will have near zero value for the valence areas of atoms A and B.

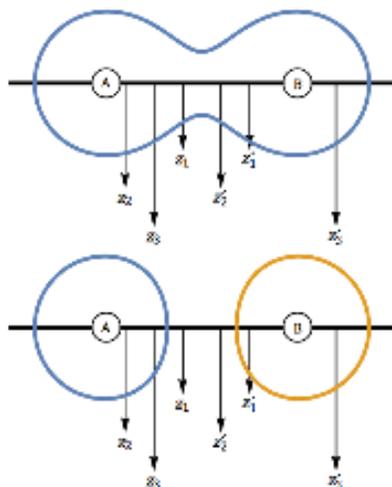


FIG. 3. In phase and out of phase examples of  $s$  orbitals.

The landscape of  $\gamma(z; z')$  map is characterized by its critical points: maxima (rank 2, signature  $-2$ ), minima  $(2, 2)$  or saddle points  $(2, 0)$  and trajectories of its gradient field. The shortest trajectories that connect the critical points provide a rigorous way of defining the atomic regions sketched in Figure (2). It is worth pointing out that the presence of negative regions and nodes yields a more complicated topology and as a result,  $\gamma(z; z')$  has different number of critical points. Integrating  $\gamma(z; z')$  cuts over these regions gives us a quantitative

measure of the magnitude change in these interactions<sup>32</sup>. As with the Bader method, in most cases, the partition of these regions is readily detected by visual inspection of  $\nabla\gamma(z; z')$ . In addition, the trajectories of the gradient field form visual patterns surrounding critical points that can be used in characterizing different interactions. For example, at the triangular region between the two nuclei there are five critical points to be considered: two nuclei, the bond critical points and the two off-diagonal critical points that do not always coincide with the CICP. By definition, the values of  $\gamma(z; z')$  at the nuclei (where  $z = z'$ ) are their densities, thus these points are always maxima. The remaining points can be maxima, minima or saddle point. Figure (4) shows patterns that we have detected. When the off-diagonal critical points are positive, the bond critical point is a saddle point and there are trajectories connecting these points forming a *petal* pattern (Fig. (4a)). Positive value of the off-diagonal points indicates that this pattern represents a bonding effect in the bonding region. On the other hand, when the off-diagonal critical points are negative the flow of the trajectories forms a *star* pattern (Fig. (4b)). The star pattern describes antibonding effect. Figuratively, one can consider minima, in particular at the CICP point, as centers that “drain” electrons away from the bonding region and maxima as “pouring” electrons into the bonding region. Variations of the first case happens when the value of the off-diagonal critical points is small that although there are trajectories connecting them to the bond critical point, the four petals has reduced to *bipetal* pattern (Fig. (4c)) When the off-diagonal critical points are sufficiently small, there is no trajectories connecting them to the bond critical point. Instead, the trajectories direct towards both nuclei forming a *leaf* pattern (Fig. (4d)). Here, the core–core interaction is essentially zero and the Bader bond critical point ( $z = z'$ ) can be either a minimum or a saddle point. Shapes of these basic patterns may vary due to the magnitudes and proximities of the five critical points involved, in particular, the two off-diagonal points. The same analysis can be applied equally to other regions such as the atomic or CICP regions although the region inside the bonding triangle is usually different than the region outside (dorsal).

### III. DIATOMIC SYSTEMS

In Figure (5) we show  $\gamma(z; z')$  and  $\nabla\gamma(z; z')$  maps of the  $H_2$  molecule. Since these maps are symmetrical with respect to the diagonal axis, we will annotate only the lower half. As presentation aid, the maps are presented with the axes' units are of single digit (atomic units) instead of the general three digits of  $(z; z')$ . We find four maxima: the two nuclei and the CICP with a saddle point in the nucleus–CICP trajectories. Positive values of the CICP points indicate a bonding interaction between the two core regions. The four maxima convert the Bader bond critical point into a minimum and the resulting bonding region shows a petal pattern. The 1-RDM cut is clearly partitioned by the shortest trajectories connecting these critical points. These trajectories divide the bonding region in to four interactions of equal areas. The lower-left tri-

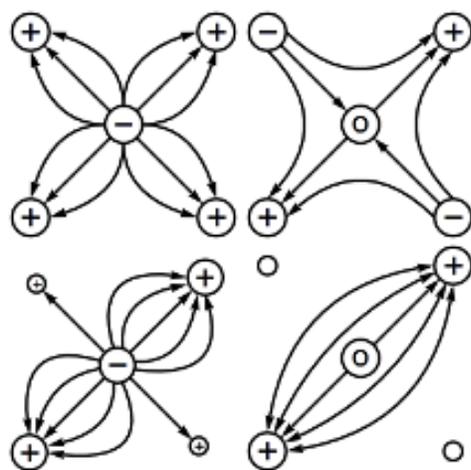


FIG. 4. Examples of trajectories patterns of  $\nabla\gamma(z; z')$  at the triangular bonding region: a) petal, b) star, c) bipetal and d) leaf. Maximum critical points are marked with (+), minimum with (-) and saddle points with (o). Following Fig. (2), the nuclei are at the top-right and bottom-left corners.

angle (see the left figure) formed by the nuclei, the bond critical point and the bottom saddle point represents the frontal interaction from electrons belonging to the bottom-left atom. The lower-right triangle formed by the CICP point, the bond critical point and the bottom saddle point represent interactions between the electrons in the frontal part of both atoms. We detect no division between the valence and core region and conclude, expectedly, that the core–core bonding interaction is dominant in this simple  $\text{H}_2$  bond. Outside this bonding region, the trajectories show that  $\gamma(z; z')$  quickly dies off implying no significant dorsal interactions.

