

3



Metodología

3.1 Métodos de la Mecánica Cuántica

3.1.1 Introducción

La Mecánica cuántica establece que la energía y otras propiedades físicas relacionadas con sistemas submicroscópicos, entre ellos átomos y moléculas, pueden obtenerse resolviendo la ecuación de Schrödinger [75]:

$$H \Psi = E \Psi \quad (3.1)$$

Sin embargo, excepto para algunos sistemas simples no es posible obtener soluciones exactas de la ecuación (3.1). Los métodos utilizados en el cálculo de estructuras electrónicas se caracterizan por diferentes aproximaciones matemáticas utilizadas en la resolución de esta ecuación.

3.1.2 Ecuación de Schrödinger

La ecuación propuesta por Schrödinger en 1926 describe la función de onda de una partícula:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \right) \Psi(\vec{r}, t) = \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (3.2)$$

En esta ecuación, Ψ es la función de onda, m es la masa de la partícula, \hbar la constante de Planck y V es el potencial en el cual se mueve la partícula. El producto de Ψ por su compleja conjugada ($\Psi^* \cdot \Psi$) generalmente escrito como $|\Psi|^2$ se interpreta como una distribución de probabilidad de la partícula.

La ecuación de Schrödinger para un conjunto cualquiera de partículas (sean electrones, protones, neutrones o cualquier otra partícula como los átomos y moléculas constituidas por protones, electrones y neutrones) es muy similar. En este caso Ψ es una función de las coordenadas de todas las partículas del sistema y del tiempo, t .

La energía y muchas otras propiedades de la partícula pueden obtenerse resolviendo la ecuación de Schrödinger para Ψ , utilizando condiciones de contorno apropiadas. Muchas funciones de onda diferentes pueden ser soluciones aceptables de la ecuación de onda, correspondiendo a diferentes estados estacionarios del sistema.

Si el potencial V no es función del tiempo, la ecuación de Schrödinger puede simplificarse utilizando un procedimiento matemático conocido como separación de variables. Así, la función de onda puede escribirse como un producto de una función espacial y una función del tiempo.

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \cdot \tau(t) \quad (3.3)$$

Sustituyendo este producto en la ecuación (3.2) se obtienen dos ecuaciones, una dependiente sólo de la posición de la partícula y la otra dependiente sólo del tiempo.

Esta aproximación es generalmente válida para problemas moleculares y puede, entonces, dirigirse la atención básicamente a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (3.4)$$

donde E es la energía de la partícula y H el operador hamiltoniano, dado por:

$$H = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \quad (3.5)$$

Las diferentes soluciones posibles para la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo corresponden a los diferentes estados estacionarios de la partícula. La solución que corresponde a la menor energía es la denominada del estado fundamental.

Cabe destacar que esta ecuación no tiene en cuenta efectos relativistas, por lo que no es válida para tratamiento de partículas con velocidades próximas a la de la luz, como es el caso de los electrones de las capas internas en átomos pesados.

3.1.3. El operador hamiltoniano molecular

Para un sistema molecular dado, Ψ es una función de las posiciones de los electrones ($\{r_i\}$) y de los núcleos ($\{R_i\}$) que lo componen. Es interesante notar que los electrones se tratan individualmente, al contrario de los núcleos en que cada nucleón (protón, neutrón o quarks) se trata en forma colectiva, como si fuera una única partícula.

El operador hamiltoniano está constituido por términos relacionados con la energía cinética y potencial

$$H = E_c + V \quad (3.6)$$

La energía cinética es una sumatoria sobre todas las partículas de la molécula:

$$H = \frac{-h^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) = \frac{-h^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{\nabla_k^2}{m_k} \quad (3.7)$$

La componente de la energía potencial es una interacción coulombica entre cada par de partículas cargadas, donde cada núcleo, se trata como una única partícula con carga Z ($Z =$ número atómico).

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_{k < j} \frac{e_j e_k}{\Delta r_{jk}} \quad (3.8)$$

Δr_{jk} es la distancia entre las partículas j y k , y e_j y e_k son las cargas correspondientes. Cada electrón posee carga $-e$ ($e =$ carga del electrón) y el núcleo tiene carga $+Z_e$. Luego

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_i^N \sum_I^M \left(\frac{Z_I e^2}{\Delta r_{iI}} \right) + \sum_i^N \sum_{I > j}^N \left(\frac{e^2}{\Delta r_{ij}} \right) + \sum_I^M \sum_{I > J}^M \left(\frac{Z_I Z_J e^2}{\Delta r_{IJ}} \right) \right] \quad (3.9)$$

El primer término corresponde a la atracción electrón-núcleo, el segundo, a la repulsión electrón-electrón y el tercero, a la repulsión núcleo-núcleo.

3.1.4 Unidades atómicas

Las ecuaciones fundamentales de la mecánica cuántica se expresan generalmente en unidades atómicas, con el objeto de simplificarlas eliminando las constantes fundamentales. La unidad atómica de longitud es el radio de Bohr (a_0), dada por

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_e e^2} = 0,52917725 \text{ \AA}$$

La unidad atómica de energía está dada en *hartrees*, definida como la energía relacionada a la repulsión entre dos electrones separados por la distancia de 1 *bohr*.

$$1\text{hartree} = \frac{e^2}{a_0} = 627,5095 \text{ Kcal/mol}$$

Las masas se especifican en términos de la masa de un electrón ($m_e = 1$). Estas unidades se utilizarán en las ecuaciones de aquí en más.

3.1.5 La aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer, que consiste en la separación del movimiento de núcleos y electrones, permite simplificar la solución de la ecuación de Schrödinger. Esta aproximación es razonable dado que la masa de un núcleo es muchas veces mayor que la de un electrón y, por lo tanto, se mueve muy lentamente con respecto a los electrones. Es posible, entonces, separar la función de onda total en una función de onda electrónica y una nuclear, con lo que el hamiltoniano completo para un sistema molecular puede escribirse como:

$$H = E_c^{el}(\vec{r}) + E_c^{nucl}(\vec{R}) + V^{el-nucl}(\vec{R}, \vec{r}) + V^{el-el}(\vec{r}) + V^{nucl-nucl}(\vec{R}) \quad (3.10)$$

La aproximación de Born-Oppenheimer permite la solución de las dos partes del problema simultáneamente, de modo que es posible construir un hamiltoniano en el que se

anule el término de energía cinética de los dos núcleos. De esta forma, puede escribirse un hamiltoniano, en unidades atómicas, como:

$$H^{el} = \frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_I^M \left(\frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \right) + \sum_i^N \sum_{i>j}^N \left(\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) + \sum_I^M \sum_{I>J}^M \left(\frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right) \quad (3.11)$$

El hamiltoniano de la ecuación 3.11 se utiliza en la ecuación de Schrödinger para describir el movimiento de los electrones en el campo potencial de los núcleos fijos en el espacio:

$$H^{er} \Psi^{el}(\vec{r}, \vec{R}) = E^{el}(\vec{R}) \Psi^{el}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.12)$$

Por resolución de esta ecuación se obtiene una función potencial nuclear efectiva E^{el} que depende *paramétricamente* de las coordenadas nucleares y describe una *superficie de energía potencial* para el sistema. El concepto de superficie de potencial, que es consecuencia directa de la aproximación de Born-Oppenheimer, es una información muy útil en el estudio de mecanismos de reacción toda vez que el mecanismo de una reacción química está dado por la evolución de un sistema dado a través de determinados “caminos de reacción”, de un punto a otro de la superficie de energía potencial.

El potencial efectivo E^{el} también puede utilizarse como función potencial para el hamiltoniano nuclear:

$$H^{nucl} = E_c^{nucl}(\vec{R}) + E^{el}(\vec{R}) \quad (3.13)$$

Este hamiltoniano se usa en la ecuación de Schrödinger para la descripción del movimiento nuclear, y se obtienen como solución los estados vibracionales, rotacionales y translacionales de la molécula. La resolución de la ecuación de Schrödinger nuclear, al menos aproximadamente, es necesaria para la predicción del espectro vibracional de las moléculas.

3.1.6 Restricciones de la función de onda

La densidad de probabilidad para una o un conjunto de partículas en un elemento infinitesimal de volumen $d\tau = (dx dy dz)$ y descrito por la función de onda Ψ está dado por $\Psi^* \Psi d\tau$. La función de onda debe ser normalizada. La probabilidad integrada en todo el espacio debe ser igual 1, equivalente al 100% de certeza de encontrar las partículas. De este modo, se puede multiplicar Ψ por una constante de tal forma que se satisfaga la ecuación

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1 \quad (3.14)$$

La constante n es la constante de normalización del sistema.

Dado que los electrones son fermiones y que, como es sabido, son partículas que tienen como propiedades la asimetría de sus propiedades y número cuántico de spin $\pm 1/2$, la función electrónica también debe presentar estas características. Esto puede obtenerse si Ψ fuera asimétrica, lo que implica que la función tiene que cambiar de signo cuando las posiciones de dos partículas idénticas se cambian, tal como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.15)$$

3.1.7 Aproximaciones

La solución exacta de la ecuación de Schrödinger no es posible para sistemas con más de un electrón por lo que los métodos utilizados en el cálculo de estructuras electrónicas se caracterizan por diferentes aproximaciones matemáticas utilizadas en la resolución de esta ecuación

Existen dos clases principales de métodos: los métodos semiempíricos, que utilizan parámetros obtenidos experimentalmente para simplificar los cálculos, y los métodos *ab initio*, que no utilizan tales parámetros y los cálculos se basan solamente en los principios de la mecánica cuántica.

La principal ventaja de los métodos semiempíricos respecto de las técnicas *ab initio* más rigurosas reside en el menor tiempo de cómputo requerido. Si bien la velocidad y la capacidad

de cálculo de las computadoras se han incrementado en los últimos años, los métodos *ab initio* continúan siendo prohibitivos en algunos campos de aplicación de la mecánica cuántica, especialmente aquellos que involucran moléculas de gran tamaño.

En el caso de los métodos *ab initio*, para obtener una solución aproximada de la función de onda existen un gran número de hipótesis y de procedimientos simplificadores. Las diferentes maneras de obtener la función de onda aproximada para el sistema investigado dan origen a los diversos “niveles de cálculo” *ab initio* hoy disponibles, que estrictamente deberían denominarse “niveles de aproximación”. Los más comunes son los siguientes:

- Método Hartree- Fock (HF)
- Teoría de Perturbaciones de Møller-Plesset
- Teoría del Funcional de la Densidad
- Interacción de configuraciones

Dada la metodología adoptada para esta tesis, sólo se hará una breve revisión de algunas técnicas disponibles para cálculos *ab initio*.

3.1.8 Método HF

La primera aproximación a considerar corresponde a la interpretación de $\Psi^* \cdot \Psi \cdot dt$ como una densidad de probabilidad para los electrones de un sistema dado. La teoría de orbitales moleculares (teoría MO, *Molecular Orbital*) descompone la función de onda multielectrónica y multinuclear, Ψ , en una combinación de orbitales moleculares monoeléctricos y multicéntricos: ϕ_1, ϕ_2, \dots con ello, es posible transformar una ecuación electrónica, que es función de las posiciones de N partículas, en N ecuaciones que involucran las coordenadas de sólo un electrón, o sea monoeléctricas. Para satisfacer algunas de las condiciones impuestas a Ψ , tal como se discutió anteriormente, se elige un conjunto de orbitales moleculares normalizados y ortogonales (llamado conjunto ortonormal)

$$\iiint \phi_i^* \phi_i dx dy dz = 1 \quad (3.16)$$

$$\iiint \phi_i^* \phi_j dx dy dz = 0 \quad (3.17)$$

O, usando una notación más compacta (notación de “bra” y “ket”),

$$\langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1 \quad (3.18)$$

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = 0 \quad i \neq j \quad (3.19)$$

Hartree propuso el uso de esa técnica para construir la función de onda Ψ como producto de estos orbitales (llamado producto de Hartree)

$$\psi(\{\vec{r}_i\}) = \phi_1(\vec{r}_1) \cdot \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_N(\vec{r}_N) \quad (3.20)$$

Sin embargo, esta función no satisface la condición de antisimetría de la función de onda, por lo que resulta inadecuada para el problema electrónico.

La función de onda más simple es la que resulta de la combinación de los orbitales moleculares como determinante.

