

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CC. QUÍMICAS
Departamento de Química Física I



**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE DÍMEROS CON
ENLACE DE HIDRÓGENO A TRAVÉS DE LA DENSIDAD
ELECTRÓNICA**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR POR Oscar Gálvez González**

Bajo la dirección de los Doctores:
Pedro C. Gómez Calzada
Luis Fernández Pacios

Madrid, 2002

ISBN: 84-669-1856-6

Universidad Complutense de Madrid
Facultad de C. C. Químicas
Departamento de Química Física I

Estudio de la formación de dímeros con enlace de hidrógeno a través de la densidad electrónica



Óscar Gálvez González

Universidad Complutense de Madrid
Facultad de C.C. Químicas
Departamento de Química Física I

Estudio de la formación de dímeros con enlace de hidrógeno a través de la densidad electrónica



Directores:

Dr. Pedro C. Gómez Calzada
U. Complutense de Madrid
Facultad de C.C. Químicas
Departamento Química Física I

Dr. Luis Fernández Pacios
U. Politécnica de Madrid
E.T.S.I. Montes
Departamento de Química y Bioquímica

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Quiero dar las gracias más sinceras a mis directores de tesis, Pedro y Luis, por su predisposición, su amistad, su comprensión y su impecable dirección. Ha sido un auténtico placer estar con ellos estos años, aprender y sobre todo conocerlos. Espero que ellos hayan sacado de todo esto, al menos la mitad de lo que yo me llevo.

No menos prioritario es el agradecimiento a mis padres, Julián y Pilar, a los que dedico esta memoria y sin los que no hubiera podido nunca realizar mi carrera y mi tesis. Y por supuesto dar las gracias a mi hermana, Marta, por ser como ella es y por dar tanto sentido a mi vida.

Agradezco al Ministerio de Educación y Ciencia, y al Ministerio de Ciencia y Tecnología la beca concedida para la realización de mi tesis doctoral.

Quiero agradecer al Dr. Javier Aoiz Molerres que me iniciara en el mundo de la investigación, que me diera la oportunidad de solicitar la beca para la realización de la tesis con mis actuales directores y que siempre tuviera la puerta abierta para cualquier asunto que me llevase hasta él. También agradecer a todo su equipo la ayuda prestada en todo momento.

Quiero dar las gracias a los doctores: José Carlos Conesa, Marcos Fernández y Arturo Martínez, por los meses que pasé en el Instituto de Catálisis del CSIC, que fueron unos de los más bonitos que recuerdo. También dar las gracias a todo el laboratorio por los buenos momentos que hemos pasado y por los buenos momentos que nos quedan por pasar.

También quiero agradecer al Dr. Peter Politzer, Dra. Jane S. Murray y todo su equipo de trabajo de la Universidad de New Orleans, por los dos meses tan agradables que me hicieron pasar en su compañía y por los conocimientos que me aportaron.

Quiero dar las gracias a todos los profesores de la quinta planta del edificio antiguo de la facultad de C.C. Químicas, en especial a Pepe, Emilia y Miguel, por su colaboración en todo momento y por su compañerismo.

Doy las gracias a todos mis amigos que a través de la "red" han hecho mi estancia aquí más amena. A mis amigas más especiales como Vera y a los que de otra manera también son especiales para mí.

Quiero agradecer de todo corazón al Club Amigos (chavales, voluntarios y todo lo que la asociación conlleva) el periodo de vida que hemos compartido y que ni mucho menos ha terminado. Lo que he aprendido como voluntario en esta asociación

me ha servido para madurar como persona y me ha ayudado a enfrentar de mejor manera los problemas que en una tesis siempre se dan.

Y por último agradecer a todos mis compañeros de universidad, mis amigos y mi grupo de teatro las ayudas prestadas, los buenos momentos y la amistad recibida. Espero que todos ellos tengan una brillante carrera.

Y para el lector de esta tesis, ánimo en su tarea.

ÍNDICE

Introducción	V
I. Teorías de la densidad electrónica	3
I.1. Teoría de Funcionales de la Densidad	3
I.2. Teoría de Átomos en Moléculas	9
II. Revisión del enlace de hidrógeno	25
II.1. Historia y definición	25
II.2. Características generales	28
II.3. Clasificación de los enlaces de hidrógeno	35
II.4. Naturaleza del enlace de hidrógeno	38
II.5. Relevancia química del enlace de hidrógeno	42
II.6. Métodos experimentales de estudio del enlace de hidrógeno	53
II.7. Tratamientos teóricos del enlace de hidrógeno	59
III. Sistemas en el equilibrio	69
III.1. Metodología	70
III.2. Geometría de equilibrio	71
III.3. Energía de disociación	78
III.4. Frecuencias de vibración	80
III.5. Análisis de los criterios de Popelier	86
IV. Variación de las propiedades del enlace de hidrógeno con la distancia intermonomérica	105
IV.1. Metodología	105
IV.2. Geometría	106
IV.3. Energía de disociación. Error de superposición de base	119
IV.4. Análisis de los criterios de Popelier	120
V. Características del enlace de hidrógeno en dímeros	151
V.1. Análisis de las propiedades en el equilibrio	151
V.2. Variación con la distancia $H\cdots B$ de las longitudes de los enlaces involucrados en la formación del enlace de hidrógeno	157
V.3. Variación con la distancia $H\cdots B$ de las propiedades en el punto crítico del enlace de hidrógeno	159
V.4. Variación con la distancia $H\cdots B$ de las propiedades integradas	168
Conclusiones	175

Apéndices

Apéndice I: Teoremas de Hohenberg-Kohn_____	181
Apéndice II: Formas analíticas de algunos funcionales ampliamente usados en cálculo DFT_____	183
Apéndice III: Densidad de energía cinética_____	185
Apéndice IV: Geometría de equilibrio_____	187
Apéndice V: Frecuencias vibracionales_____	195
Apéndice VI: Análisis de las propiedades topológicas integradas para el complejo ácido fórmico/formamida_____	201
Bibliografía_____	209

Introducción

INTRODUCCIÓN

Dentro de las diferentes interacciones moleculares que se producen en la naturaleza, el enlace de hidrógeno es una de las más comunes. Es el responsable de la estructura y propiedades de especies químicas tan esenciales para la vida como el agua, el ADN, las proteínas, etc. Desde los primeros indicios de la formación de este tipo de enlaces se ha intentado plantear modelos y teorías para comprender su naturaleza. A pesar de las numerosas tentativas en explicar esta interacción, hoy en día todavía existe un debate abierto en torno a su naturaleza. Aparte del interés académico del estudio teórico del enlace de hidrógeno, un buen entendimiento del mismo es clave para la comprensión y predicción de las propiedades de estos sistemas.

En este contexto, la presente tesis pretende ser una contribución en el intento de comprender la naturaleza del enlace de hidrógeno. Para este propósito se ha realizado un estudio de la densidad electrónica de diferentes dímeros, de pequeño y mediano tamaño, que se unen por medio de esta interacción. La principal novedad de este estudio es que no sólo se ha limitado a la estructura de equilibrio de los dímeros, sino que se ha realizado un análisis de la variación de las propiedades con la distancia intermonomérica. Los dímeros escogidos son ejemplos representativos de los enlaces de hidrógeno que aparecen más frecuentemente en la naturaleza: $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-$, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{}$. Por otra parte, se ha intentado elegir sistemas para los que exista información muy precisa tanto experimental como teórica con objeto de calibrar la metodología de estudio que se va a utilizar. Finalmente, la elección de estos dímeros se ha planteado como un primer paso para futuros estudios de sistemas más complejos con enlaces de hidrógeno.

Para el cálculo de las geometrías, frecuencias y densidades electrónicas de los sistemas se ha empleado la Teoría de Funcionales de la Densidad y más concretamente del método B3LYP. En acuerdo con estudios anteriores llevados a cabo usando esta misma metodología, se ha comprobado que dan una buena estimación del canje y correlación electrónica en este tipo de sistemas, efectos claves para una buena descripción de la interacción por enlace de hidrógeno. La base elegida para el cálculo químicocuántico es una de las conocidas bases de Pople, cuya notación es 6-311G++(d,p). La elección de esta base se debe a que presenta un equilibrio entre fiabilidad y flexibilidad por una parte, y posibilidad práctica de realizar un número muy elevado de cálculos, por otra. Para el tratamiento de la información contenida en

la densidad electrónica de estos sistemas se ha hecho uso de la Teoría de Átomos en Moléculas. Por medio de esta teoría se realiza un estudio topológico de la densidad junto con el cálculo de propiedades atómicas que proporcionan la información necesaria que nos ha permitido dar una visión de la naturaleza de este enlace en los dímeros estudiados.

La presente memoria está estructurada en cinco capítulos como se explica a continuación. En el capítulo I se presenta una breve introducción a los aspectos más relevantes para este trabajo de la Teoría de Funcionales de la Densidad y de la Teoría de Átomos en Moléculas. En el capítulo II se expone una revisión actualizada del enlace de hidrógeno analizando las diferentes teorías que se han propuesto para explicar su naturaleza, los métodos teóricos y experimentales más empleados para su estudio así como las propiedades más relevantes de esta interacción. En el capítulo III se presenta una caracterización de los sistemas estudiados en el equilibrio con un doble objetivo: por un lado calibrar la metodología empleada y por otro describir las propiedades más interesantes para el estudio de la interacción por enlace de hidrógeno. En el capítulo IV se analiza cómo varían las propiedades consideradas en el capítulo anterior cuando los monómeros se aproximan en el espacio disminuyendo su distancia intermolecular. Finalmente, el capítulo V muestra el resumen de los rasgos más relevantes encontrados en los dos capítulos anteriores, y en función de estos se pretende dar una visión de la naturaleza de la interacción consecuente con los resultados mostrados. Por último, la memoria se completa con las conclusiones fundamentales, unos apéndices en los que se ha reunido información complementaria sobre algunos de los aspectos tratados en los capítulos anteriores y la bibliografía.

Capítulo I

I. TEORÍAS DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA

En este capítulo se presenta una breve introducción sobre las propiedades y métodos teóricos para la determinación de la densidad electrónica por medio de la Teoría de Funcionales de la Densidad. Posteriormente se introducirá una breve descripción de la Teoría de Átomos en Moléculas mediante la que se puede realizar un estudio topológico de la densidad electrónica. Ambas teorías son las empleadas para la obtención de los resultados de esta tesis.

I.1. Teoría de Funcionales de la Densidad

En 1964 P. Hohenberg y W. Kohn [1] publican dos teoremas que convierten a la densidad electrónica en un objeto esencial sobre el que construir nuevos desarrollos teóricos dentro de la Mecánica Cuántica. Su enunciado es el siguiente:

1. *Salvo por una constante aditiva trivial, el potencial externo de un sistema $V(\vec{r})$ y el número de electrones N , que fijan todas las propiedades del estado fundamental, vienen determinados completamente por la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$.*
2. *Para una densidad de prueba $\tilde{\rho}(\vec{r})$, definida positiva, $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$, y normalizada al número de electrones del sistema, $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$, se obtiene una energía total E_V , que depende sólo del potencial externo $V(\vec{r})$, y que es siempre mayor que la energía total exacta, $E_0 \leq E_V[\tilde{\rho}]$. La igualdad implica que $\tilde{\rho}(\vec{r})$ es la verdadera densidad electrónica del estado fundamental.*

Estos dos teoremas dan a la Teoría de Funcionales de la Densidad [2-6] (DFT^a) un soporte riguroso esencial que le convierten en alternativa a los métodos teóricos que utilizan la función de onda como objeto central. La demostración de estos dos teoremas se expone en el apéndice I.

La densidad electrónica a primer orden se define como:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}' \quad (\text{I.1})$$

En esta forma compacta de escribir la $\rho(\vec{r})$ se supone implícita la suma sobre todas las

^a Debido a la extendida utilización del inglés como idioma científico, hemos creído conveniente en este trabajo, salvo algunas excepciones, usar todos los acrónimos originales, con el fin de que puedan resultar más fácilmente reconocidos en libros de texto o en artículos escritos en inglés.

coordenadas de espín. La integración sobre \vec{r}' denota coordenadas de espín y espaciales de todos los electrones menos uno. Esta expresión es sólo función de las coordenadas espaciales, mientras que la función de onda, Ψ , es una función $4N$ dimensional (3 coordenadas espaciales más una de espín), donde N denota el número de electrones del sistema. Así pues al utilizar la densidad electrónica en vez de la función de onda, se reduce de una manera considerable el número de variables del sistema.

La densidad electrónica es no negativa por definición y da la probabilidad de encontrar electrones en un elemento diferencial de volumen en torno a \vec{r} . Su integración sobre todo el espacio debe ser igual al número total de electrones en el sistema, $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$. Las unidades de $\rho(\vec{r})$ son por tanto electrones/volumen, y es usual dar sus valores numéricos en unidades atómicas: e/bohr^3 ó $e/\text{Å}^3$.

A diferencia de Ψ , la densidad es una magnitud observable del sistema determinable experimentalmente a partir de medidas de difracción de rayos X o de difracción de neutrones. Tanto si procede de un cálculo teórico como si se ha determinado experimentalmente, la ρ proporciona de forma directa e inmediata información sobre la estructura espacial del sistema. A modo de ilustración la figura I.1 muestra dos mapas de densidad electrónica de la molécula $\text{Ni}(\text{C}_4\text{N}_4\text{H}_2)_2$, uno obtenido experimentalmente por difracción de rayos X, y el otro calculado de forma teórica con un método *ab initio*.

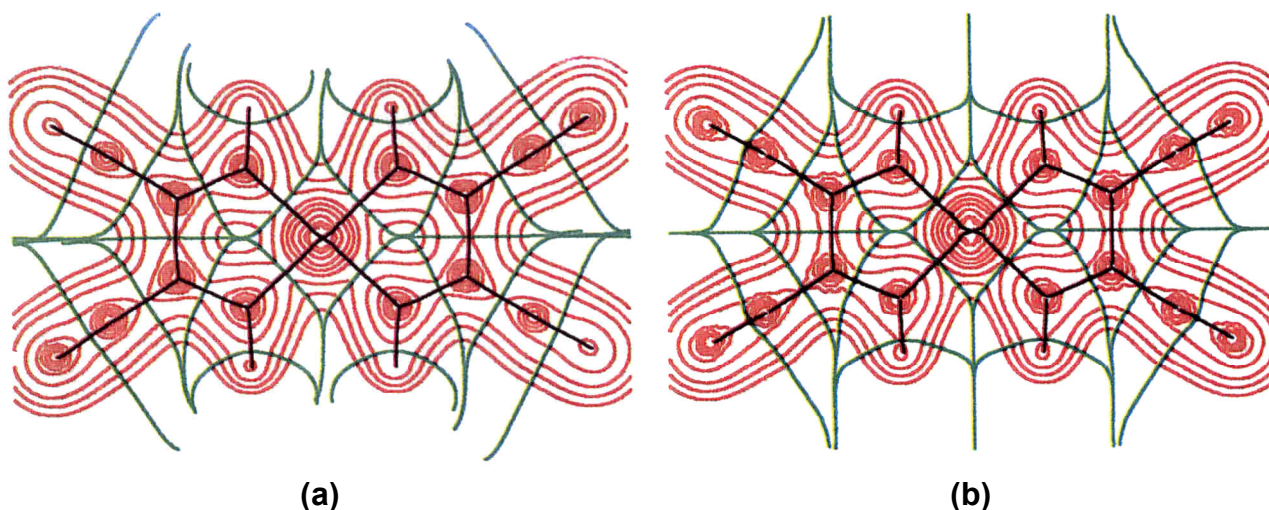


Figura I.1. Densidad electrónica (rojo), estructura molecular (negro) y dominios atómicos separados por líneas verdes, para la molécula de $\text{Ni}(\text{C}_4\text{N}_4\text{H}_2)_2$, (a) determinada a través de difracción de rayos X, y (b) calculada. El patrón de las líneas de contorno es 2×10^n , 4×10^n y 8×10^n , donde n varía desde -3 a 0 en u.a. Figura extraída de la referencia [7].

Con el ánimo de plasmar el formalismo de Hohenberg y Kohn en cálculos prácticos de sistemas reales, descomponemos la energía total en distintas contribuciones:

$$E_V[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho] \quad (I.2)$$

La práctica habitual en DFT es escribir corchetes para señalar la dependencia funcional. $T[\rho]$ es el funcional de energía cinética, $V_{ee}[\rho]$ es el funcional de la energía potencial correspondiente a la interacción interelectrónica, y $V_{ne}[\rho]$ es el funcional de energía potencial correspondiente a la interacción de los núcleos con los electrones, y que es el llamado potencial externo del sistema, $V(\vec{r})$. $F_{HK}[\rho]$ es el funcional de Hohenberg y Kohn que se escribe como:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (I.3)$$

mientras que el término interelectrónico se puede expresar como:

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + V_{XC}[\rho]$$

donde $J[\rho]$ representa el funcional del potencial coulombiano, y $V_{XC}[\rho]$ las interacciones interelectrónicas no clásicas que agrupan los efectos de canje y correlación. Nótese que el funcional de Hohenberg y Kohn no depende del potencial externo, se trata por tanto de un funcional universal aunque su forma es desconocida.

Las ecuaciones (I.2) y (I.3) permiten obtener las propiedades electrónicas del sistema de un modo tan riguroso como el dado por la función de onda. Para poder aplicar este formalismo a la realización de cálculos prácticos, Kohn y Sham [8] (KS) elaboran un procedimiento basado en la siguiente estrategia:

Propusieron plantear el cálculo de la energía cinética bajo la suposición de un sistema ficticio en el que los electrones no interaccionan. En ese sistema el funcional de la energía cinética exacto es por definición:

$$\begin{aligned} T_S[\rho_{exacta}] &= \sum_{i=1}^{\infty} n_i \langle \psi_i^{NO} | -\frac{\nabla^2}{2} | \psi_i^{NO} \rangle \\ \rho_{exacta} &= \sum_{i=1}^{\infty} n_i | \psi_i^{NO} |^2 \\ N &= \sum_{i=1}^{\infty} n_i \end{aligned} \quad (I.4)$$

siendo ψ_i^{NO} los espinorbitales naturales y n_i sus números de ocupación, $0 \leq n_i \leq 1$, es decir, los autovectores y autovalores de la matriz densidad final correspondiente a la Ψ

exacta. Puesto que la matriz densidad exacta no es conocida, la densidad electrónica se representa usando un conjunto de funciones monoeléctricas auxiliares (orbitales):

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (I.5)$$

La energía cinética así calculada es análoga a la dada por la teoría Hartree-Fock (HF).

En este sistema de referencia, el funcional de la energía viene dado por:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (I.6)$$

donde el término $V_{xc}[\rho]$ se puede descomponer en:

$$V_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (I.7)$$

Así escrito, este funcional agrupa todas las interacciones interelectrónicas no clásicas (canje y correlación), así como la diferencia entre la energía cinética exacta y la dada por el sistema no interaccionante. Esta última diferencia suele ser pequeña: por ejemplo en un cálculo HF la energía cinética del sistema no interaccionante es aproximadamente el 99% de la energía cinética real. En la expresión (I.7) el término dominante es la energía de canje. Para el átomo de neon por ejemplo, la energía de canje es -12 u.a. mientras que la energía de correlación es tan sólo de -0.39 u.a. [9].

La forma exacta del funcional de canje-correlación $V_{xc}[\rho]$ no es conocida, lo que da lugar a la existencia de diferentes aproximaciones dentro de la DFT para definir los términos de canje y correlación. Una práctica habitual en casi todos los métodos es dividir ese funcional en dos contribuciones separadas de canje y correlación:

$$V_{xc}[\rho] = V_x[\rho] + V_c[\rho] \quad (I.8)$$

la justificación de esta práctica es obvia, pues como se dijo antes, de estos dos términos, el de canje es, con diferencia, el dominante.

De una forma general se denomina con el término "local" a aquellas aproximaciones a $V_{xc}[\rho]$ que dependen sólo de la densidad o de potencias de ésta, pero no de sus derivadas, que son denominadas como términos "no locales". En la aproximación de densidad local (LDA) se supone que la densidad electrónica puede deducirse a partir de un modelo de gas uniforme. La energía potencial de canje para un gas electrónico uniforme fue encontrada por Dirac [10]:

$$V_x^{LDA} = -c_x \rho^{1/3}(\vec{r}) \quad (I.9)$$

Slater [11] propuso en 1951 un método, llamado $X\alpha$, para simplificar el cálculo (implícitamente no local) del canje en el método HF. En él introducía una aproximación LDA para el cálculo del canje, similar al funcional de Dirac:

$$V_{X\alpha}(\vec{r}) = -\frac{3}{2}\alpha c_x \rho^{1/3}(\vec{r}) \quad (\text{I.10})$$

Cuando $\alpha = 2/3$ esta expresión coincide con (I.9). El método $X\alpha$ original usaba $\alpha = 1$ pero se ha comprobado que el valor de $3/4$ proporciona mejores resultados en sistemas atómicos y moleculares.

El término de correlación en la LDA fue estudiado en 1980 por Vosko, Wilk y Nusair [12], VWN, quienes determinaron una forma analítica del funcional de correlación LDA, que se tiene hoy día por una de las más fiables entre las disponibles para la correlación de un gas electrónico. La forma analítica de este funcional de correlación se da en el apéndice II, y a pesar de su complicada forma se trata de una aproximación local a la correlación electrónica, es decir, no aparecen derivadas de la densidad.

Para mejorar las aproximaciones LDA, un paso lógico es hacer que las energías de canje y correlación dependan no solamente de la densidad electrónica sino también de sus derivadas. Estos métodos son conocidos como Correcciones de Gradiente o Aproximaciones de Gradiente Generalizado (GGA), y la presencia del gradiente de la densidad, $\nabla\rho$, los convierte en aproximaciones no locales. El procedimiento para introducir correcciones en términos de $\nabla\rho$ se puede expresar por medio de ciertas funciones $F(s)$ que contienen las correcciones de canje y correlación,

$$V_X^{GGA}[\rho] = -c_X \int \rho^{4/3} F(s) d\vec{r}, \quad s = \frac{\nabla\rho(\vec{r})}{2(3\pi^2)^{1/3} \rho^{4/3}} \quad (\text{I.11})$$

donde hemos supuesto sólo el ejemplo de canje. La forma que tome la función $F(s)$ dependerá de la distinta corrección empleada. Como ejemplo trivial, el funcional de canje LDA, funcional de Dirac (I.9), corresponde al caso $F(s)=1$.

El funcional de canje que incorpora una corrección de gradiente más extendido en la actualidad es el de Becke [13] cuya forma analítica se da en el apéndice II. Esta corrección presenta términos de inhomogeneidad hasta productos de gradientes. El funcional de correlación no local con correcciones de gradiente más empleado en aplicaciones de la DFT es el de Lee-Yang-Parr [14], LYP, (dado en el apéndice II) y al igual que en el funcional de Becke, las correcciones de inhomogeneidad incluyen términos sólo hasta producto de gradientes. Se ha comprobado reiteradamente en los últimos años la alta fiabilidad de la combinación BLYP, $V_X^B[\rho] + V_C^{LYP}[\rho]$, en la inclusión de correcciones de gradiente al cálculo de $V_{XC}[\rho]$.

Puesto que en la práctica los cálculos DFT autoconsistentes basados en el esquema KS se realizan de forma equivalente a los cálculos autoconsistentes convencionales basados en la función de onda, se pueden implementar de modo directo en paquetes de cálculo estándar. Es lo que se hizo con el conocido programa de cálculo *ab initio* GAUSSIAN [15], primero como una adición aparte a G92, después, ya completamente integrado en el propio paquete, con G94 y G98.

Dentro de los procedimientos generales de cálculo *ab initio*, pueden incluirse efectos de canje y correlación en la aproximación LDA o con correcciones de gradiente, según el siguiente esquema:

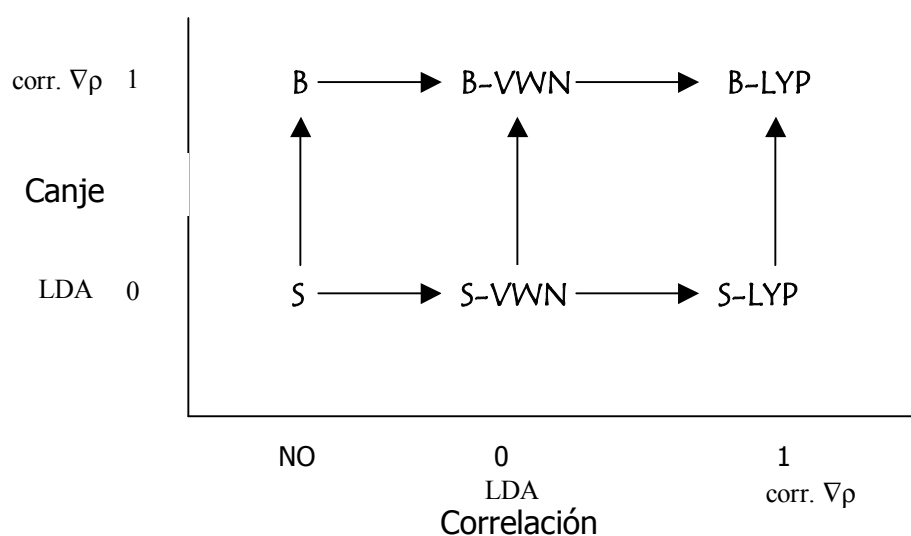


Figura I.2. Esquema de métodos de cálculo en DFT. S, representa la aproximación de Slater [11] al término de canje. B representa la aproximación de Becke [13] al canje. LYP hace relación a la aproximación de Lee-Yang-Parr [14] al funcional de correlación, y VWN a la aproximación LDA del término de correlación de Vosko, Wilk y Nusair [12].

Como en la formulación de KS, en principio, el funcional de canje puede expresarse en términos de los espinorbitales del sistema, se pueden calcular efectos de canje exactamente a través del método de Hartree-Fock, dejando sólo la tarea de aproximar el término de correlación. Esta idea fue apuntada ya en el trabajo de KS de 1965 pero como los orbitales KS no son los mismos que los orbitales HF, su puesta en práctica requirió un estudio cuidadoso posterior. En los últimos años se ha empezado a usar esta idea, así en 1993, Becke [16] basándose en la sugerencia de Kohn y Sham propuso una nueva estrategia para el cálculo DFT de los efectos de canje y correlación: los llamados funcionales híbridos, que incluyen una mezcla de canje HF y DFT junto con la correlación DFT:

$$V_{XC}^{hibrido} = c_{HF} V_X^{HF} + c_{DFT} V_{XC}^{DFT} \quad (I.12)$$

En esta expresión general los c_i son constantes numéricas para las que existen valores prefijados o que pueden ser modificados por el usuario.

Un ejemplo particularmente afortunado por su enorme éxito en los resultados es el funcional híbrido con 3 parámetros propuesto por Becke, y conocido como funcional B3LYP, que mezcla canje HF y LDA, incluye correcciones de gradiente al término de canje y trata la correlación con el funcional LDA de VWN y la corrección de gradiente de LYP. Su expresión es:

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_X^{LDA} + c_0 (E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + c_X E_X^B + E_C^{VWN} + c_C (E_C^{LYP} - E_C^{VWN}) \quad (I.13)$$

donde $c_0=0.20$ $c_X=0.72$ $c_C=0.81$, valores numéricos obtenidos por Becke mediante ajustes de mínimos cuadrados a resultados experimentales de energías de atomización, potenciales de ionización, afinidades protónicas y energía atómicas en un conjunto elegido de moléculas [16].

El método B3LYP es el empleado en este trabajo, tanto para calcular la densidad electrónica de los sistemas, como para determinar geometrías, frecuencias, energías de disociación y otras propiedades, tal como se discuten en los capítulos III, IV y V. Aunque existe una abundante literatura sobre la alta fiabilidad de los resultados B3LYP, su aplicación en sistemas con enlaces de hidrógeno es mucho más reciente. Estas primeras aplicaciones sugieren también un excelente comportamiento del método [17-19]. Los buenos resultados encontrados en esta tesis, expuestos en los capítulos citados, refuerzan la idea de usar este método DFT como herramienta de estudio teórico de sistemas con enlaces de hidrógeno.

I.2. Teoría de Átomos en Moléculas

Si buscamos en un libro de Química General la definición precisa de enlace químico, muy probablemente no la encontraremos, aunque quizás si encontremos largas explicaciones con gran cantidad de ejemplos. Sin embargo el concepto de enlace es una de las ideas fundamentales de la Química tradicional. Algo parecido ocurre con la idea de átomo cuando éste forma parte de una molécula. La Teoría de Átomos en Moléculas (AIM) [20, 21] proporciona una definición rigurosa de ambos, que se anticipa aquí aunque más adelante se explicarán los conceptos que aparecen en las dos definiciones:

Átomo: Un átomo, libre o enlazado, es definido como la unión de un atractor y su cuenca asociada [22].

Enlace químico: Se produce un enlace químico entre átomos cuando existe una línea de interacción atómica entre ellos [23].

AIM es una teoría interpretativa que ayuda a recobrar conceptos químicos a través de un estudio topológico y riguroso de la densidad electrónica. La teoría no es dependiente de ningún método de cálculo ni experimental, y como punto de partida sólo necesita la densidad electrónica del sistema, que ha podido ser obtenida por cálculos cuánticos o por técnicas de difracción.

En todo este trabajo hemos hecho uso de la teoría AIM para caracterizar los sistemas estudiados y calcular ciertas propiedades que permiten entender parte de la química subyacente al enlace de hidrógeno. Introduciremos a continuación los conceptos esenciales de la teoría AIM que serán empleados posteriormente.

Puntos críticos de la densidad. Clasificación y propiedades

En matemáticas un *punto crítico*, CP, se define como cualquier punto asociado a una función matemática donde el gradiente de dicha función se anula ($\vec{\nabla}f = 0$). Si la función es la densidad electrónica, que depende de las tres variables espaciales, el vector gradiente de la densidad, $\vec{\nabla}\rho$, se define como:

$$\vec{\nabla}\rho(x, y, z) = \vec{u}_x \frac{\partial\rho(x, y, z)}{\partial x} + \vec{u}_y \frac{\partial\rho(x, y, z)}{\partial y} + \vec{u}_z \frac{\partial\rho(x, y, z)}{\partial z} \quad (\text{I.14})$$

El vector gradiente es siempre perpendicular a una superficie de densidad constante y apunta hacia el valor más alto de la función. Cada vez que este vector se anula tenemos un punto crítico de la densidad electrónica. En un mapa de ρ aparecen puntos críticos en zonas interatómicas y en las posiciones de los núcleos^b.