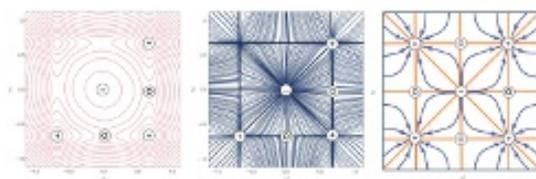


FIG. 5. Maps of  $\gamma(z; z')$  (left) and  $\nabla\gamma(z; z')$  (center) of the  $\text{H}_2$  molecule. The hydrogen nuclei are located at the positive circles in the bottom-left and top-right corners. On the right is a simplified version of the gradient map where we only present the main features such as critical points and selected trajectories. Maxima are marked by circles with positive sign, minima with negative and saddle points with zero sign, respectively. Trajectories that define regions of  $\gamma(z; z')$  are in orange while blue trajectories are added as visual aids to indicate the tendencies within each region.

The  $\text{He}_2$  molecule is weakly bound by van der Waals force where simple MO scheme describes a largely non-bonding

system. Map of  $\nabla\gamma(z; z')$  in Figure (6) shows a rather simple landscape: two maxima at the nuclei and two minima at the CICP indicating antibonding interaction between the two atomic cores. The bond critical point is now a saddle point and the bonding region shows the star pattern mentioned earlier. Gone are the divisions in the frontal interaction regions. These have merged with the individual atom frontal interactions with only trajectories connecting the nuclei, CICP and the bond critical point.

Maps of  $\gamma(z; z')$  and  $\nabla\gamma(z; z')$  for the LiH molecule are shown in Figure (7) where we observe that they share similar features with the  $\text{He}_2$  maps. First of all, they have the same type and number of critical points. The CICP basin is much larger here which indicates a stronger anti bonding of the core region. For this ionic bond,  $\nabla\gamma(z; z')$  at the bonding region is described by the star pattern. As observed in the map of  $\text{He}_2$ , LiH shows no partitioning that indicates valence interaction which is consistent with conventional interpretation of ionic bond: there is no contribution in the bonding region coming from both atoms. The shortest trajectory connecting the CICP and the bond critical point, which was a straight line in  $\text{H}_2$  and  $\text{He}_2$ , is now a curve that initially directs towards the Li atom before turning to the Bader bond critical point. As discussed above, this is the result of strong core–core repulsion, but to be more precise, the curve shows that electrons are being removed in this atom. The similarities between the two gradient maps seem to imply that  $\text{He}_2$  and LiH are the same type of bond. From the analysis here they are indeed described as closed-shell interaction where electrons reside largely in the atomic basins. The difference is in the LiH bond, the deformed star pattern shows an accumulation of electron in the hydrogen basin.

The  $\text{N}_2$  molecule is the first one studied here that features  $\pi$ -bonding. Since QTAIM analysis shows an ellipticity of zero, additional cuts of  $\gamma(z; z')$  outside the bond axis are not necessary. However, the presence of primitives of higher angular introduces a more complicated patterns in the gradient map. At the first look, a bonding interaction between the core regions positive CICP indicated by a positive CICP. The value of  $\gamma(z; z')$  at the CICP ( $1.13053e\cdot\text{bohr}^{-3}$ ) is much less than that at the nucleus ( $197.55620$ ): a reduction of the core–core interaction. Also, each atom is surrounded by four minima that help

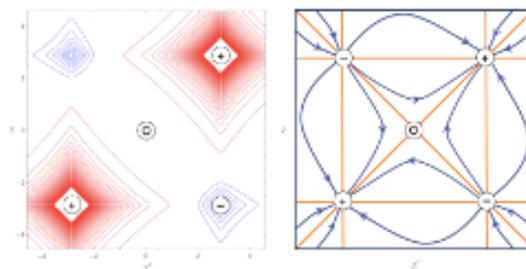


FIG. 6. Maps of  $\gamma(z; z')$  and  $\nabla\gamma(z; z')$  of the  $\text{He}_2$  molecule.

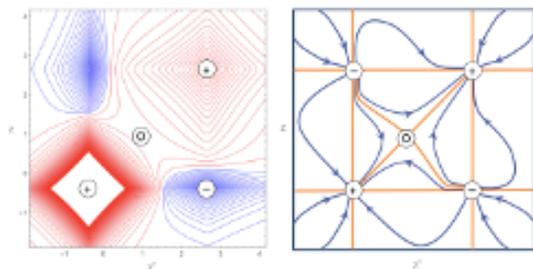


FIG. 7. Maps of  $\gamma(z; z')$  and  $\nabla\gamma(z; z')$  of the LiH molecule. The Li atom is located at the bottom left.

distinguish the atomic core from the valence region.

Unexpected is the presence of maxima that are neither nucleus nor CICP. This is a Local Interference Critical Point (LICP) that can affect how much electrons can accumulate nearby. This maximum, located at  $(0.27054, -0.27045)$  with a magnitude of  $0.71764e \cdot \text{bohr}^{-3}$ , is detected for the first time in  $\gamma(z; z')$ . Its close location to the BCP represents an accumulation of positive interference of the wavefunction in the valence region of the  $N_2$  bond, here the  $p_\sigma$  interaction, indicated by a petal pattern.

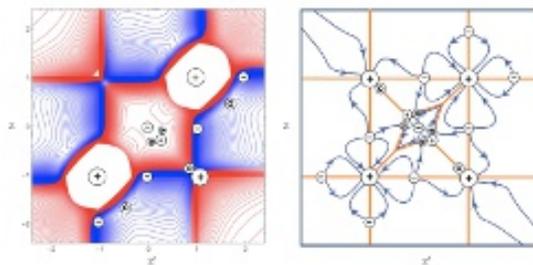


FIG. 8. Maps of  $\gamma(z; z')$  and  $\nabla\gamma(z; z')$  of the  $N_2$  molecule.