Antes de formar este determinante, conocido como determinante de Slater, es necesario considerar el momento de spin electrónico, que no fue considerado hasta ahora. Los electrones poseen momentos de spin $+\frac{1}{2}$ (simbolizado por \uparrow) o $-\frac{1}{2}$ (simbolizado por \downarrow). Un conjunto completo de funciones para la descripción del spin electrónico consiste en dos funciones ortonormales α y β , de tal modo que

$$\alpha(\uparrow) = 1 \quad \alpha(\downarrow) = 0 \quad (3.21)$$

$$\beta(\uparrow) = 0 \quad \beta(\downarrow) = 1 \quad (3.22)$$

La función de onda que describe tanto la distribución espacial como su espín electrónico se llama *spin-orbital*, $\chi(\phi_i, \text{spin})$.

Cada orbital espacial ϕ_i puede dar origen a dos spin-orbitales diferentes, uno que corresponde al spin α y otro al spin β , tal como se muestra a continuación

$$\chi = \begin{cases} \phi_i \alpha \\ \phi_i \beta \end{cases} \quad (3.23)$$

Es posible ahora construir la función de onda antisimétrica para un sistema de N electrones:

$$\psi(\{\vec{r}_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} x_i(1) & x_j(1) & \cdots & x_k(1) \\ x_i(2) & x_j(2) & \cdots & x_k(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_i(N) & x_j(N) & \cdots & x_k(N) \end{vmatrix} \quad (3.24)$$

El factor $(N!)^{-1/2}$ es un factor de normalización. Este determinante de Slater tiene N electrones ocupando N spin-orbitales (c_1, c_2, \dots, c_k) sin especificar cuál electrón está en un determinado orbital. Cada línea está formada por la representación de todos los estados posibles de un electrón i a todas las combinaciones de spin-orbitales. El cambio de coordenadas de dos electrones cualesquiera, lo que equivale cambiar dos líneas de determinante, tiene el efecto de cambiar el signo de la función de onda.

3.1.8.1 Funciones de Base

Una de las herramientas matemáticas más poderosas de que se dispone es la representación de una función cualquiera como una mezcla de funciones más elementales con coeficientes cuidadosamente elegidos.

$$f(x) = c_1\varphi_1(x) + c_2\varphi_2(x) + \dots = \sum_{i=1}^{\infty} c_i\varphi_i(x) \quad (3.25)$$

Las funciones $\varphi_i(x)$ se llaman *funciones de base*. El conjunto de funciones $\varphi_i(x)$ necesarias para la representación de $f(x)$ se llama *conjunto de base*. Si la base fuera infinita, la relación de igualdad es rigurosamente válida desde el punto de vista matemático. Sin embargo, como no se puede usar una base infinita desde el punto de vista práctico, el número total de funciones de base utilizado, el tamaño de la base, puede tener efecto en la capacidad de los resultados finales.

De este modo, un orbital molecular puede escribirse como:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1} c_{i\mu} \varphi_{\mu} \quad (3.26)$$

donde los coeficientes $c_{i,\mu}$ se conocen como coeficientes de expansión de los orbitales moleculares o como los autovectores de la función de onda. Las funciones de base ϕ_μ también son normalizadas y generalmente centradas en los núcleos atómicos, los que poseen semejanza con los orbitales atómicos. Las funciones gaussianas que son utilizadas en cálculos *ab initio* por la mayor simplicidad en el cálculo de las integrales, tienen la forma general:

$$\varphi(r, \theta, \vartheta) = Y(\theta, \vartheta)P(r)e^{-\zeta r^2} \quad (3.27)$$

donde Y representa un armónico esférico, P es un polinomio y ζ es una constante que determina cuán difusa es la función (extensión radial). Las funciones gaussianas de tipo s , p_y y d_{xy} , respectivamente, se dan como ejemplo a continuación (los armónicos esféricos se representan en forma cartesiana)

$$g_{1s}(\zeta, \mathbf{r}) = \left(\frac{2\zeta}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\zeta r^2} \quad (3.28)$$

$$g_{2p_x}(\zeta, \mathbf{r}) = \left(\frac{128\zeta^5}{\pi^3}\right)^{1/4} ye^{-\zeta r^2} \quad (3.29)$$

$$g_{3d_{xy}}(\zeta, \mathbf{r}) = \left(\frac{2048\zeta^7}{\pi^3}\right)^{1/4} xye^{-\zeta r^2} \quad (3.30)$$

La combinación de estas gaussianas, también llamadas “primitivas”, se usa para formar las funciones de base gaussianas. Estas, a su vez, se llaman gaussianas contraídas y tienen la siguiente forma

$$\varphi_\mu = \sum_p c_{p\mu} g_p \quad (3.31)$$

donde $c_{p\mu}$ son constantes fijas y, en general, normalizadas para una base dada. Así, los orbitales moleculares pueden construirse de la siguiente forma

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1} c_{i\mu} \varphi_\mu = \sum_{\mu=1} c_{i\mu} \left(\sum_p d_{p\mu} g_p \right) \quad (3.32)$$

Para distintas descripciones fueron propuestas varias bases y la más usadas habitualmente en cálculos *ab initio* se muestran en la Tabla 3.1. Es necesario destacar que siempre es posible construir una base apropiada, por lo cual es necesario solamente utilizar técnicas de construcción de base [76].

Tabla 3.1: Tipos más comunes de bases usadas en cálculos *ab initio*

Base	Tipo de Base	Modo de descripción de los orbitales atómicos
STO-3G	Mínima	1 función de base con 3 primitivas gaussianas por orbital
3-21G	Doble zeta (split valence)	<i>Carozo</i> : 1 función de base con 3 primitivas gaussianas <i>Valencia</i> : 2 función de base, una con 2 primitivas gaussianas y otra con sólo 1
4-31G	Doble zeta (split valence)	<i>Carozo</i> : 1 función de base con 4 primitivas gaussianas <i>Valencia</i> : 2 funciones de base, una con 3 primitivas gaussianas y otra con solo 1
6-31G	Doble zeta (split valence)	<i>Carozo</i> : 1 función de base con 6 primitivas gaussianas <i>Valencia</i> : 2 función de base, una con 3 y otra con 1
6-31++G**	Doble zeta (split valence)	Ídem a 6-31G, con funciones difusas y con polarización

3.1.8.2 El principio variacional

Se ha dicho que para obtener la función de onda del sistema (Ψ) es necesario la determinación de los orbitales moleculares ϕ_i . El problema ahora es la determinación de los coeficientes $c_{i\mu}$ con lo cual es posible construir los orbitales moleculares y Ψ . La aproximación Hartree-Fock utiliza, para ello, el principio variacional, que establece que la energía del estado fundamental de cualquier función normalizada antisimétricamente de las coordenadas electrónicas (Ξ) será siempre mayor que la energía para la función de onda exacta

$$E(\Xi) \geq E(\psi) \quad \Xi \neq \psi \quad (3.33)$$

En otras palabras, la energía de la función de onda exacta sirve como un límite inferior para las energías calculadas a partir de cualquier otra función normalizada y antisimétrica.

Luego, el problema se limita a encontrar un conjunto de coeficientes $c_{i\mu}$ que minimiza la energía de la función de onda resultante.

3.1.8.3 Las ecuaciones de Roothaan-Hall

El principio variacional utiliza las siguientes ecuaciones describiendo los coeficientes $c_{i\mu}$ como derivados por Roothaan y Hall:

$$\sum_{\nu=1}^L (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) C_{\nu\mu} = 0 \quad m, n = 1, 2, \dots L \quad (3.34)$$

Si la ecuación (3.34) se escribe en forma de matriz

$$F\phi = S\phi E \quad (3.35)$$

Donde cada elemento es una matriz. El término E es una matriz diagonal de energías de orbitales, en la que cada uno de sus elementos c_i es la energía del orbital molecular ϕ_i . F es la llamada matriz de Fock y representa los efectos medios del campo potencial de todos los electrones en cada orbital. Para un sistema de capa electrónica cerrada, sus elementos están dados por:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{carozo} + \sum_{\lambda=1}^L \sum_{\sigma=1}^L P_{\mu\nu} \left[(\mu\nu / \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda / \nu\sigma) \right] \quad (3.36)$$

donde $H_{\mu\nu}^{carozo}$ es otro elemento de matriz que representa la energía de un electrón en el campo de todos los otros núcleos y P_{μ} es la matriz densidad, definida como

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{ocupados} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i} \quad (3.37)$$

Los coeficientes se suman sobre los orbitales ocupados y el factor de 2 viene de que cada orbital está ocupado con dos electrones. La matriz S es la matriz de solapamiento, que indica la superposición de orbitales.

La matriz de Fock depende de los coeficientes $c_{i\mu}$ que se quieren determinar dado que la matriz de densidad es, también, función de éstos. Luego, la ecuación (3.36) no es lineal y debe resolverse iterativamente. Esta resolución iterativa se llama método del campo autoconsistente (SCF, del inglés *Self-Consistent-Field*). Después de la convergencia, la energía es un mínimo y los orbitales generan un campo que produce los mismos orbitales, lo que explica el nombre del método. La solución produce un grupo de orbitales, algunos ocupados por electrones ($\phi_{i, j, \dots}$) y otros no ocupados llamados orbitales virtuales ($\phi_{a, b, \dots}$). El número total de funciones de orbitales es igual al número de funciones de base utilizado. Las integrales de repulsión de dos electrones tienen la forma

$$(\mu\nu\lambda\sigma) = \iiint \varphi_{\mu}^*(1) \cdot \varphi_{\nu}^*(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{\lambda}(2) \cdot \varphi_{\sigma}(2) dx dy dz \quad (3.38)$$

En el tratamiento de Hartree-Fock cada electrón ve a todos los otros electrones como una distribución media y no está incluida una interacción electrón-electrón instantánea (movimiento correlacionado o *correlación electrónica* [77]). La falta de descripción de correlación electrónica es una gran deficiencia de esta aproximación, especialmente, en la descripción de procesos donde estos efectos son especialmente importantes, tal como los procesos de ruptura y formación de enlaces químicos (cálculos de las estructuras de estados de transición), entre otros. Otros métodos, llamados post-Hartree-Fock, intentan corregir esta deficiencia de la teoría de Hartree-Fock.

Existen diversos niveles de aproximación que intentan recuperar los efectos de correlación no considerados, como el método de interacción de configuraciones (Configuration Interaction, CI) y sus variantes QCI (quadratic configuration interaction), QCISD que agrega algunos efectos de correlación de orden infinito, QCISD(T) que adiciona excitaciones triples a QCISD lo que brinda mayor precisión y QCISD(TQ) que adiciona excitaciones triples y cuádruples a QCISD, la teoría de perturbaciones y la teoría de funcionales de la densidad. Esta última se describe en mayor detalle a continuación.

3.1.9 Teoría del Funcional de la densidad

La Teoría del Funcional de la Densidad (Density Functional Theory, DFT) puede definirse como aquella que persigue el objetivo de calcular la energía electrónica del estado fundamental de un sistema de N electrones por medio únicamente de su densidad, sin necesidad de conocer previamente la función de onda de dicho sistema. De este modo, el problema $3N$ -dimensional original se reduce a uno tridimensional que, en principio, debe ser más sencillo de resolver.

A fines de la década del 20, Thomas [78] y Fermi [79], de manera independiente y utilizando argumentos estadísticos, establecieron la forma del primer funcional de la densidad, en este caso para la energía cinética

$$T_{TF}[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho(r)^{5/3} dr \quad (3.39)$$

Siguiendo argumentos similares, Dirac [80] propuso en 1930 un funcional de la densidad para la energía de intercambio

$$K_D[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (3.40)$$

La primer expresión para la energía electrónica total de un sistema de N electrones sometidos a un campo externo, $v(r)$, puede escribirse como un funcional de la densidad

$$E_{TFD}[\rho(r)] = T_{TF}[\rho(r)] + \int v(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + K_D[\rho(r)] \quad (3.41)$$

sujeta a la condición de normalización sobre la densidad

$$\int \rho(r)dr = N \quad (3.42)$$

En la ecuación (3.41), conocida como modelo de Thomas, Fermi y Dirac (TFD), el segundo término de la derecha representa la interacción de la nube electrónica con el

potencial externo (que en el caso de átomos y moléculas es el creado por el o los núcleos) y el tercer término es la interacción electrostática clásica entre electrones.

Es importante hacer notar que todos los términos de la ecuación (3.41) son de naturaleza *local*, lo que se traduce en una reducción significativa en el tiempo de cálculo comparado con técnicas basadas en el método Hartree-Fock.