Para clasificar topológicamente los puntos críticos, se debe calcular la matriz de derivadas segundas de la densidad electrónica o matriz hessiana:

^b En realidad no se puede considerar de manera rigurosa que haya un CP en los núcleos, pues debido a la condición de cúspide el gradiente de ρ presenta una discontinuidad en el núcleo. A efectos prácticos esta diferencia no causa ningún problema y ese máximo de la densidad en los núcleos se asemeja a un verdadero CP [24].

$$\nabla\nabla\rho = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (\text{I.15})$$

La diagonalización de esta matriz da sus autovalores y autovectores a través del sistema de ecuaciones:

$$(\nabla\nabla\rho) \vec{u}_i = \lambda_i \vec{u}_i, \quad (i = 1, 2, 3)$$

donde λ_i es el i ésimo autovalor, y \vec{u}_i el correspondiente autovector columna de tres componentes (vamos a adoptar la convención de que $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$). Los tres autovectores son mutuamente ortogonales y coinciden con los llamados ejes principales de curvatura. Puesto que se trata de la matriz de derivadas segundas, un autovalor positivo representa un mínimo en esa dirección, y un autovalor negativo un máximo.

Tabla I.1. Resumen de los distintos tipos de puntos críticos de la densidad electrónica.

Nombre	Abreviatura	λ_1	λ_2	λ_3	(r, s)
Punto crítico de jaula	CCP	+	+	+	(3, +3)
Punto crítico de anillo	RCP	-	+	+	(3, +1)
Punto crítico de enlace	BCP	-	-	+	(3, -1)
Atractor (no) nuclear	(N)NA	-	-	-	(3, -3)

Para establecer la clasificación de los puntos críticos se define el rango, r , de un punto crítico como el número de autovalores no nulos. Cuando un autovalor es positivo se le asigna un valor +1, y cuando es negativo -1; se define la signatura, s , como la suma de estos números. Los puntos críticos vienen caracterizados por su rango y signatura expresados por el par (r, s) . Se tiene así la tabla I.1 de caracterización topológica de los diferentes puntos críticos. El nombre que recibe cada CP hace referencia a la topología de la densidad electrónica donde aparece. Un CP (3, -3) es un máximo en todas las direcciones y al coincidir habitualmente con la posición del núcleo se denomina atractor nuclear^c. Un punto crítico (3, -1) es un máximo en 2

^c Existen CP (3, -3) que son máximos en todas las direcciones y no coinciden con los núcleos, son los denominados atractores no nucleares [21].

direcciones y un mínimo en una y aparece en un punto intermedio ente dos átomos enlazados; si además el sistema está en su configuración de equilibrio, se le denomina punto crítico de enlace BCP. Un punto crítico de anillo es un máximo en una dirección y un mínimo en dos direcciones y aparece en moléculas que contiene estructuras tipo anillo (como el benceno por ejemplo). Por último, el punto crítico de jaula es un mínimo en todas las direcciones y aparece en estructuras tridimensionales cerradas como el C_4H_4 . En la figura I.3 se presenta un mapa de relieve y un mapa de contorno de la densidad electrónica del dímoro de ácido fórmico, estudiado en esta tesis (ver capítulos III-V), donde se presentan distintas clases de puntos críticos.

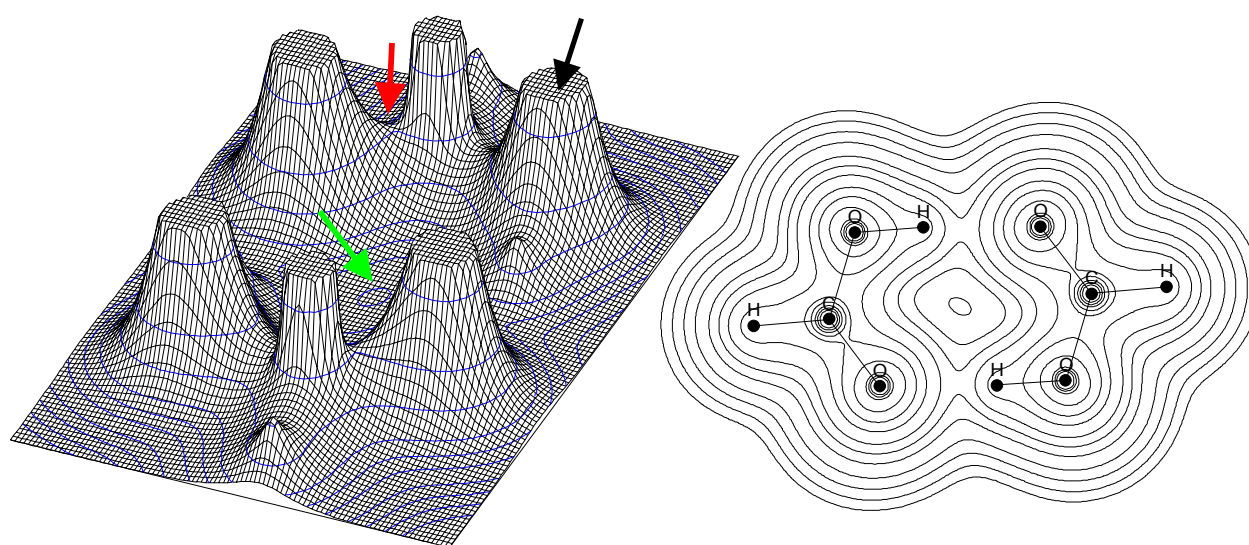


Figura I.3. Mapa de relieve y de contorno de la densidad electrónica del dímoro de ácido fórmico, calculado en el presente trabajo. Las flechas señalan distintos CP: roja señala CP (3, -1), verde CP (3, +1) y negra CP (3, -3). Con líneas azules se representan los contornos de la densidad electrónica.

Los puntos críticos en la tabla I.1 guardan una relación entre sí conocida como *regla de Poincaré-Hopf* [25]. Esta expresión es válida en cualquier función escalar no periódica en 3 dimensiones, aunque aquí la empleamos para tratar la densidad electrónica, en cuyo caso presenta la siguiente forma:

$$n - b + r - c = 1 \quad (\text{I.16})$$

donde n es el número de (N)NAs, b el número de BCPs, r el número de RCPs y c el número de CCPs.

La suma de los autovalores de la matriz hessiana es la laplaciana de la densidad en el CP;

$$\nabla^2 \rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (\text{I.17})$$

Puesto que la derivada segunda de una función mide su curvatura local, cuando tenemos valores de la laplaciana de ρ mayores que cero podemos decir que existe una depresión local de la densidad, es decir, en una esfera de radio infinitesimal centrada en el punto objeto de estudio, los valores de ρ en los puntos dentro de la esfera son mayores que en el punto en cuestión. Análogamente, cuando la laplaciana presenta valores negativos, la densidad electrónica presentará una concentración local.

Teniendo en cuenta esta interpretación, inherente a una derivada segunda, si el valor de la laplaciana en un BCP es menor que cero, se tendrá una mayor concentración de carga electrónica en un entorno infinitesimal. Esta carga es aportada de una manera compartida por los dos núcleos, y por ello a este tipo de interacción, dentro de la teoría AIM, se le denomina *interacción compartida*. Si por el contrario el valor de la laplaciana en un BCP es positivo entonces habrá una menor carga en una zona infinitesimal en torno a ese BCP, lo que en teoría AIM se denomina *interacción de capa cerrada*. Normalmente los enlaces iónicos, enlaces de hidrógeno (HB) e interacciones de van der Waals en general, son interacciones de capa cerrada, y a menudo tienen valores de la densidad del BCP, ρ_b , del orden de 10^{-2} u.a. y valores de la laplaciana positivos, mientras que los enlaces covalentes y polares son interacciones compartidas que presentan valores de ρ_b alrededor de 10^{-1} u.a., un orden de magnitud mayor que las anteriores, y laplacianas negativas.

En la figura I.4 se muestra un mapa de contorno de la laplaciana para el dímero de fluoruro de hidrógeno, estudiado en este trabajo (ver capítulos III-V). Con cruces se señalan las posiciones de los puntos críticos de enlace: los pertenecientes al enlace H-F caen en una zona de valores negativos, característica del enlace covalente, mientras que el BCP asociado al enlace de hidrógeno tiene un valor de laplaciana positivo, propio de una interacción de capa cerrada. Las flechas indican mínimos locales de la laplaciana, asociados a zonas de concentración de carga y que por su posición pueden relacionarse con los pares electrónicos sin compartir del átomo de flúor.

Debido a que valores negativos de la laplaciana se corresponden con zonas de concentración de carga y viceversa, es útil trabajar con la negativa de ésta, ya que intuitivamente se tiende a relacionar valores positivos con concentraciones de carga y negativos con depresiones de carga. Así, se define:

$$L(\vec{r}) = -\nabla^2 \rho(\vec{r}) \quad (\text{I.18})$$

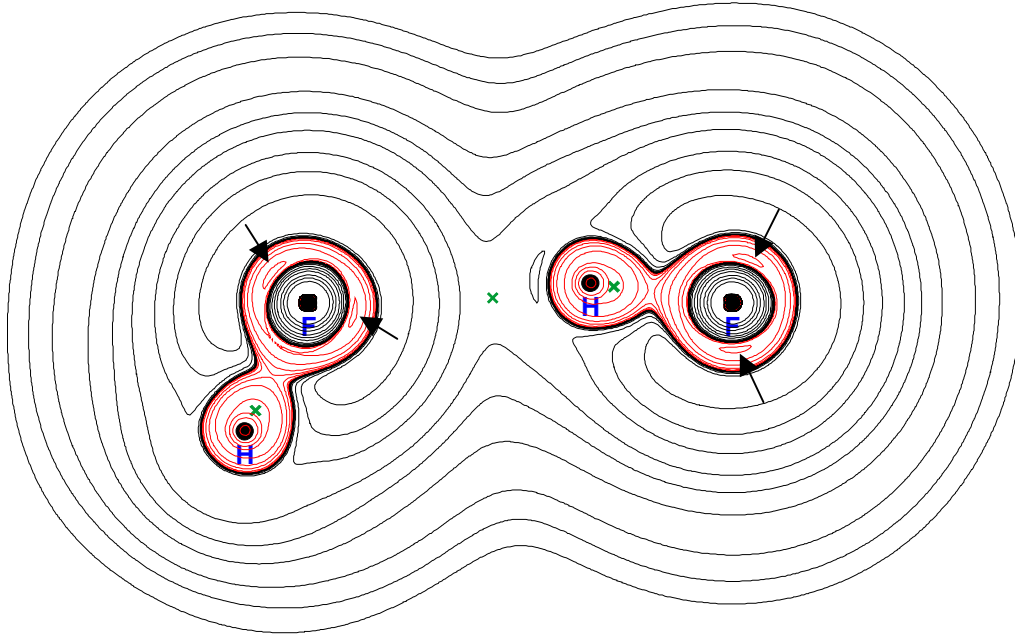


Figura I.4. Mapa de contorno de la laplaciana para el dímero de fluoruro de hidrógeno, calculado en este trabajo. Las líneas negras representan valores positivos de la laplaciana y las rojas valores negativos. Las líneas de contorno corresponden a valores incrementados de acuerdo el patrón 2×10^n , 4×10^n y 8×10^n , donde n varía desde -2 a 2 u.a., tanto para los valores positivos como para los negativos. Con cruces verdes se indican los CP (3, -1). Las flechas negras señalan mínimos locales de la laplaciana.

La aplicación del teorema del virial local [20, 21] a cualquier punto del dominio molecular, conduce a:

$$2G(\vec{r}) + \mathcal{V}(\vec{r}) = \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\vec{r}) \quad (\text{I.19})$$

donde $\mathcal{V}(\vec{r})$ es la *densidad de energía potencial*, y $G(\vec{r})$ es la *densidad de energía cinética* definida por la expresión:

$$G(\vec{r}) = \frac{1}{2} N \int \nabla \Psi^* \cdot \nabla \Psi d\tau' \quad (\text{I.20})$$

detalles sobre la definición de la densidad de energía cinética dentro de la teoría AIM se dan en el apéndice III.

La ecuación (I.19) establece un balance entre la densidad de energía cinética y la potencial corregido por el valor de la laplaciana en el punto. Puesto que $G(\vec{r})$ es una magnitud definida positiva y $\mathcal{V}(\vec{r})$ es siempre negativa, la laplaciana de ρ será positiva cuando $2G(\vec{r}) > \mathcal{V}(\vec{r})$ y negativa en el caso contrario.

Se define la *densidad de energía total* en un punto como:

$$H(\vec{r}) = G(\vec{r}) + \mathcal{V}(\vec{r}) \quad (\text{I.21})$$

La densidad de energía total en un BCP, H_C , permite caracterizar el tipo de interacción [26, 27]. Un valor negativo de H_C indica que la energía potencial predomina sobre la cinética, y teniendo en cuenta la ecuación (I.19), puede interpretarse como una consecuencia de la acumulación de carga en el BCP, indicado por la laplaciana negativa. Al existir una acumulación de carga, interacciones donde $|\mathcal{V}_C| > G_C$ y $H_C < 0$, se dice que tienen carácter covalente. Una situación interesante se presenta cuando $H_C < 0$ pero $|\mathcal{V}_C| < 2G_C$ (la laplaciana por tanto es positiva), se ha comprobado en algunos sistemas que en esa situación la interacción presenta un carácter parcialmente covalente [26, 27], mientras que una $H_C > 0$ siempre es indicativo de interacciones de capa cerrada.

Campo vectorial del gradiente de ρ . Cuencas atómicas

El *campo vectorial* del gradiente de la densidad electrónica se representa mostrando las trayectorias trazadas por el gradiente de la densidad electrónica. Una trayectoria del gradiente, también llamada *camino del gradiente*, empieza en un punto arbitrario r_0 , donde se calcula el vector gradiente de la densidad, $\nabla\rho(r_0)$. A continuación un desplazamiento infinitesimal ∂r en la dirección del gradiente $\nabla\rho(r_0)$ lleva a un nuevo punto r_1 . La repetición sucesiva de esta operación determina el camino del gradiente que presenta las siguientes propiedades:

1. Es siempre ortogonal a superficies de valor constante en la función escalar (ρ en nuestro caso).
2. A través de un punto dado sólo pasa un camino de gradiente, suponiendo que $\nabla\rho \neq 0$.
3. Todas las trayectorias se deben originar en un punto donde $\nabla\rho$ se anula, es decir en un punto crítico de ρ .
4. El vector $\nabla\rho$ es tangente a su trayectoria en cada punto de r .

En la figura I.5 se representa el campo vectorial del gradiente de la densidad para la molécula de agua.

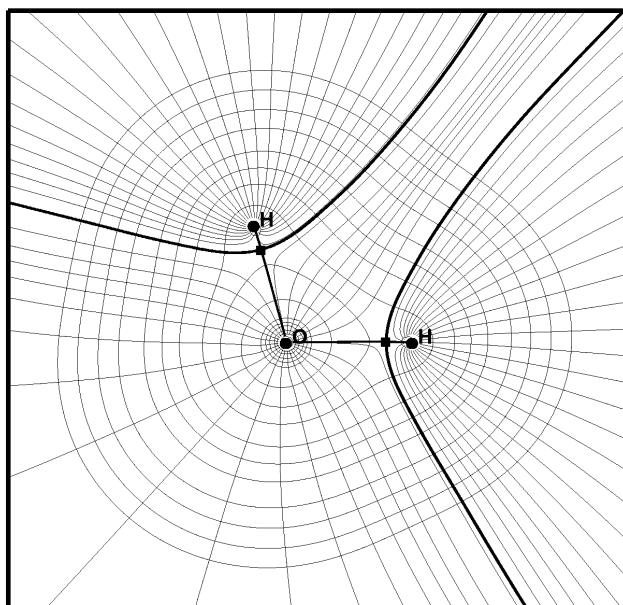


Figura I.5. Campo vectorial del gradiente superpuesto con la densidad electrónica para la molécula de H_2O , calculado en el presente trabajo. Los círculos representan atractores nucleares, CP (3, -3), mientras que los cuadrados representan BCP (3, -1).

Como vemos, las trayectorias del gradiente parecen delimitar regiones atómicas, denominadas *cuencas* y designadas con el símbolo Ω . Cada una de estas trayectorias terminan en los núcleos de los átomos, o más formalmente, todas las trayectorias terminan en CP (3, -3) que coinciden con los núcleos atómicos. Es por tanto esta propiedad topológica de la densidad electrónica de una molécula, la que permite dar la definición de átomo que mostramos al principio del capítulo, y que ahora puede entenderse con propiedad:

Átomo: *Un átomo, libre o enlazado, es definido como la unión de un atractor y su cuenca asociada.*

La cuenca de un átomo aislado se extiende por todo el espacio \mathbf{R}^3 , pero para una molécula los átomos vecinos están separados por una *superficie interatómica*, IAS, que siempre engloba un punto crítico. Una IAS esta formada por infinitos caminos del gradiente que surgen en el infinito y terminan en el CP, que resulta así ser un máximo.

La figura I.6 muestra la representación tridimensional de las superficies interatómicas, que separan las cuencas atómicas, en la molécula de agua, indicadas mediante trazo grueso en la figura I.5.

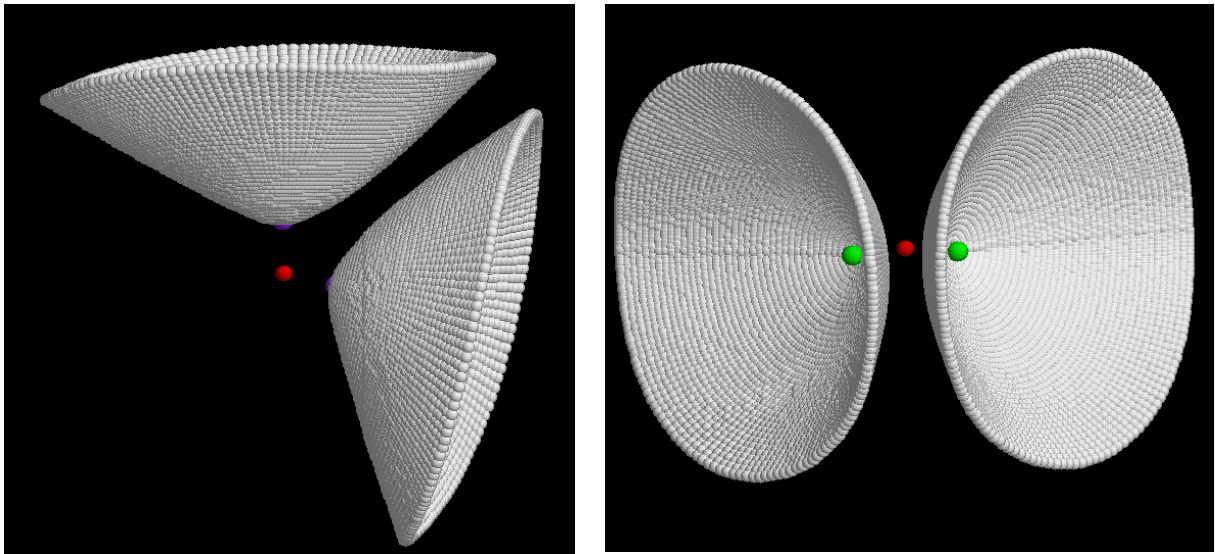


Figura I.6. Representación tridimensional de las dos IAS de la molécula de agua, elaborada en el presente trabajo. En color rojo se representa el átomo de oxígeno y en verde los hidrógenos. El color magenta indica los CP (3, -1).

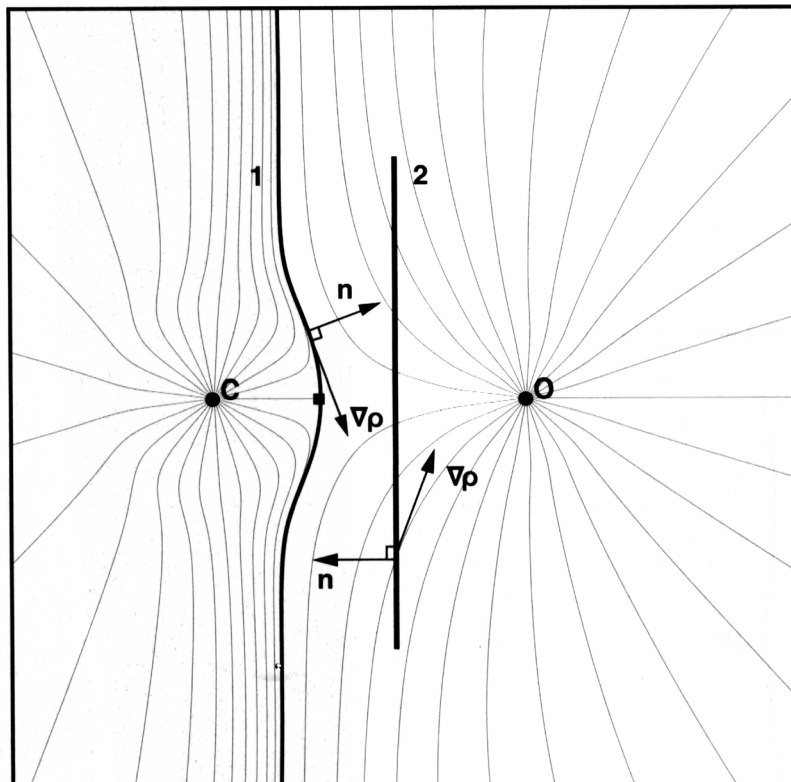


Figura I.7. Representación del campo vectorial del gradiente para la molécula de monóxido de carbono. Se representa la diferencia entre la IAS (1) y otra superficie arbitraria (2). En cualquier punto de la IAS, la normal a la superficie es perpendicular a $\nabla\rho$. Esta propiedad en cambio, no la tiene la superficie arbitraria (2). Figura extraída de la referencia [21].

Del propio concepto de superficie interatómica se sigue que en todos sus puntos el gradiente de la densidad es ortogonal al vector normal a la superficie,

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) \cdot \vec{n}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{I.22})$$

como se representa en la figura I.7, donde puede apreciarse que esta propiedad no se cumple en otra superficie distinta a la IAS. Esta cualidad de las IAS será utilizada en posteriores aplicaciones dentro de la teoría AIM, y se conoce como "*condición de flujo cero*".

En la figura I.5 se aprecian dos pares de caminos del gradiente (dibujados con trazo grueso) que nacen en cada uno de los dos puntos críticos (3, -1) y terminan en los atractores nucleares. Cada uno de estos dos caminos del gradiente definen una línea que une átomos vecinos. En todos los puntos de tales líneas, la ρ es máxima respecto a cualquier otra línea que pueda trazarse en la vecindad. Entre cualquier par de núcleos cuyas cuencas atómicas tengan una superficie de interacción atómica común, aparecen siempre esas líneas, que no tienen por qué ser rectas. Este nuevo objeto topológico se denomina *línea de interacción atómica*, AIL, y siempre aparece asociado con su correspondiente CP (3, -1). Si además el sistema se encuentra en su posición de equilibrio, la línea de interacción atómica se denomina *camino de enlace*, BP, y su punto crítico es el BCP.

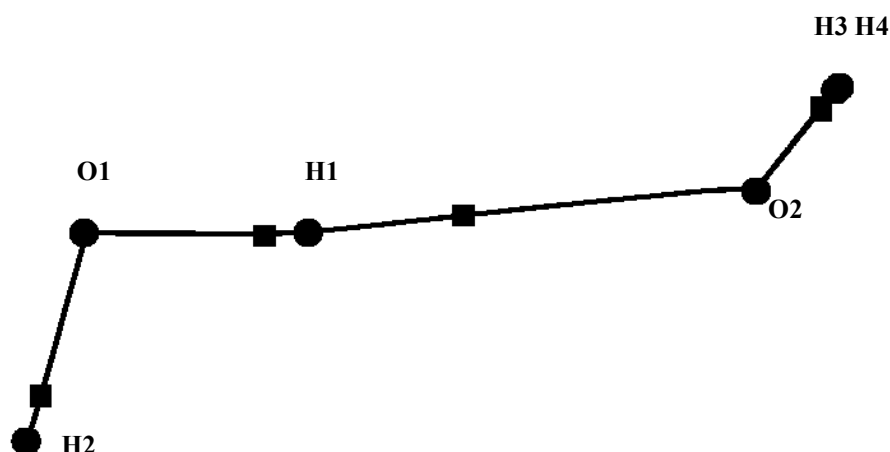


Figura I.8. Gráfico molecular para el dímero de agua en el plano formado por los átomos O1, H1 y O2, elaborado en el presente trabajo. Con círculos negros se representa los núcleos y con cuadrados los CP (3, -1). Los hidrógenos H3 y H4 están superpuestos al representarse la molécula en su plano de simetría.

Con esta última propiedad topológica de la densidad electrónica puede definirse de una manera rigurosa el enlace químico, tal como se presentó al principio de este apartado y que repetimos aquí después de haber introducido la terminología que en ella aparecían.

Enlace químico: *Se produce un enlace químico entre átomos cuando existe una línea de interacción atómica entre cada uno de ellos.*

Se puede decir que aparece un enlace químico cuando tenemos un camino de enlace. La representación pictórica de los núcleos atómicos y caminos de enlace junto con los BCP asociados se denomina *gráfico molecular*. Un ejemplo para el dímero de agua se muestra en la figura I.8.

Introduciendo la definición de densidad electrónica, ecuación (I.1), una propiedad atómica vendrá determinada por la integral sobre la cuenca atómica del operador que define la propiedad aplicado a la densidad:

$$A(\Omega) = \int_{\Omega} A_{\Omega} \rho(\vec{r}) d\tau \quad (I.23)$$

Una importante consecuencia de esta definición es que el valor medio de un observable en el sistema total $\langle \hat{A} \rangle$ se puede expresar como la suma de sus contribuciones atómicas $A(\Omega)$:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{\Omega} A(\Omega) \quad (I.24)$$

Esta propiedad es importantísima dentro de la teoría AIM ya que permite reconocer las contribuciones de los átomos o grupos funcionales a una determinada propiedad global de un sistema molecular.

Las propiedades atómicas que se han calculado en este trabajo, para estudiar los sistemas propuestos son las siguientes:

- Volumen atómico, $V(\Omega)$:

$$V(\Omega) = \int_{\Omega} d\tau \quad (I.25)$$

- Carga atómica, $q(\Omega)$:

$$q(\Omega) = Z_{\Omega} - \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) d\tau \quad (I.26)$$

donde Z_{Ω} es la carga nuclear.

- Momento dipolar atómico, $\mu(\Omega)$:

$$\mu(\Omega) = - \int_{\Omega} \vec{r}_{\Omega} \rho(\vec{r}) d\tau \quad (I.27)$$

siendo \vec{r}_Ω la distancia de un electrón desde el núcleo.

- o Energía cinética atómica, $T(\Omega)$:

$$T(\Omega) = \int_{\Omega} G(\vec{r}) d\tau \quad (I.28)$$

donde $G(\vec{r})$ es densidad de Energía cinética (I.20).

- o Energía atómica, $E(\Omega)$:

$$E(\Omega) = T(\Omega) + \mathcal{V}(\Omega) = -T(\Omega) \quad (I.29)$$

siendo $\mathcal{V}(\Omega)$ la energía potencial atómica.

La última igualdad de la ecuación (I.29) viene dada por aplicación del teorema del virial atómico. Se puede probar que el teorema del virial se cumple en una cuenca atómica, de igual modo que en la molécula global. Su expresión es:

$$-2T(\Omega) = \mathcal{V}(\Omega) \quad (I.30)$$

Por aplicación inmediata de la ecuación (I.30) se obtiene la contribución energética de cada átomo a la molécula global, $E(\Omega)$. En realidad existe un problema práctico en la aplicación de esta teoría, y es que no pueden usarse conjuntos de funciones de base de tamaño infinito, y la densidad de carga viene dada por la optimización de conjuntos de funciones de base de tamaño finito. La incompletitud de los conjuntos de base ocasiona que las fuerzas no se anulen en la configuración de equilibrio y por tanto la relación $\gamma = \langle \hat{\mathcal{V}} \rangle / \langle \hat{T} \rangle = -2$ no se satisfaga exactamente. Para corregir este problema los valores de $\langle \hat{T} \rangle$ y $\langle \hat{\mathcal{V}} \rangle$ son multiplicados por unos factores de corrección que dependen de γ . La energía cinética $T(\Omega)$ calculada desde la función de onda, se multiplica entonces por $(1+\gamma)$ para que la suma de las energías atómicas sea igual a la de la molécula global.

Aplicación de la teoría AIM al enlace de hidrógeno

Entre las múltiples aplicaciones de la teoría AIM, una particularmente interesante para los objetivos de esta tesis, es el estudio de la densidad electrónica en sistemas con enlaces de hidrógeno. En este contexto Koch y Popelier [29] establecieron en 1995 ocho criterios que debe cumplir una interacción interatómica para ser considerada enlace de hidrógeno. La posible interdependencia de estos criterios es todavía una cuestión abierta [21]. Dado que su análisis es una de las líneas de trabajo que seguiremos para investigar la naturaleza del enlace de hidrógeno,

simplemente se enumeran aquí estos criterios, demorando su consideración detallada a posteriores capítulos de esta memoria. Los ocho criterios son los siguientes:

1. Topología consistente para cada enlace de hidrógeno (que exista un CP, BP y IAS).
2. Un valor de ρ en el BCP que esté dentro de un rango de [0.002, 0.04] u.a.
3. Un valor de $L(r)$ en el BCP dentro del rango de [-0.15, -0.02] u.a.
4. Penetración mutua del hidrógeno y el átomo aceptor.
5. Pérdida de carga del átomo de H
6. Desestabilización energética del átomo de H.
7. Descenso del momento dipolar del átomo de H.
8. Descenso del volumen del átomo de H.