Compared to previous cases, interaction in the area behind the nuclei is more significant in  $N_2$  with a strong bonding interaction as shown in the bottom right corner. Also observed is a minimum LICP in the dorsal region indicating an anti bonding effect between electrons in the region behind the nuclei (lone pair) and those near the nuclei. A saddle point is detected near the CICP point in the direction of the bond critical point. This point reflects the presence of orbital nodes that in this case is located a short distance away from the atom center. A slight displacement of the wavefunction maxima from the nucleus is due to the combination of the  $s$  and nodal orbitals, here mainly the  $p$  orbitals. This is the same reason that maxima of  $\rho(\mathbf{r})$  generally are not observed to coincide with the nuclear positions.

In this bond, we see that the partition of  $\gamma(z; z')$  revealed by its gradient differs significantly from the simple scheme in Fig. (1). We also note that magnitudes of the off-diagonal

maxima and minima in general are much less than those at the nucleus or at the CICP. This is the reason why these features are not generally detectable in simple maps of  $\gamma(z; z')$  except in higher resolutions, which bodes well for the use of  $\nabla\gamma(z; z')$ . This example also serves to highlight the rich activity of the dorsal regions.

The diatomics studies above give us basic interpretations of chemical interactions through the gradient maps of  $\gamma(z; z')$ . We focus on three regions: the bonding region divided into the core basin and the valence of each atom, the region surrounding each atom and that of the CICP point. These regions are defined by trajectories connecting critical points of  $\gamma(z; z')$ . Of particular interest is the presence of the LICP points. Near the Bader bond critical point they help forming a petal pattern, indicating a  $\sigma$  valence bonding while a star pattern reveals antibonding. The core-core interaction is characterized by the region surrounding the CICP. This region shows a more complicated pattern due to different interactions from dorsal and frontal electrons of each atom. In the following sections, we will be using this information to study two charge-shift bonds.

#### IV. THE CHARGE-SHIFT BONDS IN $F_2$ AND [1.1.1]-PROPELLANE

##### A. The $F_2$ molecule

In a CI calculation with the 4-31G+BF basis set in 1982, Breitenstein *et al.*<sup>33,34</sup> detected a small negative density deformation with respect to the promolecule density in the bonding region of the  $F_2$  molecule. With a QTAIM analysis at the HF/6-31G\* level, Cremer and Krata<sup>35,36</sup> found that the Laplacian is positive for the entire bonding region. A covalent bond, by definition, exhibits an accumulation of electrons in the mid bond, whereas a positive value of the Laplacian at the bond critical point of  $F_2$  indicates a depletion of electrons there, something that is normally associated with closed-shell interactions. Cremer and Krata suggested that the stability of this highly polarized bond comes from the increased value of the potential energy density. Wiberg, Bader and Lau<sup>37</sup> attributed this positive Laplacian to the strongly localized fluorine atom and a very weak F-F bond that keeps the charge density at each atom and that the attraction of the charge in the atomic basin of each atom is responsible for the bond. An ELF analysis of  $F_2$  by Shaik, Silvi, Hiberty *et al.*<sup>38</sup> shows that the disynaptic basin associated with covalent interactions has splitted into two monosynaptic basins accompanied by large variance of the basis population. The results describe  $F_2$  as a “repulsive closed-shell like interaction”. In 1991, Sini, Maitre, Hiberty and Shaik<sup>39</sup> identified  $F_2$  as a new type of chemical interaction: the charge-shift bonds. These bonds are characterized by a lower than expected density in the midbond region (positive or small Laplacian). Studies by Braïda and Hiberty<sup>40</sup> and Braïda, Ribeyre and Hiberty<sup>41</sup> have extended the charge-shift bond model to include hypervalent species such as  $XeF_2$ ,  $SF_n$  ( $n = 1, 2, 4$ ),  $PF_5$ ,  $ClF_3$ . Gershoni-Poranne and Stanger<sup>42</sup> also found positive Laplacian for second row elements in compounds such as  $H_3Si-SiH_3$  and hexasilacyclohexane. A recent

review can be found in Shaik *et al.*<sup>43</sup>. From modern valence bond perspective, Shaik, Hiberty and collaborators show that the resonance energy between the repulsive covalent and the ionic structures of the  $F_2$  molecule is responsible for this type of bond which now includes a family of different interactions. Said resonance energy compensates for the Pauli repulsion between the lone pair electron and the bonding electrons of the same symmetry<sup>44</sup>. From QTAIM analysis based on the ki-

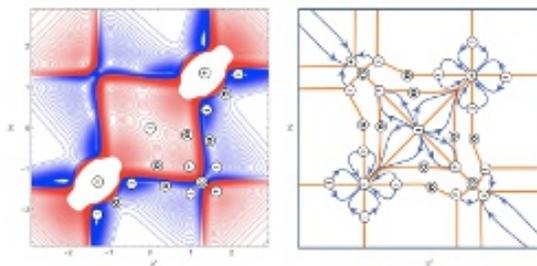


FIG. 9. Maps of  $\gamma(z; z')$ ,  $\nabla\gamma(z; z')$  of the  $F_2$  molecule.

netic, potential and Hamiltonian densities<sup>36,45</sup>, our  $F_2$  results ( $G(\mathbf{r}_c) = 0.30654$ ,  $V(\mathbf{r}_c) = -0.48629$ ,  $H(\mathbf{r}_c) = 0.17974$ ) indicate an interaction closer to a closed-shell interaction where there is a significant concentration of the electrons in the individual atomic basin instead of in the mid bond region. Figure (9) shows maps of  $\gamma(z; z')$  and its gradient for the  $F_2$  molecule. Compared to  $N_2$ , a notable difference in the  $F_2$  molecule is the core-core antibonding interaction. This interaction has been reduced to narrow strips along the nuclear-CICP lines where the nuclei is surrounded with four minima forming a petal pattern. This local stability is much more localized than as in the  $N_2$  case where the minima are midway between the CICP and the nucleus. The valence region, on the other hand, shows a larger petal pattern of the  $\sigma$  bonding orbitals. The maximum LICP that helps forming this valence-valence interaction region is much closer to the CICP point which is the reason why there isn't an accumulation of electrons in the bond critical point of  $F_2$ : there is a bonding interaction between the areas in front of each nuclei that drains electron away from the valence region. This maxima LICP does not support arguments that this bond is caused by electrons fleeing the bonding region to lower the repulsion there<sup>35</sup>. Also, the presence of the valence-valence bonding region is the evidence that the bond is not formed by the attraction of the electrons in the nuclear basins<sup>37</sup>. Molecular orbitals analysis shows that contrary to the commonly accepted energy levels<sup>46</sup> where the  $p_\sigma$  orbital of the  $F_2$  diatomic molecule lies below the  $p_\pi$  orbitals, here it became the HOMO which lies above the  $p_\pi^*$  orbitals. This is a clear indication that the  $p_\sigma$  interaction is weak in this molecule but the bonding character is still there. Gradient map of  $\gamma$  offers a convenient way to visualize this effect.