Desafortunadamente, la exactitud del modelo no resultó adecuada para predicciones cuantitativas. Incluso el modelo TFD es incapaz de predecir la formación del enlace químico [81]. Fue necesario esperar poco más de treinta años para que Hohenberg y Kohn establecieran las bases de la DFT moderna [82], que incluye al modelo TFD como un caso particular. Para un sistema de N electrones, el potencial externo $v(r)$ determina completamente el hamiltoniano del sistema y de aquí su energía, función de onda y demás propiedades. Hohenberg y Kohn demostraron que la densidad puede jugar el papel de variable fundamental del problema determinando tanto el potencial como el número de electrones, y de aquí el resto de las propiedades electrónicas. Así, es posible escribir la ecuación (3.41) de forma completamente general como

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \int v(r)\rho(r)dr + V_{ee}[\rho(r)] \quad (3.43)$$

donde $T[\rho(r)]$ y $V_{ee}[\rho(r)]$ son los funcionales de la energía cinética y de la repulsión electrónica, respectivamente. Hohenberg y Kohn también proporcionaron un principio variacional para la energía estableciendo que si $\tilde{\rho}(r)$ es una densidad de prueba distinta de la exacta, $\rho(r)$, pero con sus mismas condiciones de contorno y propiedades globales se cumple que

$$E[\rho(r)] \leq E[\tilde{\rho}(r)] \quad (3.44)$$

A pesar de que las ecuaciones (3.43) y (3.44) sientan las bases de la DFT moderna, no predicen ninguna forma explícita para $T[\rho(r)]$ ni para $V_{ee}[\rho(r)]$. Conocer la forma explícita exacta de estos funcionales es aún un problema no resuelto. Afortunadamente, se ha avanzado mucho en este campo y en la actualidad existe un número importante de funcionales que,

incorporados a la ecuación (3.43), proveen resultados de suficiente exactitud y confiabilidad como para realizar predicciones en muchos campos de la química.

Es interesante hacer notar que la ecuación (3.43) se reduce a la ecuación (3.41) si se satisface que

$$T[\rho(r)] = T_{TF}[\rho(r)] \quad (3.45)$$

y

$$V_{ee}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + K_D[\rho(r)] \quad (3.46)$$

3.1.9.1 La DFT moderna

La ecuación (3.43), a pesar de ser una expresión exacta, presenta el inconveniente del desconocimiento de $T[\rho(r)]$ y $V_{ee}[\rho(r)]$. En 1965, Kohn y Sham [83] presentaron una solución al problema de la indeterminación del funcional de la energía cinética. Consideraron un sistema de referencia de N electrones no interactuantes sometidos únicamente a la acción de un potencial externo $v_s(r)$ y cuya energía se escribe como

$$E_s[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \int v_s(r)\rho(r)dr \quad (3.47)$$

Si se invoca la existencia de un conjunto base auxiliar $\{\phi\}$, se puede escribir la densidad en función del mismo

$$\rho_s(r) = \sum_{i=1}^N \phi_i(r)\phi_i^*(r) \quad (3.48)$$

y al operador de la energía cinética como $-\frac{1}{2}\nabla_i^2$. De esta forma, la ecuación (3.47) se transforma en

$$E_s[\rho(r)] = -\frac{1}{2} \sum_i \int (\nabla_i^2 \phi_i(r)) \phi_i^*(r) dr + \sum_i \int v_s(r) \phi_i(r) \phi_i^*(r) dr \quad (3.49)$$

El próximo paso es reescribir la ecuación (3.43) como

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + T_s[\rho(r)] - T_s[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] - J[\rho(r)] + J[\rho(r)] + \int v(r) \rho(r) dr \quad (3.50)$$

$$= T_s[\rho(r)] + J[\rho(r)] + \int v(r) \rho(r) dr + E_{ex}[\rho(r)] \quad (3.51)$$

donde

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (3.52)$$

y

$$E_{xc}[\rho(r)] = V_{ee}[\rho(r)] - J[\rho(r)] + T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)] \quad (3.53)$$

En la ecuación (3.53), $E_{xc}[\rho(r)]$ es la energía de *intercambio y correlación* y está conformada por la parte no clásica de la interacción electrónica y por el error cometido al reemplazar al verdadero funcional de la energía cinética, $T[\rho(r)]$, por el correspondiente al sistema de electrones no interactuantes, $T_s[\rho(r)]$.

Asumiendo que la ecuación (3.48) es válida también para el sistema de electrones interactuantes, la ecuación (3.51) puede escribirse como

$$E[\rho(r)] = -\frac{1}{2} \sum_i \int (\nabla_i^2 \phi_i(r)) \phi_i^*(r) dr + \int v(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (3.54)$$

Aplicando el principio variacional a la ecuación (3.54) con respecto a pequeñas variaciones en el conjunto base $\{\phi\}$ y con la restricción de normalización sobre la densidad, la ecuación (3.42), se obtiene

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{ef}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r), i = 1 \rightarrow N \quad (3.55)$$

donde

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (3.56)$$

y

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (3.57)$$

es el potencial de intercambio y correlación, de naturaleza absolutamente local. Los ε corresponden a los multiplicadores de Lagrange que surgen de la condición de normalización sobre la densidad. Las ecuaciones (3.55) a (3.57) se conocen como ecuaciones de Kohn-Sham (KS). Es interesante notar que como $v_{ef}(r)$, ecuación (3.56), depende de las funciones auxiliares introducidas, las ecuaciones KS deben resolverse de manera iterativa dando lugar al método KS autoconsistente (KS-self-consistent field, KS-SCF).

Del análisis de las ecuaciones KS surgen, al menos, tres puntos de importancia:

1. la introducción de N funciones auxiliares permite tratar al funcional de la energía cinética de una manera indirecta, es decir, a través de $T_s[\rho(r)]$ en lugar de $T[\rho(r)]$, pero exacta. El precio de esta exactitud es tener que resolver autoconsistentemente N ecuaciones monoeléctricas en lugar de sólo una como en el modelo TFD.
2. gracias al carácter local de $v_{xc}(r)$ las ecuaciones KS-SCF son mucho más fáciles de resolver que las análogas HF con la función de onda multieletrónica representada por un único determinante de Slater. En rigor, presentan la misma dificultad que las ecuaciones de Hartree donde el intercambio está excluido.

3. las funciones auxiliares $\{\phi\}$ en las ecuaciones KS-SCF no necesariamente representan los familiares orbitales atómicos que resultan de resolver la ecuación de Schrödinger. Como consecuencia, los autovalores asociados no necesariamente tienen el significado de las energías orbitales. En rigor, no poseen significado físico. No obstante, gracias a que $v_{ef}(r)$ tiene el comportamiento asintótico correcto $\lim_{r \rightarrow \infty} v_{ef}(r) = 0$, el autovalor que corresponde a la última función ocupada se asocia con el primer potencial de ionización cambiado de signo.

Debe notarse que, aunque el modelo KS-SCF proporciona una solución al desconocimiento del funcional $T[\rho(r)]$, el nuevo funcional $E_{xc}[\rho(r)]$ permanece desconocido. Es usual separar las contribuciones a $E_{xc}[\rho(r)]$ según

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] \quad (3.58)$$

lo cual conduce a dos potenciales, $v_x(r)$ y $v_c(r)$, dentro de $v_{ef}(r)$, ecuación (3.56). La forma más sencilla de modelar $E_x[\rho(r)]$ y $E_c[\rho(r)]$ es a través de expresiones locales. Entonces, si

$$E_x[\rho(r)] = K_D[\rho(r)] \quad (3.59)$$

y

$$E_c[\rho(r)] = E_c^{BH}[\rho(r)] \quad (3.60)$$

ó

$$E_c[\rho(r)] = E_c^{VWN}[\rho(r)] \quad (3.61)$$

donde $E_c^{BH}[\rho(r)]$ y $E_c^{VWN}[\rho(r)]$ son los funcionales de correlación local propuestos por von Barth y Hedin [84] y por Vosko, Wilk y Nusair [85], respectivamente. Se define así una

nueva metodología de trabajo denominada Aproximación de la Densidad Local (Local Density Approximation, LDA) enmarcada en el modelo KS-SCF. Cuando los sistemas de interés presentan capa abierta, se tiene la Aproximación de la Densidad de Espín Local (Local Spin Density Approximation, LSDA).

Desafortunadamente, tanto la LDA como la LSDA conducen a una sobreestimación en la energía de disociación de enlace y a longitudes de enlace demasiado cortas, hechos que pueden invalidar por sí solos el carácter predictivo de una herramienta teórica. Los tratamientos que van más allá de la L(S)DA corrigen estos defectos y son objeto de estudio en la próxima sección.

3.1.9.2 Más allá de la L(S)DA

Existen básicamente tres maneras de mejorar los resultados obtenidos con la L(S)DA, aunque sólo una de ellas es ampliamente utilizada en todos los programas disponibles. No obstante, se describirán brevemente las dos metodologías menos difundidas para luego hacer mayor hincapié en la tercera, la más aceptada.

3.1.9.2.1 Corrección por autointeracción

En un átomo o en una molécula, un electrón interactúa con el resto de los electrones y claramente no tiene sentido que interactúe consigo mismo. En el modelo HF la autointeracción que aparece debida al término coulombico se compensa por la autointeracción proveniente del intercambio. Desafortunadamente, el carácter aproximado de $E_{xc}[\rho(r)]$ en la L(S)DA conduce a una autointeracción neta en los resultados.

Si se escribe el funcional para la repulsión electrónica como

$$V_{ee}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] = J[\rho^\alpha(r) + \rho^\beta(r)] + E_{xc}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] \quad (3.62)$$

el requerimiento para excluir la autointeracción es

$$V_{ee}[\rho_i^\alpha(r), 0] = J[\rho_i^\alpha(r)] + E_{xc}[\rho_i^\alpha(r), 0] = 0 \quad (3.63)$$

Perdew y Zunger [86] propusieron una corrección a $V_{ee}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)]$ que da origen a la metodología de Corrección por Autointeracción (Self-Interaction Correction, SIC)

$$V_{ee}^{SIC}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] = J[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] + E_{xc}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] - \sum_{i,\sigma} (J[\rho_i^\sigma(r)] + E_{xc}[\rho_i^\sigma(r), 0]) \quad (3.64)$$

3.1.9.2.2 Modelado del hueco de intercambio y correlación

La matriz densidad reducida de segundo orden, $\gamma(rr', rr')$, describe por sí sola la interacción electrónica en átomos y moléculas [87]

$$\begin{aligned} V_{ee} &= \frac{N(N-1)}{2} \int \frac{\Psi^*(r, r', r'', \dots) \Psi(r, r', r'', \dots)}{|r-r'|} dr dr' dr'' \dots \\ &= \int \left\{ \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi^*(r, r', r'', \dots) \Psi(r, r', r'', \dots) \right\} \frac{1}{|r-r'|} dr dr' \\ &= \int \frac{\gamma(rr', rr')}{|r-r'|} dr dr' \end{aligned} \quad (3.65)$$

Si no existiesen efectos cuánticos se tendría

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (3.66)$$

con lo cual

$$\gamma(rr', rr') = \frac{1}{2} \rho(r)\rho(r') \quad (3.67)$$

La manera más sencilla de incorporar los efectos no clásicos es a través de una función de correlación de pares $h(r, r')$

$$\gamma(r, r', r, r') = \frac{1}{2} \rho(r) \rho(r') (1 + h(r, r')) \quad (3.68)$$

que debe satisfacer la condición de normalización

$$\int \rho(r') h(r, r') dr' = -1$$

$$\int \rho_{xc}(r, r') dr' = -1 \quad (3.69)$$

donde $\rho_{xc}(r, r')$ recibe el nombre de hueco de intercambio y correlación. Con este nuevo ingrediente, V_{ee} se puede escribir como

$$\rho_{xc}(r, r') = f(r) h(|r - r'|, g(r)) \quad (3.70)$$

$$\rho_{xc}(r, r') = f'(r') h(|r - r'|, g(r)) \quad (3.71)$$

donde f, f' y g son funciones de la densidad.

Las representaciones más exitosas para esta formulación son las conocidas como Aproximación de la Densidad Promediada (Averaged Density Approximation, ADA) [88] y la Aproximación de la Densidad Ponderada (Weighted Density Approximation, WDA) [89].

3.1.9.2.3 Utilización de gradientes de la densidad

Los funcionales de intercambio y correlación que intervienen en la L(S)DA surgen de un modelo de gas de electrones uniforme, donde cualquier variación (gradiente) de la densidad resultará nula. Sistemas reales como átomos, moléculas y sólidos están lejos de ser sistemas uniformes u homogéneos. Parece razonable introducir correcciones al modelo homogéneo a través de gradientes de la densidad.

La primera corrección a $E_{xc}[\rho(r)]$ aparece como una corrección de segundo orden

$$E_{xc}^{(2)}[\rho(r)] = cte \int \frac{|\nabla\rho(r)|^2}{\rho^{4/3}(r)} dr \quad (3.72)$$

El principal problema con esta expresión es que su potencial asociado $v_{xc}^{(2)}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{(2)}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)}$ diverge y, por lo tanto, no puede aplicarse. No obstante, se ha realizado mucho trabajo con el fin de salvar este problema dando lugar a lo que hoy se conoce como Aproximación de la densidad (de Espín) No Local (Non-Local (Spin) Density Approximation, NL(S)DA).