Capítulo II

II. REVISIÓN DEL ENLACE DE HIDRÓGENO

II.1. Historia y definición

Historia

Debido a que el enlace de hidrógeno aparece en estado sólido, líquido y gaseoso, los efectos de esta interacción fueron observados ya a finales del siglo XIX y principios del XX. Resulta difícil dar una fecha exacta del descubrimiento del enlace de hidrógeno. Los primeros indicios empezaron con la observación del gas de cloro hidratado por Faraday [30] en 1823. Los gases hidratados fueron extensamente estudiados en el siglo XIX, y 125 años después reconocidos como compuestos de inclusión, que dependen principalmente de las propiedades de enlace de hidrógeno del agua. A principios del siglo XX, los químicos alemanes Werner (1902) [31], Hantzsch (1910) [32] y Pfeiffer (1914) [33], usaron los términos *nebenvalenz* e *innere kompleksalzbildung* para describir interacciones de enlace de hidrógeno intra e intermoleculares. En 1912 Moore y Winmill [34] denominaron *uniones débiles* a ciertas interacciones de aminas en fase acuosa.

El concepto de enlace de hidrógeno como tal es atribuido a Huggins (1919) e independientemente a Latimer y Rodebush (1920) [35]. Si bien no ha quedado registrada la referencia bibliográfica de 1919, Huggins afirmó en un artículo publicado en 1971 [36] que él había sido el primer autor que introdujo el concepto de enlace de hidrógeno. De cualquier manera, estos primeros trabajos destacaron el papel esencial del átomo de hidrógeno en la interacción y curiosamente citaron el ejemplo de la interacción de aminas en agua de Moore y Winmill. En 1933 Astbury y Woods [37] estudiando la estructura del cabello, la seda y la lana, explicaron el plegamiento y desplegamiento de las cadenas polipeptídicas (observados por los cambios en el patrón de difracción de rayos X) mediante ciertos *puentes atómicos* que claramente indicaban enlaces de hidrógeno, aunque nunca emplearon este término.

En 1931 Pauling [38] en un artículo general sobre la naturaleza del enlace químico (precursor de su famoso libro *The Nature of the Chemical Bond* [39]), discutió la naturaleza del ión $[H:F:H]^-$ usando la terminología de "enlace de hidrógeno", posiblemente por primera vez. En 1935 Pauling [40] publicó un trabajo sobre la naturaleza del enlace de hidrógeno en agua y hielo. Bernal y Megaw [41] en el mismo

año, introdujeron el concepto de *enlace hidroxilo* en hidróxidos metálicos, minerales y agua. La terminología de enlace hidroxilo corresponde a un esquema del tipo $O-H\cdots O-H$, y fue usada para distinguirla del enlace de hidrógeno $O-H\cdots O=C$. Un año después, Huggins publicó dos artículos sobre *punte de hidrógeno*^d: en agua y hielo por un lado [42a], y en compuestos orgánicos por otro [42b], donde se describieron una gran variedad de enlaces inter e intramoleculares, con grupos $O-H$ y $N-H$ como dadores protónicos y átomos de O y N como aceptores. En 1936 muchas propiedades físicas anómalas y medidas termodinámicas sugerían la existencia de enlaces de hidrógeno.

A pesar de que el concepto de enlace de hidrógeno se usaba ya en algunas publicaciones, fue el capítulo del libro de Pauling [39] sobre enlace de hidrógeno lo que realmente introdujo este concepto en el mundo de la química. En 1943 Huggins [43], estudiando la estructura de ciertas proteínas, propuso la existencia de enlaces de hidrógeno en estructuras helicoidales y laminares para cadenas polipeptídicas. A partir de esos años, comienzan a aparecer de manera habitual en la literatura trabajos sobre sistemas con enlaces de hidrógeno estudiando sus propiedades y su naturaleza. En esa época era común referirse a los enlaces de hidrógenos intermoleculares como *asociaciones* y a los intramoleculares, *quelatos*. La importancia del enlace de hidrógeno en la estructura y función de biomoléculas se puso de relieve con el trabajo de Watson y Crick [44] (1953) sobre la estructura del ADN, e independientemente, con los estudios de las hélices y el plegamiento en estructuras laminares en proteínas propuesto por Pauling *et al.* [45] (1951).

En 1960 aparece el primer libro enteramente dedicado al enlace de hidrógeno, escrito por Pimentel y McClellan [46]. Contiene una tabla de aproximadamente 300 datos termodinámicos sobre la formación de enlaces de hidrógeno en sistemas de uno, dos y tres componentes, usando una amplia variedad de métodos. El siguiente libro dedicado al enlace de hidrógeno, en estado sólido, aparece en 1968 (Hamilton e Ibers [47]) y presenta numerosas estructuras de compuestos con enlaces de hidrógeno. Como las posiciones de los átomos de hidrógeno no podían ser determinadas por técnicas de difracción de rayos X en estos años, Hamilton e Ibers propusieron una comparación con los radios de van der Waals, que resultó tener una trascendencia mayor que la deseada. En su propuesta, los autores indicaban con

^d Huggins no usó la palabra *enlace* y la sustituyó por la terminología *punte de hidrógeno*, proveniente de la palabra alemana *Wasserstoffbrückenbildung*.

cautela que [48]: "*Una distancia del átomo pesado menor que la distancia de van der Waals es quizás una condición suficiente, pero no necesaria para la presencia de enlace de hidrógeno*". De manera errónea, esta condición se tomó a veces como criterio para determinar la existencia de enlaces de hidrógeno, pero como se comprobó después, esta propiedad la cumplen los enlaces de hidrógeno considerados fuertes, pero no los de carácter más débil.

Las publicaciones sobre enlaces de hidrógeno siguieron sucediéndose en años posteriores actualizándose datos experimentales. En la década de los 70 aparecieron los primeros datos teóricos correspondientes a cálculos semiempíricos y *ab initio*. En 1976 se publicó una compilación en tres volúmenes [49] donde se intenta cubrir todos los aspectos teóricos y experimentales del enlace de hidrógeno. Desde entonces, las publicaciones sobre enlace de hidrógeno han ido apareciendo de manera constante. En 1991 ya se disponía de una extensa información de estructuras moleculares a través de difracción de rayos X y neutrones. En ese año Jeffrey y Saenger [50] publican un libro sobre enlace de hidrógeno en moléculas con claro interés biológico.

Con el desarrollo de las técnicas experimentales y de la potencia de los ordenadores, durante la última década del siglo XX se han sucedido continuos avances en el campo del enlace de hidrógeno. En las referencias [51-55] se puede encontrar una panorámica sobre el estado actual de los estudios sobre enlace de hidrógeno, desde introducciones generales [51], hasta la identificación de nuevos sistemas con enlaces de hidrógeno [53].

Algunas definiciones del enlace de hidrógeno

A continuación presentamos algunas definiciones del enlace de hidrógeno que se han utilizado históricamente junto con otras más actuales que engloban mejor a las estructuras de enlace de hidrógeno hoy conocidas. En lo que sigue representamos un enlace de hidrógeno como $A-H\cdots B$, donde A es el dador protónico y B el aceptor protónico.

La primera definición explícita de enlace de hidrógeno se debe a Pauling (1939) [56]: "*Bajo ciertas condiciones, un átomo de hidrógeno es atraído por una interacción más bien fuerte a dos átomos en vez de sólo a uno, por lo que puede considerarse que actúa como un enlace entre ellos. Esta situación se denominará enlace de hidrógeno*". Pauling señaló también: "*Un átomo de hidrógeno, que solamente tiene un orbital estable, no puede*

formar más que un enlace puramente covalente, por lo que la atracción de dos átomos observada en la formación del enlace de hidrógeno debe ser debida principalmente a fuerzas iónicas.". Con este último párrafo hacía una referencia clara a la naturaleza electrostática de la interacción.

Pero en determinados sistemas el enlace de hidrógeno puede tener características claramente covalentes, por ello Pimentel y McClellan (1960) [57] dieron una definición más general: "*Existe un enlace de hidrógeno entre el grupo funcional A-H y un átomo o grupo de átomos B en la misma o diferentes moléculas cuando: (a) hay una evidencia de la formación del enlace (asociación o quelatación), (b) hay evidencia de que el nuevo enlace une A-H y B, involucrando de manera específica un átomo de H enlazado previamente al átomo A*". En esta nueva definición, no se dice nada sobre la naturaleza del átomo A y B.

La Real Academia de las Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de España [58] define enlace de hidrógeno como: "*La interacción entre un átomo de hidrógeno unido covalentemente a un átomo electronegativo (O, N, S, halógenos, etc.) y pares electrónicos libres de átomos electronegativos (los del O de un carbonilo, el del N de una amina, etc.) u orbitales π de un sistema insaturado. Físicamente el enlace de hidrógeno se caracteriza por su acusado carácter direccional, por un acortamiento de la distancia entre los átomos respecto a la suma de sus radios de van der Waals y por la energía relativamente débil de la interacción (1 a 10 Kcal/mol)*". Aunque se trata de una definición más completa y rigurosa que las anteriores, la lista de características en este enunciado no recoge todos los tipos de enlaces de hidrógeno identificados hasta ahora.

Si bien la naturaleza del enlace de hidrógeno será objeto de estudio en el resto de esta memoria, podemos resumir aquí de un modo general que un enlace de hidrógeno se caracteriza por ser una interacción atractiva entre un grupo A-H tal que, independientemente de la naturaleza del átomo A, el átomo de H debe tener un cierto carácter positivo, y un grupo B que posee una densidad electrónica que compartir con el átomo de hidrógeno (pares de electrones libres, un sistema π , etc.).

II.2. Características generales

Dentro de la gran diversidad de sistemas con enlaces de hidrógeno que aparecen en la naturaleza, tanto intermoleculares como intramoleculares, se pueden establecer una serie de rasgos generales que analizamos a continuación:

Geometría

Para definir la geometría de un enlace de hidrógeno únicamente se necesitan tres variables: la longitud del enlace covalente A–H, la longitud del enlace de hidrógeno H···B y el ángulo formado por A–H···B. Algunas veces, y en sustitución de esta última variable se mide la distancia A···B.

Al margen de configuraciones forzadas (donde debido a la geometría que adopta el sistema aparecen distancias de enlaces de hidrógeno menores que las esperadas), la distancia del enlace de hidrógeno va a depender de la naturaleza del átomo A y del átomo o grupo B. Esta distancia está relacionada, como veremos, con la fortaleza del enlace.

Enlaces de hidrógeno fuertes, con distancias entre 1.2 y 1.5 Å, aparecen entre grupos dadores con deficiencia de carga electrónica, lo que da lugar a una menor densidad de carga en el protón: $\text{>N}^+\text{—H}$, o por un exceso de densidad electrónica en el grupo aceptor, lo que incrementa la carga negativa disponible para la interacción: $\bar{\text{O}}\text{—H}$, $\bar{\text{O}}\text{—P}$, $\bar{\text{O}}\text{—C}$. Algunas veces se denominan *enlaces de hidrógeno iónicos*, aunque no siempre estos enlaces fuertes tienen por qué ser iónicos.

Enlaces de hidrógeno de fuerza moderada, con distancias entre 1.5 y 2.2 Å se producen normalmente entre grupos dadores y aceptores neutros en los que el átomo A es más electronegativo que el hidrógeno, y el átomo B tiene un par de electrones sin compartir: >N—H , —N(H)—H , —O—H , O=C , O< , $\text{N}\llcorner$. Este tipo de interacciones es el más abundante por lo que a veces se denominan *enlaces de hidrógeno normales*.

Por último, los enlaces de hidrógeno denominados débiles tienen mayores distancias de enlace, desde 2.2 hasta 3.2 Å, y se forman cuando el átomo A es muy poco electronegativo comparado con el hidrógeno: C—H , Si—H , o bien cuando el grupo aceptor no tiene pares de electrones sin compartir, pero sí una nube electrónica tipo π : $\text{C}\equiv\text{C}$, o estructuras aromáticas.

Una característica general de todos los enlaces de hidrógeno es que produce un alargamiento de la distancia del enlace covalente A–H, más pronunciado cuanto más fuerte es el enlace de hidrógeno formado. El enlace de hidrógeno posee, además, un alto carácter direccional, lo que en gran parte se debe a la interacción producida entre los momentos dipolares del dador y el aceptor. El ángulo A–H···B tiende a la

linealidad para enlaces de hidrógeno fuertes, pero no para moderados y débiles, como se puede ver en la figura II.1.

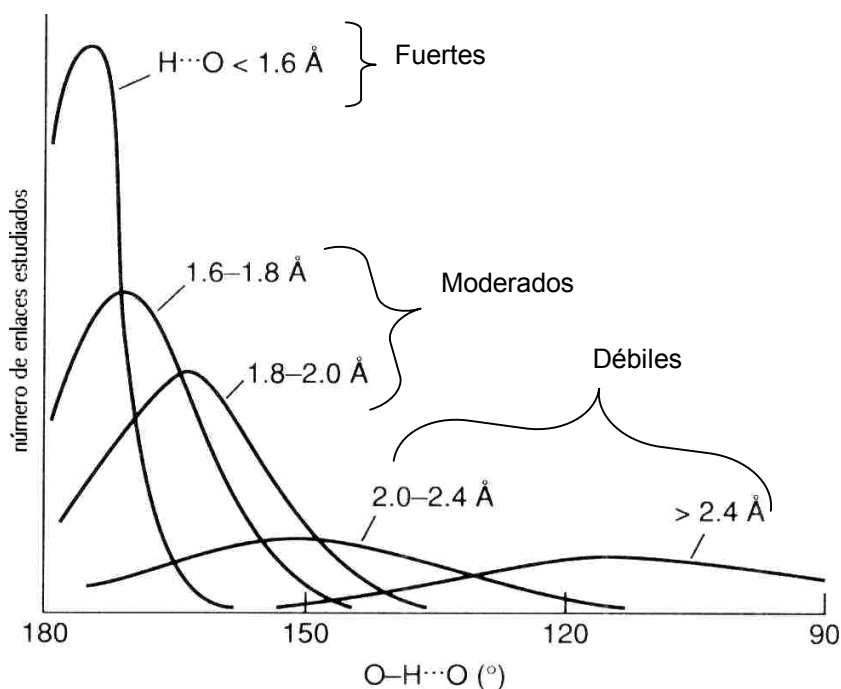


Figura II.1. Distribución del ángulo O-H...O para diferentes longitudes del enlace de hidrógeno observada en estructuras cristalinas de carbohidratos. Figura extraída de la referencia [51].

Los enlaces de hidrógeno fuertes tienen geometrías muy cercanas a 180° lo que cabría esperar de una interacción pura dipolo-dipolo. A medida que la fuerza del enlace es menor, y por lo tanto la distancia de enlace del mismo, el ángulo A-H...B se aleja más de la linealidad. Debido a esta correlación existente entre el ángulo y la distancia, no aparecen estructuras con enlaces de hidrógeno cortos y ángulos mucho menores de 180° . Estas hipotéticas estructuras constituyen una *zona excluida* en la distribución geométrica del enlace de hidrógeno.

Energía

Dentro del enlace de hidrógeno existe un amplio intervalo de energías de interacción, desde varias decenas de kcal/mol próximas a las de enlaces covalentes típicos, hasta unas pocas unidades de kcal/mol o incluso menos, típicas de algunas interacciones electrostáticas. Los enlaces de hidrógeno de fortaleza intermedia, de 4 a 15 kcal/mol, pueden así ser considerados como enlaces intermedios.

La energía de interacción de un enlace de hidrógeno puede ser tomada como la suma de diferentes contribuciones, que pueden ser electrostáticas, de inducción, de

canje, etc. En la figura II.2 se muestra la descomposición de la energía de interacción para el dímero de agua [59] mediante el esquema de Morokuma [60] (en el apartado II.7 se trata con más extensión éste y otros esquemas de partición de la energía). La suma de la repulsión (interacción desestabilizadora) y la energía electrostática (estabilizadora), dan el hábito total de la curva. A medida que se acercan los monómeros, la repulsión se hace mayor y a distancias menores que 3 Å la energía de repulsión crece fuertemente. Los efectos de polarización, dispersión y transferencia de carga se hacen más intensos al acercar los monómeros, siendo los responsables de la estabilización del sistema a una distancia de 2.5 Å, mientras que a 3.2 Å representan sólo un pequeño porcentaje de la energía total. Otros esquemas de partición de la energía de interacción como el de Jeziorski *et al.* [61] dan resultados similares.

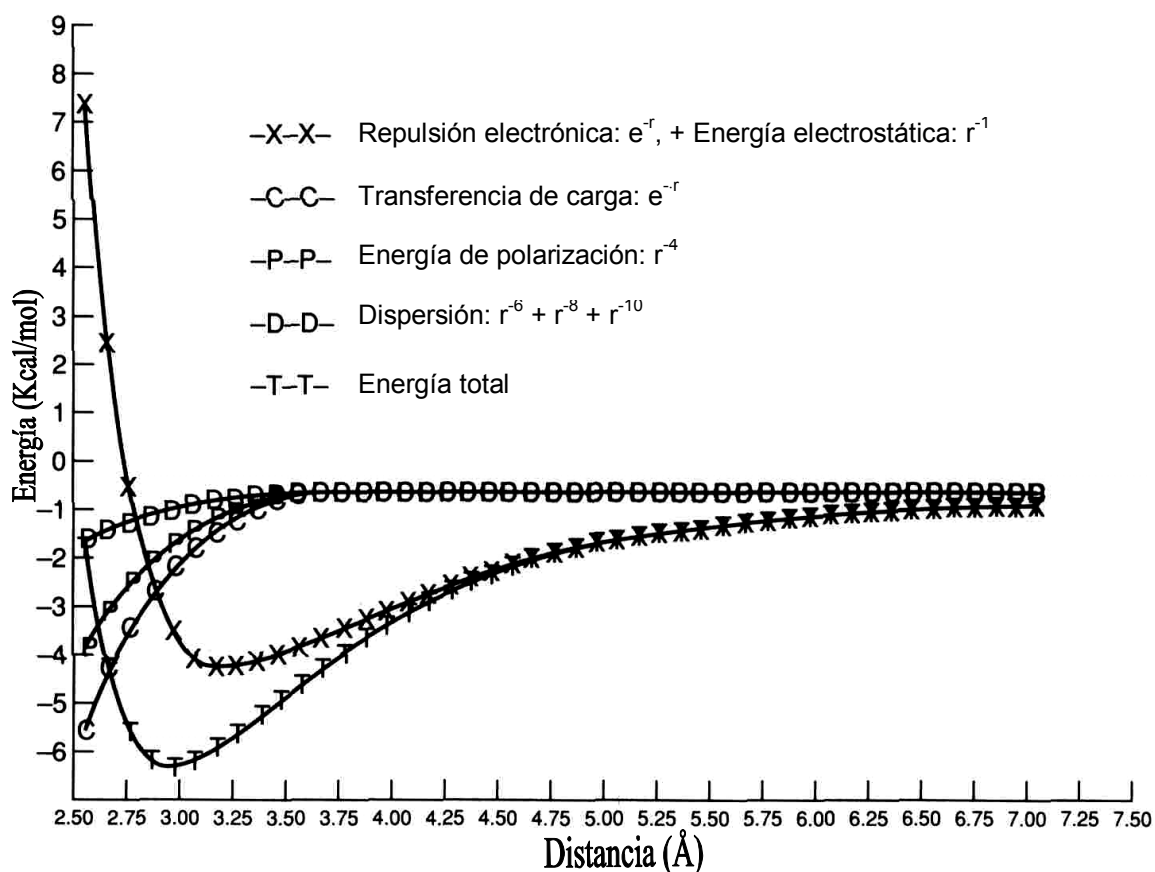


Figura II.2. Descomposición de Morokuma de la energía de interacción calculada *ab initio* para el dímero de agua. Figura extraída de la referencia [59].

Dependiendo del tipo de interacción, cada una de las distintas contribuciones a la energía tienen más o menos peso. En enlaces de hidrógeno fuertes, como el que se da en el sistema [F-H-F], la transferencia de carga es muy importante [62], mientras

que en enlaces de hidrógeno débiles, como el formado en el complejo $\text{H}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{OH}_2$, las distintas componentes atractivas contribuyen casi por igual [63].

El estudio de la formación de un enlace de hidrógeno revela rasgos interesantes. Como se puede apreciar en la figura II.3 (a), cuando se forma un enlace de hidrógeno, la curva de energía potencial se ensancha apareciendo un segundo mínimo, y los niveles vibrorotacionales de la tensión A–H se acercan más. En los enlaces débiles y moderados, representados en la figura II.3 (b), la barrera energética que hay que vencer para formar el enlace H–B es grande, bastante más que la mostrada en la figura, debido a la fuerte asimetría de los dos mínimos formados. En enlaces de hidrógeno fuertes, figura II.3 (c) y II.3 (d), estos mínimos se hacen más simétricos, y la barrera se reduce, dando lugar a *enlaces de hidrógeno de barrera baja*, figura II.3 (c). En estos enlaces el mínimo de la superficie de energía potencial es bastante plano, e incluso se puede dar la situación en la que el hidrógeno se sitúe justo en medio de A y B, y se tenga un sólo mínimo, como se observa en la figura II.3 (d) (este último caso corresponde, por ejemplo, al del ión $[\text{F}-\text{H}-\text{F}]^-$).

Propiedades vibracionales

Otra característica general de la formación del enlace de hidrógeno es la disminución de la frecuencia de vibración del modo correspondiente a la tensión A–H, ν_{S} . Este hecho fue ya observado a principios del siglo XX y se ha convertido en una huella característica de esta interacción. Este corrimiento hacia el rojo en la frecuencia ν_{S} viene acompañado de un aumento en la intensidad de la banda como se explica más adelante.

Existe una correlación entre la frecuencia de la tensión A–H y la distancia del enlace de hidrógeno. Por ejemplo, Bellamy y Pace [64] observaron una relación lineal entre los cambios sufridos en la frecuencia de la tensión A–H y la distancia del enlace de hidrógeno para diferentes combinaciones dador-aceptor, con una pendiente distinta para cada una de las rectas. Los corrimientos al rojo también se observan en las frecuencias de tensión del grupo aceptor, como por ejemplo en los grupos carbonilo, aunque son mucho menos acusados que para el enlace A–H. Como se mostrará en esta tesis, la formación del enlace de hidrógeno da una mayor rigidez a la estructura, y este

hecho se observa en el cambio a frecuencias mayores (corrimiento al azul) del movimiento de flexión R-A-H (cuando existe el grupo R).

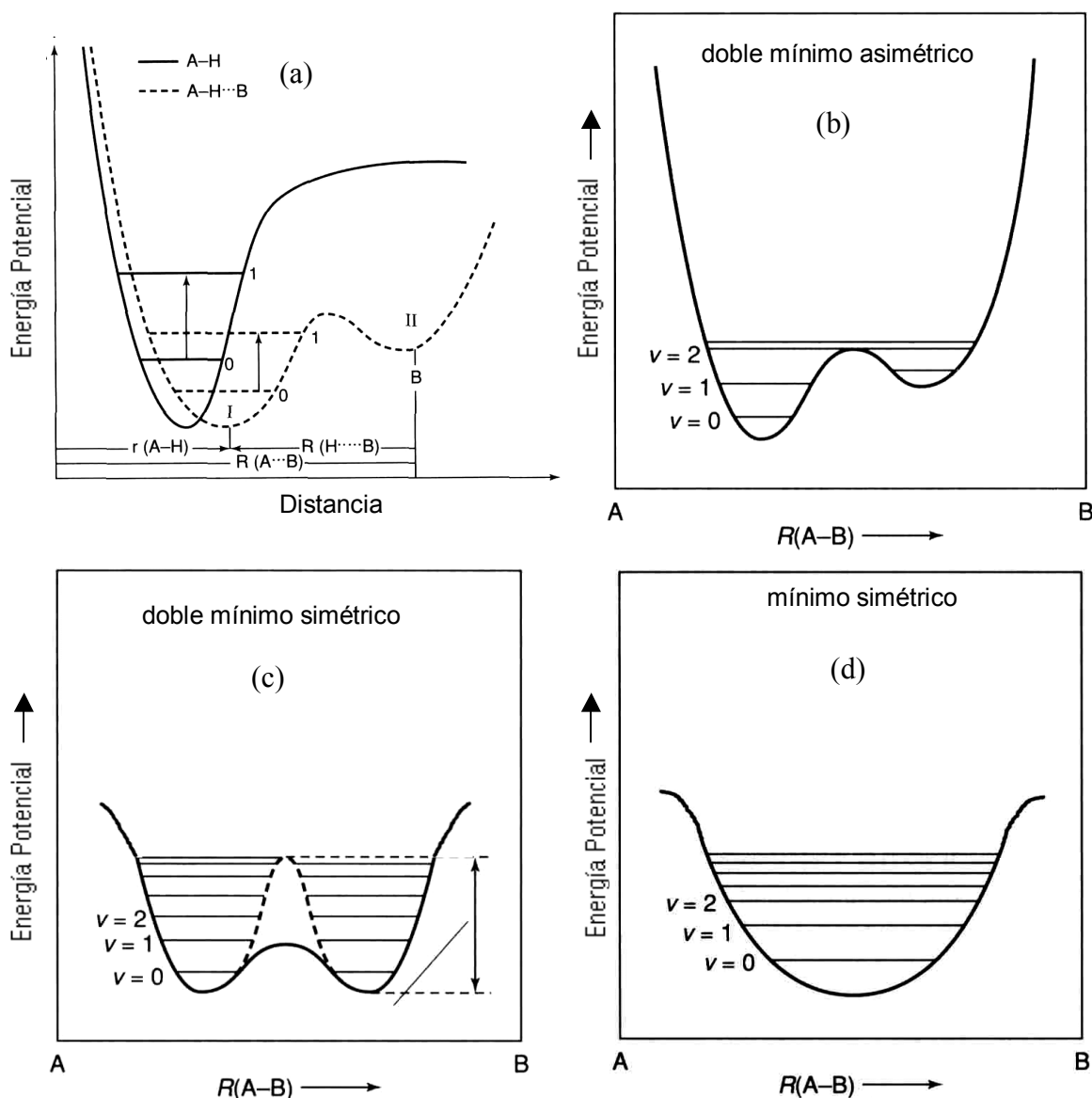


Figura II.3. Representación cualitativa de la curva de potencial en distintos enlaces de hidrógeno (A-H...B). (a) Proceso de formación de un enlace de hidrógeno, (b) Enlace de hidrógeno moderado ó débil, (c) Enlace de hidrógeno fuerte, (d) Enlace de hidrógeno fuerte en el que el H se sitúa justo en medio del átomo A y B, Figuras extraídas de la referencia [51].

Propiedades de resonancia magnética nuclear

La espectroscopía de resonancia de protón se ha convertido en una sonda muy sensible de la formación de enlaces de hidrógeno. Cuando sometemos a un campo magnético un sistema en la que están presentes núcleos con momento magnético, como el protón ^1H , se produce un desdoblamiento de los niveles de energía correspondientes

a las distintas orientaciones del momento magnético nuclear. Los núcleos a su vez están apantallados por la densidad electrónica que les rodea, por lo que el mayor o menor desdoblamiento de estos niveles depende de este apantallamiento, que será distinto en diferentes entornos químicos, por lo que ese desdoblamiento será diferente para cada uno de los núcleos que estén en un entorno químico distinto. Cuando un enlace de hidrógeno se forma se produce un cambio muy considerable en el entorno químico alrededor del protón. Esto hace que la señal producida por ^1H se desplace de manera apreciable (*desplazamientos químicos del protón*), y dependiendo de la naturaleza del enlace de hidrógeno, este desplazamiento será mayor o menor, pudiendo llegar a exceder de las 20 ppm para enlaces de hidrógeno muy fuertes.

Propiedades de la densidad electrónica

Una manera de estudiar los cambios sufridos en la densidad electrónica por la formación del enlace de hidrógeno es calcular la *densidad electrónica de deformación*. Esta densidad se calcula restando la densidad electrónica total de la molécula de una densidad electrónica de referencia, que suele ser la densidad de cada uno de los átomos aislados en las posiciones de equilibrio que ocupan en la molécula. La densidad electrónica de deformación determinada para enlaces de hidrógeno *normales* revela que no existe ninguna acumulación de carga en la zona del enlace $\text{H}\cdots\text{B}$, aunque sí se produce en gran parte de la zona del enlace $\text{A}-\text{H}$. También se observa un descenso de la densidad electrónica en las proximidades del protón.

La densidad electrónica de deformación tiene el problema de necesitar una densidad electrónica de referencia con la que comparar. La teoría de Átomos en Moléculas (AIM) [20] proporciona un estudio topológico de la densidad sin necesidad de una referencia externa. Las características dadas por la densidad de deformación aparecen también en el estudio topológico realizado con la teoría AIM, además de obtenerse una valiosísima información adicional del enlace de hidrógeno formado. Es precisamente el análisis de las propiedades de la densidad electrónica en el enlace de hidrógeno lo que constituye el objetivo central de esta tesis, como se muestra en los capítulos III, IV y V, por lo que se tratará en extensión, en dichos capítulos, las características de la densidad electrónica en el entorno de los átomos A, H y B.

II.3. Clasificación de los enlaces de hidrógeno

La manera más habitual de clasificar los enlaces de hidrógeno es dividirlos en fuertes, moderados y débiles, basándose en una serie de propiedades típicas. Los límites entre estas categorías son difusos, pero sí hay claras diferencias entre enlaces prototipo de cada una. Un resumen de esta clasificación se presenta en la tabla II.1.

Tabla II.1. Propiedades de los enlaces de hidrógeno, fuertes, moderados y débiles

Propiedad	Fuertes	Moderados	Débiles
Longitud de enlace	$A-H \approx H \cdots B$	$A-H < H \cdots B$	$A-H \ll H \cdots B$
$H \cdots B$ (Å)	~1.2-1.5	~1.5-2.2	~2.2-3.2
$A \cdots B$ (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
Ángulo $A-H \cdots B$ (°)	175-180	130-180	90-150
Energía de enlace (Kcal/mol)	14-40	4-15	< 4
Cambio en la vibración ν_s (cm ⁻¹)	25%	10-25%	<10%
Desplazamiento químico H^1 (ppm)	14-22	<14	--
Ejemplos	<ul style="list-style-type: none"> - Dímeros en fase gas de ácidos fuertes con bases fuertes - Sales ácidas - Pseudohidratos - Complejos de HF 	<ul style="list-style-type: none"> - Ácidos - Alcoholes - Fenoles - Hidratos - La mayor parte de las moléculas biológicas 	<ul style="list-style-type: none"> - Dímeros en fase gas de ácidos débiles con bases débiles - El componente menor de enlaces de 3 centros - enlaces C-H\cdotsO/N - enlaces O/N-H$\cdots$$\pi$

Existe además una variedad de enlaces de hidrógeno considerados como *no convencionales* y que aparecen en una gran diversidad de sistemas [53]. Enumeramos a continuación algunos de estos sistemas que han sido y son objeto de estudio:

Enlaces tipo C-H \cdots B

Según las electronegatividades de Pauling, el carbono es un elemento algo más electronegativo que el hidrógeno, por lo que podría esperarse que el grupo C-H se comporte como un dador protónico, aunque muy débil. Sistemas de éste tipo se conocen desde hace mucho tiempo [65, 66], ya en 1947 se publicó un trabajo sobre

enlace de hidrógeno en grupos C–H con O y N [65]. Ejemplo típico de esta interacción es el sistema metano-agua.