Equally unexpected is another LICP maximum in the dorsal region. This maximum, combined with the one in the bonding region has converted the CICP point into a saddle point. The fact that this LICP has larger magnitude than the core-core

interaction leads us to believe that this maximum is another factor in stabilizing the  $F_2$  bond.

To better study the bonding effect, we also include in Figure (10) maps of  $\gamma(z; z')$  and  $\nabla\gamma(z; z')$  of the  $F_2$  promolecule where atomic RDM-1 was obtained at the same theoretical level. As expected for a system of non interacting atoms, there is an accumulation of electron in the bonding region, however, we found no partition for the valence-valence interacting region, instead, the main feature here is the *leaf* pattern which is caused by near zero interaction of the atomic cores where LICP is a saddle point. The anti bonding dorsal region of the  $F_2$  molecule is much more localized compared to the promolecule model. We also observe a total lack of the dorsal-dorsal bonding interaction here in the promolecule that is much more prominent in the  $F_2$  molecule. Instead, a complete antibonding is observed in this region of the promolecule.

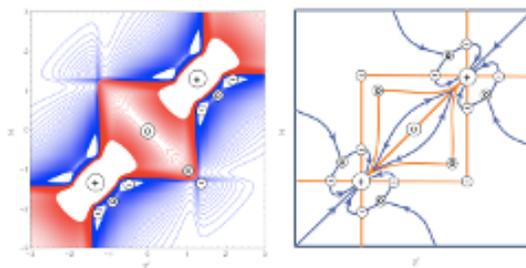


FIG. 10. Maps of  $\gamma(z; z')$ ,  $\nabla\gamma(z; z')$  of the  $F_2$  promolecule.

## B. The bridge bond in [1.1.1] propellane

The bridge bond of [1.1.1] propellane is another example of supposedly covalent bond that also shows positive Laplacian at the bond critical point. Similar to the  $F_2$  case, Wiberg, Bader and Lau<sup>37</sup> consider the bond to be somewhere between a shared interaction and an interaction where electrons in the bonding region are localized at each atom. Our results show a Laplacian of 0.13499,  $G(\mathbf{r}_c) = 0.15140$ ,  $V(\mathbf{r}_c) = -0.26906$  and  $H(\mathbf{r}_c) = 0.11766$ . Similar to the  $F_2$  case, the positive value of  $H(\mathbf{r}_c)$  places this bond closer to the ionic interaction<sup>45</sup>. An ELF analysis by Polo, Andres and Silvi<sup>47</sup> detects a small disynaptic basin in the bridge bond and two monosynaptic basins outside the cage. Hiberty *et al.*<sup>48</sup> concluded that the bond is neither a classically covalent nor classically ionic, it is distinctly a charge-shift bond and is very similar to the  $F_2$  bond. The conclusion was based on the ratio of the weights of the ionic and the covalent structures and the difference in the ground state and the major VB structures, i.e., the resonance energy mentioned above.

In Figures (11), maps of the bridge bond of the [1.1.1] propellane molecule are shown. Positive value of the CICP point indicates a bonding interaction of the atomic core regions. A bonding valence-valence region is detected with a

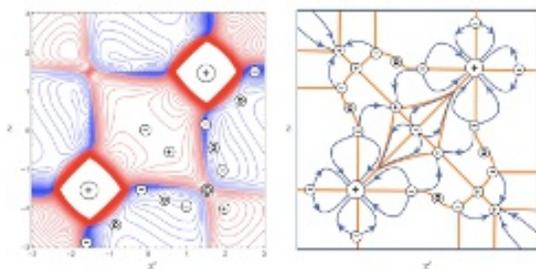


FIG. 11. Maps of  $\gamma(z; z')$  and  $\nabla\gamma(z; z')$  of the bridge bond of the [1.1.1] propellane molecule.

*bipetal* pattern. This occurs when the positive value of the LICP is small: a weaker valence-valence interaction of bonding character. This small maximum is also closer to the bond critical point, which represents mainly valence-valence interaction (recall that the CICP point represents the core-core interaction, thus moving away from this point diagonally, one is increasing valence interaction). We observe a striking similarity in the pattern behind the CICP point (bottom right corner) for the two charge shift bonds that does not appear in the  $N_2$  molecule. This dorsal-dorsal bonding interaction could be a factor in the stabilizing of this charge-shift bond despite a depletion of electrons in the midbond region. In summary, the carbon-carbon bond here can be characterized by core-core, valence-valence and dorsal-dorsal bonding interactions of comparable magnitudes.

Compared with the bridge bond (Fig. 12) in the lateral bond we see a stronger core interaction. The value of  $\gamma(z; z')$  at the CICP point is almost three times of that of the bridge point. The positive LICP that forms the valence-valence bonding interaction of the *petal* pattern is also doubled in value. This region shows a decrease in area along the diagonal direction, which indicates less core-valence interaction of electrons of the same atom. There is no significant contribution from the dorsal region near the CICP point. By all account, properties of  $\nabla\gamma(z; z')$  detected for the lateral bond are identical to those of the C–C bond of ethane (Fig. (13)).