Algunos esquemas introducen de manera conjunta el intercambio y la correlación. Ejemplos de este tipo de funcionales son los propuestos por Langreth y Mehl [90] y Perdew [91] (Generalized Gradient Approximation, GGA). Otros presentan un tratamiento no local para el intercambio o para la correlación.

El punto de partida para tratar el intercambio en la NL(S)DA es el término debido a Dirac, ecuación (3.40), modificado por un factor que dé cuenta de la inhomogeneidad

$$E_x^{NL(S)DA}[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int F(s) \rho(r)^{4/3} dr \quad (3.73)$$

donde

$$F(s) = \left(1 + as^2 + bs^4 + cs^6\right)^{1/15} \quad (3.74)$$

y

$$s = \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)} \quad (3.75)$$

con a , b y c constantes.

Este funcional de intercambio es debido a Perdew y Wang [92] y suele verse referenciado como PW86.

Otro funcional de intercambio, sin dudas el más utilizado en la actualidad, fue propuesto por Becke [93] y suele denominarse brevemente como B88 o simplemente B y es algo distinto al anterior

$$E_x^{B88}[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr - a \int \rho(r)^{4/3} \frac{s^2}{1 + a.s.\sinh^{-1}(s)} dr \quad (3.76)$$

Donde s está definido por la ecuación (3.75) y a es una constante.

Para tratar la correlación más allá de la L(S)DA, que contiene a los funcionales BH y VWN, se cuenta hoy en día con cuatro funcionales muy utilizados: el de Lie y Clementi (LC) [94], el de Perdew (P86) [95], el de Lee, Yang y Parr (LYP) [96] y el de Wilson y Levy (WL) [97].

Para finalizar, se comentarán brevemente dos esquemas relativamente recientes que se denominan “híbridos”.

i. Esquema “mitad y mitad” (BHandH [98]):

En este caso la energía de intercambio y correlación se calcula como

$$E_{xc} = \frac{1}{2} (E_x^{HF} + E_x^{L(S)DA}) + \frac{1}{2} E_c^{L(S)DA} \quad (3.77)$$

donde E_x^{HF} es la energía de intercambio exacta (Hartree-Fock) pero calculada con las funciones auxiliares KS-SCF obtenidas de resultados L(S)DA.

ii. Esquema híbrido de tres parámetros (Becke3 ó B3) [99]:

Aquí la energía de intercambio y correlación se calcula como

$$E_{xc} = a_o E_x^{HF} + (1 - a_o) E_x^{L(S)DA} + a_x E_x^{B88} + E_c^{L(S)DA} + a_c E_c^{GGA} \quad (3.78)$$

donde a_o , a_x y a_c son coeficientes que se determinan por ajuste con resultados experimentales.

3.1.9.3 Rendimiento de la DFT versus HF y Post HF

Luego de una infinidad de comparaciones que aún hoy se siguen realizando se puede afirmar que para bases de calidad doble-zeta más polarización, la DFT en su versión

NL(S)DA KS-SCF proporciona resultados comparables a los que se obtienen a nivel HF+MP2 (y, en algunos casos HF+MP4) para propiedades como geometrías y energías de enlace, momentos dipolares, frecuencias de vibración, campos de fuerza y otras [100].

Se ha demostrado también que hay una pérdida de exactitud ínfima si se incluyen las correcciones no locales a la L(S)DA luego del proceso autoconsistente, es decir, siguiendo la filosofía de la teoría de perturbaciones [101].

Finalmente, debe decirse que si bien algunas propiedades como las magnéticas y las de sistemas que presentan interacciones débiles y muy débiles, como enlaces de hidrógeno o fuerzas de van der Waals, son descritas pobremente, los esquemas híbridos, en particular el método B3LYP de Becke [99] que incluye el funcional de correlación LYP [96], presentan una solución a estos problemas siempre y cuando la calidad de la base sea triple zeta más funciones de polarización y difusas o superior [102]

3.1.10 Error de superposición del conjunto base. Interacciones débiles

A medida que fue avanzándose en el uso de los cálculos ab initio para mejorar la exactitud y para abordar problemas tales como las débiles interacciones de van der Waals o las de enlaces de hidrógeno, se hizo evidente que el uso de un conjunto incompleto resulta en errores significativos en el cálculo de las curvas de energía potencial.

El llamado *error de superposición del conjunto base* (BSSE, Basis Set Superposition Error) se origina por la tendencia que tienen los electrones asociados a un dado átomo, a usar las funciones base de un átomo vecino para disminuir su energía. Por ejemplo, cada fragmento AH y B, puede experimentar dos fuentes de disminución de energía cuando se aproximan el uno al otro para formar el complejo A-H-B, la que corresponde a la formación del enlace mismo y además una disminución extra, artificial que surge como resultado de haber mejorado la descripción de cada fragmento por aumentar el número de funciones base. Como resultado de ello, la energía de interacción resulta sobreestimada. El problema es tanto más dramático cuanto más débil es la interacción que se estudia, ya que en algunos casos el error llega a ser del mismo orden de magnitud que la energía de interacción.

Entre las distintas técnicas propuestas para corregir este error, la más utilizada es la de Boys-Bernardi [103], conocida como método *counterpoise*. En este método la energía de interacción se calcula mediante:

$$\Delta E = E_{AH-B}^{AH-B} - \left(E_{AH}^{AH-B} + E_B^{AH-B} \right) \quad (3.79)$$

Donde el supraíndice indica, en cada caso, que tanto las funciones de AH como las de B se usan para describir a los fragmentos individuales y al complejo. Así, por ejemplo, el cálculo de E_{AH}^{AH-B} involucra a los orbitales de B (sin sus núcleos y electrones) en adición a los núcleos, electrones y orbitales de AH. Las funciones B utilizadas se llaman “átomos fantasmas” debido a la ausencia de los núcleos y de los electrones.

Cuando se ignora este error, se calcula la energía de interacción y la función de onda de cada fragmento incluyendo solo las funciones base asignadas a dicho fragmento:

$$\Delta E = E_{AH-B}^{AH-B} - \left(E_{AH}^{AH} + E_B^B \right) \quad (3.80)$$

El uso de un conjunto base más pequeño para cada fragmento conduce a una energía más alta y en consecuencia a una mayor energía de los fragmentos combinados. De esta forma se sobreestima la diferencia de energía entre el complejo y los fragmentos aislados.

En la literatura, se encuentran opiniones controvertidas con respecto a la eficacia del método *counterpoise* para corregir el error de superposición del conjunto base. Algunos autores opinan que este método es un pobre sustituto del empleo de bases extendidas en el cálculo de las energías de interacción. Schwenke y Truhlar [104] calcularon la energía de interacción del dímero (HF)₂ usando desde bases mínimas hasta bases extendidas y aplicando en cada caso la corrección *counterpoise*. Encontraron que la fiabilidad de dicha correlación no aumenta al incrementar el tamaño de la base y concluyeron que el costo extra que el método de corrección requiere no garantiza la obtención de un resultado más exacto. Frisch y col. llegan a una conclusión similar en un estudio posterior [105]

Otros autores, como Szalewics y col. [106] señalaron que la energía de interacción SCF puede reproducirse satisfactoriamente cuando se utilizan bases pequeñas, de calidad DZ, con apropiadas funciones de polarización en forma conjunta con el método *counterpoise*. Alberts

y col. [107] también proponen el uso de este método para complejos débilmente enlazados como por ejemplo HF/ CO y CO₂/ N₂CO.

Szczesniak y Scheiner [108] estudiaron el dímero de agua a los niveles SCF y post-HF con una amplia variedad de conjuntos base y encontraron que la energía de interacción presenta un comportamiento errático a pequeños cambios en los parámetros de la base, en tanto que las energías totalmente corregidas por BSSE resultan mucho mas uniformes. Contrariamente a lo señalado por otros autores [109, 110], Szczesniak y Scheiner señalan que el método counterpoise no sobreestima el error de superposición del conjunto base [111].

Una revisión más detallada del efecto del error de superposición del conjunto base y de otros efectos secundarios sobre el estudio de interacciones débiles, tales como los enlaces de hidrógeno, puede encontrarse en la referencia [112].

3.2 Teoría de Átomos en Moléculas

3.2.1 Introducción

La teoría de átomos en moléculas (Atoms in Molecules, AIM) [15, 16] provee una definición simple, rigurosa y elegante de los átomos y de los enlaces químicos.

Esta teoría, fundada tres décadas atrás, sentó las bases de que una molécula puede particionarse naturalmente en átomos [113] cuya energía puede definirse precisamente usando la mecánica cuántica. Así, cada átomo obedece al teorema del virial del mismo modo que lo hace la molécula como un todo. La capacidad para definir la energía de un átomo en el interior de una molécula permite considerar al subespacio atómico en una porción de espacio dominada por el núcleo respectivo. Una de las consecuencias de esta partición es que los átomos exhiben una desconcertante variedad de formas, lo que refleja la singularidad de cada “átomo molecular” y la complejidad de la química en sí misma.

A través de los años, la teoría AIM ha evolucionado hacia un programa que establece un puente entre las modernas funciones de onda *ab initio* y el conocimiento químico. Una de las principales líneas de pensamiento en el desarrollo de este programa es el uso de la distribución electrónica $\rho(\mathbf{r})$ y de cantidades relacionadas tales como el Laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, como punto de partida para el análisis.

Diversos niveles de teoría (y de conjuntos base) pueden conducir a $\rho(\mathbf{r})$, la que también puede ser observada experimentalmente. Teniendo a la distribución electrónica como fuente de información para estudiar un considerable conjunto de características químicas, los conceptos basados en ella serán independientes del modo en que fue obtenida $\rho(\mathbf{r})$, en contraste, por ejemplo, con diversos análisis poblacionales que sólo tiene significado dentro de un contexto teórico o computacional específico [114].

3.2.2 Átomos y la topología de la densidad de carga

La teoría AIM, fundamentada en los rigurosos principios de la mecánica cuántica, proporciona el sustento teórico de la hipótesis de estructura molecular en la que se reconoce a una molécula como a un conjunto de átomos unidos por una red de enlaces.

La definición de átomo topológico, basada en la estructura que exhibe la distribución de carga electrónica, es una manifestación de las fuerzas que actúan dentro del sistema. Las propiedades atómicas se describen por las ecuaciones de movimiento y teoremas asociados a la mecánica cuántica que se aplican al sistema como un todo. Un átomo, definido como la unión de un atractor y su cuenca asociada, determina las propiedades topológicas de la distribución de carga molecular.

El estudio de las propiedades topológicas de la densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$ se hace evidente a través del estudio del campo del vector gradiente asociado $\nabla\rho(\mathbf{r})$ [15, 115], cuyas propiedades proporcionan la definición de los elementos de estructura molecular, de estabilidad estructural y permiten delinear los mecanismos de cambios estructurales [116, 117].

La teoría de estructura molecular identifica el conjunto de interacciones atómicas, que pueden caracterizarse estudiando las propiedades del campo escalar derivado de la densidad de carga, su distribución laplaciana $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$. El Laplaciano, una importante propiedad de un campo escalar [118], permite determinar en forma directa las regiones en donde está concentrado. Además, siendo el laplaciano de la densidad de carga el lazo de unión entre la forma de $\rho(\mathbf{r})$ y sus propiedades mecánicas, su estudio resulta de particular importancia en el análisis de las interacciones atómicas.

La mecánica de la densidad de carga está determinada por el tensor cuántico de estrés [119, 120], cantidad introducida en la mecánica cuántica por Pauli [121]. Como consecuencia de las propiedades del tensor de estrés, el signo del Laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$ determina las magnitudes relativas de los valores locales de las densidades de energías cinética y potencial. Así, un mapa de las regiones en donde el $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$, es decir, regiones donde la carga electrónica está concentrada, muestra las regiones donde la densidad de energía potencial contribuye en forma predominante en la disminución de la energía del sistema. De este modo, existe una íntima unión entre las propiedades topológicas de $\rho(\mathbf{r})$ y su Laplaciano por lo que, a través de las propiedades del Laplaciano, se puede establecer una relación entre la forma de la distribución de carga y la mecánica que la gobierna.

3.2.2.1 Propiedades topológicas de la densidad de carga

La densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$ para un sistema de N electrones y una configuración nuclear \mathbf{X} fija, se define como:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{X}) = N \sum_{\text{espines}} \int \left\{ \prod_{j \neq i} d\mathbf{r}_j \right\} \psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \quad (3.81)$$

Donde ψ es una solución antisimetrizada de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, \mathbf{x} representa el conjunto de coordenadas electrónicas espaciales y de espín y \mathbf{r} las coordenadas espaciales de un electrón.