Sistemas A–H...aceptor π

Es ya una evidencia generalizada [51] que el grupo aceptor protónico puede estar formado por un sistema electrónico tipo π , como el que existe en acetileno o en estructuras tipo benceno. La mayoría de estos sistemas estudiados entran dentro del grupo de enlaces de hidrógeno débiles y suelen tener estructuras tipo "T" como la mostrada en la figura II.4 para el complejo HF...benceno.

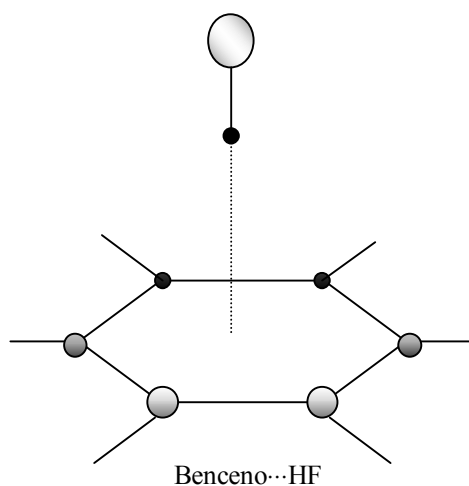


Figura II.4. Esquema de la interacción entre el benceno y el HF.

Enlaces de dihidrógeno

Los enlaces de dihidrógeno corresponden a sistemas del tipo $A-H^{\delta+} \dots H^{\delta-}-B$. Su principal característica es que B es un metal alcalino, o de transición, o un átomo de boro, y A un átomo o grupo electronegativo. La distancia entre los átomos de H se encuentra entre 1.75 y 1.9 Å, y presentan unas energías de interacción en el intervalo de moderados y débiles [53, 67]. Trabajos recientes [68] demuestran que estos sistemas presentan geometrías y valores de la densidad de carga en el punto crítico del enlace $H \cdots H$ consistentes con las de los enlaces de hidrógeno convencionales. Ejemplos de estos enlaces son los sistemas: $BeH_2 \cdots HCN$, $LiH \cdots HF$, $AlH_3 \cdots H_2O$.

Enlaces de hidrógeno inversos

Se conocen también como enlaces de *antihidrógeno* y tienen configuraciones del tipo $A-H^{\delta-}\cdots B^{\delta+}$, donde el átomo de H tiene un exceso de carga negativa, y el átomo B un déficit electrónico. Investigaciones recientes [69, 70] han puesto de manifiesto la distinta naturaleza de estos enlaces, donde se tiene una situación inversa a la de un enlace de hidrógeno habitual, con acortamientos de la distancia A-H y corrimientos hacia el azul en la tensión ν_S . A menudo estos complejos presentan energías de interacción desde 2 hasta más de 20 Kcal/mol. Ejemplos representativos de enlaces de antihidrógeno son los sistemas $Li-H\cdots Li-H$, $H-Be-H\cdots Li-H$ y $C_6H_5F\cdots H-CCl_3$.

Enlaces de tres centros

En 1939 Albretch y Corey [71] propusieron por primera vez el concepto de *enlace bifurcado* para justificar la disposición geométrica de los grupos NH y C=O en la estructura cristalina de la α -glicina. Por enlace bifurcado se entiende la configuración 1 de la figura II.5, aunque este término se ha usado también para la configuración 2, que aparece, por ejemplo, en ciertas estructuras de dímeros y trímeros de agua. Para evitar esta ambigüedad se hace uso del término *tres centros* para indicar únicamente la configuración 1, que corresponde a una situación en la que el átomo de H está rodeado por tres átomos electronegativos, todos aproximadamente en el mismo plano, y unido covalentemente a uno de estos átomos y por enlace de hidrógeno a los otros dos.

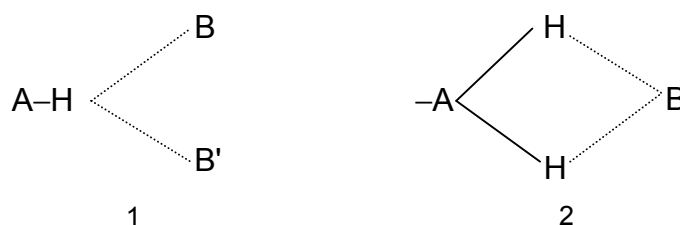


Figura II.5. Configuraciones para las que se ha usado la denominación de "bifurcado". Solamente recibe la denominación de "enlace de tres centros" la configuración 1.

Un estudio reciente [72] del enlace de tres centros usando la teoría AIM revela que estos enlaces pueden ser considerados como verdaderos enlaces de hidrógeno

donde la densidad electrónica del H se divide entre dos átomos o grupos aceptores. Aparecen dos puntos críticos en la densidad de similares características a los que aparecen en enlaces de hidrógeno convencionales, aunque energéticamente son interacciones más débiles que éstos. Se pueden presentar diferentes situaciones: una configuración simétrica en la que los dos enlaces de hidrógeno son idénticos, o bien una situación en la que hay un enlace de hidrógeno más débil que otro con diferentes valores de la densidad en los puntos críticos de enlace.

II.4. Naturaleza del enlace de hidrógeno

Desde que se encontraron los primeros indicios de la formación de enlaces de hidrógenos se han propuesto diferentes teorías para explicar sus propiedades y geometrías. En la discusión de la naturaleza del enlace de hidrógeno han aparecido descripciones puramente electrostáticas y modelos en los que la interacción se describe por medio de efectos típicos de enlaces covalentes. Aún hoy en día sigue abierto el debate sobre la naturaleza del enlace de hidrógeno y el diferente papel desempeñado por efectos fundamentalmente electrostáticos y por características propias de los enlaces covalentes [73-76]. Exponemos a continuación algunas consideraciones sobre ambos extremos.

Extremo puramente electrostático

En la definición de Pauling dada anteriormente se hace un planteamiento puramente electrostático de la interacción. En un trabajo anterior, Pauling [77] había asignado cargas puntuales a los átomos que participan en la interacción (A, H y B) para describir con un punto de vista puramente electrostático el enlace de hidrógeno, descripción que permaneció durante mucho tiempo a pesar de que los modelos electrostáticos simples fracasaban en la predicción de ciertas estructuras. Así, una interacción electrostática descrita simplemente por términos dipolares predecía para el dímero de HF una estructura lineal, en desacuerdo con la estructura encontrada experimentalmente (ver capítulo III).

En 1982 Legon y Millen [78] basándose en observaciones de espectroscopía de microondas enunciaron una regla para determinar estructuras de enlaces de hidrógeno:

"La geometría en fase gas de $A-H\cdots B$ puede ser obtenida de la siguiente manera: El eje de la molécula $A-H$ coincide con el supuesto eje de un par no enlazante, de la molécula B , como convencionalmente se imagina, o si no tiene un par no enlazante pero tiene un par π -enlazante, entonces el eje de la molécula $A-H$ intersecta el eje intermolecular de los átomos que forma el enlace π y que es perpendicular al plano nodal del orbital π ."

Los modelos electrostáticos simplificados suelen obviar la transferencia de carga y la inducción. Por inducción se entiende la perturbación que sufren los electrones (permaneciendo siempre dentro de la misma molécula) por efecto de la polarización de la otra molécula. Cuando estos efectos involucran transferencia de electrones entre una molécula y otra se habla de transferencia de carga. Por otra parte, la evidencia acumulada apunta a que un modelo puramente electrostático es inadecuado para describir completamente la naturaleza de la interacción. Evidentemente todos estos efectos, además de la dispersión, influyen en la formación del enlace de hidrógeno.

Buckingham y Fowler [79] en 1983 formularon un modelo simple pero muy útil para predecir estructuras de pequeños complejos moleculares. Este modelo presenta dos elementos:

- Una descripción precisa de la interacción electrostática haciendo uso de un desarrollo en multipolos distribuidos [80].
- Una descripción muy simplificada de la repulsión por medio de un modelo de esferas rígidas para los átomos pesados (excepto hidrógeno), con valores estándar de radios de van der Waals.

El modelo predice de una manera muy razonable la orientación de las moléculas, aunque no la distancia correcta del enlace de hidrógeno debido a que el modelo de esferas rígidas no da buena cuenta de la repulsión del sistema. A la vista de estos resultados parece que la interacción electrostática por sí misma podría dar una buena representación de la orientación del enlace de hidrógeno. Sin embargo, el modelo fracasa a la hora de elegir entre diferentes conformaciones dentro de un mismo sistema, debido a que se ignoran términos importantes como la transferencia de carga, dispersión e inducción.

Millot y Stone [81] calcularon los valores de las distintas componentes de la energía de interacción para el dímero de agua, obteniendo el siguiente resultado en kcal/mol:

Electrostática	-6.17
Repulsión	5.09
Dispersión	-2.20
Inducción	-1.08
Transferencia de carga	-0.88
Total	-5.24

En su cálculo mostraron que la transferencia de carga era bastante sensible a la orientación relativa de las moléculas, por lo que podía determinar la geometría del enlace. Además, como muestran estos resultados, la estabilización dada por la componente electrostática queda casi compensada por la repulsión, siendo los otros efectos los que pueden favorecer más o menos la interacción.

Cuando se considera grandes agregados de enlaces de hidrógeno, o fases condensadas, hay que tener en cuenta que la inducción es una cantidad *no aditiva* y que actúa de manera cooperativa en los enlaces de hidrógeno, por lo que se puede tener además otro efecto que influye en las propiedades del sistema.

En resumen, parece razonable pensar que un planteamiento puramente electrostático del enlace de hidrógeno no puede explicar de manera adecuada todas las geometrías y propiedades que estos sistemas presentan.

Importancia de los efectos covalentes

Para intentar entender la naturaleza del enlace de hidrógeno es fundamental un tratamiento teórico que vaya más allá de una formulación puramente electrostática. Un punto de vista más amplio que incluya una descripción mecanocuántica de la interacción es absolutamente necesario. A este respecto, es interesante resaltar un animado debate suscitado muy recientemente por un trabajo experimental sobre la estructura del hielo ordinario [73]. En este artículo, Isaacs *et al.* proponen una explicación de la anisotropía observada en los perfiles Compton del hielo Ih (hielo ordinario) en la que ven un rasgo evidente de covalencia del enlace de hidrógeno en el sólido. Puesto que el perfil Compton de un sistema da información sobre la fase de la función de onda electrónica, los autores de este trabajo interpretan esta medida como una evidencia experimental directa de la naturaleza covalente del enlace de hidrógeno. Esta interpretación ha sido ampliamente tratada en publicaciones de divulgación [82],

y ha provocado varios artículos de respuesta [74, 83]. La interpretación covalente de Isaacs *et al.* está basada en el buen acuerdo entre los perfiles Compton medidos (que muestran un comportamiento oscilatorio) y los resultados de un cálculo totalmente mecanocuántico. Por el contrario, si los perfiles se calculan con un modelo puramente electrostático, se pierden las oscilaciones de estos perfiles, lo que para los autores es prueba inequívoca de la "covalencia" que se manifiesta en la función de onda electrónica del sistema.

Sin embargo, Ghanty *et al.* [74] han calculado los perfiles Compton para el enlace de hidrógeno del dímero de agua, encontrando el mismo comportamiento oscilatorio que para el hielo. Estos autores concluyen que el comportamiento oscilatorio de los perfiles Compton aparece como consecuencia de antisimetrizar el producto de la función de onda de los monómeros no perturbados para construir un determinante de Slater del dímero, y por lo tanto es independiente del carácter pretendidamente covalente del enlace de hidrógeno. Parece que buena parte de este debate obedece solamente a la interpretación dada al término "covalencia" en contextos experimentales de Física del Estado Sólido.

Por otra parte, la importancia de los efectos cooperativos en la formación de agregados cíclicos de fluoruros de hidrógeno ha sido puesta de manifiesto recientemente por Rincón *et al.* [84]. En este se hace uso de la definición de *orden de enlace covalente* dada por Cioslowski [85] y se comprueba que este orden de enlace crece a medida que aumenta el número de monómeros del sistema, concluyendo que la cooperatividad del enlace de hidrógeno se puede achacar a la deslocalización electrónica del sistema.

Dentro de la atención prestada en fechas recientes a la importancia de efectos colvalentes en el enlace de hidrógeno, Gilli y Gilli [55] han presentado el *Modelo de Enlace de Hidrógeno Electrostático-Covalente*, basado en un análisis sistemático de estructuras y datos espectroscópicos de un gran número de enlaces O-H...O. A través de este modelo han establecido que los enlaces de hidrógeno débiles tienen una naturaleza principalmente electrostática, mientras que el carácter covalente va haciéndose mayor a medida que aumenta la fuerza del mismo, pudiendo considerarse los enlaces de hidrógeno muy fuertes esencialmente como enlaces covalentes de *cuatro electrones a tres centros*.

II.5. Relevancia química del enlace de hidrógeno

Dentro del amplio espectro de interacciones intermoleculares, el enlace de hidrógeno es sin duda la más importante. Es la responsable directa de numerosas propiedades, muchas de ellas con una gran trascendencia biológica. Existe una gran cantidad de ejemplos sobre la influencia del enlace de hidrógeno en sistemas químicos. En este apartado se comentan sólo algunos que a nuestro juicio pueden ser más representativos de la relevancia química de esta interacción.

Influencia del enlace de hidrógeno en propiedades termodinámicas

El enlace de hidrógeno afecta las propiedades físicas de gases, líquidos y sólidos. En ausencia de enlaces de hidrógeno, las propiedades termodinámicas de las sustancias pueden ser explicadas por leyes que sólo dependen de la composición química del sistema. En gases, las desviaciones de la ecuación de estado para los gases ideales; en disoluciones, desviaciones de la ley de Raoult, y en sistemas líquidos las desviaciones de la regla de Trouton pueden aportar información sobre la presencia de enlaces de hidrógeno. En compuestos hidratados en fase cristalina, el enlace de hidrógeno incrementa el volumen molar, debido a la baja coordinación de las moléculas de agua. En cambio en compuestos orgánicos, tiende normalmente a reducir el volumen molar debido a que las uniones por enlace de hidrógeno son más fuertes que las otras interacciones intermoleculares.

Cuando en una sustancia existen interacciones de enlace de hidrógeno, se presentan unos comportamientos anómalos como los anteriormente citados. Por ejemplo, los puntos de fusión y ebullición siguen una tendencia diferente cuando en las fases condensadas se forman enlaces de hidrógeno. La figura II.6 muestra la variación de estas temperaturas para los hidruros de los grupos del C, N, O y F. Es evidente la diferencia mostrada por NH_3 , H_2O y HF , y en menor medida CH_4 cuando se comparan con el resto de hidruros en sus grupos, debido a la presencia de enlaces de hidrógeno en estos compuestos.

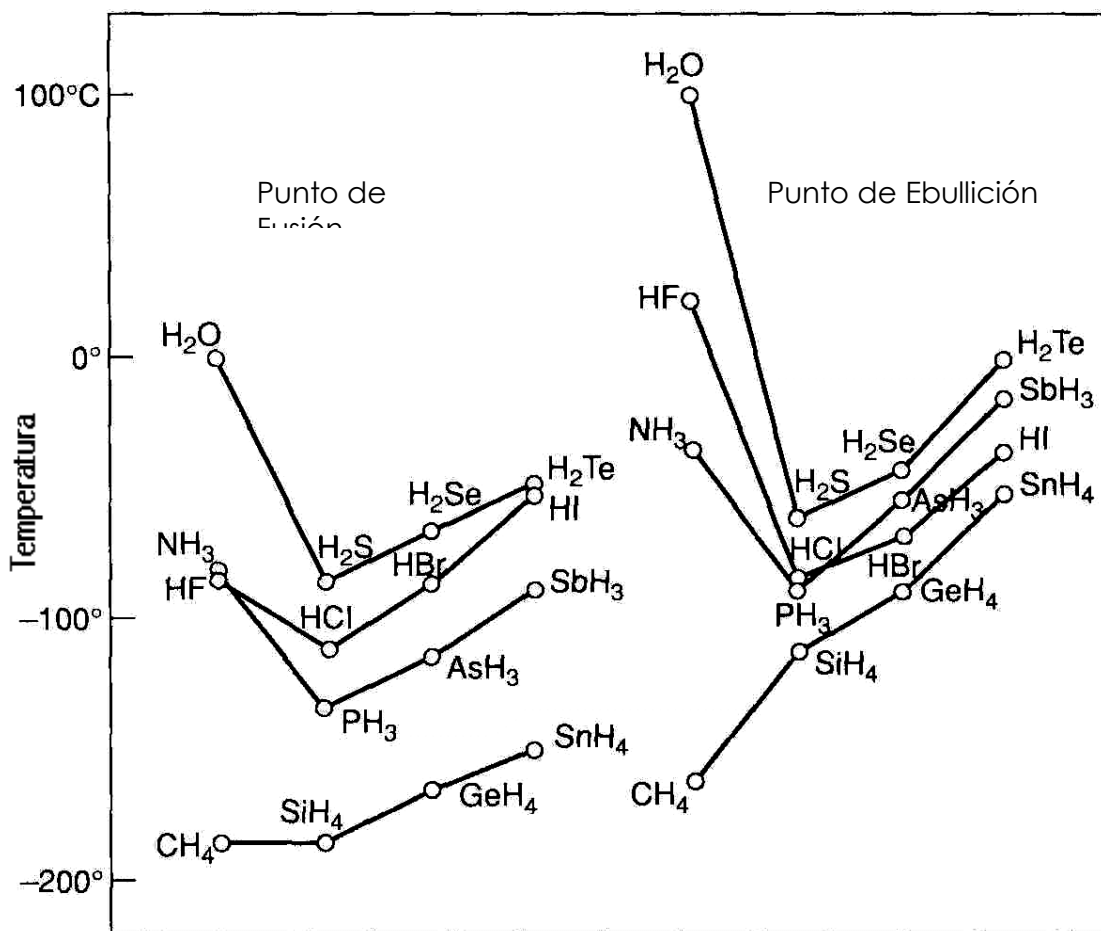


Figura II.6. Efecto del enlace de hidrógeno en los puntos de fusión y ebullición de los hidruros de los grupos 14 al 17 de la tabla periódica. Figura extraída de la referencia [39]

Como ya se indicó anteriormente, aparecen efectos de cooperatividad en sistemas con enlaces de hidrógeno, afectando a propiedades termodinámicas como la entalpía de formación. Estos efectos se pueden dar cuando grupos tanto aceptores como dadores de enlace de hidrógeno forman cadenas o ciclos, como ocurría en los agregados de fluoruro de hidrógeno [84]. En este caso se denomina *cooperatividad de enlace- σ* , y otros ejemplos análogos aparecen en ciclodextrinas [86]. También se pueden dar efectos cooperativos cuando se tienen sistemas con enlaces de hidrógeno y enlaces conjugados de tipo π . Este efecto se conoce como *resonancia asistida en enlace de hidrógeno*, y fue descrito por primera vez en sistemas de β -dicetonas por Gilli *et al.* [87] en 1989.

Influencia del enlace de hidrógeno en propiedades derivadas de la estructura

El enlace de hidrógeno determina también la estructura de diferentes fases de muchos compuestos. Un ejemplo de particular importancia lo constituyen los tres estados del agua. Es conocida desde hace tiempo la desviación de la idealidad del agua en fase gas, motivada en gran medida por la formación de dímeros en esta fase, lo que se confirma por el alto valor del segundo coeficiente del virial, responsable de la interacción de pares. La geometría del dímero de agua fue determinada experimentalmente hace tiempo (aunque continuamente han aparecido nuevas medidas más precisas [88]), y debido tanto a la importancia del sistema como a su tamaño, ha sido extensamente estudiado por multitud de métodos teóricos. En los capítulos III y IV se presenta un detenido análisis de la geometría y características de este dímero.

El agua líquida presenta ciertas anomalías de difícil comprensión aún en nuestros días. Presenta un máximo de la densidad a 4°C, y aunque últimamente se ha propuesto alguna interpretación a este fenómeno [89], no existe todavía una explicación definitiva del mismo. El agua presenta una elevada constante dieléctrica, asociada con la distorsión y ruptura de enlaces de hidrógeno y una anómala conductividad relacionada con la transferencia de iones H_3O^+ y OH^- . Por otra parte, la disociación de una molécula en el agua líquida es el proceso fundamental en las reacciones ácido-base. Debido a que este proceso tiene lugar en escalas de tiempo del fs e implica longitudes microscópicas, la dinámica de la autoionización del agua no se ha podido observar experimentalmente todavía. Sin embargo un estudio de dinámica molecular *ab initio* con precisión sin precedentes, aparecido en marzo de 2001 en Science [90], podría cambiar esa situación en un futuro inmediato. El estudio predice fluctuaciones locales de campo eléctrico susceptibles de ser medidas experimentalmente y, lo que resulta más interesante para el tema de estudio de esta tesis, propone un mecanismo para la autoionización del agua en el que los enlaces de hidrógeno cobran un protagonismo central. A grandes rasgos el proceso es el siguiente: la disociación comienza cuando una fluctuación en el campo eléctrico del agua líquida produce una rotura de un enlace O—H y se forma un ión OH^- . El protón se transfiere a una molécula de agua próxima formándose así el ión H_3O^+ . En un periodo de tiempo de unos 30 fs, el ión OH^- se desplaza mediante transferencia protónica, alejándose de H_3O^+ , proceso que continúa durante los siguientes 60 fs ayudado por el campo

eléctrico generado por el medio. Ambos iones se mueven rápidamente a lo largo de caminos constituidos por enlaces de hidrógeno que forman así una especie de "cable conductor" eficaz para ese movimiento. En los 30 fs siguientes, ocurre una fluctuación crucial: el "cable" del enlace de H se rompe debido a la reorganización del entramado de enlaces de hidrógeno y, desconectados, los iones ya no pueden recombinarse por transferencia protónica rápida. Después de ese suceso, el sistema se queda en el estado de cargas separadas y los iones se estabilizan mediante solvatación en el medio acuoso.

Otras propiedades peculiares del agua son el grado de supercongelación y el incremento de la fluidez por efecto de la presión. Sin embargo no existe todavía un modelo único para la estructura del agua líquida que dé buena cuenta de todas las propiedades. El agua líquida presenta orden a corto alcance, mostrado por un pico a 2.85 Å en la curva de distribución radial O...O de difracción de rayos X. Históricamente han existido dos propuestas para interpretar la estructura del agua. La primera fue dada por Pople en 1951 [91] y es conocida como *modelo continuo*. Interpreta la estructura del agua líquida como una red continua donde existe una coordinación tetraédrica del oxígeno con sus primeros vecinos (se une a dos hidrógenos de manera covalente y a otros dos a través de enlace de hidrógeno), pero esta coordinación se ve deformada por variaciones de los ángulos de torsión. La segunda propuesta presenta una mayor variedad de modelos y se conocen como *modelos mixtos*. Intentan dar una explicación del orden a corto alcance del agua líquida por la formación de pequeños agregados dentro de la estructura. Algunos ejemplos de estos modelos fueron propuestos por Frank y Wen [92], Walrafen [93] y Giguère [94] entre otros. La termodinámica y las medidas de difracción favorecen los modelos continuos, mientras que las observaciones espectroscópicas unas veces apoyan los modelos mixtos y otras los modelos continuos. Trabajos teóricos recientes examinan la energía de varios tipos de agregados de agua [95] incluyendo $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ o $(\text{H}_2\text{O})_{40}$.

El agua sólida, hielo, presenta 11 formas cristalinas conocidas, indicadas en la tabla II.2, además de una forma amorfa. El hielo ordinario (I_h) y el hielo cúbico (I_c) se forman a presión normal, siendo el I_c estable por debajo de -120 °C. El enlace de hidrógeno en ambas estructuras es muy similar, difiriendo sólo en el ordenamiento de los átomos de oxígenos. El I_h es isoestructural con la estructura tipo wurtzita del ZnS y el I_c con la estructura tipo blenda de este compuesto, remplazando Zn—S—Zn por O—($\frac{1}{2}$ H)—($\frac{1}{2}$ H)—O en ambos casos. Las restantes formas del hielo aparecen a distintas

presiones y muchas de sus estructuras fueron determinadas ya hace tiempo por Kamb [96].

Tabla II.2. Estructuras de los distintos tipos de hielo

Hielo	Motivo cíclico	Densidad (g.cm ⁻³)	P (Kb)	Geometría		
				H...O (Å)	O—H...O (°)	O...O (Å)
I _h	hexágonos	0.931	0.0	1.746	180	2.750
I _c	hexágonos	0.93 (calc)	0			
II	hexa-, octágonos	1.18	2.1	1.81 a 1.86	166 a 178	2.77 a 2.84
III	penta-, hepta-, octágonos	1.16	2.1	1.70 a 1.96	163 a 166	2.700 a 2.850
IV	hexa-, octágonos	1.27	5.4			2.785 a 2.918
V	tetra-, penta-, hexa-, octágonos	1.23	3.4			2.766 a 2.867
VI	tetra-, octágonos	1.31	6.2	1.80	157 a 175	2.73 a 2.77
VII	hexágonos	1.50	21.5	1.958	180	2.901
VIII	hexágonos	1.50	21.5			
IX	penta-, hepta-, octágonos			1.789 a 1.821	167 a 175	2.714 a 2.805
X		2.5(extrap.)	4.40			

Relacionado con la estructura del hielo, e independientemente de cuál sea la teoría que explique la alta conductividad eléctrica de éste, es inevitable la presencia de defectos en su estructura para que exista una movilidad protónica. Por otra parte la propia estructura del hielo presenta un desorden debido a que en la coordinación tetraédrica de los oxígenos (figura II.7) hay distintas posibilidades de ordenamiento de los enlaces de hidrógeno, y la estructura final es una mezcla al azar de estas posibilidades de ordenamiento. Aunque en virtud del tercer principio de la termodinámica la estructura del hielo estaría perfectamente ordenada en el cero absoluto, cuando se enfría el hielo este hecho no se produce porque a medida que la temperatura baja el movimiento de los defectos en el ordenamiento de los enlaces de hidrógeno se hace cada vez más lento, lo que significa que los hidrógenos se mueven más lentamente para reorganizarse [97]. Esto supondría una excepción al tercer principio de la termodinámica, análoga a las conocidas del CO, N₂O y H₃CD [98]. Sin embargo, introduciendo pequeñas cantidades de impurezas que proporcionan un

diferente tipo de defectos, se puede lograr una estructura del hielo totalmente ordenada, como sucede en el hielo IX.

Compuestos de Inclusión

Los compuestos de inclusión son una clase de complejos moleculares donde una macromolécula o un grupo de moléculas encierran a otras sin formación de enlaces covalentes o iónicos entre ellas. Las moléculas que encierran a las otras se denominan *anfitrión* y las encerradas, *huéspedes*. El anfitrión forma una red con huecos en su estructura donde se alojan los huéspedes. No es necesario que todos los huecos sean ocupados, por lo que estos compuestos suelen ser no estequiométricos.

Los *clatratos* son un tipo de compuestos de inclusión, en los que el anfitrión y el huésped se unen con objeto de favorecer el mayor número de interacciones positivas. En muchos casos la estructura que adopta el anfitrión no tendría existencia propia sin la presencia del huésped. Ejemplos de clatratos lo constituye los compuestos de hidroquinona y SO_2 o H_2S . Las moléculas de hidroquinona forman una estructura tridimensional unidas a través de enlaces de hidrógenos, en su interior se alojan las moléculas de SO_2 o bien H_2S [99].

Dentro de los clatratos con enlaces de hidrógeno, el grupo más importante lo constituye los *clatratos hidratados*. En estos compuestos el anfitrión es una red tridimensional de moléculas de agua unidas por enlaces de hidrógeno. Las moléculas de agua presentan la capacidad de formar una amplia variedad de estructuras donde cada molécula de agua puede presentar cuatro uniones a través de enlaces de hidrógeno con moléculas vecinas, tal como se muestra en la figura II.7:

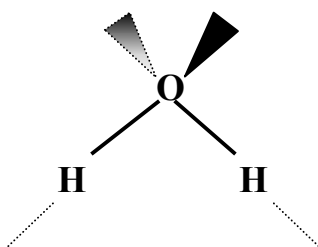


Figura II.7. Esquema de las cuatro uniones a través de enlaces de hidrógeno que puede formar la molécula de agua.

Al contrario de lo que sucedía en las estructuras del hielo, los huecos de estas nuevas estructuras son grandes, y a menos que estén ocupadas por los huéspedes, estas

redes son inestables. Los clatratos hidratados fueron ya observados por Faraday en 1823 en la estructura cristalina del cloro hidratado [30], tal como se indicó anteriormente. Los huecos que presentan estos complejos pueden ser ocupados por:

- Átomos o moléculas estables, de tamaños desde el argón hasta el adamantano (C_9H_{14}), constituyendo los llamados *clatratos hidratados verdaderos*.
- Por ciertos cationes como el tetrametil, tetra-n-butil, etc., siendo los aniones incorporados a la estructura de enlaces de hidrógenos, constituyendo los *clatratos hidratados iónicos*.
- Por ciertos aniones, normalmente provenientes de ácidos fuertes, siendo los protones incorporados a la estructura de enlaces de hidrógeno. Este grupo se incluye también en los *clatratos hidratados iónicos*.
- Por alquilaminas de diferentes tamaños donde el grupo alquilo ocupa los huecos y los grupos amina se integran dentro de la estructura de enlaces de hidrógenos. A este grupo se le denomina *clatratos semi-hidratados*.

La estructura predominante, aunque no única, que adoptan los clatratos hidratados es el dodecaedro pentagonal, que es un poliedro regular que presenta 12 caras pentagonales (estructura nombrada como 5^{12}). Está formado por 20 moléculas de agua, constituyendo una unidad de fórmula $H_{40}O_{20}$ (su estructura se muestra en la figura II.8). De los 40 átomos de hidrógeno, 30 forman las 30 aristas del poliedro, y los restantes 10 pueden formar enlaces de hidrógeno con poliedros adyacentes. Sin embargo, contrario a lo que sucede en el tetraedro o el octaedro, esta estructura no puede ocupar todo el espacio físico y se han planteado otros poliedros, no regulares, para formar redes cristalinas periódicas.