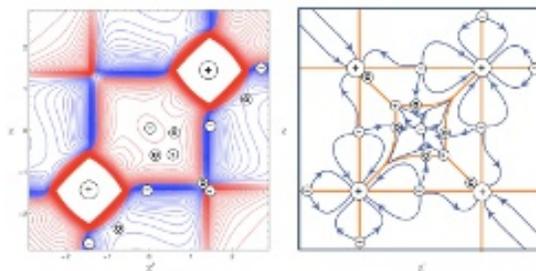


FIG. 12. Maps of  $\gamma(z; z')$  and  $\nabla\gamma(z; z')$  of the lateral bond of the [1.1.1] propellane molecule.

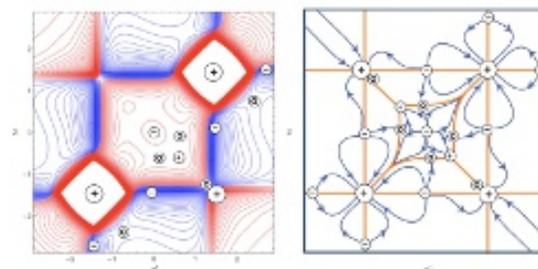


FIG. 13. Maps of  $\gamma(z; z')$  and  $\nabla\gamma(z; z')$  of the C–C bond of the  $C_2H_6$  molecule.

## V. CONCLUSIONS

In this work we have shown a way in which the gradient of the 1-RDM could bring new ideas in understanding chemical interactions. With the gradient trajectories, the quantum chemical topology<sup>49</sup> of  $\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$  can be partitioned into regions where we have proposed specific terms to identify them. In particular, they are the regions behind the nucleus, in the bonding region near the atomic basin and near the Bader bond critical point. This way of analyzing the 1-RDM gives us a detailed visualization of the chemical interactions in terms of its constituents, i.e., molecular orbitals. We have identified visual patterns that present bonding and antibonding characters in each region. These characters on one hand connect  $\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$  to familiar concepts in bonding analysis, and on the other hand, paint a more complicated picture of chemical bonding than conventional definitions would have us expect. In this sense, the gradient field of  $\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$  serves as an analysis of interactions according to phase correlation of the wavefunction that is readily partitioned into atomic regions. Studies in this work have shown that these bonding and antibonding characters play a crucial role in understanding chemical bonds. These characters are not present in the electronic density and consequently in density-based analyses. We have also detected for the first time, critical points that do not coincide with the CICP. These local interference critical points indicate the magnitude of the molecular orbitals, corresponds to the abstract space core-core, valence-valence, etc. and ultimately characterize the chemical bond. The location of these LICP also indicates if the valence-valence interaction is reduced when it is closer to the CICP or is augmented when it is closer to the BCP.

An interesting theoretical theme in the last decades has been the nature of some bonds,  $F_2$  or the bridge bond of [1.1.1] propellane, among others, that are assumed to be covalent. To our best knowledge, QTAIM and ELF analyses only *describe* these bonds without explaining how these are the exceptions to the rule. On the other hand, modern valence bond theory considers these two bonds as similar charge-shift bonds. Our studies are based in a 1-RDM from molecular orbital theory. As noted above, density matrix offers additional information that is not available in electron density. We find that maps of  $\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$  and  $\nabla\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$  describe two different pictures for the

F<sub>2</sub> bond and the C–C bridge bond of [1.1.1] propellane. In the F<sub>2</sub> case, there is a strong antibonding core–core but with bonding  $p_{\sigma}$  orbitals. In the C–C bond, we found a bonding core–core interaction and contributions of equal magnitude by the valence and dorsal interactions. Specifically, the valence region only shows weak bonding of the  $p_{\sigma}$  orbitals compared to that of the lateral bond, a bond that is very similar to the C–C bond of ethane where there is no interactions between the regions behind each nucleus. The bond in F<sub>2</sub> and the bridge-bond of propellane both show strong dorsal-dorsal interaction.

Our studies show that chemical bonds can be thought of as having bonding and antibonding interactions that can come from the core, valence or the region behind the nuclei, all of which contribute to the bond total description. These interactions can be visualized and quantified by the gradient of the 1-RDM. Coupling with the fact that there are no such qualitative distinctions observed by other theoretical methods for the cases studied here, the gradient of the 1-RDM proved to be a valuable tool in bond analysis.

## VI. ACKNOWLEDGEMENTS

We thank Prof. J. M. Solano-Altamirano (FCQ-BUAP) for revising the article. KHL acknowledges financial support from CONACYT Mexico in the form of graduate scholarship No. 295100. MH thanks Dr. Beni Busch-Gil for fruitful discussions.

## VII. DISCLOSURE STATEMENTS

- **Funding:** Karem Hernández-Lechuga acknowledges financial support from CONACYT Mexico in the form of graduate scholarship No. 295100.
- **Conflicts of interest/Competing interests:** The authors declare no competing interests.
- **Availability of data and material:** The data that supports the findings of this study are available within the manuscript.
- **Code availability:** Not available.
- **Authors' contributions:** Karem Hernández-Lechuga: coding, calculation, result discussion, manuscript writing. Julio-Manuel Hernández-Pérez: result discussion, manuscript writing. Minhuy Hô: coding, result discussion, manuscript writing.