La densidad $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{X})$, en adelante $\rho(\mathbf{r})$, es una descripción de la distribución de carga de un electrón promediada sobre el movimiento de los restantes electrones.

Si ψ se aproxima por medio de un único determinante de Slater (una suma antisimetrizada de productos de espines-orbitales monoeléctricos ϕ_i), la expresión de la densidad viene dada por la sumatoria sobre los productos de los estados monoeléctricos

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.82)$$

Si la función de estado se determina más allá de la aproximación monoeléctrica a través de alguna forma de interacción de configuraciones, la expresión correspondiente a la ecuación (3.82) se obtiene reemplazando a los espines-orbitales por el conjunto de funciones electrónicas que diagonalizan la matriz densidad monoeléctrica (los llamados orbitales naturales, η_i)

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \lambda_i \eta_i^*(\mathbf{r}) \eta_i(\mathbf{r}) = \sum_i \lambda_i |\eta_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.83)$$

donde los números de ocupación (λ_i) poseen valores entre cero y uno [122].

En la teoría de Átomos en Moléculas las propiedades de un sistema se describen sobre la base de una función de distribución en el espacio real, la densidad de carga, con lo que se obtiene una base para la definición de la estructura en ese espacio [15].

Las propiedades topológicas de una distribución de carga electrónica, asociada con una configuración nuclear \mathbf{X} , se resumen por el número y tipo de puntos críticos de $\rho(\mathbf{r})$, puntos donde el vector gradiente de $\rho(\mathbf{r})$ se anula [123], $\nabla\rho(\mathbf{r})$ se define como:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) = \mathbf{i} \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial z} \quad (3.84)$$

Si la función en ese punto es un mínimo o un máximo lo determina el signo de su segunda derivada o curvatura en ese punto. En general, para una elección arbitraria de ejes coordenados, pueden encontrarse nueve derivadas segundas de la forma $\partial^2\rho/\partial x\partial y$ en la determinación de las curvaturas de $\rho(\mathbf{r})$ en un punto del espacio. Este arreglo ordenado 3 x 3 se llama la *matriz Hessiana* de la densidad de carga, Λ :

$$\Lambda_{ij} = \left[\frac{\partial^2 \rho}{\partial r_i \partial r_j} \right]_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_c} \quad (3.85)$$

donde \mathbf{r}_c representa el vector posición del punto crítico.

Diagonalizada esta matriz, los nuevos ejes coordenados se llaman ejes principales de curvatura dado que las magnitudes de las tres derivadas segundas de $\rho(\mathbf{r})$ calculadas con respecto a estos ejes son extremadas.

La traza de la matriz Hessiana, es decir, la suma de sus elementos diagonales, es invariante a la rotación del sistema de coordenadas. Así, el valor de la cantidad $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, llamado el Laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$

$$\nabla^2 \rho = \nabla \cdot \nabla \rho = \partial^2 \rho / \partial x^2 + \partial^2 \rho / \partial y^2 + \partial^2 \rho / \partial z^2 \quad (3.86)$$

es invariante a la elección de ejes coordenados. Los ejes principales y sus correspondientes curvaturas en el punto crítico en $\rho(\mathbf{r})$ se obtienen como los autovectores y correspondientes autovalores en la diagonalización de la matriz Hessiana de $\rho(\mathbf{r}_c)$. Así, los pares de nombres “curvatura y autovalor” y “ejes de curvatura y autovectores” pueden usarse indistintamente para describir las propiedades del punto crítico en $\rho(\mathbf{r})$.

El *rango* de un punto crítico, denotado por ω , es igual al número de autovalores no nulos o curvaturas de $\rho(\mathbf{r})$ no nulas en el punto crítico. La *signatura*, denotada por σ , es simplemente la suma algebraica de los signos de los autovalores. Los puntos críticos se designan dando los dos valores (ω, σ) .

Con pocas excepciones, los puntos críticos de la distribución de carga para moléculas con una configuración estable de los núcleos son todos de rango tres. Es en términos de las propiedades de los puntos críticos con $\omega = 3$ que se definen los elementos de una estructura molecular. Un punto crítico con $\omega < 3$, es decir, con al menos una curvatura igual a cero, es un punto crítico degenerado. Tal punto crítico es inestable en el sentido de que, ante cualquier perturbación pequeña, como la causada por un desplazamiento de los núcleos, el punto crítico desaparece o se bifurca en un número de puntos críticos no degenerados o estables ($\omega=3$). La aparición de un punto crítico degenerado en una distribución de carga molecular indica el principio de un cambio estructural.

Los puntos críticos no degenerados, es decir de rango $\omega = 3$, se encuentran en $\rho(\mathbf{r})$ para todos los X que pertenecen a un subconjunto denso del espacio de configuración nuclear.

Los elementos de estructura se definen en términos de las propiedades de estos puntos críticos [116, 124].

Hay cuatro valores posibles de signatura para puntos críticos de rango tres: (3, -3), (3, -1), (3, +3) y (3, +1). En un punto crítico (3, -3) las tres curvaturas son negativas y $\rho(\mathbf{r})$ es un máximo local en \mathbf{r}_c . En un punto crítico (3, -1) dos curvaturas son negativas y $\rho(\mathbf{r})$ es un máximo en \mathbf{r}_c en el plano definido por los ejes correspondientes. $\rho(\mathbf{r})$ es un mínimo en \mathbf{r}_c a lo largo del tercer eje perpendicular a este plano. Un punto crítico (3, +1) posee dos curvaturas positivas y $\rho(\mathbf{r})$ es un mínimo en \mathbf{r}_c en el plano definido por los ejes correspondientes. $\rho(\mathbf{r})$ es un mínimo en \mathbf{r}_c a lo largo del tercer eje perpendicular a este plano. Por último, en un punto crítico (3, +3) todas las curvas son positivas y $\rho(\mathbf{r})$ es un mínimo local en \mathbf{r}_c .

La función $\nabla\rho(\mathbf{r})$ define un campo de trayectorias o vectores dirigidos en cada punto a lo largo del gradiente de la densidad de carga. Los vectores o trayectorias de gradiente se originan en puntos críticos con curvatura positiva, y terminan en puntos críticos con curvatura negativa.

Cuando los tres autovalores tienen el mismo signo, +3 o -3, es posible construir un conjunto infinito de tres trayectorias de gradiente mutuamente ortogonales que se originan o terminan, respectivamente, en el punto crítico. Así, un punto crítico (3, +3) es un mínimo en

la densidad de carga y ésta aumenta en cualquier dirección a partir del punto crítico. Un punto crítico (3, -3), en cambio, es un máximo en $\rho(\mathbf{r})$. La densidad de carga disminuye en cualquier dirección a partir del punto crítico. El conjunto de trayectorias de gradiente que terminan en un punto crítico en $\rho(\mathbf{r})$ definen un espacio de volumen en un sistema molecular.

Dos autovalores del mismo signo, signatura +1 o -1, generan infinitos conjuntos de pares de trayectorias mutuamente ortogonales que se originan o terminan, respectivamente, en el punto crítico y definen una superficie perpendicular al eje definido por la trayectoria de gradiente asociada al autovalor de distinto signo. Si el autovalor de distinto signo es positivo, punto crítico (3, -1), se originan dos trayectorias de gradientes de sentidos opuestos que definen un eje único en el espacio a lo largo del cual $\rho(\mathbf{r})$ aumenta a partir del punto crítico. Si el autovalor de distinto signo es negativo, punto crítico (3, +1), $\rho(\mathbf{r})$ disminuye a lo largo del eje definido por este autovalor, a partir del punto crítico.

3.2.2.2 Elementos de estructura molecular

Existe una región abierta del espacio que rodea a un punto crítico (3, -3) tal que todas las trayectorias de gradiente que se originan en este espacio terminan sobre el punto crítico. Así, un punto crítico (3, -3) se comporta como un *atractor* del campo del vector gradiente de la distribución de carga. La mayor región del espacio en la que se verifique esta observación y que además el flujo de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ resulte invariante se denomina *cuenca* del atractor.

Debido a que los puntos críticos (3, -3) de una distribución de carga electrónica coinciden, en general, con las posiciones de los núcleos [125], los núcleos actúan como atractores del vector gradiente de $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{X})$. El resultado de esta identificación es tal que el espacio de una distribución de carga molecular, el espacio real, se particiona en regiones disjuntas, las *cuencas*, cada una de las cuales contiene un punto atractor o núcleo. Un átomo, libre o enlazado, se define entonces como la unión de un atractor y su cuenca asociada. Para un átomo aislado, la cuenca cubre enteramente el espacio tridimensional, \mathbb{R}^3 . Para un átomo en una molécula, la cuenca es un subconjunto abierto de \mathbb{R}^3 y los átomos vecinos están separados por superficies interatómicas. La existencia de una superficie interatómica indica la presencia de un punto crítico (3, -1) entre dos núcleos vecinos.

Los puntos críticos (3, +1) y (3, +3) surgen como consecuencia de arreglos geométricos particulares de los caminos de enlaces y definen los dos elementos restantes de una estructura molecular: *anillos* y *cajas*.

Los puntos críticos (3, +1) se encuentran en el centro de los anillos formados por tres o más núcleos. El eje a lo largo del cual $\rho(\mathbf{r})$ disminuye a partir del punto crítico es perpendicular al plano del anillo y constituye la línea de frontera a lo largo de la cual se intersecan las superficies de los fragmentos atómicos que forman el anillo. La superficie asociada a este punto es el plano del anillo. A diferencia de lo que ocurre en un punto crítico (3, -1), las trayectorias de gradiente que se originan en este punto crítico y que terminan en los núcleos vecinos no definen trayectorias de enlaces. El único autovector negativo genera un par de caminos de gradiente que terminan en el punto crítico y define un único eje perpendicular a la superficie del anillo en el punto crítico. Un anillo, como elemento de estructura, se define como la parte de un grafo molecular que encierra una superficie de anillo. Si los caminos de enlace se arreglan de modo que encierran el interior de una molécula con superficies de anillos, se encuentra un punto crítico (3, +3) de caja en el interior de la caja resultante. La densidad de carga es un mínimo local en dicho punto crítico. Una caja, como otro elemento de estructura, es una parte de un grafo molecular que contiene al menos dos anillos, tal que la unión de las superficies de anillo delimita una región de \mathbb{R}^3 que contiene un punto crítico (3, +3).

3.2.2.3 Enlaces químicos y grafos moleculares

Debido a las propiedades topológicas de un punto crítico (3, -1), las superficies interatómicas, $S(\mathbf{r})$, tienen un carácter único: son las únicas superficies continuas y cerradas que satisfacen la condición de flujo cero [126].

$$\nabla\rho(\mathbf{r})\cdot\mathbf{n}(\mathbf{r})=0 \quad \forall \mathbf{r} \in S(\mathbf{r}) \quad (3.87)$$

donde $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ es el vector normal a la superficie S en \mathbf{r} , lo que significa que todas las trayectorias generadas en las cercanías de un núcleo dado terminan sobre éste y ninguna atraviesa la cuenca de un átomo vecino.

Los pares de caminos de gradiente que se originan en cada punto crítico (3, -1) terminan sobre los núcleos vecinos definiendo una línea a lo largo de la cual la densidad de carga es máxima con respecto a cualquier línea vecina. Esta línea se llama *línea de interacción atómica*. Se ha demostrado [127] que la acumulación de carga a lo largo de esta línea de interacción es una condición necesaria para asegurar la unión entre dos átomos. También es una condición suficiente cuando las fuerzas entre los núcleos están balanceadas y el sistema posee una energía mínima a la separación internuclear de equilibrio. En este caso, la línea de máxima densidad de carga entre los núcleos se llama *línea de enlace* o *camino de enlace*, y el punto crítico (3, -1) se llama *punto crítico de enlace* (PCE) (ver Figura 3.1).