Los gases nobles, moléculas diatómicas (N_2 , O_2 , etc.), triatómicas (CO_2 , N_2O , etc.), poliatómicas (PH_3 , AsH_3 , SF_6), hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, éteres cíclicos, cetonas, y otras variedades de compuestos son moléculas conocidas como huéspedes de los clatratos hidratados. Como ejemplo de la importancia de estos compuestos, puede citarse que más de la mitad de las reservas de carbón orgánico del planeta permanecen formando parte de gases hidratados [100].

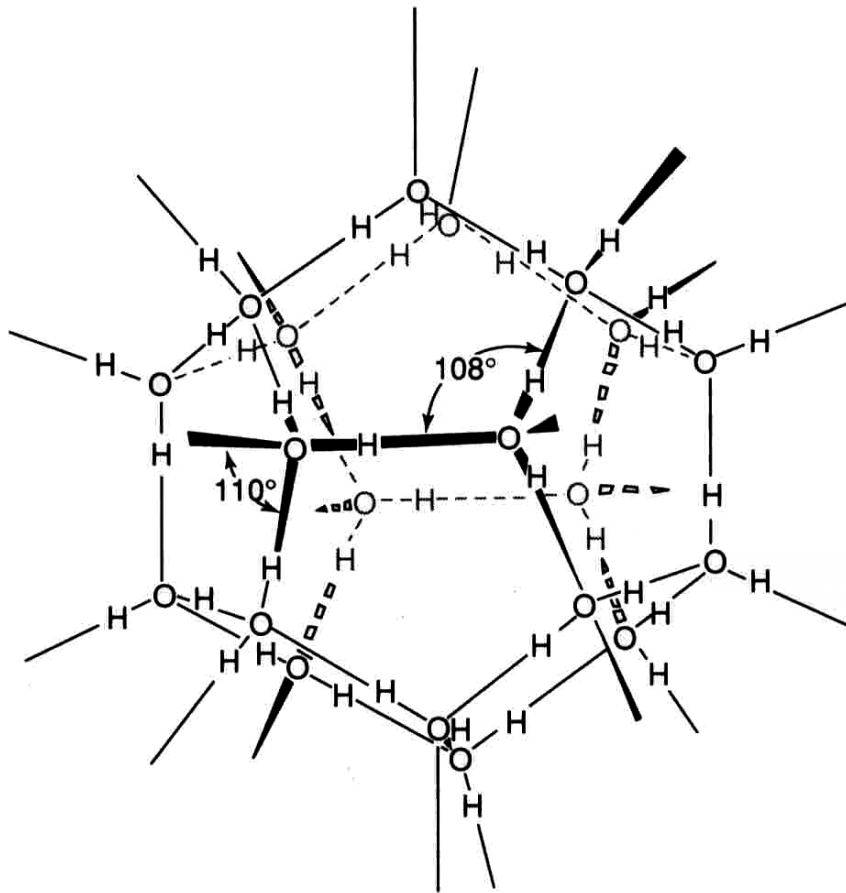


Figura II.8. Estructura del dodecaedro pentagonal formado por interacciones de enlaces de hidrógeno entre moléculas de agua ($H_{40}O_{20}$). Figura extraída de la referencia [51].

Moléculas biológicas

Aunque la importancia del enlace de hidrógeno en moléculas con interés biológico se había predicho anteriormente, no fue hasta los trabajos de Pauling, Corey y Branson (1951) [45] sobre la estructura de las proteínas y de Watson y Crick (1953) [44] sobre la estructura del ADN cuando quedó patente su enorme importancia.

La mera secuencia de aminoácidos que forman la cadena polipeptídica define la estructura primaria de una proteína. Los aminoácidos se unen mediante el enlace peptídico cuya geometría general se muestra en la figura II.9 (los átomos de O, C, N y H están en el mismo plano). Los dos grados de libertad conformacionales asociados a los ángulos ϕ , ψ indicados en la figura permiten una enorme variedad de conformaciones para la cadena polipeptídica. En la geometría final (o estructura terciaria) que adoptan la mayoría de las proteínas en el medio celular, se pueden

identificar ciertas subestructuras geométricas locales formadas por dominios de aminoácidos: la estructura secundaria.

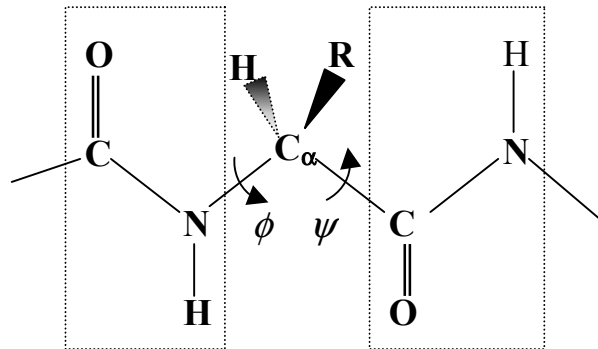


Figura II.9. Esquema del enlace peptídico en proteínas. La conformación dibujada define por convención $\phi = 0^\circ$ y $\psi = 0^\circ$.

Si bien se han identificado múltiples motivos geométricos de estructura secundaria, los más comunes son la hélice α y la lámina β . Aunque las conformaciones surgen de los valores aproximados de los ángulos ϕ y ψ , la estructura resultante se estabiliza en la proteína gracias a la formación de enlaces de hidrógeno entre aminoácidos consecutivos o alternados. En la figura II.10 se ilustra esquemáticamente la formación de estos enlaces de hidrógeno para algunas estructuras helicoidales, aunque con gran diferencia es la hélice α ($\phi \approx -60^\circ$, $\psi \approx -50^\circ$) la estructura secundaria más frecuente en proteínas. Esta hélice se repite exactamente tras 18 residuos que representan 5 vueltas, con lo que tiene $n = 3.6$ residuos por vuelta. En la hélice α cada O del carbonilo está unido por enlace de hidrógeno al H de la amida del cuarto residuo siguiente en la hélice, con lo que se forma un bucle de 13 átomos, como se indica en la figura II.10. Cada una de las hélices resulta tener un número distinto de átomos en este bucle de enlaces de hidrógeno. Así, la hélice 3_{10} presenta $n = 3$ residuos por vuelta y un bucle de 10 elementos; la hélice α en esa notación sería 3.6_{13} y la hélice π (muy poco frecuente en proteínas), sería 4.4_{16} .

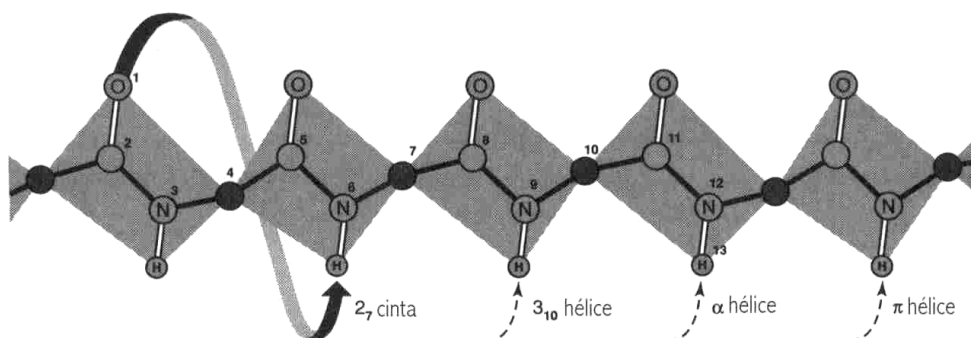


Figura II.10. Esquema de formación de las distintas hélices polipeptídicas. Figura extraída de la referencia [101]

Se pueden formar enlaces de hidrógeno $N-H\cdots O=C$ entre cada 2 residuos de la cadena polipeptídica, con lo que aparece la estructura secundaria en lámina plegada β . En esta geometría, todos los residuos presentan una rotación de 180° respecto al precedente con lo que la cadena puede verse como una hélice con $n=2$. Si las cadenas se pliegan en zigzag, pueden formarse enlaces de hidrógeno lineales entre cadenas, como se ilustra en la figura II.11, donde se muestran las dos formas habituales en que pueden establecerse estos enlaces. Las cadenas pueden tener sus direcciones $N \rightarrow C$ terminales en paralelo para formar la lámina β paralela ($\phi = 120^\circ$ y $\psi = +115^\circ$), o bien pueden ser antiparalelas ($\phi = -140^\circ$ y $\psi = +135^\circ$).

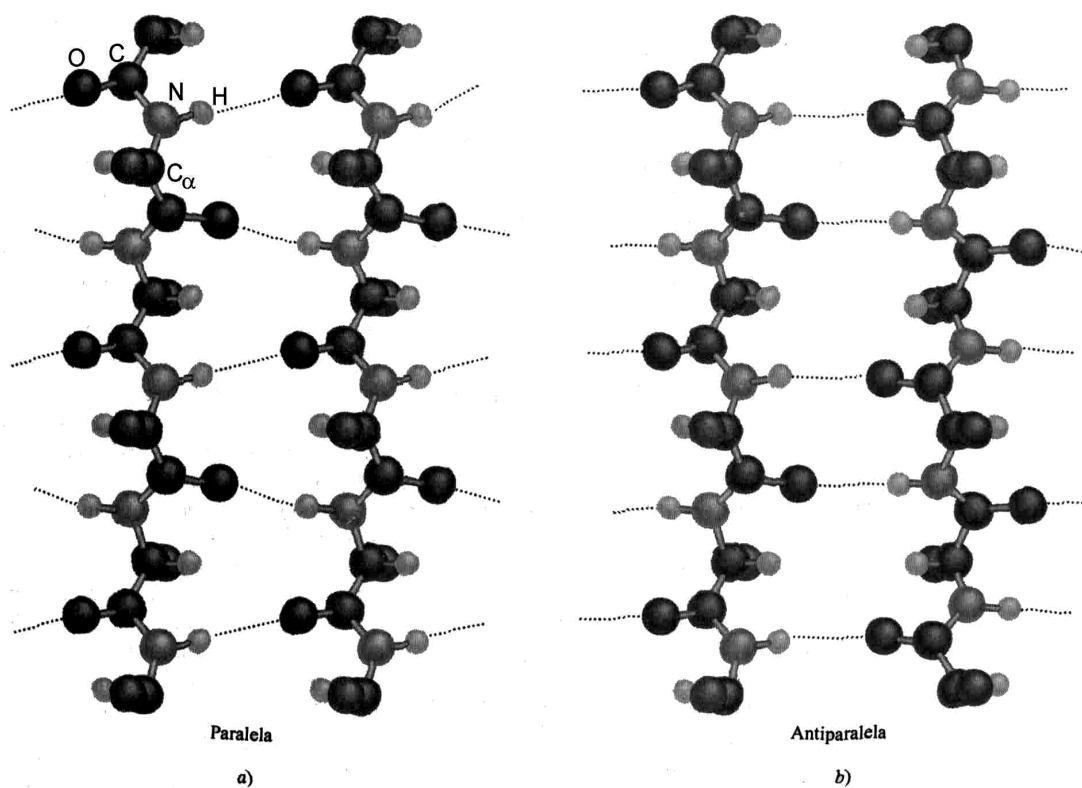


Figura II.11. Conformación paralela y antiparalela en una lámina β . Figura extraída de la referencia [102].

Además de definir la estructura secundaria de las proteínas, el enlace de hidrógeno es responsable del apareamiento entre las bases púricas y pirimidínicas de los ácidos nucleicos (guanina-citosina, y adenina-timina en el ADN, y adenina-uracilo en el ARN). Este apareamiento de bases es vital para la conservación, duplicación y transcripción de la información genética. En la figura II.12 se muestra la estructura cristalina del complejo citosina-guanina y uracilo-adenina, para ilustrar las geometrías características de estas asociaciones moleculares.

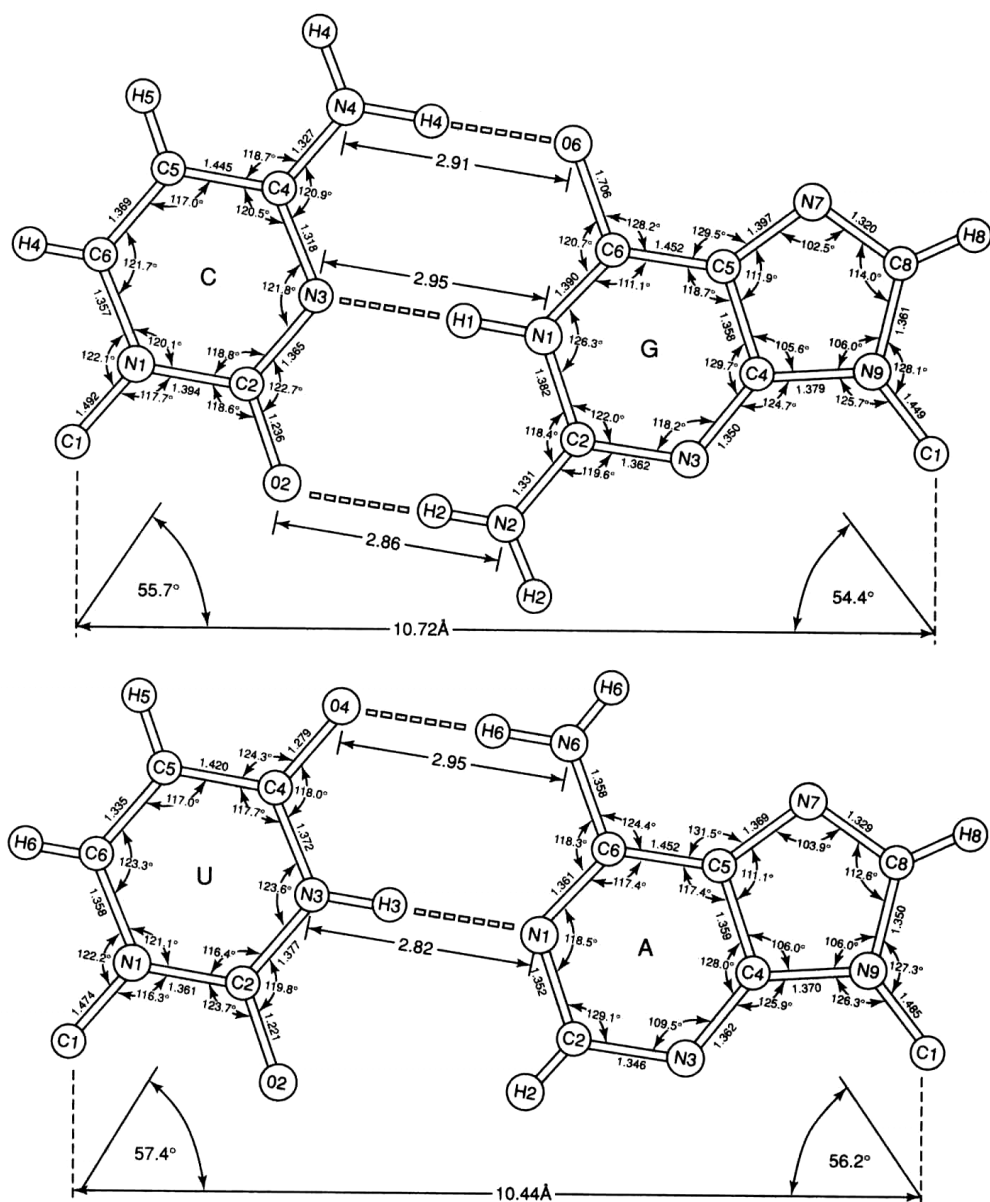


Figura II.12. Apareamiento de bases de Watson y Crick observadas en la estructura cristalina de citosina - guanina por Rosenberg *et al.* [103] y adenina - uracilo por Seeman *et al.* [104]. Figura extraída de la referencia [51].

El enlace de hidrógeno tiene también una gran importancia en la estructura y propiedades de los polisacáridos, aparte de la enorme relevancia de las propiedades del agua en macromoléculas biológicas, como las membranas celulares. Trabajos recientes [105, 106] predicen la formación de enlaces de hidrógeno fuertes en ciertos complejos enzima-sustrato. Estos enlaces de hidrógeno fuertes tienen una barrera de potencial baja (ver figura II.3 (c)) y con un pequeño aporte energético se puede pasar de una estructura tipo $A-H\cdots B$ a otra $A\cdots H-B$, con lo que se produciría un cambio estructural apreciable en el complejo enzima-sustrato.

II.6. Métodos experimentales de estudio del enlace de hidrógeno

Hasta el reciente desarrollo de los ordenadores la única fuente fiable de información sobre el estudio del enlace de hidrógeno era la experimental. Los métodos experimentales que han sido más usados en el estudio del enlace de hidrógeno pueden clasificarse en tres grupos:

- (i) Espectroscópicos: Infrarrojo, Raman, Microondas y Resonancia Magnética Nuclear (RMN).
- (ii) Difracción: rayos X, neutrones, y dispersión inelástica de neutrones.
- (iii) Termoquímicos.

Cada uno de estos métodos miden determinadas propiedades del sistema que aparecen en diferentes escalas de tiempos. La espectroscopía proporciona información a través de los cambios que ocurren en el sistema en la escala de 10^{-10} hasta 10^{-15} s, exceptuando la RMN que mide cambios en la escala de 10 a 10^{-4} s. En cambio los métodos de difracción están dentro de una escala de tiempo mucho mayor, de 10 a 10^3 s. No debe entonces sorprender que los modelos conceptuales del enlace de hidrógeno deducidos espectroscópicamente o mediante difracción algunas veces no coincidan. Por otra parte, la sensibilidad que proporcionan los diferentes métodos experimentales es distinta, teniendo generalmente mayor resolución los espectroscópicos.

Métodos espectroscópicos

Se basan en la excitación a niveles de energía vibracionales o rotacionales de enlaces, grupos, o pequeñas moléculas, dando lugar a una absorción o emisión de la radiación incidente a unas frecuencias específicas. En la tabla II.3 se muestran las longitudes de onda y frecuencias de la radiación electromagnética característica de cada espectroscopía.

Tabla II.3. Intervalo de longitudes de onda y frecuencias de la espectroscopía de Ultravioleta (UV), Visible, Infrarrojo, Raman, Microondas y RMN.

Intervalo del espectro		Longitud de onda λ	Frecuencias $\nu(\text{cm}^{-1})$
UV	Transiciones electrónicas		
	Lejano	10-200 nm	$5 \times 10^4 - 1 \times 10^6$
	Cercano	200-400 nm	$2.5 \times 10^4 - 5 \times 10^4$
Visible	Transiciones electrónicas	400-800 nm	$1.3 \times 10^4 - 2.5 \times 10^4$
Infrarrojo	Vibración molecular		
	Cercano	0.8-2.5 μm	4000-13000
	Medio	2.5-50 μm	200-4000
	Lejano	50-1000 μm	10-200
Raman	Vibración molecular	2.5-1000 μm	10-4000
Microondas	Rotación molecular	0.01-10 cm	0.1-100
RMN	Espín nuclear	10-100 cm	0.01-0.1

Espectroscopía de Infrarrojo y Raman

A raíz del descubrimiento de Liddell y Wulf [107] en 1933, la espectroscopía infrarroja proporciona una herramienta sensible y útil para la identificación del enlace de hidrógeno. Como se vio en la figura II.3 (a), la formación del enlace de hidrógeno produce un cambio en la curva de potencial del enlace A—H. Basándonos en los cambios sufridos en las frecuencias vibracionales, se pueden establecer una serie de criterios para inferir la creación de un enlace de hidrógeno:

1. La frecuencia de la tensión A—H, ν_s , disminuye.
2. La reducción de la frecuencia ν_s viene acompañada de un aumento de la intensidad y anchura de la banda.
3. La frecuencia de la flexión A—H, ν_b , aumenta.
4. La sustitución de H por D disminuye la frecuencia ν_s por un factor de ~ 0.75 .

El gran aumento en la intensidad de la banda de la tensión ν_s ha dado lugar tradicionalmente a alguna controversia por parte de los espectroscopistas, que han propuesto distintas explicaciones a esa observación. Una de las propuestas más razonables se debe a McDowell *et al.* [108] en 1992, quienes explicaron ese fenómeno mediante una interacción entre dipolos:

Cuando se produce la tensión del enlace A—H, el momento dipolar del enlace cambia. Este efecto es el responsable de la intensidad normal de la banda, que es

proporcional al cuadrado de la derivada del momento dipolar respecto a la correspondiente coordenada normal. Sin embargo, al formarse el complejo, hay también un momento dipolar inducido en el aceptor protónico B, que depende de la posición del protón. Por lo tanto, el valor de la derivada del momento dipolar para el complejo total con respecto a la distancia A—H aumenta fuertemente y la intensidad se incrementa. Mc Dowell *et al.* comprobaron que un cálculo de este aumento de la intensidad para el dímero de HF por medio de multipolos y polarizabilidades distribuidas daba un excelente acuerdo con un cálculo *ab initio* para todo el sistema.

Los cálculos *ab initio* de frecuencias de vibración armónicas en complejos con enlace de hidrógeno demuestran la importancia de la anarmonicidad en estos sistemas. En el capítulo III de esta tesis se presenta un ejemplo de este hecho, comprobándose que un ajuste a un potencial Morse de la tensión intermonomérica en dímeros con enlace de hidrógeno, da un resultado más próximo al experimental que el proporcionado por un potencial armónico.

Dentro de las técnicas experimentales para medir frecuencias de vibración, la Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) es la técnica más ampliamente usada. La espectroscopía Raman ha sido una herramienta mucho menos empleada que los métodos interferométricos infrarrojos para el estudio del enlace de hidrógeno. Ambas técnicas experimentales se basan en diferentes propiedades eléctricas de la materia: cambios en el momento dipolar para infrarrojo y cambios en la polarización para Raman. La espectroscopía Raman prácticamente sólo es accesible para líquidos, ya que con gases el espectro es muy débil y con sólidos la dispersión Rayleigh es demasiado fuerte para poder apreciarse el efecto Raman, aunque en los últimos tiempos se han desarrollado técnicas experimentales para poder medir espectros Raman en sólidos. Las reglas de selección de ambas técnicas también son distintas, por lo que a menudo se usan de forma complementaria para resolver el espectro de vibración de las moléculas.

Espectroscopía de Microondas

Esta técnica utiliza radiación electromagnética para registrar los espectros de rotación en dímeros con enlace de hidrógeno y aductos 1:1 siempre en fase gas. Se trata de una técnica muy especializada y se puede encontrar una excelente revisión de la misma en el artículo de Legon y Millen [109] de 1986.

El análisis del espectro de microondas proporciona medidas de constantes rotacionales, constantes de distorsión centrífuga, cuadrupolos nucleares y constantes de acoplamiento de espines nucleares. Las geometrías moleculares, energías de enlace, constantes de fuerzas, momentos dipolares eléctricos, distribución de carga eléctrica y momentos de cuadrupolo eléctricos son magnitudes derivadas de estas medidas. Este método proporciona información del enlace de hidrógeno que no viene afectada por efectos del disolvente o del campo cristalino, y es suficientemente sensible para dar información sobre enlaces de hidrógeno débiles.

Resonancia Magnética Nuclear

La espectroscopía de RMN es una técnica de más difícil aplicación que la espectroscopía infrarroja, debido a que habitualmente se emplea con sustancias en disolución, y en este medio se presentan problemas de asociación de los enlaces de hidrógeno. Sin embargo, el desarrollo de las técnicas de RMN en estado sólido proporciona una buena herramienta para el estudio del enlace de hidrógeno en sólidos ya que los resultados pueden ser correlacionados con los obtenidos por técnicas interferométricas y de FTIR. Una de las técnicas de RMN en estado sólido más empleada es la conocida como CP-MAS (*cross-polarization magic angle spinning*). En esta técnica se alinea la muestra de tal manera que la interacción de dipolo magnético nuclear se haga despreciable, y se pueda medir el correspondiente desdoblamiento del espín nuclear. La aplicación de esta técnica para ^1H presenta más dificultades que para ^{13}C ya que al ser el ^1H mucho más abundante, existe una mayor interacción de dipolo magnético nuclear, aunque existen otras técnicas experimentales que salvan esta complicación. Un ejemplo de estas aplicaciones en sistemas con enlaces de hidrógeno aparece en el trabajo de Etter *et al.* [110] de 1990.

Métodos de difracción: Neutrones y rayos X

El desarrollo de los métodos de difracción, especialmente de rayos X, ha dado lugar a que constituyan actualmente la principal técnica experimental para la determinación de estructuras. Además tienen la ventaja con respecto a los métodos espectroscópicos de estar sobredeterminados: excepto para macromoléculas como las

proteínas, el número de observaciones excede el número de variables a determinar (generalmente por un factor de 5 a 10).

La intensidad con que se difractan los rayos X es proporcional a la densidad electrónica del átomo, y dado que la del H es la menor de todas, la precisión con que se mide la posición de los hidrógenos es considerablemente menor (0.1 Å) que la de los otros átomos. Es más, debido a que en la formación de un enlace de hidrógeno la densidad del átomo de H es desplazada hacia el átomo A a lo largo del enlace A—H, las distancias del enlace A—H medidas a través de difracción de rayos X, son aproximadamente 0.2 Å menores que las dadas por difracción de neutrones. Por ello a menudo los datos geométricos para las posiciones de los hidrógenos obtenidos por difracción de rayos X son refinados con programas específicos y normalizados para evitar errores. Sin embargo, la técnica de rayos X presenta algunas ventajas con respecto a la difracción de neutrones, como es la mayor disposición de los aparatos y el menor tiempo de registro, lo que explica que el número de estructuras determinadas por difracción de neutrones sea considerablemente menor que el proporcionado por rayos X.

La técnica de difracción de neutrones es el método definitivo para determinar estructuras de enlace de hidrógeno en sólidos, ya que los hidrógenos son medidos con tanta precisión como los otros átomos. Proporciona además información sobre el movimiento térmico de todos los átomos del sistema, incluido los hidrógenos que debido a su menor peso atómico, muestran mayor movimiento térmico, lo que puede provocar una mala determinación de las posiciones nucleares. Las técnicas de difracción proporcionan además la densidad electrónica del sistema.

Dispersión Inelástica de Neutrones

La difracción de neutrones está basada en la dispersión elástica de neutrones "térmicos". En dispersión inelástica de neutrones la energía es transferida desde el objeto de dispersión hacia los neutrones o al revés. La ganancia o pérdida de energía de los neutrones proporciona información sobre las transiciones entre distintos estados vibracionales. El intervalo de energías y de tiempos en los que se aplica este método se asemeja al de la espectroscopía Raman.

La ventaja de usar este método para el estudio del enlace de hidrógeno radica en la alta sección eficaz de dispersión inelástica del hidrógeno, que es 40 veces más

grande que para la dispersión elástica y 10 veces más grande que para cualquier otro elemento. Esta propiedad hace que la dispersión inelástica de neutrones sea una excelente herramienta para estudiar la superficie de energía potencial de los protones en los enlaces de hidrógeno, principalmente en los fuertes. Un ejemplo de la aplicación de la técnica a enlaces de hidrógeno fuertes fue dado por Tomkinson [111] en 1992, estudiando el ión $[\text{H}-\text{F}-\text{H}]^+$.

Métodos termodinámicos

Los métodos termodinámicos empleados normalmente para el estudio de sistemas con enlaces de hidrógeno se basan en medidas calorimétricas directamente, o en la determinación de constantes de equilibrio a través de alguna propiedad sensible a la formación del enlace de hidrógeno, y que varíe con la concentración o la temperatura (presión de vapor, densidad, absorción de luz, momento dipolar, frecuencias de vibración, etc.). Midiendo las variaciones de la constante de formación del enlace de hidrógeno (K) con la temperatura, se puede obtener la entalpía (ΔH°) y entropía (ΔS°) del sistema a través de la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln K = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Siguiendo este procedimiento, Joesten y Schaad [112] determinaron unas 1500 constantes de equilibrio para combinaciones ácido base, a partir de la variación de la frecuencia $\nu_{\text{A-H}}$ con la temperatura, y en muchos casos pudieron obtener los valores de la entalpía y la entropía.

Otras técnicas experimentales

Además de las técnicas experimentales expuestas, existen algunas otras que también dan información sobre sistemas con enlaces de hidrógeno. Las constantes de acoplamiento de cuadrupolo nuclear son una medida del campo eléctrico próximo a los núcleos, por lo que es una magnitud sensible a la formación del enlace de hidrógeno (el núcleo de deuterio posee momento eléctrico de cuadrupolo), y así la Resonancia de Cuadrupolo Nuclear puede dar información sobre este proceso. Existe una correlación entre la constante de acoplamiento del núcleo de deuterio (e^2qQ/h , donde e es la carga del electrón, Q el momento cuadrupolar nuclear, q el gradiente de campo eléctrico

cerca de los núcleos y h la constante de Planck) y la distancia del enlace de hidrógeno, $(O\cdots H)^{-3}$, determinada por Hunt y Mackay [113]. Esta dependencia de r^{-3} fue posteriormente racionalizada por Huber [114] a través de un modelo teórico clásico.

II.7. Tratamientos teóricos del enlace de hidrógeno

Pueden agruparse los métodos teóricos para el estudio del enlace de hidrógeno, en dos grandes bloques: los métodos *perturbativos* y los métodos de *supermolécula*. Aplicados al enlace de hidrógeno, los métodos perturbativos se basan en que cuando se aproximan los grupos A—H y B, su estructura electrónica se modifica sólo en una pequeña proporción comparada con los cambios que se producen cuando se forma un enlace covalente. Como punto de partida, se puede tomar la función de onda original de cada subsistema, introduciendo las modificaciones a distinto orden por medio de un operador V que describe la interacción. Cada uno de los términos que contribuyen a la interacción (electrostático, canje, polarización, transferencia de carga, etc.) puede ser calculado de forma directa, aunque como el modo de calcularlos no es único, existen varios modelos que se pueden seguir.