This is the author's peer reviewed, accepted manuscript. However, the online version of record will be different from this version once it has been copyedited and typeset. PLEASE CITE THIS ARTICLE AS DOI: 10.1063/5.0126072

ACCEPTED MANUSCRIPT

The Journal of  
Chemical PhysicsAIP  
Publishing

- <sup>1</sup>R. F. W. Bader, *Atoms in molecules: A quantum theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- <sup>2</sup>A. D. Becke, K. E. Edgecombe, A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5379. doi: 10.1063/1.458517.
- <sup>3</sup>B. Silvi, A. Savin, Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions, *nature* 371 (1994) 683.
- <sup>4</sup>K. D. Sen (Ed.), *Statistical Complexity: Applications in Electronic Structure*, Springer, Dordrecht, 2011. doi:10.1007/978-90-481-3890-6.
- <sup>5</sup>E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen, W. Yang, Revealing noncovalent interactions, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 6498. doi:10.1021/ja100936w.
- <sup>6</sup>F. Weinhold, C. R. Landis, *Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2012.
- <sup>7</sup>I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, London, 1978.
- <sup>8</sup>L. D. Landau, The damping problem in wave mechanics, *Z. Phys.* 45 (1927) 430. doi:10.1016/B978-0-08-010586-4.50007-9.
- <sup>9</sup>J. von Neumann, *Mathematical foundations of quantum mechanics*, Princeton University Press, Princeton N. J., 1955.
- <sup>10</sup>K. Husimi, Some formal properties of the density matrix, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan* 22 (1940) 264.
- <sup>11</sup>P. A. M. Dirac, On the theory of quantum mechanics, *Proc. R. Soc. (London)* A112 (1926) 661. doi:10.11429/ppmsj1919.22.4\_264.
- <sup>12</sup>P. O. Löwdin, Quantum theory of many-particle systems., *Phys. Rev.* 97 (1955) 1474; 1490; 1509. doi:10.1103/PhysRev.97.1474.
- <sup>13</sup>R. McWeeny, On the basis of orbital theories, *Proc. Roy. Soc. (London)* A232 (1955) 114. doi:10.1098/rspa.1955.0205.
- <sup>14</sup>A. J. Coleman, Structure of fermion density matrices, *Rev. Mod. Phys.* 35 (1963) 668. doi:10.1103/RevModPhys.35.668.
- <sup>15</sup>R. Benesch, V. H. Smith, Jr., Density matrix methods in x-ray scattering and momentum space calculations, in: W. C. Price, S. S. Chissick, T. Ravensdale (Eds.), *Wave Mechanics - The First Fifty Years*, Butterworths, London, 1973, pp. 357–377.
- <sup>16</sup>H. Schmider, K. E. Edgecombe, V. H. Smith, Jr., W. Weyrich, One-particle density matrices along the molecular bonds in linear molecules, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 8411. doi:10.1063/1.462293.
- <sup>17</sup>T. Asthalter, W. Weyrich, The electronic structure of crystalline lithium hydride - a reduced density matrix approach, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 96 (1992) 1747. doi:10.1002/bbpc.19920961145.
- <sup>18</sup>J. Hinze, F. Biegler-König, A. Lowe, Molecular charge density analysis, *Can. J. Chem.* 74 (1996) 1049. doi:10.1139/v96-117.
- <sup>19</sup>H. L. Schmider, A. D. Becke, Two functions of the density matrix and their relation to the chemical bond, *J. Chem. Phys.* 116 (2001) 3184. doi:10.1063/1.1431271.
- <sup>20</sup>D. R. Alcoba, A. Torre, R. C. Bochicchio, L. Lain, Description of functional groups by means of domain-restricted reduced density matrices, *Theo. Chem. Acc.* 118 (2007) 827. doi:10.1007/s00214-007-0332-4.
- <sup>21</sup>D. R. Alcoba, L. Lain, A. Torre, O. B. Ona, E. Chamorro, Fukui and dual-descriptor matrices within the framework of spin-polarized density functional theory, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 9594. doi:10.1039/c3cp50736j.
- <sup>22</sup>B. G. Janesko, G. Scalmani, M. J. Frisch, How far do electrons delocalize?, *The Journal of Chemical Physics* 141 (14) (2014) 144104. doi:10.1063/1.4897264.
- <sup>23</sup>B. G. Janesko, Strong correlation in surface chemistry, *Molecular Simulation* 43 (5-6) (2017) 394–405. doi:10.1080/08927022.2016.1261136.
- <sup>24</sup>J. Sandoval-Lira, M. Hó, R. Hernández-Esparza, J. C. Ramírez, J. M. Hernández-Pérez, Characterizing off-diagonal regions of one-electron density matrix, *Theor. Chem. Acc.* 135 (2016) 149. doi:10.1007/s00214-016-1904-y.
- <sup>25</sup>D. R. Alcoba, L. Laina, A. Torre, R. C. Bochicchio, A study of the partitioning of the first-order reduced density matrix according to the theory of atoms in molecules, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 144113. doi:10.1063/1.2069927.
- <sup>26</sup>D. Vanfleteren, D. V. Neck, P. Bultinck, P. W. Ayers, M. Waroquier, Partitioning of the molecular density matrix over atoms and bonds, *J. Chem. Phys.* 123 (2010) 164111. doi:10.1063/1.3394018.
- <sup>27</sup>M. Hó, K. Hernández-Lechuga, to be published.
- <sup>28</sup>A. Banerjee, N. Adams, J. Simons, R. Shepard, Search for stationary points on surfaces, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 52. doi:10.1021/j100247a015.
- <sup>29</sup>P. Popelier, A robust algorithm to locate automatically all types of critical points in the charge density and its laplacian, *Chem. Phys. Lett.* 228 (1994) 160. doi:10.1016/0009-2614(94)00897-3.
- <sup>30</sup>H. J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. Manby, M. Schütz, Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2 (2012) 242. doi:10.1002/wcms.82.
- <sup>31</sup>Since in the absence of an external field, the wavefunction is invariant under translation and/or rotation, when the bond is aligned with the z-axis,  $\gamma(z; z')$  is the same as  $\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$  where  $\mathbf{r} = \{0, 0, z\}$  and  $\mathbf{r}' = \{0, 0, z'\}$  are coordinates along the bond path. In this context, the two terms are interchangeable.
- <sup>32</sup>Integration of  $\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$  over these regions, which yields number of electrons, is being carried out in our laboratory.<sup>27</sup>
- <sup>33</sup>M. Breitenstein, H. Dannöhl, H. Meyer, A. Schweig, R. Seeger, U. Seeger, W. Zittl, Experimental versus theoretical electron densities. small molecules, large molecules, and salts, *Int. Rev. Phys. Chem.* 3 (1983) 335. doi:10.1080/01442358309353349.
- <sup>34</sup>M. Breitenstein, H. Dannöhl, H. Meyer, A. Schweig, W. Zittl, Experimental versus theoretical electron densities: Methods and errors, in: P. Coppens, M. B. Hall (Eds.), *Electron Distributions and the Chemical Bond*, Plenum, New York, 1982, p. 255.
- <sup>35</sup>D. Cremer, E. Kraka, Chemical bonds without bonding electron density – does the difference electron-density analysis suffice for a description of the chemical bond?, *Angew. Chem. Int. Ed.* 23 (1984) 627. doi:10.1002/anie.198406271.
- <sup>36</sup>D. Cremer, E. Kraka, A description of the chemical bond in terms of local properties of electron density and energy, *Croat. Chem. Acta.* 57 (1984) 1259.
- <sup>37</sup>K. B. Wiberg, R. F. W. Bader, C. D. H. Lau, Theoretical analysis of hydrocarbon properties. I. bonds, structures, charge concentrations, and charge relaxations, *J. Amer. Chem. Soc.* 109 (1987) 985. doi:10.1021/ja00238a004.
- <sup>38</sup>S. Shaik, D. Danovich, B. Silvi, D. L. Lauvergnat, P. C. Hiberty, Charge-shift bonding—a class of electron-pair bonds that emerges from valence bond theory and is supported by the electron localization function approach, *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 6358. doi:10.1002/chem.200500265.
- <sup>39</sup>G. Sini, P. Maitre, P. C. Hiberty, S. Shaik, Covalent, ionic and resonating single bonds, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 229 (1991) 163. doi:10.1016/0166-1280(91)90144-9.
- <sup>40</sup>B. Braïda, P. C. Hiberty, The essential role of charge-shift bonding in hypervalent prototype xef2, *Nat. Chem.* 5 (2013) 417–422. doi:10.1038/nchem.1619.
- <sup>41</sup>B. Braïda, T. Ribeyre, P. C. Hiberty, A valence bond model for electron-rich hypervalent species: application to sfn (n = 1, 2, 4), pf5, and clf3., *Chem. Eur. J.* 20 (2014) 9643–9649. doi:10.1002/chem.201402755.
- <sup>42</sup>R. Gershoni-Poranne, A. Stanger, An mo-based identification of charge-shift bonds, *ChemPhysChem* 13(9) (2012) 2377 – 2381. doi:10.1002/cphc.201200147.
- <sup>43</sup>S. Shaik, D. Danovich, J. M. Galbraith, B. Braïda, W. Wu, P. C. Hiberty, Charge-shift bonding: A new and unique form of bonding, *Angew. Chem. Int. Ed.* 59 (2021) 984. doi:10.1002/anie.201910085.
- <sup>44</sup>S. Shaik, Z. Chen, W. Wu, A. Stanger, D. Danovich, P. C. Hiberty, An excursion from normal to inverted C–C bonds shows a clear demarcation between covalent and charge-shift C–C bonds, *ChemPhysChem* 10 (2009) 2658. doi:10.1002/cphc.200900633.
- <sup>45</sup>R. Bianchi, G. Gervasio, D. Maraballo, Experimental electron density analysis of Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>: Metal-metal and metal-ligand bond characterization, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 2360. doi:10.1021/ic991316e.
- <sup>46</sup>P. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 7th Edition, Oxford University Press, New York, 2002.
- <sup>47</sup>V. Polo, J. Andres, B. Silvi, New insights on the bridge carbon–carbon bond in propellanes: A theoretical study based on the analysis of the electron localization function, *J. Comput. Chem.* 28 (2007) 857. doi:10.1002/jcc.20615.
- <sup>48</sup>W. Wu, J. Gu, J. Song, S. Shaik, P. C. Hiberty, The inverted bond in [1.1.1] propellane is a charge-shift bond, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 1407. doi:10.1002/anie.200804965.
- <sup>49</sup>P. L. A. Popelier, Quantumchemical topology, in: D. M. P. Mingos (Ed.), *The Chemical Bond II – 100 Years Old and Getting Stronger*, Springer, Switzerland, 2016, pp. 71–118.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS