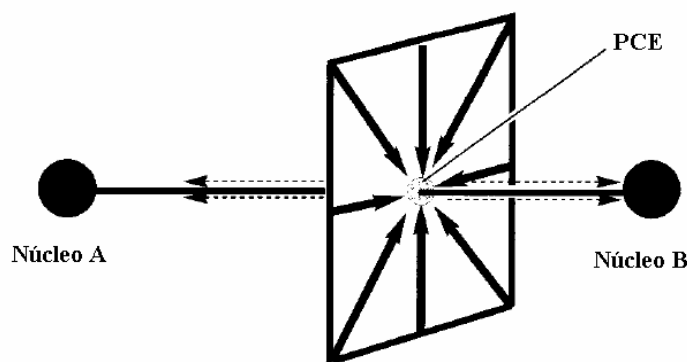


Figura 3.1: Representación esquemática de un *punto crítico de enlace* (PCE) entre los núcleos A y B. La curva que une A y B (el camino de enlace) no es necesariamente una línea recta. La distribución electrónica $\rho(\mathbf{r})$ se incrementa hacia el PCE en un plano perpendicular al camino de enlace. En el PCE $\rho(\mathbf{r})$ es un mínimo a lo largo del camino de enlace (tomado de la ref. [114])

Para una determinada configuración \mathbf{X} de núcleos, se denomina *grafo molecular* a la red de caminos de enlaces que une núcleos vecinos. Es importante destacar que se ha observado que los grafos moleculares obtenidos de esta manera coinciden con los que se obtendrían uniendo aquellos pares de átomos que consideran enlazados en base a argumentos químicos.

El número de caminos de enlace es igual al número de uniones químicas y no al número supuesto de enlaces por pares de electrones cuando esta descripción asigna enlaces múltiples a pares de átomos enlazados. Dado que la densidad de un orbital π no está separada espacialmente de la de un orbital σ [128], todos los enlaces, incluyendo los enlaces múltiples, son topológicamente equivalentes y exhiben un único punto crítico (3, -1) con un máximo de $\rho(\mathbf{r})$ en \mathbf{r}_c , sobre la superficie atómica.

La densidad de carga a lo largo de un camino de enlace tiene su valor mínimo en el punto crítico de enlace y la curvatura asociada o autovalor del Hessiano de $\rho(\mathbf{r})$ en \mathbf{r}_c , λ_3 , es positiva. Por otro lado, la densidad de carga en una superficie interatómica tiene su valor máximo en el punto crítico de enlace y las dos curvaturas asociadas de $\rho(\mathbf{r})$ en \mathbf{r}_c , λ_1 y λ_2 , dirigidas a lo largo de los ejes perpendiculares al camino de enlace, son negativas. En un enlace con simetría cilíndrica las dos curvaturas negativas de $\rho(\mathbf{r})$ en el punto crítico son de igual magnitud. Sin embargo, si la carga electrónica está acumulada preferentemente en un plano dado a lo largo del camino de enlace (como en un enlace con carácter π , por ejemplo), la velocidad de disminución de $\rho(\mathbf{r})$ es menor a lo largo de este eje que está en ese plano que a lo largo de un plano perpendicular a él, y la magnitud de la curvatura correspondiente de $\rho(\mathbf{r})$ es más pequeña.

Siendo $\lambda_1 > \lambda_2$, la cantidad

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (3.88)$$

se denomina *elipticidad* del enlace y constituye una medida de la acumulación de la carga en un plano dado. Para explicar la elipticidad puede imaginarse (Figura 3.2) un plano perpendicular al camino de enlace (CE) entre los átomos A y B, definido por los autovectores \mathbf{u}_1 y \mathbf{u}_2 (correspondientes a los autovalores λ_1 y λ_2).

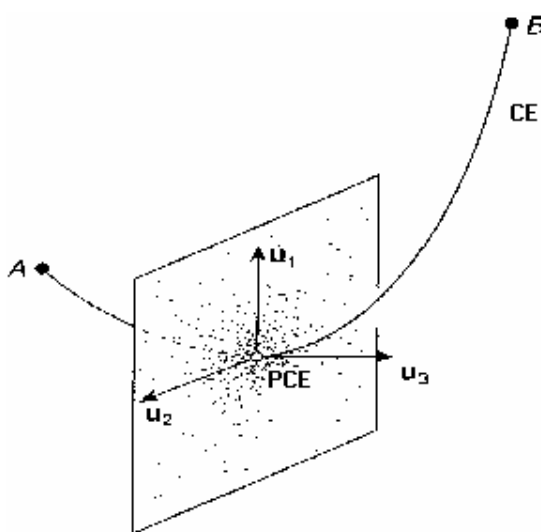


Figura 3.2: Representación gráfica para explicar la elipticidad en el PCE de dos átomos A y B enlazados.

El vector \mathbf{u}_3 es tangente al PCE y está asociado con el autovalor positivo λ_3 . La relación $[\lambda_1/\lambda_2]$ mide cuánto el enlace se elonga en la dirección \mathbf{u}_1 en comparación con la dirección \mathbf{u}_2 . Cuando esta relación es grande existe una estructura elíptica que indica un carácter π del enlace. Cuando $\lambda_1 = \lambda_2$, el enlace es más cilíndrico.

En un enlace con simetría cilíndrica, como el enlace C-C en etano, al ser de igual magnitud las dos curvaturas negativas, la elipticidad es cero. En cambio, cuando la carga electrónica está acumulada en un determinado plano a lo largo del camino de enlace, como en un enlace C-C de etileno, la elipticidad es mayor que cero.

El número y tipo de puntos críticos que pueden coexistir en un sistema con un número finito de núcleos está gobernado por la relación de Poincaré-Hopf [123a]. Teniendo en cuenta la asociación dada anteriormente de cada tipo de punto crítico con un elemento de estructura molecular, esta relación establece que $n - b + r - c = 1$, donde n es el número de núcleos, b es el número de caminos de enlaces (o líneas de interacciones atómicas), r es el número de anillos y c es el número de cajas. El conjunto de números (n, b, r, c) se llama *conjunto característico* de la molécula.

Algunas propiedades de un sistema, tales como la energía total, la energía cinética y la energía potencial, están determinadas por la matriz densidad monoelectrónica y no por la densidad de carga, al menos no en forma operacional. La matriz densidad monoelectrónica o matriz densidad de primer orden, $\Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ se define como:

$$\Gamma^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) = N \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{r}'_2 \dots d\mathbf{r}'_N \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_N) \quad (3.89)$$

donde la función está normalizada a N . La presencia de los dos índices (el segundo primado) permite distinguir las dos funciones bajo el signo integral y marca la diferencia con respecto a la función densidad. Expresada en función de los orbitales naturales, se tiene

$$\Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_i \lambda_i \eta_i^*(\mathbf{r}) \eta_i(\mathbf{r}') \quad (3.90)$$

Cuando $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$, la ecuación (3.90) es idéntica a la ecuación (3.83), por lo que $\rho(\mathbf{r})$ es el elemento diagonal de $\Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$.

Si bien las ecuaciones (3.90) y (3.83) son formalmente iguales, la energía cinética exclusivamente puede calcularse a partir de la primera dado que sólo en este caso se puede insertar el correspondiente operador entre los orbitales naturales y dejar que actúen separadamente sobre η_i ó η_i^* .

El valor promedio de una propiedad que dependa de las coordenadas de dos electrones puede expresarse en función de los elementos diagonales de la matriz densidad de segundo orden, $\Gamma^{(2)}(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2)$ (ecuación 3.65).

Así, el elemento diagonal de $\Gamma^{(1)} = \rho(\mathbf{r})$ da la densidad total de electrones en \mathbf{r} y $\Gamma^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ da la densidad total de pares en \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 . La expresión de $\Gamma^{(2)}$ obtenida a partir de una función de una onda monodeterminantal, expresada en función de los espines orbitales ϕ_i viene dada por

$$\Gamma^{(2)}(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) = 1/2 \sum_i \sum_j \{ \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_2) - \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_2) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_1) \} \quad (3.91)$$

3.2.3 Mecánica de un átomo en una molécula

Cuando se impone la ley equivalente a la definición topológica de un átomo, como una restricción variacional sobre el principio de acción estacionaria, se obtiene una definición de las propiedades de un átomo en una molécula [120]. En particular, se obtiene la derivada variacional de la ecuación de movimiento de Heisenberg para el valor promedio de la propiedad A de un átomo Ω :

$$\frac{dA(\Omega)}{dt} = \frac{I}{2} \left\{ (i/\hbar) \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle_{\Omega} + c.c. \right\} + \oint dS \left[(\partial S / \partial t)_{\rho_A} - \mathbf{J}_A \cdot \mathbf{n} + c.c. \right] \quad (3.92)$$

donde c.c. es el complejo conjugado y \mathbf{J}_A es la densidad de corriente para el observable \hat{A} definida como

$$\mathbf{J}_A = (\hbar/2mi) \{ \psi^* \nabla (\hat{A}\psi) - (\nabla \psi^*) \hat{A}\psi \} \quad (3.93)$$

y ρ_A es la densidad efectiva monopartícula para la propiedad A:

$$\rho_A = (N/2) \int d\tau \tau \left\{ \psi^* \hat{A} + (\hat{A}\psi)^* \psi \right\} \quad (3.94)$$

La densidad Lagrangiana multipartícula $L(\psi, \nabla\psi, \dot{\psi}, t)$ y su correspondiente densidad monopartícula $L(\mathbf{r})$, están dadas por la expresión

$$\begin{aligned} L(\mathbf{r}) &= \int d\tau \tau \left(\psi, \nabla\psi, \dot{\psi}, t \right) \\ &= \int d\tau \tau \left\{ (i\hbar/t) (\psi^* \dot{\psi} - \dot{\psi}^* \psi) - \left(\hbar^2 / 2m \right) \sum_i \nabla_i \psi^* \cdot \nabla_i \psi - V \psi^* \psi \right\} \end{aligned} \quad (3.95)$$

Cuando ψ satisface la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, la ecuación (3.95) se reduce a

$$L(\mathbf{r}) = -\left(\hbar^2 / 4m \right) \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) \quad (3.96)$$

Donde $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad de carga.

La ecuación de movimiento para $\hat{A}(\Omega)$, derivada desde el principio de acción estacionaria, es única para una región del espacio real Ω cuyo lagrangiano es

$$L(\Omega) = \int_{\Omega} dr L(\mathbf{r}) = \left(-\hbar^2 / 4m \right) \int dS(\Omega, \mathbf{r}) \nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) \quad (3.97)$$

El lagrangiano así definido es nulo como consecuencia del flujo nulo en $\nabla \rho(\mathbf{r})$ en cada punto de la superficie $S(\Omega, \mathbf{r})$ que delimita la región Ω

$$\nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \quad \forall \mathbf{r} \in S(\Omega, \mathbf{r}) \quad (3.98)$$

La ecuación (3.98) es equivalente a la definición topológica de un átomo como la unión de un atractor y su cuenca. La red de líneas de interacción que une los núcleos atómicos define la estructura de un sistema la que, en general, persiste sobre una región abierta del espacio de configuraciones nucleares [126].

La idea de relacionar las propiedades de una molécula con un conjunto de interacciones de a pares que caracterizan la mecánica que gobierna a la estructura está incorporada en la propia definición de estructura.

Las interacciones atómicas determinadas por esta definición de estructura molecular pueden pertenecer a una de dos amplias clases generales, cada una caracterizada por un conjunto particular de propiedades mecánicas [127]. Las interacciones de capa cerrada, como las que se encuentran en los enlaces iónicos, en enlaces de hidrógeno, en los estados repulsivos de los gases nobles y en interacciones de van der Waals, están gobernadas por una contracción de la densidad de carga hacia cada uno de los núcleos intervinientes. La mecánica de tales interacciones está caracterizada por un valor relativamente grande de la energía cinética. En este tipo de interacciones, las regiones de baja energía potencial están localizadas separadamente dentro de la frontera de cada uno de los átomos o moléculas que intervienen en la interacción.

Las interacciones de carga compartida, típica de los enlaces covalentes, están gobernadas por una contracción de la densidad de carga hacia las líneas de interacción que une a los núcleos. La mecánica de tales interacciones se caracteriza por un valor relativamente grande de la energía potencial en la región internuclear.

Es necesario destacar que estas clasificaciones descriptas corresponden a casos límites, por lo que existen interacciones con propiedades intermedias entre estos límites.

A continuación se describen las relaciones mecanocuánticas que fundamentan la descripción topológica de las interacciones atómicas. Cuando el operador \hat{A} en la ecuación de movimiento de Heisenberg (ec. 3.92) se iguala al momento de un electrón se obtiene la expresión atómica de la fuerza de Ehrenfest [129] que actúa sobre la cuenca del átomo Ω .

$$\mathbf{F}(\Omega) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \int d\tau \tau \left\{ \psi^* \left(-\nabla \hat{V} \right) \psi \right\} = m \int_{\Omega} d\mathbf{r} (\partial \mathbf{J}(\mathbf{r}) / \partial t) - \oint dS(\Omega, \mathbf{r}) \bar{\sigma}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) \quad (3.99)$$

En la ecuación (3.99), \hat{V} es el operador de energía potencial total y \mathbf{J} es la densidad de corriente. El tensor de estrés, $\bar{\sigma}$, puede expresarse en términos de la matriz densidad de primer orden como

$$\bar{\sigma}(\mathbf{r}) = (\hbar^2 / 4m) \left\{ (\nabla \nabla + \nabla' \nabla') - (\nabla \nabla' + \nabla' \nabla) \right\} \Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} \quad (3.100)$$

Dado que la densidad de corriente también puede expresarse en términos de $\Gamma^{(1)}$, la ecuación (3.99) relaciona todas las fuerzas que actúan sobre la carga electrónica de un átomo, con el gradiente de $\Gamma^{(1)}$.