En la aproximación de supermolécula, la energía de interacción se calcula como la diferencia entre el complejo A—H \cdots B y la suma de las subunidades que lo forman A—H + B. La energía de interacción, ΔE , contiene de manera implícita todos los factores energéticos que contribuyen a la interacción, y representa una fracción muy pequeña de la energía total del sistema (para el dímero de agua $\Delta E \approx 5$ Kcal/mol, que supone el 0.005% de la energía total del complejo), por lo que se requiere una excelente precisión en el cálculo del complejo y los monómeros. Por otra parte, el cálculo del complejo a menudo requiere un considerable tiempo computacional, que dependiendo del método teórico usado, puede variar como una potencia del número de funciones base, que va desde 3 a 7. Con el ánimo de extraer mayor información del sistema se proponen esquemas de partición de la energía de interacción en sus diferentes contribuciones. Al igual que sucede en teoría de perturbaciones, el modo de dividir la energía de interacción no es único, existiendo diferentes esquemas. Para un tratamiento adecuado de los efectos de dispersión es necesario calcular la correlación electrónica del sistema, con el lógico incremento del coste computacional.

Cálculos basados en Teoría de Perturbaciones

Como ya hemos dicho, la energía de interacción se puede descomponer en diferentes contribuciones. Aunque hay varias aproximaciones, algunos de los términos están presentes en casi todos los esquemas; así a primer orden se obtiene la contribución debida a la energía electrostática y al término de repulsión en prácticamente todas las particiones. A segundo orden las diferencias son mayores, pero al igual que antes hay rasgos comunes entre los distintos esquemas, en particular los términos de inducción y de dispersión, que aparecen en la mayoría de los modelos.

El gran problema del planteamiento perturbativo está en el corto alcance, ya que no se puede aplicar la teoría de Rayleigh-Schrödinger tal y como habitualmente se hace. En esta teoría, la función de onda sin perturbar del sistema global es el producto de las funciones de onda de los monómeros. Pero a corto alcance, las nubes de carga de los monómeros solapan, pudiendo haber interacciones de canje, y la función de onda total, expresada como producto de funciones de onda de los monómeros, no cumple el principio de antisimetría de Pauling. Ante esta dificultad aparecen numerosas aproximaciones para tratar de resolverla, aunque principalmente se pueden desdoblar en dos tipos:

- Métodos simétricos: Toman como función de onda total del sistema el producto antisimetrizado de las funciones de onda de los monómeros. Plantea el problema de que este conjunto de funciones de onda no es ortogonal.

- Teorías adaptadas a la simetría: Se parte de productos simples de funciones de base sin antisimetrizar, de tal manera que en el problema no perturbado cada electrón es asignado a una molécula. Esas funciones de base no perturbadas son ortogonales, pero como la función de onda total debe ser antisimétrica, es necesario llevar a cabo una antisimetrización que asegure la validez de la función de onda.

Dentro de estos esquemas, los modelos más destacados y con más éxito son la Teoría de Perturbaciones Intermolecular de Hayes y Stone [115] (dentro de los métodos simétricos), y la más reciente Teoría de Perturbaciones Adaptada a la Simetría (SAPT) propuesta por Jeziorski *et al* [61].

Teoría de Perturbaciones Intermoleculares de Hayes y Stone

La principal ventaja de esta teoría es que permite hacer un buen análisis de la región de solapamiento de las nubes electrónicas, separando las contribuciones atractivas de canje de las repulsivas debidas al solapamiento. Su principal inconveniente es que se ha desarrollado únicamente para funciones de onda Hartree-Fock por lo que no incluye correlación electrónica y por lo tanto los efectos de dispersión quedan sin describir.

Teoría de Perturbaciones Adaptada a la Simetría (SAPT)

En esta teoría se tienen en cuenta los factores provenientes de la correlación electrónica, llegando a altos órdenes de su tratamiento equivalentes a un cálculo CCSD(T). Puesto que éste es uno de los mejores métodos para describir la correlación electrónica en la actualidad, con la teoría SAPT se tiene un tratamiento muy bueno de la energía de dispersión.

Se establece un hamiltoniano del tipo:

$$H = F^A + F^B + \xi^A G^A + \xi^B G^B + \lambda H'$$

donde F^A y F^B hacen referencia a los términos Hartree-Fock de los monómeros A y B, G^A y G^B a la correlación electrónica y H' al término de interacción. En este planteamiento se puede llegar a distintos órdenes de interacción, o a distintos órdenes de correlación, o a ambos según interese. Se trata muy probablemente del mejor esquema de Teoría de Perturbaciones disponible en la actualidad.

Cálculos de supermolécula

Hoy en día los métodos *ab initio* constituyen una de las principales herramientas para examinar la naturaleza y propiedades del enlace de hidrógeno. La utilización extensiva de estos métodos ha estado estrechamente vinculada al desarrollo de los ordenadores. Hasta aproximadamente mediados de la década de 1980, los cálculos *ab initio* requerían un coste computacional demasiado elevado para poder ser aplicados de manera rutinaria, lo que obligó al uso de métodos semiempíricos para la obtención de geometrías y propiedades de sistemas con enlace de hidrógeno. Entre los métodos más utilizados estaban CNDO, INDO, MNDO y más recientemente AM1 y

PM3, aunque en la actualidad se consideran inapropiados para interacciones débiles ya que sobreestiman la energía de repulsión.

Otra alternativa a los cálculos *ab initio* son los métodos basados en "campos de fuerzas", que emplean conceptos de mecánica clásica. Requieren menor coste computacional y aparecen en dos variantes: *mecánica molecular* y *dinámica molecular*. Los métodos de mecánica molecular se usan para simular estructuras de macromoléculas, o también conjuntos de moléculas unidas por enlace de hidrógeno. Los métodos de dinámica molecular usan los mismos campos de fuerzas que los anteriores, pero permiten explorar transiciones entre distintas conformaciones. Los campos de fuerzas empleados en estos métodos, simulan las uniones entre átomos para formar moléculas, a través de "muelles" que obedecen la ley de Hooke, con constantes de fuerza, tensiones, flexiones y geometrías extraídas de datos experimentales. Las interacciones no covalentes a menudo son simuladas por potenciales de tipo Lennard-Jones. Cuando las interacciones inermoleculares incluyen enlaces de hidrógeno muchos programas añaden un término no direccional de atracción monopolo-monopolo.

Dentro de los cálculos de supermolécula, los métodos *ab initio* de *orbitales moleculares*, son los más ampliamente usados para estudiar la naturaleza del enlace de hidrógeno. Estos métodos resuelven la ecuación de Schrödinger por un procedimiento variacional con el que se obtienen los orbitales moleculares desarrollados en una base de funciones analíticas (normalmente gaussianas). En este proceso, se emplea como primera aproximación el método de Hartree-Fock para resolver la ecuación de Schrödinger, y posteriormente se tiene en cuenta la correlación electrónica mediante esquemas de cálculo más sofisticados. Los métodos de correlación electrónica pueden agruparse en métodos perturbativos de Møller-Plesset, (MP2 y MP4), métodos de interacción de configuraciones, (CIS, CISD), y métodos "coupled cluster" (CCSD, CCSD(T)).

Un esquema alternativo al uso de la función de onda viene dado por la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), tratada en el capítulo I. Dentro de los métodos basados en esta teoría, destaca por sus buenos resultados el funcional B3LYP, que ha sido el empleado en los cálculos llevados a cabo en esta tesis. La enorme capacidad de los métodos DFT ha sido tratada en multitud de trabajos (en los apéndices IV y V se muestra una colección de datos teóricos de alto nivel para los sistemas estudiados) quedando más que probada su alta fiabilidad. Como ejemplo particularmente relevante

para el estudio de sistemas con enlace de hidrógeno, en el capítulo III se muestran los resultados teóricos para la geometría de los dímeros de fluoruro de hidrógeno y agua estudiados en el presente trabajo, donde puede verse que permiten incluso discutir la validez de ciertos datos experimentales.

Una de las principales fuentes de error de los cálculos de supermolécula está asociada al hecho de que el conjunto de funciones de base es de tamaño finito, y se conoce como *error de superposición de base* (BSSE) que consiste en lo siguiente: Imaginemos que se quiere calcular la energía necesaria para disociar un dímero AB, lo que se podría plantear simplemente restando la energía del dímero, $E(AB)$, y las de los monómeros:

$$\Delta E = E_{AB}(AB, R_{AB}) - E_A(A, R_A) - E_B(B, R_B) \quad (\text{II.1})$$

R_{AB} indica la geometría de equilibrio del dímero, y R_A o R_B la geometría de equilibrio de cada uno de los monómeros A o B, dentro del paréntesis se indica además si la base empleada en el cálculo es sólo la de A, o la de B, o la base completa AB. Pero con este planteamiento se cometería un error, ya que en el cálculo de la energía del dímero a distancias comparables con las del enlace, el proceso variacional hace que la incompletitud en la base del monómero A se vea paliada por la base del monómero B y viceversa. El resultado es que en el cálculo de la energía del dímero se está usando de hecho una base de distinta calidad a la de los monómeros, lo que lleva a una estimación artificialmente mayor de la ΔE . Este error es más grande cuanto más pequeña sea la base, haciéndose despreciable con bases muy grandes. Por otra parte la superposición de base es diferente para distintas distancias entre los monómeros, llegando a ser cero a separación infinita (ver figura IV.14).

Debido al coste computacional de usar bases muy grandes, para corregir este error normalmente se usan otras estrategias. La más ampliamente usada es la corrección de contrapeso [116] (*counterpoise correction, CPC*), que hemos empleado en nuestro trabajo. Esta corrección emplea la base completa para el cálculo de los monómeros, es decir, se utiliza la base aunque no esté el átomo. La corrección de contrapeso puede expresarse como:

$$CPC = E_A(AB, R_{AB}) - E_A(A, R_{AB}) + E_B(AB, R_{AB}) - E_B(B, R_{AB})$$

El cálculo de la energía de interacción, ΔE , teniendo en cuenta el BSSE mediante la corrección de contrapeso consiste en plantear (II.1) en la forma:

$$\begin{aligned} \Delta E^{BSSSE} = \Delta E - CPC = & E_{AB}(AB, R_{AB}) - E_A(AB, R_{AB}) - E_B(AB, R_{AB}) \\ & + E_A(A, R_{AB}) - E_A(A, R_A) + E_B(B, R_{AB}) - E_B(B, R_B) \end{aligned} \quad (II.2)$$

Como se indicó anteriormente, una práctica habitual en los cálculos de supermolécula es hacer una partición de la energía de interacción en diferentes contribuciones, como la electrostática, repulsión, canje, inducción, etc. Existen multitud de esquemas de descomposición de la función de onda que establecen nexos de unión con teoría de perturbaciones. Pero lo que en teoría de perturbaciones se obtiene de modo natural, es decir, aparecen una serie de términos en la energía de interacción que se relacionan con los efectos físicos, para la partición de la energía *ab initio* se imponen una serie de restricciones al cálculo de la energía, con el objeto de dar una mayor información del sistema. Esas restricciones, y el modo de calcular y de descomponer la energía es lo que distingue a los diferentes métodos existentes.

Por ejemplo, Kollman y Allen [117] separan la energía Heitler-London (HL), que es la suma de ES (electrostática) y EX (canje), de la energía de deslocalización (DEL), que es la suma de P (polarización) y CT (transferencia de carga). Dreyfus y Pullman [118] dividen la energía de interacción en ES, EX y DEL. El esquema más extendido corresponde al propuesto por Kitaura y Morokuma (KM) [60] en el que parten la energía calculada a nivel Hartree-Fock en las componentes ES, EX, P y CT. Por ser este esquema de partición el más ampliamente usado, se exponen con más detalle en el siguiente apartado. Otro esquema similar es el propuesto por Stevens y Fink [119], llamado *espacio variacional reducido*. En este análisis, la función de onda es dividida de tal forma que los orbitales de un monómero pueden ser optimizados permaneciendo los orbitales del otro “congelados”, pudiéndose calcular las componentes HL, P y CT. Es similar al esquema de KM pero en este caso la función de onda cumple el principio de exclusión de Pauli en todos los pasos computacionales. Otro esquema para analizar la interacción molecular fue propuesto por Reed *et al.* [120], basándose en el uso de los *orbitales naturales* (NBO). La función de onda construida según la base NBO esta de acuerdo con el concepto de estructura de Lewis. En este esquema la energía es partida en contribuciones CT y no CT. Otro modelo basado en el uso de orbitales naturales fue desarrollado por Glendening y Streitwieser [121], y denominado *análisis de la descomposición natural de la energía* (NEDA).

Siguiendo con los esquemas de partición de la energía de interacción Komatsuzaki y Ohmine [122] propusieron un método para analizar interacciones de

multi-fragmentos. Sokalski *et al.* [123] y Alagona *et al.* [124] incorporaron el BSSE al esquema de Kitaura y Morokuma. Chen y Gordon [125] extendieron los esquemas de Kitaura y Morokuma y espacio variacional reducido a sistemas multi-fragmentos. Modelos muy recientes como el de Mo *et al.* [126] establecen esquemas basados en una *función de onda diagonalizada en bloques* que mantiene una similitud con el método de Kitaura y Morokuma pero evita alguno de los errores presentes en éste. Otro esquema, como el de Korchowiec y Uchimarú [127] da una buena descripción de la magnitud de la CT basándose en teoría de funcionales de la densidad.

Esquema de partición de la energía de Kitaura y Morokuma

Sin lugar a dudas ha sido el esquema más empleado para descomponer la energía de interacción. Se basa en someter a ciertas restricciones la matriz de Fock, lo que lleva a dividir la energía en las siguientes contribuciones:

$$\text{INT} = \text{ES} + \text{EX} + \text{P} + \text{CT} + \text{MIX}$$

Siendo MIX un término que tiene en cuenta la diferencia entre la suma de ES + EX + P + CT y la energía de interacción; normalmente MIX es un término pequeño. El modo de hallar estas contribuciones evolucionó hasta un esquema consistente en expresar la matriz de Fock en bloques según los orbitales pertenezcan a la molécula A ó a la B, o están libres o vacíos. En este esquema surgen algunos inconvenientes como por ejemplo que no se tiene en cuenta el BSSE, o que el término MIX puede llegar a ser muy grande cuando la interacción entre las moléculas es fuerte, lo que resta significado físico a los otros términos. La principal restricción del método de Morokuma es que al estar desarrollado sólo para cálculos Hartree-Fock, la falta de correlación electrónica impide la inclusión de los términos de dispersión en la energía de interacción, inconveniente particularmente serio en el estudio de sistemas con enlace de hidrógeno.

Capítulo III

III. SISTEMAS EN EL EQUILIBRIO

En el presente capítulo se caracterizan los distintos sistemas estudiados en el equilibrio, analizando varios aspectos de éstos como son: las geometrías, frecuencias vibracionales, energías de disociación, densidad de puntos críticos, propiedades integradas, etc. El objetivo de este estudio es: por un lado describir las características más relevantes de estos sistemas para el estudio de la interacción por enlace de hidrógeno, y por otro lado comprobar la validez de la metodología teórica empleada comparando los resultados obtenidos con valores experimentales y con otros cálculos *ab initio*.

Los sistemas estudiados son ejemplos representativos de dímeros que interaccionan a través de enlace de hidrógeno que, atendiendo a los valores de su energía de interacción, entran dentro del grupo de enlaces de hidrógeno débiles y medios de la clasificación introducida en el capítulo II. Los siete sistemas analizados se indican en la tabla III.1.

Tabla III.1. Sistemas estudiados en este trabajo.

Nombre	Fórmula
Dímero de agua	$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}$
Dímero de fluoruro de hidrógeno	$\text{HF}\cdots\text{HF}$
Complejo metanol/agua (C1)	$\text{H}_3\text{COH}\cdots\text{OH}_2$
Complejo agua/metanol (C2)	$\text{HOH}\cdots\text{OHCH}_3$
Dímero de ácido fórmico	$\text{HCOOH}\cdots\text{HCOOH}$
Dímero de formamida	$\text{H}_2\text{NCHO}\cdots\text{H}_2\text{NCHO}$
Complejo formamida/ácido fórmico	$\text{H}_2\text{NCHO}\cdots\text{HCOOH}$

Estos siete dímeros provienen de distintas posibles combinaciones de cinco monómeros: agua, metanol, fluoruro de hidrógeno, ácido fórmico y formamida. Para la combinación metanol/agua hay dos posibles conformaciones muy cercanas en energía, según actúe el agua como aceptor protónico, C1, o como dador, C2. En los restantes dímeros también existe la posibilidad de tener distintas conformaciones aunque en este

trabajo nos hemos centrado únicamente en la de mínima energía, ya que las restantes conformaciones son bastante menos estables que la configuración de mínimo global.

III.1. Metodología

Los cálculos cuánticos necesarios para obtener las geometrías, energías, frecuencias de vibración, densidades electrónicas y otras magnitudes del sistema, se han realizado empleando el método teórico B3LYP. La base escogida es un tipo de las conocidas bases de Pople [5], y cuya notación es: 6-311++G (d,p). Esta notación indica que el orbital interno 1s viene representado por 6 funciones gaussianas. Luego se introducen 3 capas de 4 orbitales de valencia (2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z), donde la primera capa de cada orbital se representa por 3 gaussianas y para la segunda y tercera capa se utiliza sólo una gaussiana. Los signos "+" hacen referencia a la presencia de funciones difusas tanto en los átomos de la segunda fila de la tabla periódica (de tipo "p") como en los hidrógenos (tipo "s"). Estas funciones se caracterizan por pequeños valores (a menudo un orden de magnitud menor) del exponente de la gaussiana y se usan cuando se quiere dar cuenta de efectos que pueden ocurrir a distancias relativamente grandes (interacciones con pares libres, interacciones de enlace de hidrógeno, etc.). La notación (d,p) indica que se han usado funciones de *polarización* tipo "d" para los átomos de la segunda fila de la tabla periódica, y tipo "p" para los hidrógenos. Estas funciones de polarización se asemejan a los orbitales "d" y "p" del hidrógeno y se usan para tener en cuenta la variación angular de determinados efectos. Al tener tres capas de funciones de base para cada átomo, funciones de polarización y difusas, se trata de una base bastante equilibrada y de buena calidad para el trabajo que se quiere realizar. Además, la combinación B3LYP/6-311++G(d,p) ha sido ya utilizada, dando con excelente precisión geometrías y energías de interacción en algunas estructuras con enlaces de hidrógeno [19]. A lo largo de este trabajo se comprobará la validez de la elección B3LYP/6-311++G(d,p) para el estudio de los sistemas indicados en la tabla III.1.

Las configuraciones de equilibrio de los monómeros y dímeros han sido obtenidas dejando libertad de movimientos en todas las variables geométricas. La energía de interacción ha sido calculada teniendo en cuenta la corrección de contrapeso para tratar el error de superposición de base (ver epígrafe II.7), sin añadir la corrección de punto cero. Para cada geometría de equilibrio, se realizó un estudio topológico de la densidad electrónica determinándose los puntos críticos y realizando una caracterización de éstos. Se llevó a cabo una integración sobre todas las cuencas

atómicas de distintas propiedades como la carga, momento dipolar, densidad de energía total, etc. La fiabilidad del proceso de integración sobre la cuenca fue comprobada a través del valor de la laplaciana integrada (ver epígrafe I.2, condición de flujo cero), variándose los parámetros de integración para conseguir reducir su valor hasta 10^{-4} u.a.

La obtención de geometrías, frecuencias vibracionales, densidad electrónica del sistema y cálculo de la energía con la corrección de contrapeso ha sido realizadas con el programa de cálculo GAUSSIAN98 [15]. La localización y clasificación de los distintos puntos críticos, así como sus densidades electrónicas, laplacianas, densidades de energía, propiedades integradas sobre la cuenca atómica y todas las magnitudes definidas por la teoría AIM han sido calculadas con los programas MORPHY98 [128] y PROAIMV [129]. Las contribuciones de los monómeros a la densidad electrónica del sistema total, así como las redes de puntos de ρ y $\nabla^2\rho$ necesarias para la representación gráfica de estas propiedades, fueron calculadas con ayuda del programa CHECKDEN [130].

III.2. Geometrías de equilibrio

Las geometrías de equilibrio de todos los sistemas fueron optimizadas usando gradientes analíticos y sin ningún tipo de restricción geométrica. La figura III.1 muestra las estructuras optimizadas de todos los sistemas estudiados con indicación de la numeración atómica que se empleará en la discusión de los resultados. Como geometría de partida en la búsqueda del mínimo se tomó la optimizada de un cálculo Hartree-Fock con la base 6-311++G(d,p). Para considerar que una geometría estaba totalmente optimizada, los desplazamientos de los átomos entre pasos sucesivos del proceso de optimización no podía ser mayores de 0.0018 u.a., y la desviación por mínimos cuadrados de estos desplazamientos menor de 0.0012 u.a. Las fuerzas que actúan sobre los átomos debían ser menores de 0.00045 u.a., y la desviación por mínimos cuadrados de estas fuerzas menor de 0.0003 u.a.

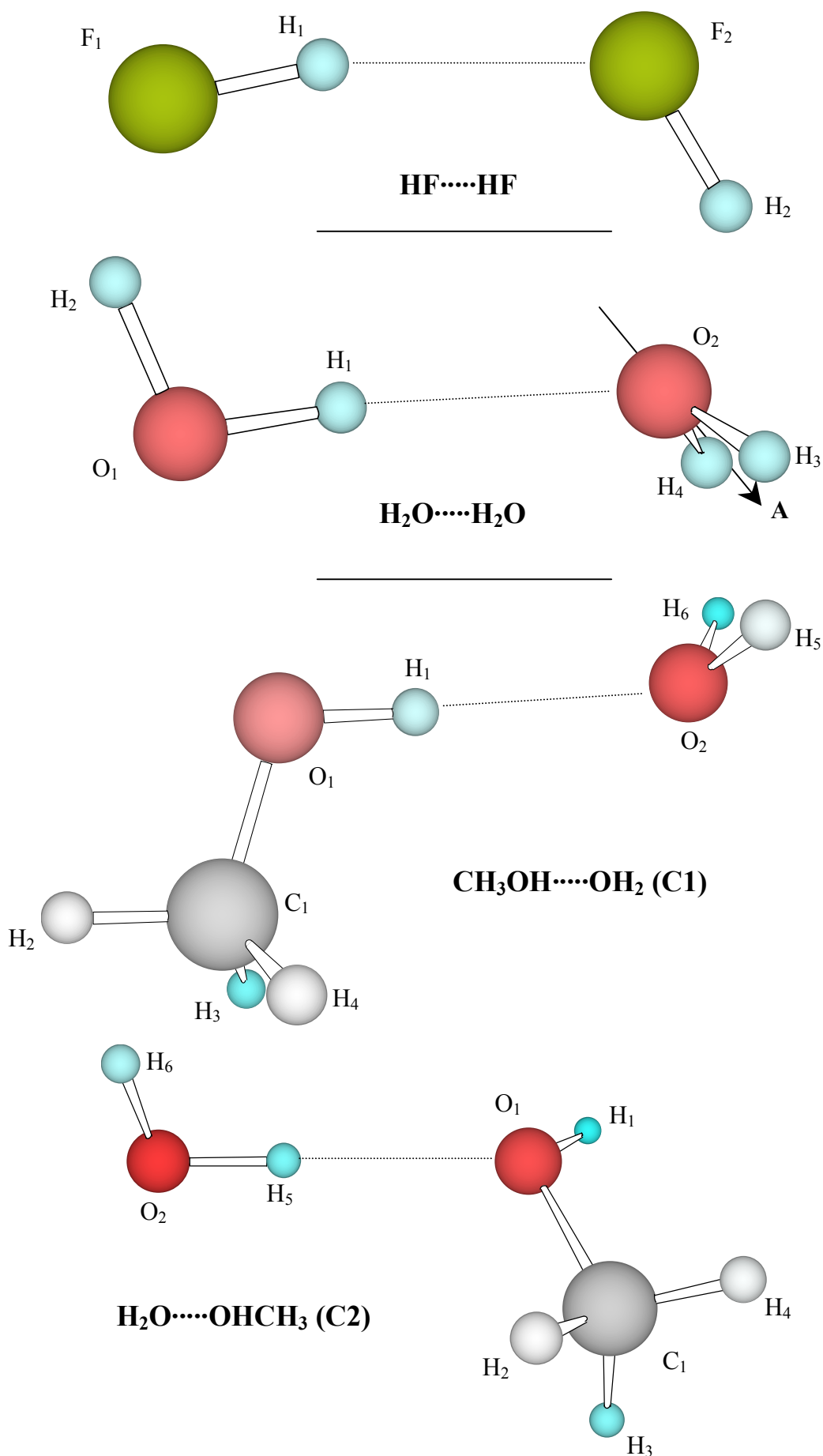


Figura III.I. Estructuras optimizadas por el método B3LYP/6-311++G(d,p) en el dímero de fluoruro de hidrógeno, dímero de agua y dos conformaciones del complejo metanol/agua. Se indica la numeración atómica empleada en la discusión de resultados.

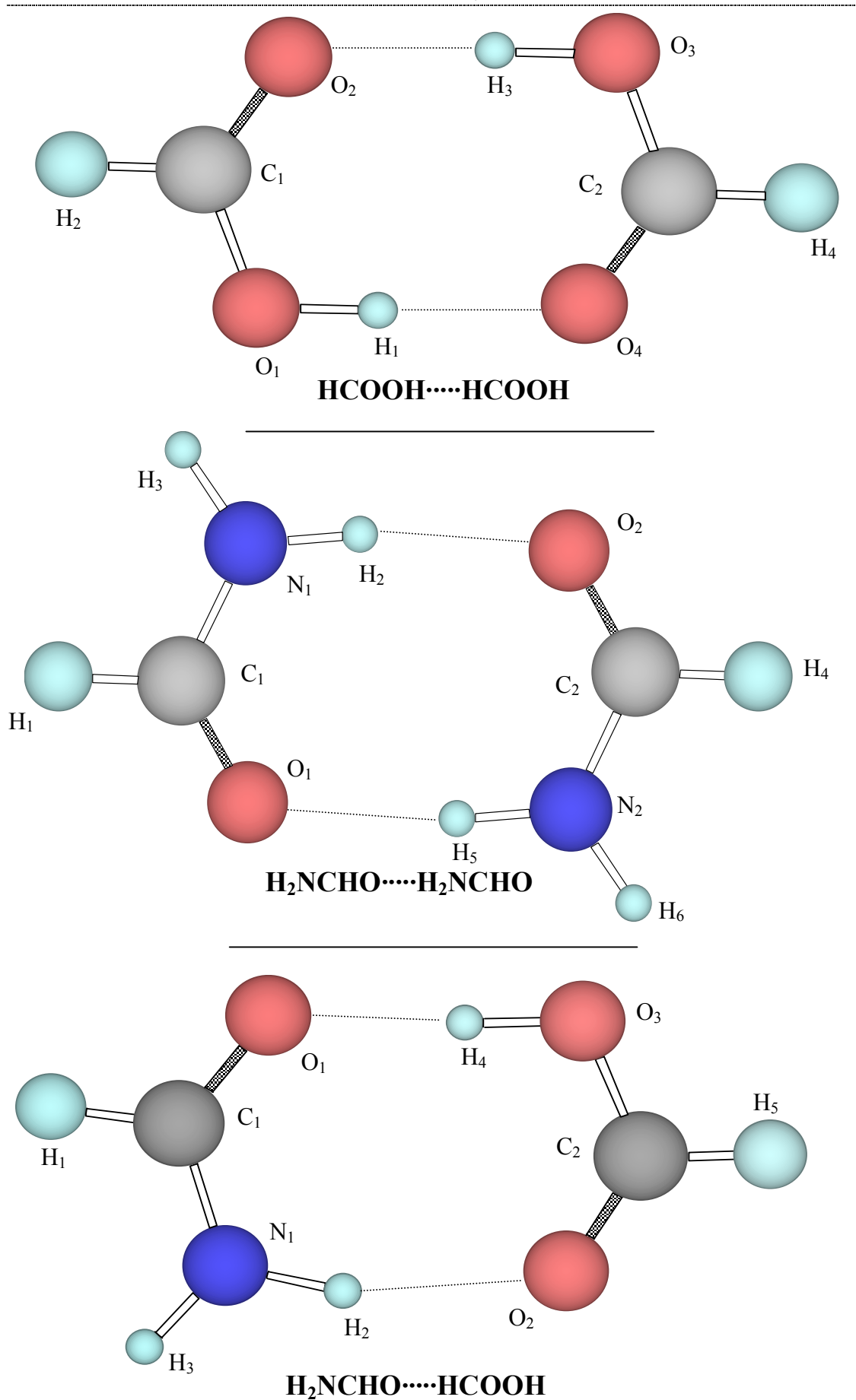


Figura III.I (Cont.). Estructuras optimizadas por el método B3LYP/6-311++G(d,p) en el dímero de ácido fórmico, dímero de formamida, y complejo de formamida y ácido fórmico. Se indica la numeración atómica empleada en la discusión de los resultados.

Tabla III.2. Variables geométricas del enlace de hidrógeno para los dímeros y monómeros estudiados. Las distancias se dan en Å y los ángulos en grados. En todos los casos los resultados B3LYP se refieren a la optimización B3LYP/6-311++G(d,p) en este trabajo.

Método	r_{AH}	r_{HB}	$\alpha(AHB)$		
(HF)₂					
B3LYP	0.929	1.831	172.0		
CCSD(T) ^a	0.922	1.818	173.0		
Experimental ^b			173 ± 3		
(H₂O)₂					
B3LYP	0.970	1.932	174.2		
CCSD(T) ^c	0.956	1.973	175.7		
Experimental ^d			175 ± 10		
CH₃OH/H₂O (C1)					
B3LYP	0.968	1.941	176.8		
MP2 ^e	0.964	1.937	180.0		
Experimental ^f	0.945	2.032	179.0		
CH₃OH/H₂O (C2)					
B3LYP	0.972	1.901	179.2		
MP2 ^e	0.967	1.890	172.2		
Experimental ^f	0.972	2.005	179.0		
HCOOH...HCOOH					
B3LYP	0.998	1.703	176.4		
MP2 ^g	0.995	1.711	178.9		
Experimental ^h	1.033	1.72	172.7		
H₂NCHO...H₂NCHO					
B3LYP	1.026	1.886	171.1		
MP2 ⁱ	1.021	1.886	175.0		
H₂NCHO...HCOOH					
B3LYP ^j	1.003 (1.023)	1.669 (1.915)	177.5 (162.4)		
Monómeros					
	HF	H₂O	CH₃OH	HCOOH	H₂NCHO
r_{AH}	0.922	0.962	0.961	0.971	1.009

^a Extrapolación a base completa de Peterson y Dunning [131].

^b Gutowsky *et al.* [134].

^c Optimización con corrección de punto cero y con una base ANO de 148 funciones, Schütz *et al.* [132].