**DRA. LINA ANDREA RIVILLAS ACEVEDO  
COORDINADORA DEL POSGRADO EN CIENCIAS  
PRESENTE**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la tesis titulada: Caracterización de Interacciones Moleculares a través de la Topología de la Matriz Densidad Reducida de Orden Uno, que presenta la alumna Karem Hernández Lechuga (10010093) para obtener el título de **Doctor en Ciencias**.

Director de tesis: Dr. Minnhuy Hô  
Unidad Académica: Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas (IICBA)

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
Dr. Ramón Hernández Lamonedá CIQ - UAEM	APROBADO	
Dr. Antonio Gamboa Suárez CIQ - UAEM	APROBADO	
Dr. Alejandro Ramírez Solís CInC - UAEM	APROBADO	
Dr. Juan Manuel Solano Altamirano FCQ - BUAP	APROBADO	
Dr. Preenja Sagar Robin Departamento de Química, UAM Iztapalapa	APROBADO	
Dr. Thomas Werner Buhse CIQ - UAEM	APROBADO	
Dr. Hugo Morales Rojas CIQ - UAEM	APROBADO	





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

### Sello electrónico

**ANTONIO GAMBOA SUAREZ | Fecha:2023-06-07 15:36:44 | Firmante**

1GfBZ6Rbm3c26BreoiC60FcP4MCDbzq7PCoDB1XrXsVAnD89EwvPOpa0t8uVsWalPECO+6Nh7gEFFsv+xRFsnt4S5R9upMMWh+TVy1o1CMhcU44fVwZIIvWfgSqqTU6cMdZ5XwNYpWYjBxMOBKw9QCF8Wfn33yJNNE3sXFR6WaC66GYHNN2RRcb475L4bZ8JQq5xejK4JCLaPFAxILYAP5DyA3gZFOvpi/TQc646QE5tHziPNQeorj7/zKuVqsWnX3/0la7dvnjs/UdHPJzahc3sSUIRveQJBBdf/VKfFuAttT3lzXa+9kHttXqnN8Fo30SQUHOXUPjRgUURLisWw==