En un estado estacionario, la fuerza que actúa sobre cada elemento dS de la superficie de un átomo está dada por la integral de la fuerza $\vec{\sigma}dS$ ejercida por sus átomos vecinos. Una superficie atómica $S(\Omega)$ está compuesta, en general, por un cierto número de superficies interatómicas $S(\Omega, \Omega')$, por lo que la ecuación (3.99) puede expresarse como

$$\mathbf{F}(\Omega) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \nabla \cdot \vec{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\Omega=\Omega'} \oint dS(\Omega, \Omega'; \mathbf{r}) \vec{\sigma}(\mathbf{r}) \mathbf{n}(\mathbf{r}) \quad (3.101)$$

La suma en la ecuación (3.101) abarca a los átomos vecinos al átomo Ω unidos a él por una línea de interacción, por lo que esta ecuación proporciona la base física para un modelo en la cual una molécula se describe como un conjunto de átomos interactuantes. A través de la definición de estructura, la ecuación (3.101) delimita el conjunto de interacciones atómicas que determina la fuerza que actúa sobre cada átomo en una molécula para una configuración nuclear dada.

Cuando el operador \hat{A} de la ecuación de Heisemberg se iguala al operador del virial, $\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}$ de un electrón, se obtiene el teorema del virial para un átomo en una molécula. Para un estado estacionario este teorema viene dado por:

$$\mathcal{V}(\Omega) + 2T(\Omega) = -L(\Omega) = \left(\hbar^2 / 4m \right) \int_{\Omega} d\mathbf{r} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) \quad (3.102)$$

Donde $\mathcal{V}(\Omega)$ es el virial de las fuerzas que actúan sobre la cuenca y la superficie del átomo y $T(\Omega)$ es su energía cinética promedio. Como el lagrangiano, $L(\Omega)$, (ecuación 3.97) es cero tanto para un átomo en una molécula como para un sistema aislado, la ecuación (3.102) se reduce a la expresión usual del teorema virial

$$\mathcal{V}(\Omega) + 2T(\Omega) = 0 \quad (3.103)$$

Lo antes expuesto muestra que se aplica un único teorema a un átomo en una molécula, a un grupo de átomos unidos a una molécula o a un sistema total aislado.

La energía cinética $T(\Omega)$ se define alternativamente como

$$T(\Omega) = \int_{\Omega} K(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -\left(\hbar^2/2m\right) \int_{\Omega} d\mathbf{r} \left\{ \nabla^2 \Gamma^{(I)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right\}_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} \quad (3.104)$$

O bien:

$$T(\Omega) = \int_{\Omega} G(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -\left(\hbar^2/2m\right) \int_{\Omega} d\mathbf{r} \left\{ \nabla \nabla' \Gamma^{(I)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right\}_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} \quad (3.105)$$

y el virial $\mathcal{V}(\Omega)$ como

$$\begin{aligned} \mathcal{V}(\Omega) &= \int_{\Omega} d\mathbf{r} \left\{ -\mathbf{r} \cdot \nabla \cdot \vec{\sigma}(\mathbf{r}) + \nabla \cdot (\mathbf{r} \cdot \vec{\sigma}) \right\} \\ &= \int_{\Omega} d\mathbf{r} \left\{ -\mathbf{r} \cdot \nabla \cdot \vec{\sigma}(\mathbf{r}) \right\} + \oint dS(\mathbf{r}) r \cdot \vec{\sigma}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.106)$$

Los dos términos de la ecuación (3.106) determinan, respectivamente, el virial de las fuerzas que actúan sobre la cuenca y sobre la superficie del átomo. Como $\mathcal{V}(\Omega)$ es igual al virial de las fuerzas ejercidas sobre los electrones de un átomo Ω o sobre la molécula entera, es, respectivamente, la energía potencial promedio de los electrones en el átomo Ω o en la molécula entera.

El lagrangiano del campo de Schrödinger usado para definir la densidad lagrangiana en la ec. (3.95) permite definir el tensor momento-energía para dicho campo. Las componentes espaciales de este tensor satisfacen un conjunto de ecuaciones de divergencia que, al ser integradas sobre las coordenadas de todos los electrones menos uno, dan la expresión diferencial de la ley de fuerza de Ehrenfest.

La fuerza que actúa sobre un elemento de carga electrónica localizada en \mathbf{r} es [117, 130]:

$$N \int d\tau \psi^* \left(-\nabla \hat{V} \right)_{\mu} = \mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = m \partial \mathbf{J}(\mathbf{r}) / \partial t - \nabla \cdot \vec{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (3.107)$$

La integración de la ecuación (3.107) sobre una cuenca atómica da directamente la ley de fuerza integrada, ecuación (3.99). La densidad de fuerza $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)$ es la fuerza instantánea

total, ejercida sobre el electrón en la posición \mathbf{r}_i y que promediada sobre los movimientos de los electrones da

$$F(\mathbf{r}, t) = \left[\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \nabla (|\mathbf{r} - \mathbf{X}_{\alpha}|)^{-1} \right] \rho(\mathbf{r}) - 2 \int d\mathbf{r}' \nabla (|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)^{-1} \Gamma^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (3.108)$$

donde $\Gamma^{(2)}$ es el elemento diagonal de la matriz densidad de segundo orden normalizada a $N(N-1)/2$. La densidad de fuerza $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)$ puede interpretarse como la fuerza total ejercida sobre el elemento de carga localizada en \mathbf{r} que obedece la ecuación de movimiento en el espacio tridimensional, ecuación (3.107).

Para un estado estacionario, la densidad de fuerza está determinada por la divergencia del tensor de estrés y es igual al gradiente del potencial electrostático $\Phi(\mathbf{r})$ multiplicado por $\rho(\mathbf{r})$ más una contribución no conservativa que surge del movimiento correlacionado de los electrones [131].

$$\Phi(\mathbf{r}) = - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} (|\mathbf{r} - \mathbf{X}_{\alpha}|)^{-1} + \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') (|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)^{-1} \quad (3.109)$$

El virial de la densidad de fuerza para un estado estacionario da la expresión local del teorema del virial

$$\left(\frac{\hbar^2}{4m} \right) \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = -\mathbf{r} \cdot \nabla \cdot \bar{\sigma}(\mathbf{r}) + \nabla \cdot (\mathbf{r} \cdot \bar{\sigma}(\mathbf{r})) + 2G(\mathbf{r}) \quad (3.110)$$

expresión que integrada da, término a término, la expresión del teorema del virial atómico ecuación (3.110). En virtud de esta correspondencia, la ecuación (3.110) puede escribirse como

$$-L(\mathbf{r}) = \mathcal{V}(\mathbf{r}) + 2G(\mathbf{r}) \quad (3.111)$$

donde $L(\mathbf{r})$ es la densidad lagrangiana y $G(\mathbf{r})$ es la densidad de energía cinética de la ecuación (3.105). Como la integración de $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ da \mathcal{V} (energía potencial promedio de los electrones), $\mathcal{U}(\mathbf{r})$ es la densidad de energía potencial electrónica.

En la ecuación (3.111), la suma de las contribuciones de las densidades de energía cinética y potencial al teorema del virial está relacionada a una propiedad de la densidad de carga, su laplaciano $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$.

La densidad de energía cinética $G(\mathbf{r})$ es, por definición, siempre positiva, y $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ igual a $\text{Tr}\bar{\sigma}(\mathbf{r})$, es siempre negativa. Así, el signo del laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$ determina cuál de las dos contribuciones al teorema del virial, y por lo tanto a la energía total del sistema, es dominante en una región particular del espacio.

El laplaciano de una función escalar tiene la propiedad de ser negativo en aquellas regiones en donde dicha función está concentrada, de manera que la ecuación (3.111) identifica las regiones espaciales de una molécula donde la contribución estabilizante de la energía potencial es dominante.

3.2.4. Clasificación de interacciones atómicas

El valor del laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$ en \mathbf{r}_c es negativo para interacciones que usualmente se describen como covalentes. La distribución de carga en estas interacciones está dominada por la curvaturas negativas de $\rho(\mathbf{r})$ y la carga electrónica está concentrada en la región internuclear como resultado de la contracción perpendicular de $\rho(\mathbf{r})$ hacia la línea de interacción o camino de enlace. La concentración de carga se refleja en un valor relativamente grande de $\rho(\mathbf{r}_c)$ y en una relación $|\lambda_1|/\lambda_3$ mayor que la unidad. La región del espacio en la cual el laplaciano es negativo contiene al punto crítico y es contigua a las regiones de valencia de ambos átomos. Éstos comparten la densidad electrónica con lo que se origina una única región de energía potencial relativamente baja que se extiende sobre la cuenca de los átomos.

Contrariamente, las interacciones del tipo de capa cerrada están dominadas por el principio de exclusión de Pauli. La densidad de carga en el punto crítico de enlace, $\rho(\mathbf{r}_c)$, toma valores relativamente bajos, la relación $|\lambda_1|/\lambda_3$ es menor que la unidad. El signo del laplaciano está determinado por la curvatura positiva de $\rho(\mathbf{r})$ a lo largo de la línea de interacción, mientras que el principio de exclusión conduce a una reducción de carga en la superficie interatómica. Estas interacciones están dominadas por la concentración de carga desde la superficie interatómica hacia cada uno de los núcleos. El laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$ es

positivo sobre toda la región de interacción y la contribución de la energía cinética en esta región es mayor que la contribución de la energía potencial.

La relación $G(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$, la energía cinética por carga electrónica, es menor que la unidad para una interacción covalente y mayor que la unidad en una capa cerrada. Así, cuando la curvatura positiva de $\rho(\mathbf{r})$ es grande y dominante como resultado de la contracción de $\rho(\mathbf{r})$ hacia los núcleos, la energía cinética por electrón es grande.

En las interacciones covalentes, la acumulación de carga en la región internuclear conduce a un debilitamiento de los gradientes de $\rho(\mathbf{r})$ y de su curvatura correspondiente a lo largo de la línea de interacción. Debido a la concentración de carga y el valor negativo del laplaciano en esta región, la energía potencial es dominante y la energía cinética por electrón es pequeña [132].

En los dos tipos de interacciones límites consideradas el punto crítico interatómico está situado relativamente lejos de una superficie nodal del Laplaciano y las interacciones se caracterizan por el comportamiento de $\rho(\mathbf{r})$ en \mathbf{r}_c . Sin embargo, en algunas interacciones el punto crítico se localiza cerca de un plano nodal en $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$. En estos casos las cuencas atómicas vecinas en la superficie interatómica exhiben un comportamiento opuesto con respecto al signo del Laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$. Estas interacciones presentan propiedades que están comprendidas entre las que corresponden a las covalentes y las que corresponden a la capa cerrada, por lo que se denominan las interacciones intermedias [127].

3.2.5. Propiedades atómicas

La mecánica de un átomo en una molécula se establece a través de la ley de fuerza atómica de Ehrenfest y del virial atómico. El modo de integración que se utiliza para obtener un promedio atómico viene determinado por la definición del funcional de energía del subsistema, $\mathcal{G}[\psi, \{\Omega_i\}]$. La definición de este funcional está determinada por el requisito de que la definición de un sistema abierto, como el que se obtiene a partir del principio de acción estacionaria, se establezca en términos de una propiedad física del sistema total. Este requisito impone una base monopartícula sobre la definición de átomo como el que se expresa en la condición de contorno de flujo cero en $\nabla\rho(\mathbf{r})$ y en la definición de sus propiedades promedio.