^d Odutola y Dyke [135].

^e Optimización MP2(full)/6-311+G(d,p), González *et al.* [137].

^f Stockman *et al.* [138].

^g Optimización MP2/6-311G(d,p), Jursic [139].

^h Harmony *et al.* [140].

ⁱ Optimización MP2/6-31G(d,p), Kim *et al.* [142].

^j Valores del enlace de hidrógeno O₁...H₄-O₃ y entre paréntesis los del N₁-H₂...O₂ (figura III.1).

Siguiendo con el esquema presentado en el capítulo II, un enlace de hidrógeno genérico se puede representar de la siguiente forma:



donde A representa el átomo dador protónico y B el aceptor. R y R' son los restantes átomos en las moléculas unidas por el enlace H \cdots B. Como parámetros geométricos del enlace de hidrógeno hemos tomado las distancias r_{AH} , r_{HB} y el ángulo $\theta(AHB)$. En la tabla III.2 se muestra los valores que poseen estas variables en los siete sistemas estudiados junto con la correspondiente distancia de enlace A—H para los monómeros. Las geometrías completas de los siete dímeros estudiados así como de los monómeros que lo forman se dan en el apéndice IV.

Como se aprecia en la tabla III.2 nuestros resultados B3LYP están en buen acuerdo con resultados *ab initio* de cálculos CCSD(T) para los dímeros de menor tamaño y MP2 para dímeros mayores. Para los dímeros de fluoruro de hidrógeno y agua nuestros resultados se encuentran dentro del margen de error de los datos experimentales, y siempre en excelente acuerdo con los cálculos CCSD(T). Para el complejo metanol/agua las distancias r_{AH} y r_{HB} están en buen acuerdo con los resultados MP2 disponibles, pero difieren hasta en un 5% respecto de los experimentales. Esta discrepancia, sin embargo, puede no ser tan significativa si consideramos que los datos experimentales se obtuvieron del análisis de espectros de microondas con la restricción de que los monómeros se mantuvieran rígidos. Las mayores discrepancias se observan en el ángulo $\theta(AHB)$: trabajos recientes de Jursic [153], y Masella y Flament [154] encuentran este ángulo, para la conformación C1, muy próximo a 180° aunque se obtiene geometrías no tan lineales cuando se emplean funcionales BLYP, por lo que el ángulo de 176.8° obtenido por el método B3LYP puede ser debido a un efecto del funcional empleado. Curiosamente el caso opuesto ocurre para la conformación C2, donde los estudios de Jursic, y de Masella y Fament obtienen valores del ángulo $O_2-H_5\cdots O_1$ alejados de 180° , contrario a nuestro resultado.

La menor distancia de enlace H \cdots B en la conformación 2 puede hacer pensar en una mayor energía de interacción para la C2 que la C1. Todavía existe controversia sobre la mayor o menor estabilidad de cada una de las dos conformaciones del sistema metanol/agua mostradas, aunque resultados recientes, tanto teóricos [153] como experimentales [138], parecen inclinarse por la mayor estabilidad del complejo donde

la molécula de agua actúa como dador protónico, configuración C₂. Esta suposición está de acuerdo con el resultado obtenido en este trabajo, como muestra la tabla III.3 donde se aprecia cómo la energía de disociación de la conformación 1 es algo menor que la de la conformación 2.

La geometría de mínimo de los dímeros de HF y H₂O, así como la configuración C1 del complejo metanol/agua y el complejo formamida/ácido fórmico, tienen un plano de simetría, por lo que pertenecen al grupo puntual C_s. Para el dímero de ácido fórmico y el de formamida, la geometría de mínimo presenta un eje de simetría C₂ además de un plano de simetría, perteneciendo ambos sistemas al grupo puntual C_{2h}. Esta situación de simetría hace que los dos enlaces de hidrógeno que se forman en ambos dímeros sean absolutamente equivalentes, por lo que sólo se presentan los parámetros estructurales de uno de ellos. Las pequeñas desviaciones de la simetría C_{2h} y C_s que se aprecian en las tablas del apéndice IV se pueden achacar a la incapacidad del método teórico para discernir entre geometrías muy próximas en energía. Estas desviaciones son lo suficientemente pequeñas para ser ignoradas y considerar los sistemas como si pertenecieran a los grupos puntuales de simetría señalados.

En el dímero de ácido fórmico se observa una buena concordancia entre los valores B3LYP y MP2 en r_{AH} y algo peor en r_{HB} , pero siempre bastante próximos a los resultados experimentales. Las mayores discrepancias vuelven a estar en el valor del ángulo intermonomérico. Este ángulo es de difícil determinación ya que la energía de interacción cambia muy poco con pequeñas variaciones de éste, lo que complica la búsqueda de la geometría de mínima energía, y parece razonable esperar que existan mayores discrepancias en este parámetro, aunque a pesar de ello el acuerdo cualitativo es aceptable.

No se ha encontrado ninguna medida experimental en fase gas para el dímero de formamida que pudiera ser comparada con nuestros datos teóricos, por lo que únicamente se puede contrastar estos resultados con otros obtenidos por distintos métodos *ab initio*. Como se aprecia en la tabla III.2, el acuerdo con los valores dados por el cálculo MP2 es muy bueno, existiendo siempre la mayor discrepancia en el ángulo $\theta(AHB)$ por las razones anteriormente citadas. La tabla A.IV.4 del apéndice IV muestra que para la geometría de mínimo del monómero los resultados obtenidos están en perfecto acuerdo con los resultados experimentales y CCSD(T), por lo que es

presumible que los datos geométricos obtenidos para el dímero sean una buena predicción de la estructura experimental del sistema.

Tampoco en el complejo formamida/ácido fórmico se ha encontrado ningún dato experimental ni teórico anterior al realizado en este trabajo, por lo que no puede efectuarse ningún tipo de comparación con los resultados obtenidos. Se observan los distintos parámetros geométricos de los dos enlaces de hidrógeno, principalmente debido a la distinta naturaleza del átomo A, que en un caso es oxígeno y en otro nitrógeno. El enlace $O_3-H_4\cdots O_1$ tiene menor distancia r_{HB} que el enlace $N_1-H_2\cdots O_2$ lo que indica mayor fortaleza del enlace de hidrógeno cuando el dador protónico es un oxígeno que cuando es un nitrógeno. Debido a la correlación existente entre la fortaleza del enlace y su linealidad (ver capítulo II) el enlace $O_3-H_4\cdots O_1$ es casi lineal, 177.5° , mientras que el ángulo formado por los átomos $N_1-H_2\cdots O_2$ está en torno a 162° . Debido a estos resultados, y a otros que se mostrarán más adelante, el enlace $O_3-H_4\cdots O_1$ presenta mayores semejanzas al enlace de hidrógeno que se da en el dímero de ácido fórmico, y el enlace $N_1-H_2\cdots O_2$ al formado en el dímero de formamida. Estas semejanzas se harán aún más claras a medida que se analizan más propiedades de estos enlaces.

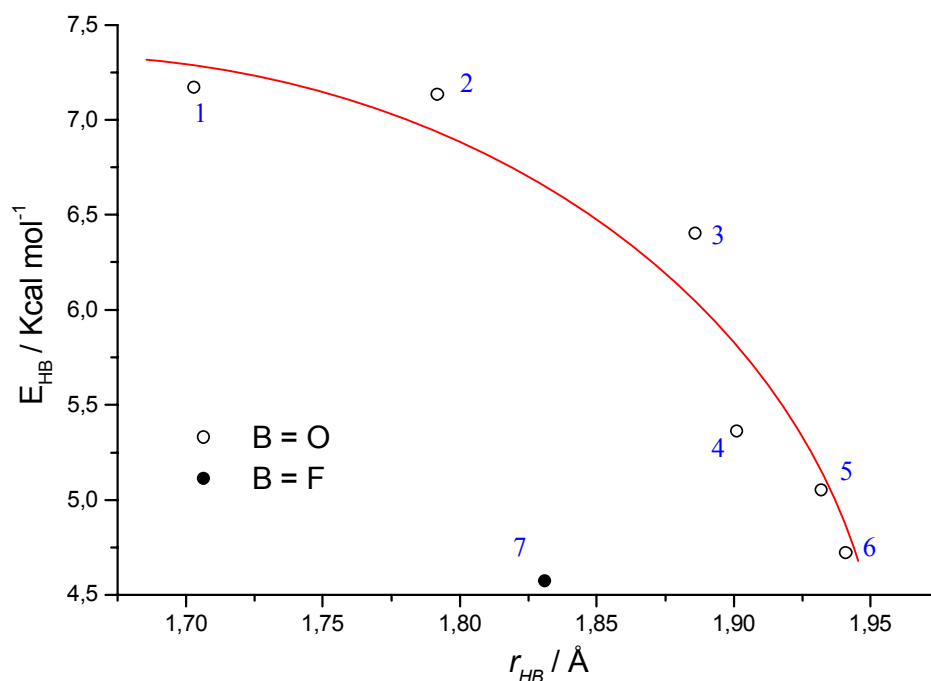


Figura III.2. Variación con la distancia $H\cdots B$ de la energía de formación del enlace de hidrógeno, E_{HB} . Los puntos representados corresponden a: 1. $(HCOOH)_2$, 2. $HCOOH/H_2NCHO$, 3. $(H_2NCHO)_2$, 4. CH_3OH/H_2O (C2), 5. $(H_2O)_2$, 6. CH_3OH/H_2O (C1), 7. $(HF)_2$. En el caso de dímeros con un solo enlace de hidrógeno E_{HB} se puede estimar como la energía de disociación, D_e . Para dímeros con dos enlaces $E_{HB} \cong D_e/2$. La distancia r_{HB} para el complejo ácido fórmico/formamida se ha escogido como la media de las dos distancias $H\cdots B$.

En la tabla III.2. se ha incluido el valor de la distancia r_{AH} de los monómeros optimizada a nivel B3LYP/6-311++G(d,p). Como se aprecia, un rasgo general de sistemas con enlace de hidrógeno es que siempre aumenta la distancia r_{AH} en los monómeros al formarse el dímero (ver capítulo II), y aunque de menor manera también aumenta la distancia del enlace B—R' (ver apéndice IV). Como tendencia general ocurre que cuanto más aumenta la distancia A—H, más corta es la distancia r_{HB} y más fuerte el enlace de hidrógeno formado. En la figura III.2 se muestra la variación de la energía de formación del enlace de hidrógeno, E_{HB} , con respecto a la distancia H··B, r_{HB} . Los enlaces de hidrógeno en los que B es un átomo de O siguen un mismo patrón, aumentando E_{HB} a medida que disminuye la distancia H··B. Cuando el átomo B es flúor el valor de la energía se aleja de la tendencia general de los puntos anteriores, debido a la distinta naturaleza del enlace.

III.3. Energía de disociación

En la tabla III.3 se muestran los valores de las energías de disociación para cada sistema estudiado. Para el dímero de fluoruro de hidrógeno y dímero de agua, se observa una perfecta concordancia con el último dato experimental publicado, mejorando los resultados CCSD(T), SAPT-5s y otros cálculos teóricos de alto nivel. Dentro de la tabla mostrada, nuestro resultado es el mejor dato teórico disponible.

En el complejo metanol/agua no se disponen de datos experimentales directamente comparables con los valores obtenidos teóricamente. Como se dijo anteriormente, todavía existe controversia sobre la asignación de la conformación más estable de las dos posibles. Nuestro cálculo teórico así como los demás mostrados en la tabla, y otros que aparecen en la bibliografía, con la única excepción de valores ADF-BLYP que estiman lo contrario [153], predicen la conformación C2 como más estable. Las diferencias energéticas entre las dos conformaciones son menores que 1 Kcal/mol, por lo que resulta difícil establecer el correcto orden de estabilidad de ambos conformeros, ya que tan pequeña diferencia de energía entra dentro de la imprecisión de la mayoría de los métodos teóricos. Los últimos experimentos sobre este sistema realizados por Stockman *et al.* [138] a través de espectroscopía de microondas estiman una mayor estabilización de la geometría C2, en acuerdo con los datos teóricos, incluido el calculado en el presente trabajo.

Tabla III.3. Energía de disociación de los sistemas representados en la Figura III.1. En todos los casos, los resultados B3LYP se refieren a los calculados en este trabajo.

Método	D_e (kcal/mol)		Método	D_e (kcal/mol)	
	(HF)₂			(H₂O)₂	
MP4	4.55 ^a		CCSD(T)	4.94 ^e	
CCSD(T)	4.60 ^a		SAPT-5s	4.86 ^f	
B3LYP	4.57		B3LYP	5.05	
Experimental	4.46 ^b	4.63 ± 0.17 ^c	Experimental	5.44 ± 0.7 ^g	
	4.57 ± 0.05 ^d			5.00 ± 0.7 ^h	
CH₃OH/H₂O					
	C1		C2		
MP4	5.7 ⁱ		5.9 ⁱ		
G2	3.6 ^j		3.9 ^j		
B3LYP	4.72		5.36		
HCOOH····HCOOH			H₂NCHO····H₂NCHO		
CCSD(T)	12.53 ^k		CCSD(T)	17.1 ^r (14.0) ^r	
G2	14.22 ^l		MP2	14.35 ^s	
B3LYP	14.34		MP2	10.94 ^t	
Experimental	14.4 ^m	14.8 ⁿ 14.1 ^o	B3LYP	12.81	
	11.7 ^p 12.0 ^q				
H₂NCHO····HCOOH					
	B3LYP		14.27		

^a Extrapolación a base completa por Peterson y Dunning [131].

^b Potencial empírico de Quack y Suhm [155].

^c Pine y Howard [156].

^d Mejor estimación del ajuste de la hipersuperficie 6D de Klopper *et al.* [157].

^e Resultados extrapolados de Klopper y Lüthi, con corrección de punto cero [158].

^f Mas *et al.* [136].

^g Curtiss *et al.* [159].

^h Valor revisado de la referencia [158] obtenido por Mas *et al.* [136].

ⁱ Extrapolación a base completa por Jursic [153].

^j Jursic [153].

^k Base cc-pVTZ, Tsuzuki *et al.* [160].

^l Kim [161].

^m C.R.C. Handbook [162].

ⁿ Clague y Bernstein [163].

^o Mathews y Sheets [164].

^p Henderson [165].

^q Lazaar y Bauer [166].

^r Energía CCSD(T)/6-31G(d,p) sobre geometría optimizada MP2/6-31G(d,p) Entre paréntesis la energía con la corrección de punto cero, Kim *et al.* [142].

^s Energía MP2 con extrapolación a base completa, Vargas *et al.* [141].

^t Base 6-311G**, Cabaleiro-Lago y Ríos [167].

Para el dímero de ácido fórmico los últimos datos experimentales estiman que la energía de disociación no supera las 12 Kcal/mol, valor más acorde con el dato CCSD(T). Sin embargo, datos teóricos obtenidos con el protocolo G2 y el cálculo B3LYP dan una energía de disociación de aproximadamente 14 Kcal/mol, en buen acuerdo con los datos experimentales más antiguos. Esta discrepancia en los datos experimentales no permite discernir entre los resultados de los distintos métodos teóricos, aunque nuestro método da un valor para la energía de disociación bastante razonable.

Para el dímero de formamida no se dispone de datos experimentales con los que contrastar los resultados teóricos, sin embargo el valor obtenido en este trabajo está próximo al cálculo CCSD(T) cuando se tiene en cuenta la corrección de punto cero, y con la estimación a base completa del cálculo MP2, que son los datos teóricos de más alto nivel encontrados para este dímero.

Tampoco en el complejo formamida/ácido fórmico se ha hallado ningún dato teórico ni experimental con los que poder contrastar nuestro valor, aunque parece razonable que el valor de D_e se encuentre entre los valores obtenidos para el dímero de ácido fórmico y el de formamida. Sin embargo esta energía de 14.27 Kcal/mol se aproxima mucho más a la obtenida para el dímero de ácido fórmico, 14.34 Kcal/mol. Una posible explicación de este hecho puede darse teniendo en cuenta que la distancia media r_{HB} del complejo ácido fórmico/formamida se acerca más a la del dímero de ácido fórmico, y debido a la correlación existente entre estas dos magnitudes cabe esperar que su energía de disociación se aproxime más a la de este dímero que al de formamida.

III.4. Frecuencias de vibración

Aunque hemos llevado a cabo una asignación completa de los modos de vibración presentes en estos dímeros, dado el gran número de éstos una discusión global de todas las frecuencias sería muy laboriosa y no aportaría mayor información que la aquí dada. Por esto nos concentraremos en los modos normales directamente implicados en la interacción de enlace de hidrógeno que es el objeto de esta memoria. De cualquier manera, en el apéndice V aparece la lista completa de las frecuencias fundamentales de vibración y su posible asignación para los monómeros y dímeros estudiados, etiquetándolas según las especies de simetría del grupo puntual al que pertenece la geometría de equilibrio.

Tabla III.4. Frecuencias (en cm^{-1}) más relevantes para el estudio del enlace de hidrógeno en los monómeros y dímeros analizados. En todos los casos, los resultados B3LYP se refieren a los calculados en este trabajo. La numeración de estos átomos se refiere a la figura III.1.

(HF)₂				HF		
<i>Asignación</i>	<i>B3LYP</i>	<i>MP2^a</i>	<i>Experimental</i>	<i>B3LYP</i>	<i>Experimental</i>	
$\nu \text{ F}_1\text{H}_1 (A')$	3955	4013	4048 ^b 3868.1 ^c	4093	4138.3 ^e	
$\nu \text{ F}_2\text{H}_2 (A')$	4056	4087	4100 ^b 3930.9 ^c			
$\nu \text{ F}\cdots\text{F} (A')$	163 145 ^d	156	151 ^b 126.4 ^c			
(H₂O)₂				H₂O		
<i>Asignación</i>	<i>B3LYP</i>	<i>MP2^f</i>	<i>Experimental</i>	<i>B3LYP</i>	<i>MP2^f</i>	<i>Experimental</i>
$\nu \text{ O}_1\text{H}_1 (A')$	3705	3748	3545 ^g 3718 ⁱ	3818	3855	3832 ^j 3638 ^k
$\nu \text{ s. O}_2\text{H}_{3(4)} (A')$	3814	3838	3600 ^g 3797 ⁱ			
$\nu \text{ O}_1\text{H}_2 (A')$	3892	3934	3709 ^g 3881 ⁱ			
$\theta \text{ H}_2\text{O}_1\text{H}_1 (A')$	1629	1655	1611 ^g 1669 ⁱ	1601	1621	1649 ^j 1589 ^k
$\nu \text{ O}_1\cdots\text{O}_2 (A')$	165 143 ^d	186	150 ^h 147 ^g			
CH₃OH/H₂O (C1)				Monómero		
<i>Asignación</i>	<i>B3LYP</i>	<i>MP2^l</i>	<i>Experimental^m</i>	<i>B3LYP</i>	<i>MP2</i>	<i>Experimental</i>
$\nu \text{ O}_1\text{H}_1 (A')$	3726	3804	3536.1	3846 ⁿ	3915 ^l	3681.5 ^m
$\nu \text{ s. O}_2\text{H}_{5(6)} (A')$	3814	3880	3627.4	3818 ^o	3855 ^f	3832 ^j 3638 ^k
$\nu \text{ C}_1\text{O}_1 (A')$	1061	1116	1048.3	1041 ⁿ	1083 ^l	1033.5 ^m
$\theta \text{ C}_1\text{O}_1\text{H}_1 (A')$	1412	1479	1379.6	1356 ⁿ	1409 ^l	1339.5 ^m
Torsión (<i>A''</i>)	701	736	606	303 ⁿ	347 ^l	270 ^m
$\nu \text{ O}_1\cdots\text{O}_2 (A')$	172 131 ^d					
CH₃OH/H₂O (C2)				Monómero		
<i>Asignación</i>	<i>B3LYP</i>	<i>MP2^l</i>	<i>Experimental^m</i>	<i>B3LYP</i>	<i>MP2</i>	<i>Experimental</i>
$\nu \text{ O}_2\text{H}_5$	3677	3799	3538.7	3818 ^o	3855 ^f	3832 ^j 3638 ^k
$\nu \text{ O}_1\text{H}_1$	3843	3896	3663.2	3846 ⁿ	3915 ^l	3681.5 ^m
$\nu \text{ O}_2\text{H}_6$	3889	3993	3703.7	3818 ^o	3855 ^f	3832 ^j 3638 ^k
$\theta \text{ H}_2\text{O}_1\text{H}_1$	1633	1718	1613.5	1601 ^o	1621 ^f	1649 ^j 1589 ^k
Torsión	660	656		303 ⁿ	347 ^l	270 ^m
$\nu \text{ O}_1\cdots\text{O}_2$	188 133 ^d					

^a Frecuencias armónicas de la hipersuperficie 6D, Klopper *et al.* [157].

^b Estimación experimental de frecuencias armónicas calculadas por el ajuste empírico de la hipersuperficie 6D, Klopper *et al.* [157].

^c Frecuencias anarmónicas de Klopper *et al.* [157].

^d Frecuencia anarmónica obtenida por el ajuste a un potencial Morse calculada en este trabajo.

^e Frecuencia armónica, Moskowitz *et al.* [168].

^f Base aug-cc-pVTZ, frecuencias armónicas, cálculos de Xantheas y Dunning [170].

^g Frecuencias armónicas, Bentwood *et al.* [172].

^h Frecuencias armónicas obtenidas de la superficie de potencial intermolecular de Reimers y Watts [169].

ⁱ Estimación experimental de frecuencias armónicas, Fredin *et al.* [173].

^j Frecuencias armónicas, Hoy *et al.* [174].

^k Espectro IR en matriz de argón, Bakkas *et al.* [144].

^l Base 6-31G**, cálculos de Bakkas *et al.* (C1: Ref. [175], C2: Ref. [144]).

^m Espectro IR C1: matriz de nitrógeno [175]. C2: matriz de argón [144]. Metanol: matriz de argón, Hase *et al.* [176].

ⁿ Valor para el metanol.

^o Valor para el agua.

Tabla III.4. (cont.) Frecuencias (en cm^{-1}) más relevantes para el estudio del enlace de hidrógeno en los monómeros y dímeros analizados. En todos los casos, los resultados B3LYP se refieren a los calculados en este trabajo. La numeración de estos átomos se refiere a la figura III.1.

<i>HCOOH...HCOOH</i>				<i>HCOOH</i>		
<i>Asignación^a</i>	<i>B3LYP</i>	<i>MP2^b</i>	<i>Experimental^c</i>	<i>B3LYP</i>	<i>MP2^b</i>	<i>Experimental^c</i>
ν O—H (A_g)	3163	3086	3110 ^f	3738	3565	3569
ν C=O (A_g)	1702	1652	1670	1811	1722	1777
ν C—O (A_g)	1247	1192	1214	1123	1079	1104
θ HOC _{ip} (A_g)	1460	1404	1415	1292	1248	1223 ^g
γ HOC _{oop} (A_u)	974	925	917	677	663	642
ν O...O (A_g)	201 170 ^e	203 ^d	190			
<i>H₂NCHO...H₂NCHO</i>				<i>H₂NCHO</i>		
<i>Asignación^a</i>	<i>B3LYP</i>	<i>MP2</i>		<i>B3LYP</i>	<i>MP2ⁱ</i>	<i>Experimental^j</i>
ν N ₁ H ₂ + N ₂ H ₅ (A_g)		3299		3579	3650	3448
ν CO + θ CH (A_g)		1739		1787	1831	1755
ν CN + Rock. NH + θ NCO (A_g)		1338		1261	1295	1255
θ NH + ν CO (A_g)		1638		1618	1632	1580
Inversión NH (A_g)		468		237	186	289
ν N—H...O (A_g)	172	153 ^e	130 ^h			
<i>H₂NCHO...HCOOH</i>				<i>Monómero</i>		
<i>Asignación^k</i>	<i>Monómero^l</i>	<i>B3LYP</i>		<i>B3LYP</i>	<i>MP2</i>	<i>Experimental</i>
ν O ₃ H ₄ (A')	fórmico	3111		3738	3565 ^b	3569 ^c
ν Sim. N ₁ H ₂ (A')	formamida	3386		3579	3650 ⁱ	3448 ^j
ν Sim. C=O (A')	ambos	1722		1811 ^m 1787 ⁿ	1722 ^b 1831 ⁱ	1777 ^c 1755 ^j
ν C—O (A')	fórmico	1246		1123	1079 ^c	1104 ^c
ν CN + Rock. NH + θ NCO(A')	formamida	1337		1261	1295 ^j	1255 ^j
θ H ₄ O ₃ C ₂ _{ip} (A')	fórmico	1454		1292	1248 ^c	1223 ^g
θ NH (A')	formamida	1621		1618	1632 ^j	1580 ^j
γ H—O—C _{oop} (A'')	fórmico	986		677	663 ^c	642 ^c
Inversión NH (A'')	formamida	476		237	186 ^j	289 ^j
ν O...O + O...N (A')	ambos	182	120 ^e			

^a Asignación propuesta en este trabajo. Las especies de simetría corresponden al grupo puntual C_{2h} .

^b Base 6-31G**, frecuencias armónicas corregidas con un factor de escalada 0.9367, Kim [161].

^c Revisión de experimentos para el monómero y dímero, Bertie y Michaelian [179].

^d Bosi *et al.* [180].

^e Frecuencia anarmónica obtenida por el ajuste a un potencial Morse calculada en este trabajo.

^f Base 6-311++G** sin factor de escala, Quian y Krimm [177].

^g Dato experimental citado en Ref. [178].

^h Frecuencias armónicas calculadas a nivel MP2/6-31G**, Florian *et al.* [181].

ⁱ Frecuencias armónicas calculadas a nivel MP2/6-311G(3df, 2dp), Kwiatkowski y Leszczynski [182].

^j Brummel *et al.* [183].

^k Asignación propuesta en este trabajo. Las especies de simetría corresponden al grupo puntual C_s .

^l Monómero que más contribuye al modo normal de vibración.

^m Valor para el ácido fórmico.

ⁿ Valor para la formamida.

En la tabla III.4 se muestran los modos normales de vibración considerados más relevantes para el estudio del enlace de hidrógeno en los monómeros y dímeros analizados. En el capítulo II se enumeraron ciertas propiedades que presentan los espectros de infrarrojo de sistemas con enlaces de hidrógeno. A continuación se examinan algunas de estas propiedades, así como otras que son útiles para el análisis de las frecuencias de vibración de los sistemas estudiados.

Recordando la representación $R-A-H\cdots B-R'$ del enlace de hidrógeno propuesto anteriormente, las frecuencias mostradas se corresponden con:

- Tensión A—H.
- Tensión B—R'.
- Tensión R—A.
- Flexión R—A—H (en el plano, *ip*, o fuera del plano, *oop*).
- Modos asemejados a movimientos fuera del plano (torsiones, flexiones, etc.) que involucren el átomo de H.
- Tensión A \cdots B.

Lo primero que se aprecia en las tablas III.4 es la muy buena correlación cualitativa entre las frecuencias calculadas en este trabajo y las experimentales disponibles, tanto para los monómeros como para los dímeros. Se ha realizado un cálculo de frecuencias armónicas por lo que es de esperar que su valor sea mayor que el obtenido experimentalmente, donde la anarmonicidad está presente. Cuando se comparan con otros métodos *ab initio*, MP2 en este caso, las frecuencias calculadas B3LYP se aproximan más a los datos experimentales, salvo en el caso del dímero de fluoruro de hidrógeno donde la hipersuperficie 6D de Klopper se ajusta mejor. Para el dímero de H₂O existe una gran discrepancia entre los valores experimentales, que se debe a las distintas técnicas empleadas para su determinación (medidas sobre haz molecular o técnicas de aislamiento en matriz), aunque nuestras frecuencias armónicas B3LYP se aproximan mejor a las experimentales que los resultados MP2. Esta misma conclusión se extrae al analizar las frecuencias para el complejo metanol/agua. En el dímero de ácido fórmico se debe tener en cuenta que las frecuencias a nivel MP2 están corregidas con un factor de escala de 0.9367, pero sin esta corrección arbitraria concuerdan peor con los valores experimentales que nuestros resultados. Concluimos que en general nuestros valores son los que mejor se ajustan a los datos experimentales de todos los mostrados en las tablas III.4, siendo su margen de error siempre inferior al 7% en frecuencias por encima de 500 cm⁻¹ y cometándose un mayor error a frecuencias más

bajas donde la anarmonicidad toma mayor importancia con lo que el cálculo armónico es menos preciso. En la tabla III.4 se incluye el cálculo de la frecuencia anarmónica correspondiente a la tensión A...B para todos los dímeros. Esta corrección de anarmonicidad se ha estimado mediante un ajuste a un potencial de Morse de la energía de interacción (teniendo en cuenta el BSSE con la corrección de contrapeso) calculada a diferentes distancias del centro de masas de los monómeros, y dejando relajar las restantes variables inter e intramonoméricas. Un ejemplo del ajuste de este potencial para la conformación C2 del complejo metanol/agua se muestra en la figura III.3. Incluso con este sencillo modelo de potencial vemos que se corrige de manera apreciable el valor de la frecuencia, concordando mejor con los datos experimentales disponibles.

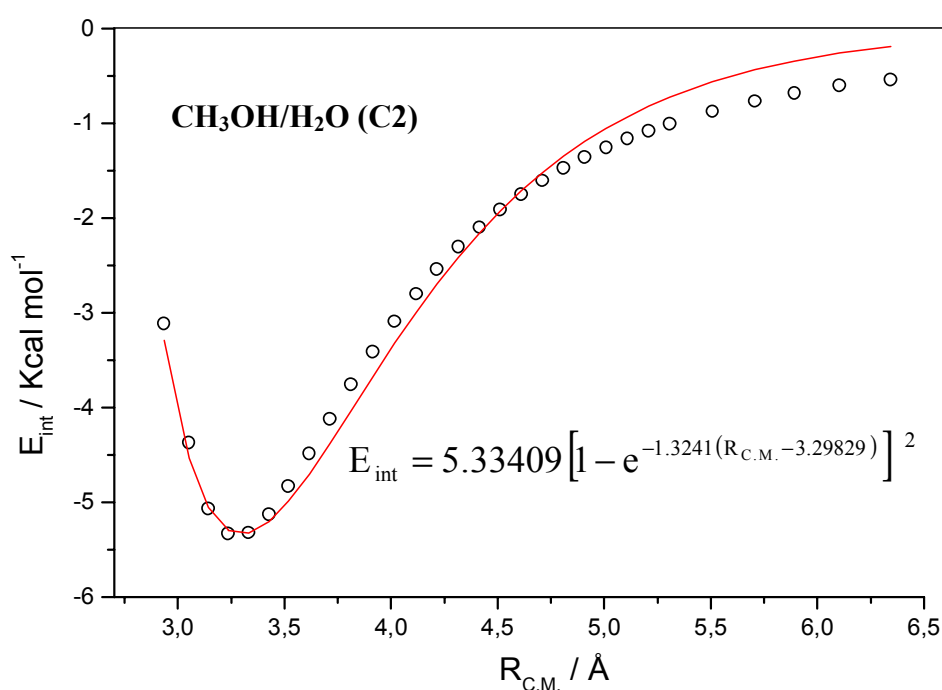


Figura III.3. Ajuste a un potencial de Morse de la energía de interacción, E_{int} , calculado por el método B3LYP para el complejo metanol/agua (conformación C2). $R_{C.M.}$ es la distancia entre los centros de masas de los monómeros.