**ROBIN PREENJA SAGAR | Fecha:2023-06-07 15:40:49 | Firmante**

NTYDfwY3AI0Atpcrd93b5YMjMv6v1CwHCKY9/26BXYJNq2wvy4iigUmpRkX/h6Zmia0TSDlulwaFuOG/0ZymeoVUvTBLsNNdLK2ervWjMZuUO7SbLQ3KlwwmeePY1erDNQCbSPw9cZbutJu9UkxtBszjKnEq37/uDWaFHxq5iOjvcB2krwtCg3GJAyqNxJ26zgNU+VHupPvFpZMfIP4HBS9pTmnN1YkjDHyBjU2gkE/qT8tJixB60limXuKYQ/saSoJzfMxXcUW hG8T9+xecH47Yix6P0fZx5GLai7QTtXrHguOfsNfH5laqgORE8fMcWrv0ewBAIQ+t0l4A==

**JUAN MANUEL SOLANO ALTAMIRANO | Fecha:2023-06-07 16:06:37 | Firmante**

SBgJogvEksl8nGvDB5Di3kjEHxI78h2NB7+tuV4LgCzqml93fskFJcf2prSWnjzX40Qjd6z2w+gRqFHH2nVULNfmPF+2t/o7QldBs9mN1A6tGJ1ku85NgwcFWadoWCMOAtB+c0rAF R7NW06w27SpU9PoSvtzcxffGqkR0TabHOgplrd7zTKU/IRkxAY7cUC9YzZ97N397YgsKNt4N6AjmNS+XzjYwLvbGmlbxcn5Lp6I7+F14XzeAk3iYpt9UOpwQeLFUnIABNYHWux Gv9LhUpDs56dcC++deWaFGcBmNqqRqQOGzn/RasC5g+tp/v7mmMzNVLamaR9/MHv==

**RAMON HERNANDEZ LAMONEDA | Fecha:2023-06-07 18:24:24 | Firmante**

cqZqWvYkqNQ1HGvqvajBkOOh8g44QoJ4wJ+UcW8Mcn0NhaAdCGQwypoSbDpQ+2SBd9TV91L52DT3bhtbjCcFKDgL5ShxWXsoQoCj11cspM86pWfVf891/Dzkwt7d5rvV9bgm bR4q0URUe74jdZiHdHZTqd1hCJuBO6W1shCwSL2yhpc4dPcUbgcAH2X6X9KmgYZRba/YonVL5DrCK3ZRr+P/GbYgQ4nTWp45K0tdXqqzmkSJMgBPSF+ulLrcTLDJotVUI5N63 OS/mMHt2AZxxwa6nBOqUBSx1WHD4TNlPcP+T4t32SA7/uyOCDQ4cQAFgAizSwbBEBWUwez4r4onREQ==

**THOMAS WERNER BUHSE | Fecha:2023-06-08 08:52:21 | Firmante**

Ifixx6VTHmZBQgHP+HW36MQLYih6T0uZsaJMH9npX95O19G1GyDrwniOkeYVvK4PcJ00lhBYVd105FRJuBpzJAEC0XTD2mdrj1rygyHQgwjW8utWis8q14mDSLAp1yGGrX3R5 6W/q17brAiLinc6dad4nUuioVcTZwHNPBUgqyoc0Rm6e+iSut3q1qjEmf3Z+JAEQH1Blis+XjLNAW6AmCB/RpEmyp1hK+peCtCFD1pbJ/OxXmbCOaZaoJLE+9jtrt+FdQO5ibe0r 0uxZKkte73+ZhdLjM8acXRA1FxiZELQ31qQC9m+1pmKypXdfU4i+etlh+3FIDUgIbb01wyqA==

**HUGO MORALES ROJAS | Fecha:2023-06-08 10:32:45 | Firmante**

YnUFvs7Vzh0GyVzfnViDKNDBJ0WmGSQjF1MfC5DcG+8ltzv92XzdP8Md7AZAk8Aw2acE9bQvnmBR2/bjch5CL1qk+0+OBDM7gRV+VnlpDzaGmNqjwZi/tGW3U5YWw+oPig5A xJR28zXix5RCVLEzBHAevdYe7cHl+pZauZ4oP+YaTA6iWLMdWVDrNfnM8n/Qw9NLgUDJ9vgC785Atfb5qe5z3phxTftSwl4E4CfvN79X9u+b7dEjXs/khV5vVR/je8J6cZauF74JQoc NTBoM/XX9aFZBWKo3AHMOnEvB23kjQ/lh36mPcxyzThpsxt/modZHtnP/YAuGGTRrAli+9Q==

**ALEJANDRO RAMIREZ SOLIS | Fecha:2023-06-08 13:39:19 | Firmante**

Oo3qmNI1GjB1t2jHUpjyHkH0i9rizvyHbu8mGvQOmrLbHfw+GVJAJB4QK50BmBmBj6oA3iQI0N2rV0HPPK7Gt7KOeVfvF5PU2Zitg/Xqm26hLe0bcLu7Lwv9jMCL94HkLcJWIHkltz trSLCHLdE220np7c6g4FcXxROYkwhMOIveNY4LSxyWYNIR+NVUsXCMAgSxetqCuayXIm0L8JwQunLEuOSOKAix9vQ8bdVfXuyuhm71gX2srtYyBjXz9VhOe/vtGyvNMIJFS meWctCr9Lpc7HqUYnm13zoyMjN4NSmrhgKw2dHwJ18+2umxeybBnTX7H6epj6BQ9SdzRg==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



AIT0fnUNR

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/0fbalzjAGLhcul1ZD1uJrAnaJehAn3qk>



Una universidad de excelencia

RECTORÍA  
2017-2023