El principio de acción estacionaria se aplica tanto a un sistema que se extiende hasta el infinito como a uno limitado por la superficie de flujo cero en $\nabla\rho(\mathbf{r})$ [133, 134]. Para asegurar los resultados, es necesario plantear cuál es el conjunto de todos los subsistemas posibles a los cuales es aplicable este principio. Para ello debe considerarse la variación del funcional $\mathcal{G}[\psi, \{\Omega_i\}]$, que se define como

$$\mathcal{G}[\psi, \{\Omega_i\}] = \int_{\Omega_1} d\tau_1 \int_{\Omega_2} d\tau_2 \dots \int_{\Omega_N} d\tau_N \left\{ \left(\hbar^2 / 2m \right) \sum_i \nabla_i \psi^* \nabla_i \psi + (\hat{V} + \lambda) \psi^* \psi \right\} \quad (3.112)$$

donde $\{\Omega_i\}$ representa al conjunto de subespacios. La integración de las coordenadas del electrón i están restringidas a la región Ω_i . Al aplicar el procedimiento variacional, la condición para que se satisfaga el principio de acción estacionaria es que cada subsistema Ω_i esté limitado por una superficie S_i que satisface una condición de flujo cero de la forma

$$\nabla_i \rho_i(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_i) = 0 \quad \forall \mathbf{r}_i \in S_i \quad (3.113)$$

donde:

$$\rho_i(\mathbf{r}_i) = \int_{\Omega_1} \dots \int_{\Omega_2} \dots \int_{\Omega_N} \dots \left(\prod_{j \neq i} d\tau_j \right) \psi^* \psi \quad (3.114)$$

La cantidad $\rho_i(\mathbf{r}_i)$ es la densidad de probabilidad de que un electrón esté en \mathbf{r}_i cuando cada uno de los electrones restantes está en uno de los subsistemas Ω_j . Así, $\rho_i(\mathbf{r}_i)$ en general no describe una distribución de carga físicamente posible para su evaluación el elemento diagonal de la matriz densidad de N partículas.

La cantidad $\rho_i(\mathbf{r}_i)$ sólo tiene significado físico cuando todas las superficies S_j , excepto una, se toman en el infinito. ρ_i se reduce entonces a $(1/N)\rho$, (donde ρ , es la distribución de carga mensurable) y la condición que define los subespacios Ω_j , ecuación (3.113), se reduce a la condición de flujo cero en $\nabla\rho(\mathbf{r})$, ecuación (3.87). De este modo, físicamente sólo es posible una única solución de todo el conjunto de subsistemas que preservan la equivalencia de sus propiedades variacionales con las del sistema total.

3.2.5.1 Definición de propiedades atómicas

A continuación se describen y definen las propiedades atómicas promedio utilizadas en el contexto de esta tesis.

El promedio atómico de un observable \hat{A} se obtiene mediante la integración de la correspondiente densidad de la propiedad $\rho_A(\mathbf{r})$, ecuación (3.94), sobre la cuenca del átomo

$$A(\Omega) \equiv \langle \hat{A} \rangle_{\Omega} = \int_{\Omega} d\tau \int d\tau' (N/2) \left\{ \psi^* \hat{A} \psi + (\hat{A} \psi)^* \psi \right\} \quad (3.115)$$

esto es

$$A(\Omega) = \int_{\Omega} d\tau_A(\mathbf{r}) \quad (3.116)$$

La consecuencia más importante de la definición de una propiedad atómica, tal como se expresa en la ecuación (3.114) o en la (3.115), es que el valor promedio de un observable para el sistema total $\langle \hat{A} \rangle$, es igual a la suma de sus contribuciones atómicas $A(\Omega)$

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{\Omega} A(\Omega) \quad (3.117)$$

La ecuación (3.117) establece que cada átomo contribuye en forma aditiva a la propiedad total del sistema y es válida tanto para operadores que dependen de las coordenadas de una partícula como para los que dependen de las coordenadas de dos partículas.

Población electrónica: la población electrónica de un átomo en una molécula, $N(\Omega)$ (número promedio de electrones) se obtiene cuando $\hat{A} = 1$. En este caso $\rho_A(\mathbf{r})$ se reduce a la densidad de carga electrónica $\rho(\mathbf{r})$

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\tau \quad (3.118)$$

Carga: la carga neta sobre un átomo $q(\Omega)$ está dada por la diferencia entre su carga nuclear, Z_Ω , y su carga promedio, $-N(\Omega)e$:

$$q(\Omega) = (Z_\Omega - N(\Omega))e \quad (3.119)$$

Cuando \hat{A} es igual a r_Ω (distancia radial núcleo-electrón) o a alguna potencia n de esta distancia, se obtiene el promedio correspondiente sobre la densidad de carga del átomo.

$$r^n(\Omega) = \int_\Omega r_\Omega^n \rho(\mathbf{r}) d\tau \quad (3.120)$$

El **volumen atómico**, $v(\Omega)$, es una medida de la región del espacio encerrada por la intersección de las superficies interatómicas con una envolvente de la densidad de carga de algún valor elegido. Una superficie atómica es la unión de un cierto número de superficies interatómicas, una por cada espacio vecino, unido a Ω . Si el átomo no está en el interior del sistema, alguna porción de la superficie puede estar infinitamente distante del atractor. Estas porciones abiertas de la superficie atómica se reemplazan por una envolvente de la densidad de carga, superficie en la cual $\rho(\mathbf{r})$ tiene un valor constante.

El **primer momento** de una distribución de carga atómica, se obtiene promediando el vector \mathbf{r}_Ω (con origen en el núcleo), sobre la densidad de carga del átomo

$$M(\Omega) = -e \int_\Omega r_\Omega \rho(\mathbf{r}) d\tau \quad (3.121)$$

El primer momento proporciona una medida de la extensión y dirección de la polarización dipolar de la densidad de carga atómica, que se origina cuando el centro de carga negativa se ha desplazado del centro de carga positiva.

3.2.6 Modelos químicos y el Laplaciano de la densidad de carga

3.2.6.1 Propiedades del laplaciano de la densidad de carga

En una dimensión, la curvatura de $\rho(\mathbf{r})$ es una medida de la diferencia entre su valor promedio en puntos vecinos a \mathbf{r} y su valor en \mathbf{r} . El análogo tridimensional es el laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$. Además de cuantificar en sentido absoluto las regiones en donde la carga está concentrada (valores de laplaciano negativos) y reducida (valores de laplaciano positivos), el laplaciano de la densidad de carga juega un importante papel teórico en el estudio de la densidad de carga ya que determina la densidad lagrangiana monopartícula de un sistema mecanocuántico.

Si bien la integración sobre todo el espacio del laplaciano de cualquier función de buen comportamiento da cero, en el caso de la función $\rho(\mathbf{r})$ este hecho tiene una implicación física importante: la integral de acción y el lagrangiano se anulan para un sistema cuántico aislado. Para ciertos subsistemas (átomos) de un sistema aislado se observa la misma propiedad de $\rho(\mathbf{r})$ y, debido a esta propiedad común, se aplica un único principio de acción estacionaria a toda la molécula y a los átomos dentro de ella.

El laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$, a través de las magnitudes relativas de sus tres curvaturas, determina el desequilibrio en las contribuciones de las energías cinéticas y potencial de un sistema, ecuación (3.111). La base para la clasificación de las interacciones atómicas reside en esta propiedad de relacionar las regiones de concentración y de reducción de carga con regiones en donde dominan la disminución de energía potencial y el aumento de la energía cinética, respectivamente.

3.2.6.2 Distribución laplaciana en átomos y moléculas

Si bien los máximos en una distribución de carga aparecen sólo en las posiciones nucleares, aún en un átomo aislado la contracción de $\rho(\mathbf{r})$ hacia los núcleos no es dominante a todas las distancias desde los núcleos debido a que la integral atómica de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ debe ser cero. De este modo, además de las regiones en donde la contracción de $\rho(\mathbf{r})$ a lo largo de la línea radial hacia los núcleos es dominante y $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$, deben existir regiones donde la

magnitud de las curvaturas de $\rho(\mathbf{r})$ perpendiculares a esta línea radial con valores negativos para el laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$. Así, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ exhibe nodos esféricos en un átomo y el número de nodos está relacionado a su estructura de capa. Para cada capa cuántica principal existen pares de regiones, negativas y positivas, siendo la región más interna un máximo local.

La interacción entre dos átomos conduce a la formación de un punto crítico (3, -1) y las curvaturas de $\rho(\mathbf{r})$ compiten en la determinación del signo del laplaciano. Los autovectores asociados con los autovalores negativos generan el conjunto de trayectorias de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ que terminan en el punto crítico (el punto crítico se comporta como un atractor en dos dimensiones) y definen la superficie interatómica. La densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$ es un máximo local sobre la superficie interatómica en la posición del punto crítico, en el cual las curvaturas negativas alcanzan su máximo valor. El autovector asociado con el único autovalor positivo del Hessiano de $\rho(\mathbf{r})$ en \mathbf{r}_c define el par de trayectorias de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ que se originan en el punto crítico y terminan en los núcleos vecinos. En este caso $\rho(\mathbf{r})$ es un mínimo en \mathbf{r}_c a lo largo de la línea de interacción atómica.

La superficie interatómica, formada por la interacción entre las cuencas de dos atractores tridimensionales, puede verse como la cuenca de un atractor bidimensional situada en el punto crítico interatómico. Las dos curvaturas negativas de $\rho(\mathbf{r})$ en \mathbf{r}_c miden el grado de contracción de la densidad en la superficie interatómica, perpendicular a la línea de interacción, hacia este pseudoatractor. La curvatura positiva mide el grado de contracción de $\rho(\mathbf{r})$, paralelo a la línea de interacción, desde este pseudoatractor hacia cada uno de los núcleos vecinos.

Si las curvaturas negativas dominan, la carga electrónica está localmente concentrada en la región internuclear y la energía potencial en esta región tiene un valor relativamente grande. Generalmente su magnitud excede en 2 a la contribución de la energía cinética en esta misma región y la interacción está determinada por la baja energía potencial resultante de la formación del punto crítico (3, -1).

Si, en cambio, la curvatura positiva es dominante, $\rho(\mathbf{r})$ se concentra separadamente en cada una de las cuencas atómicas y la interacción está dominada por la contribución positiva relativamente grande de la energía cinética al sistema.

3.2.6.3. Máximos en el Laplaciano $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$

El Laplaciano de la densidad de carga define la concentración de carga de la capa de valencia que es importante desde el punto de vista químico. Al producirse una combinación química, la capa de concentración de carga se distorsiona dando origen a los máximos de concentración de carga que corresponden en número y posición relativa a los pares electrónicos [15] anticipados por el modelo de Lewis y otros relacionados, tales como el modelo de geometría molecular de repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (Valence Shell Electron Pair Repulsión, VSEPR) [135]. La descripción de los cambios que ocurren en la concentración de carga requiere el estudio de la topología de la distribución del Laplaciano.

Los puntos críticos de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, es decir, los puntos críticos donde el gradiente de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ es cero, se clasifican por su rango y signatura del mismo modo en que se clasifican los puntos críticos en la densidad de carga.

Los puntos críticos en el Laplaciano ocurren donde $\nabla(\nabla^2\rho(\mathbf{r})) = 0$ y los autovalores del Hessiano de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ son las curvaturas principales de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ en el punto crítico. Las discusiones topológicas siempre se refieren al Laplaciano negativo, la cantidad $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$. Debido a que la carga está concentrada donde $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$, un máximo local en $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ es sinónimo de un máximo en la concentración de carga electrónica. Así, un máximo local en $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, un punto (3, -3), con $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$, denota una concentración en la carga electrónica. Un mínimo local en $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, en cambio, un punto crítico (3, +3), con $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$, denota una disminución local en la carga electrónica.

La capa electrónica externa de un átomo se divide en una región sobre la cual $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ y una región externa sobre la cual $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$. La porción de la capa sobre la cual $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ se llama capa de valencia de concentración de carga (Valence-Shell Charge Concentration, VSCC). En el interior de esta capa está la esfera sobre cuya superficie la carga electrónica de valencia está máxima y uniformemente concentrada.

Cada punto en la superficie de la esfera de máxima concentración en la VSCC es un punto crítico (1, -1). En general, esta superficie persiste cuando un átomo se combina químicamente pero la esfera se distorsiona y la superficie ya no tiene una concentración uniforme. Como consecuencia, las dos curvaturas tangenciales asumen valores positivos y negativos. La topología del Laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$ sobre esta superficie es equivalente a la

descripción de elevaciones y valles en la superficie del terreno. Si se forma un máximo local sobre la superficie, las dos curvaturas tangenciales son negativas y se origina un punto crítico (3, -3) en $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$. Si las dos curvaturas asumen valores de signo opuesto, hay un punto de ensilladura en la superficie y el resultado es la aparición de un punto crítico (3, -1) en $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$.

El Laplaciano de la densidad electrónica constituye un concepto de relevancia para la química [136], no sólo por su capacidad para identificar los puntos críticos en $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ con los pares electrónicos en el modelo VSEPR. También permite predecir el sitio preferido de protonación de una molécula y reinterpretar la acidez o basicidad de Lewis. En la reacción entre una base (nucleófilo) y un ácido (electrófilo) de Lewis puede hacerse un paralelo con la existencia de un máximo en $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ en la capa de valencia de un átomo en una molécula que se combina con un mínimo en $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ en la capa de valencia de un átomo en otra molécula.