El análisis de la tensión A—H revela un desplazamiento al rojo (frecuencias menores) en todos los sistemas estudiados. Este hecho es una *huella* típica de la formación del enlace de hidrógeno, como ya se dijo en el capítulo II, ya que al formarse éste, el enlace A—H se debilita y su constante de fuerza disminuye, y la frecuencia correspondiente a la tensión de ese enlace también. Como tendencia general se puede decir que cuanto más se desplaza al rojo la frecuencia más fuerte es el enlace de hidrógeno formado [66], aunque hemos encontrado algunas excepciones debidas a

la distinta naturaleza de los sistemas estudiados. Por ejemplo, para el $(\text{HF})_2$ se produce un mayor desplazamiento al rojo de la frecuencia A—H, 138 cm^{-1} , que para el dímero de agua, 113 cm^{-1} , pero en cambio su energía de disociación es menor, 4.57 Kcal/mol frente a 5.05 Kcal/mol . Sin embargo la tendencia general antes comentada se cumple al analizar los distintos desplazamientos de las frecuencias A—H para el complejo de ácido fórmico/formamida. Cuando el ácido fórmico actúa como dador protónico la frecuencia de la tensión A—H calculada por el método B3LYP disminuye 627 cm^{-1} , pero cuando es la formamida la que actúa como dador, sólo disminuye 193 cm^{-1} . Debido a los distintos desplazamientos parece razonable afirmar que el primer enlace es más fuerte que el segundo, lo que está en completo acuerdo con el hecho de que la distancia de equilibrio $\text{H}\cdots\text{B}$ en el primero, 1.669 \AA , es mucho menor que la del segundo, 1.915 \AA . Por otra parte en la formación del dímero de ácido fórmico la frecuencia A—H se desplaza al rojo 575 cm^{-1} , por lo que es de esperar que la fortaleza de este enlace sea algo menor que para su enlace análogo en el dímero mixto. La distancia de equilibrio $\text{H}\cdots\text{B}$ es efectivamente más grande, 1.703 \AA , cumpliéndose la tendencia general antes indicada.

La frecuencia correspondiente a la tensión B—R' también experimenta un corrimiento al rojo al formarse el dímero, aunque mucho menos acusado que en el dador. Para el dímero de agua y los complejos metanol/agua hemos obtenido unos desplazamientos de apenas 4 cm^{-1} , frente a los más de 100 cm^{-1} de desplazamiento de la tensión A—H para estos sistemas. Como tendencia general, el desplazamiento al rojo de la frecuencia B—R' es normalmente mayor cuanto más disminuya el valor de la frecuencia A—H, aunque debido a la menor magnitud con la que se produce este efecto sería necesario un examen más detenido de esta observación para corroborar la tendencia aquí observada.

Al estudiar la tensión R—A se aprecia que al formarse el dímero se produce un desplazamiento al azul en todos los casos. Este aumento en la frecuencia viene dado por un descenso en la distancia de enlace R—A (ver apéndice IV), y como se verá más adelante es consecuencia de un aumento de la densidad electrónica en esta región interatómica, por lo que se fortalece el enlace. Como sucedía en los modos anteriores, la tendencia general es un mayor desplazamiento al azul cuanto más fuerte es el enlace de hidrógeno formado.

También se observa un aumento de la frecuencia de vibración correspondiente a la flexión R—A—H al formarse el dímero. El enlace de hidrógeno proporciona un

nuevo "anclaje" al átomo de H, lo que conlleva una mayor rigidez en el movimiento de flexión, aumenta así su frecuencia de vibración. Por ejemplo, para el ácido fórmico la frecuencia de vibración correspondiente al modo de flexión en el plano de los átomos C—O—H aumenta 168 cm^{-1} al formarse el dímero. Igual sucede con los movimientos fuera del plano como torsiones u otro tipo de flexiones. En este caso el aumento de los valores de las frecuencias es mucho más grande, llegando a doblar el valor que toma ésta en el monómero, como en el caso del metanol/agua, y en perfecto acuerdo con los datos experimentales. Estos movimientos de torsión, cuando están disponibles, suponen otra huella inconfundible de la formación del enlace de hidrógeno, incluso más evidente que la del corrimiento al rojo de la frecuencia de la tensión A—H.

Como resumen final del análisis de la tabla III.4, puede concluirse que la formación del enlace de hidrógeno viene siempre acompañada de desplazamientos al rojo en las frecuencias de tensión de los enlaces A—H y B—R', mucho menos acusados en este último, y desplazamientos al azul de las frecuencias correspondientes a la tensión R—A, flexión R—A—H, y movimientos fuera del plano que involucren al átomo de H (torsiones, flexiones fuera del plano, etc.). Estos desplazamientos son normalmente mayores cuanto más fuerte es el enlace de hidrógeno formado. Los modos normales de vibración que involucran principalmente a átomos distintos que los que participan de manera directa en el enlace de hidrógeno no suelen variar apenas su frecuencia de vibración al formarse el dímero.

III.5. Análisis de los criterios de Popelier

Analizamos en esta sección la información suministrada por la densidad electrónica de los sistemas con enlace de hidrógeno aplicando la metodología de la Teoría de Átomos en Moléculas presentada en el capítulo I. Como se indicó en la sección I.2, Popelier [21, 29] ha propuesto un conjunto de criterios topológico que deben cumplir un enlace de hidrógeno. Examinamos a continuación estos criterios en las geometrías de equilibrio de los sistemas estudiados.

Densidad de los puntos críticos de enlace. Laplaciana de la densidad

Los tres primeros criterios de Popelier establecen que en un enlace de hidrógeno debe haber:

1. Una topología consistente para cada enlace de hidrógeno (que exista un CP, BP e IAS).
2. Un valor de ρ en el CP que esté dentro del intervalo [0.002, 0.04] u.a.
3. Un valor de $L(r) = -\nabla^2\rho$ en el BCP dentro del intervalo [-0.15, -0.02] u.a.

Para todos los dímeros analizados, existe un punto crítico, un camino de enlace y una superficie interatómica en cada uno de los enlaces de hidrógeno formados, cumpliéndose así el primer criterio de Popelier. En la tabla III.5 se muestran los valores de la densidad electrónica y su laplaciana en los puntos críticos correspondientes a los enlaces de hidrógeno, y en los CP del enlace A—H, tanto para el monómero como para el dímero. También se da la posición relativa de estos puntos críticos, expresada como un porcentaje de la distancia total del enlace respecto al átomo de hidrógeno.

Todos los sistemas estudiados cumplen el segundo criterio de Popelier excepto el dímero de ácido fórmico y el enlace $H_4\cdots O_1$ del complejo $H_2NCHO/HCOOH$, cuyos valores de ρ_C son algo mayores que los comprendidos en el intervalo dado por Popelier. No obstante, todos los BCP de los enlaces de H cumplen el tercer criterio correspondiente a la laplaciana. Estos intervalos para la densidad y la laplaciana fueron establecidos por Popelier a partir de los valores que toman estas magnitudes para unos determinados casos estudiados [21, 29]. Aunque la mayoría de los sistemas con enlace de hidrógeno para los que se ha explorado estos criterios entran dentro de estos intervalos, la elección de sus valores límites, en particular el superior, no deja de ser un tanto arbitrario. Analizada la geometría del dímero de ácido fórmico y su complejo con la formamida, las frecuencias y sus desplazamientos, así como la topología consistente encontrada, no parece razonable poner en duda la existencia de enlace de hidrógeno en estos sistemas simplemente porque el valor de la ρ_C sea algo superior a la del límite 0.004 u.a. propuesto por Popelier. Además esta circunstancia no se produce para el valor de la laplaciana, con lo que es posible que se deba reconsiderar el valor del límite superior de ρ_C a medida que se disponga de más datos de sistemas con enlaces de hidrógeno. Sin embargo, en la tabla III.5 se observa que los valores de la densidad para el enlace de hidrógeno son siempre aproximadamente un orden de magnitud menores que para un enlace típico covalente, y los valores de la laplaciana son también un orden de magnitud menor y de signo contrario, lo que pone de manifiesto claramente la distinta naturaleza del enlace formado. Recordando lo dicho en el capítulo I, los

enlaces intramonoméricos corresponden a una *interacción compartida*, mientras que los enlaces intermonoméricos se consideran una *interacción de capa cerrada*.

Tabla III.5. Densidad electrónica, ρ_C , y laplaciana, $\nabla^2\rho_C$, en el punto crítico del enlace de hidrógeno y del enlace A-H (valores dados en unidades atómicas), y localización del CP expresado como un porcentaje de la distancia total del enlace respecto al átomo de H para la geometría de equilibrio de los dímeros y monómeros (la numeración de los átomos se refiere a la figura III.1).

<i>Camino de enlace</i>	ρ_C	$\nabla^2\rho_C$	$\%R_H$
H ₁ ...F ₂ en (HF) ₂	0.02416	0.1073	35.0
F ₁ H ₁ en monómero	0.3693	-2.799	16.7
F ₁ H ₁ en dímero	0.3584	-2.721	16.4
H ₁ ...O ₂ en (H ₂ O) ₂	0.02471	0.09299	34.9
O ₁ H ₁ en monómero	0.3664	-2.492	20.7
O ₁ H ₁ en dímero	0.3553	-2.473	19.8
H ₁ ...O ₂ en CH ₃ OH/H ₂ O C1	0.02437	0.09163	35.1
O ₁ H ₁ en monómero (CH ₃ OH)	0.3696	-2.500	20.9
O ₁ H ₁ en dímero	0.3599	-2.506	19.9
H ₅ ...O ₁ en H ₂ O/CH ₃ OH C2	0.02696	0.09991	34.7
O ₂ H ₅ en monómero (H ₂ O)	0.3664	-2.492	20.7
O ₂ H ₅ en dímero	0.3534	-2.458	19.7
H ₁ ...O ₄ en (HCOOH) ₂	0.04366	0.1306	32.8
O ₁ H ₁ en monómero	0.3573	-2.492	20.1
O ₁ H ₁ en dímero	0.3223	-2.251	18.8
H ₂ ...O ₂ en (H ₂ NCHO) ₂	0.02886	0.09901	34.9
N ₁ H ₂ en monómero	0.3371	-1.643	26.3
N ₁ H ₂ en dímero	0.3207	-1.675	24.7
H ₄ ...O ₁ en H ₂ NCHO/HCOOH	0.04751	0.1347	32.4
H ₄ O ₃ en monómero HCOOH	0.3573	-2.492	20.1
H ₄ O ₃ en dímero	0.3162	-2.185	18.8
H ₂ ...O ₂ en H ₂ NCHO/HCOOH	0.02671	0.09563	35.3
N ₁ H ₂ en monómero H ₂ NCHO	0.3371	-1.643	26.3
N ₁ H ₂ en dímero	0.3242	-1.700	24.7

En la figura III.4 se representa gráficamente la densidad electrónica en el CP en función de la energía del enlace de hidrógeno formado. Ambas magnitudes siguen el mismo orden cualitativo, siendo el dímero de fluoruro de hidrógeno el que menor ρ_C y

energía de disociación tiene, estando el dímero de ácido fórmico en el otro extremo de la secuencia, por lo que existe una correlación clara entre ambas magnitudes.

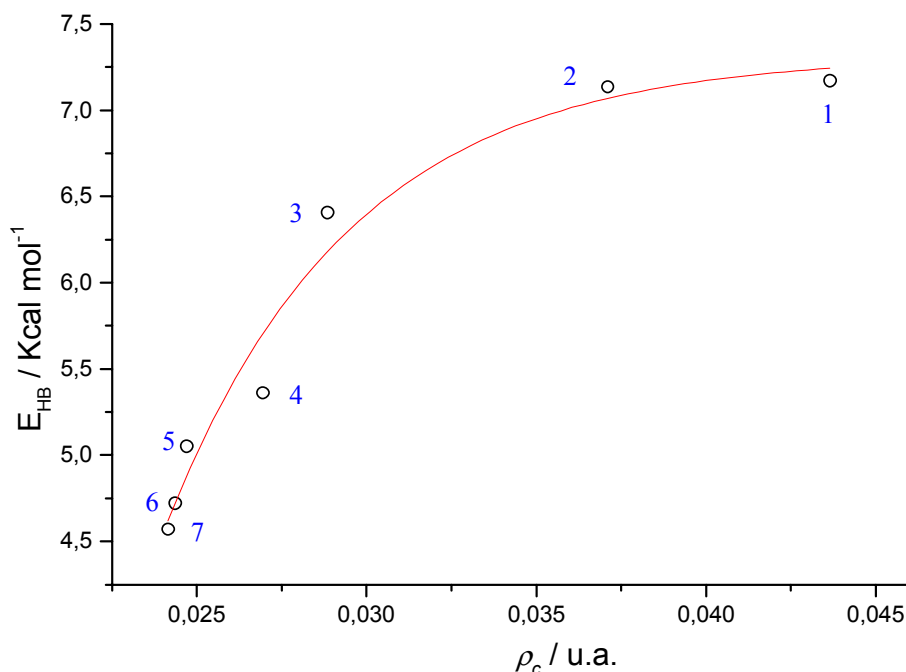


Figura III.4. Representación de la energía de formación del enlace de hidrógeno, E_{HB} , en función de la densidad del punto crítico del enlace de hidrógeno, ρ_c . Los puntos representados corresponden a: 1. $(HCOOH)_2$, 2. $HCOOH/H_2NCHO$, 3. $(H_2NCHO)_2$, 4. CH_3OH/H_2O (C2), 5. $(H_2O)_2$, 6. CH_3OH/H_2O (C1), 7. $(HF)_2$. En el caso de dímeros con un solo enlace de hidrógeno E_{HB} se puede estimar como la energía de disociación, D_e . Para dímeros con dos enlaces $E_{HB} \cong D_e/2$. La densidad del punto crítico $H \cdots B$ para el complejo ácido fórmico/formamida se ha escogido como la media de los dos valores de ρ_c

Los valores de la $\nabla^2 \rho_c$ en el enlace $H \cdots B$ se hacen más positivos a medida que la distancia del enlace es menor. En principio podría esperarse una tendencia inversa, ya que los valores de la laplaciana en enlaces covalentes son fuertemente negativos. Este hecho será nuevamente tratado en el capítulo IV al estudiar la variación del valor de la laplaciana con la distancia $H \cdots B$ dentro de un mismo sistema, donde se propondrá una explicación a esta observación.

En la tabla III.5 se observa cómo al formarse el dímero la densidad electrónica en el CP del enlace $A-H$ disminuye su valor. De forma general, la mayor disminución en la densidad electrónica en este BCP se correlaciona con un mayor alargamiento de la distancia $A-H$, que como se ha indicado se relaciona a su vez con un mayor desplazamiento de la frecuencia de tensión al rojo y una menor distancia $H \cdots B$ [64]. La

laplaciana de la densidad electrónica en el CP del enlace A—H no sigue un patrón claro al pasar del monómero al dímero, aumentando o disminuyendo su valor en función de la naturaleza del sistema.

Al analizar la posición de los BCP se observa que para el enlace H···B éste se sitúa mucho más alejado del hidrógeno ($\approx 35\%$) que para el enlace A—H ($\approx 20\%$ para los enlaces O—H, 16% para H—F y 26% para N—H). Este rasgo es indicativo de la distinta naturaleza del enlace de hidrógeno. También se observa que en líneas generales, cuanto menor es la distancia H···B, más próximo se sitúa el CP al átomo de hidrógeno, siempre que se analicen sistemas de naturaleza semejante, como el dímero de agua y los complejos de metanol/agua. Cuando se pasa del monómero al dímero, el alargamiento del enlace A—H viene acompañado de un pequeño acercamiento del BCP hacia el hidrógeno ($\approx 1\%$).

Tabla III.6. Valor de ρ_C (unidades atómicas) para el BCP del enlace R—A en los dímeros y monómeros estudiados. Numeración de los átomos según figura III.1.

<i>Camino de enlace</i>	ρ_C
H ₂ —O ₁ en (H ₂ O) ₂	0.3672
H ₂ —O ₁ en H ₂ O	0.3663
C ₁ —O ₁ en CH ₃ OH/H ₂ O (C1)	0.2570
C ₁ —O ₁ en CH ₃ OH	0.2519
H ₆ —O ₂ en H ₂ O/OHCH ₃ (C2)	0.3672
H ₆ —O ₂ en H ₂ O	0.3663
C ₁₍₂₎ —O ₁₍₃₎ en (HCOOH) ₂	0.3250
C ₁ —O ₁ en HCOOH	0.3005
C ₁₍₂₎ —N ₁₍₂₎ en (H ₂ NCHO) ₂ ^a	0.3307
C ₁ —N ₁ en H ₂ NCHO	0.3162
C ₁ —N ₁ en H ₂ NCHO···HCOOH ^a	0.3333
C ₁ —N ₁ en H ₂ NCHO	0.3162
C ₂ —O ₃ en H ₂ NCHO···HCOOH	0.3230
C ₂ —O ₃ en HCOOH	0.3005

^a Para la formamida existe dos posibles enlaces R—A, correspondientes a C₁—N₁ y H₃—N₁ (según figura III.1). Se ha escogido sólo uno de ellos, aunque en los dos enlaces aumenta el valor de ρ_C al formarse el dímero.

En la tabla III.6 se muestran los valores de la densidad de carga en el CP del enlace R—A para los monómeros y dímeros. Se observa una mayor densidad de carga al formarse el dímero, responsable de la reducción de la distancia de enlace y el consiguiente corrimiento al azul en la frecuencia correspondiente al modo de tensión de este enlace. Esta acumulación de carga en el enlace R—A es consecuencia de la polarización sufrida en el enlace A—H al formarse el enlace de hidrógeno. La densidad de carga en el enlace A—H al formarse el dímero disminuía, como se observó en la tabla III.5, por lo que parte de esta densidad de carga se desplazará al átomo A, con la consiguiente acumulación de carga en el enlace R—A. En la tabla se aprecia que el aumento de la densidad es más acusado cuando hay un enlace C—O ó C—N que cuando es un enlace H—O. Un ejemplo de este hecho se tiene al comparar el cambio producido en la ρ_C en las dos conformaciones del sistema metanol/agua. El cambio mayor se da para el dímero de ácido fórmico, ya que se trata de un enlace C—O y el enlace de hidrógeno producido es de gran fortaleza, por lo que es de esperar un mayor cambio.

Criterio de penetración

El cuarto criterio de Popelier establece que:

4. Debe presentarse una penetración mutua del hidrógeno y el átomo aceptor.

La penetración del átomo de hidrógeno y átomo B se calcula como la diferencia entre el radio de no enlace y el radio de estos átomos en la situación del enlace de H ($\Delta r_H = r_H^0 - r_H$ y $\Delta r_B = r_B^0 - r_B$, donde Δr_H es la penetración para el átomo de H, r_H^0 es el radio del átomo de H cuando no hay enlace de hidrógeno, y r_H es el radio del átomo de H cuando se ha formado el enlace de hidrógeno, análogamente para el átomo B). El radio del átomo en la situación de no enlace se establece como la distancia entre el núcleo y el contorno de $\rho = 0.001$ u.a. Como se discutió en el capítulo I, este valor de densidad electrónica da una buena estimación del tamaño efectivo de átomos y moléculas que correlaciona muy bien con los radios de van der Waals. Dado que la distribución de la densidad electrónica alrededor de los átomos no es en general esférica, se elige la dirección del enlace de hidrógeno como referencia para fijar los valores de r_H^0 y r_B^0 [21, 29]. En la situación de enlace los radios r_H y r_B se definen en la teoría AIM como la distancia desde el núcleo al punto crítico de enlace. Debido a que el contorno elegido para calcular el radio de no enlace es 0.001 u.a., el mínimo valor

de la densidad en el BCP para que los átomos comiencen a penetrar es 0.002 u.a. = 0.001 u.a. (densidad aportada por el átomo de H) + 0.001 u.a. (densidad aportada por el grupo B). Este valor es el límite inferior del intervalo para la ρ_C en un enlace de hidrógeno propuesto por Popelier en el segundo criterio.

En la tabla III.7 se cuantifican los valores de la penetración de los átomos H y B para todos los sistemas estudiados. En líneas generales se aprecia que la penetración del átomo de H es aproximadamente la mitad de la penetración total, aunque si se analiza el cociente $\Delta r_H/r_H^0$ se observa que varía desde 0.43 a 0.54, mientras que $\Delta r_B/r_B^0$ va desde 0.29 a 0.40, es decir, el hidrógeno penetra más en términos relativos que el átomo B, aunque ambos contribuyen aproximadamente lo mismo a la penetración total de ambos átomos. Donde más penetración se produce es en los enlaces de hidrógenos más fuertes: en el dímero de ácido fórmico y el enlace $H_2 \cdots O_2$ del complejo $H_2NCHO/HCOOH$. Aunque la penetración global del $(H_2O)_2$, C1 y C2 es aproximadamente la misma, podemos ver que se produce una mayor penetración del H en la conformación C2, hecho que está de acuerdo con su menor distancia de enlace $H \cdots B$. En la tabla III.7 se muestran los valores de ρ_{dador}^0 y $\rho_{aceptor}^0$, que son las densidades en el BCP del monómero aceptor y dador protónico "aislados" pero situados en el espacio de modo que coincidan con la geometría del dímero ($\rho_{total}^0 = \rho_{dador}^0 + \rho_{aceptor}^0$), mientras que ρ_{dador} y $\rho_{aceptor}$ son las contribuciones del monómero aceptor y dador en el BCP cuando están formando el dímero, de tal modo que: $\rho_{total} = \rho_{dador} + \rho_{aceptor} \equiv \rho_C$. Se observa como característica general de los enlaces de hidrógeno la escasa concentración de carga en la zona del enlace [20, 26, 184], lo que permitiría suponer que la ρ_C pudiera estimarse simplemente como la suma de las densidades de los monómeros aislados sin ninguna contribución adicional por formarse el enlace de hidrógeno. Así, valores más altos de ρ_C indicarían sólo mayores penetraciones de los átomos H y B [184]. Si se observan los valores de la densidad dados en la tabla III.7 se ve que la suma de las densidades de los monómeros aislados, ρ_{total}^0 , constituye prácticamente el total de la densidad en el BCP (más de un 90%), aunque con pequeñas diferencias de unos enlaces a otros. Por ejemplo, el dímero de agua y las dos conformaciones de metanol/agua tienen valores de ρ_{total}^0 mayores que ρ_C , mientras que en los otros sistemas ocurre lo contrario.

Tabla III.7. Penetración mutua de los átomos de H y B (Å) y contribuciones de los monómeros a la densidad electrónica (u.a.) en el punto crítico de enlace H...B, para la geometría de equilibrio de los dímeros mostrada en la figura III.1.

Camino de enlace H...B	Dador H			Aceptor B			Total	Monómero Aislado			Monómero en el Dímero		
	r_H^0	r_H	Δr_H	r_B^0	r_B	Δr_B		$\Delta r_H + \Delta r_B$	ρ_{dador}^0	$\rho_{aceptor}^0$	ρ_{total}^0	ρ_{dador}	$\rho_{aceptor}$
H ₁ ...F ₂ en (HF) ₂	1.125	0.641	0.484	1.688	1.193	0.495	0.979	0.01113	0.01240	0.02353	0.01078	0.01338	0.02416
H ₁ ...O ₂ en (H ₂ O) ₂	1.221	0.675	0.546	1.832	1.258	0.574	1.120	0.01193	0.01351	0.02544	0.01001	0.01470	0.02471
H ₁ ...O ₂ en C1	1.225	0.682	0.543	1.832	1.260	0.572	1.115	0.01195	0.01332	0.02527	0.00963	0.01474	0.02437
H ₅ ...O ₁ en C2	1.221	0.659	0.562	1.792	1.241	0.551	1.113	0.01306	0.01441	0.02747	0.01104	0.01592	0.02696
H ₃ ...O ₂ en (HCOOH) ₂	1.194	0.558	0.636	1.833	1.144	0.689	1.324	0.02040	0.02027	0.04067	0.02002	0.02364	0.04366
H ₂ ...O ₂ en (H ₂ NCHO) ₂	1.229	0.658	0.570	1.870	1.229	0.640	1.211	0.01411	0.01382	0.02793	0.01313	0.01573	0.02886
H ₂ ...O ₂ en H ₂ NCHO/HCOOH	1.186	0.540	0.646	1.869	1.130	0.739	1.384	0.02213	0.02107	0.04320	0.02200	0.02551	0.04751
H ₄ ...O ₁ en H ₂ NCHO/HCOOH	1.236	0.677	0.559	1.833	1.241	0.592	1.151	0.01318	0.01275	0.02593	0.01203	0.01468	0.02671

Así, parece que para los primeros hay un descenso de la densidad electrónica en la región del camino del enlace al aproximarse los monómeros, mientras que para el dímero de fluoruro de hidrógeno y sistemas bienlazados, los monómeros se reorganizan para aportar una mayor densidad a la zona del enlace que la resultante por simple suma de los monómeros aislados y en la posición de equilibrio del dímero. Esto guarda una relación con la menor distancia del enlace $H\cdots B$ en estos últimos sistemas que en los primeros. La aportación de esta densidad extra al formarse el dímero podrían interpretarse en términos de un mayor grado covalente de estos enlaces.

Al analizar las distintas contribuciones del aceptor y dador aislados, se observa que para los sistemas monoenlazados hay una mayor contribución del aceptor que del dador a la ρ_{total}^0 , pero sucede lo contrario para los sistemas bienlazados. Una observación de validez general es que una vez formado el dímero hay mayor contribución del aceptor que del dador a la densidad del punto crítico, es decir, al pasar de la situación aislada al dímero, el dador protónico pierde carga y el aceptor la gana, lo que está de acuerdo con la definición de Lewis de acidez y basicidad aplicada al enlace de hidrógeno.

Densidad de energía

La densidad de energía, ecuación (I.21), aplicada a un punto crítico de enlace puede escribirse como:

$$H_C = G_C + \mathcal{V}_C \quad (\text{III.1})$$

donde G_C y \mathcal{V}_C son respectivamente la densidad de energía cinética y potencial en el punto crítico de enlace. Como ya se dijo en el capítulo I, la densidad de energía se puede utilizar para discutir el carácter covalente de un enlace. En la tabla III.8 se muestra los valores de las densidades de energía para todos los enlaces de hidrógeno estudiados. Los resultados de la tabla muestran que $G_C > |V_C|$ en todos los casos excepto en el dímero de ácido fórmico y su enlace análogo, $H_2\cdots O_2$, en el complejo $H_2NCHO/HCOOH$. El valor negativo de H_C para estos enlaces indica así un cierto carácter covalente parcial [26, 27], característica ya apuntada al analizar la densidad del punto crítico. En todos los casos, sin embargo $2G_C > |V_C|$, por lo que la laplaciana en ese punto es positiva (ecuación I.19). Cuanto mayor es el valor positivo de G_C , mayor es el valor negativo de V_C . Sin embargo no hemos encontrado ningún tipo de correlación entre H_C y la energía del enlace de hidrógeno, al igual que, de los

resultados mostrados en la tabla III.8, no se establece ninguna relación entre V_C y D_e , contrario a lo expuesto por Espinosa *et al.* [185] que encontraron una relación de $D_e = -V_C / 2$ en el estudio de la densidad experimental de 83 sistemas $H \cdots O$ en fase sólida. Podríamos especular que la presencia de varias moléculas en la interacción y las distancias $H \cdots O$ más cortas en la fase sólida sean las responsables de encontrar esta simple relación, aunque en cualquier caso es necesario un estudio más detallado para aclarar este hecho.

Tabla III.8. Densidad de energía cinética, G_C , densidad de energía potencial, V_C y densidad de energía total, H_C para el punto crítico del enlace $H \cdots B$. D_e es la energía de disociación para la geometría de equilibrio del dímero (numeración de los átomos dada en la figura III.1). Todos los valores están dados en unidades atómicas.

Camino de enlace	G_C	V_C	H_C	D_e
$H_1 \cdots F_2$ en $(HF)_2$	0.02421	-0.02159	0.00262	0.00728
$H_1 \cdots O_2$ en $(H_2O)_2$	0.02089	-0.01853	0.00236	0.00805
$H_1 \cdots O_2$ en CI	0.02058	-0.01825	0.00233	0.00752
$H_5 \cdots O_1$ en $C2$	0.02301	-0.02104	0.00197	0.00854
$H_3 \cdots O_2$ en $(HCOOH)_2$	0.03620	-0.03977	-0.00357	0.02285
$H_2 \cdots O_2$ en $(H_2NCHO)_2$	0.02331	-0.02187	0.00144	0.02041
$H_2 \cdots O_2$ en $H_2NCHO/HCOOH$	0.03908	-0.04449	-0.00541	0.02274
$H_4 \cdots O_1$ en $H_2NCHO/HCOOH$	0.02189	-0.01988	0.00201	0.02274

Superficie Interatómica

Este objeto topológico fue ya presentado en el capítulo I.2. En la figura III.5 se muestra la forma de estas superficies para los dímeros estudiados en su configuración de equilibrio. Como se puede observar en esta figura, la cuenca del hidrógeno es más bien estrecha como consecuencia de la proximidad de los BCP correspondientes a los enlaces $A-H$ y $H \cdots B$, siendo más estrecha cuanto más se penetran los átomos H y B , y por lo tanto más corta es la distancia $H \cdots B$. Este hecho se aprecia de manera más clara en el complejo de ácido fórmico/formamida donde el H_4 tiene una cuenca más estrecha que el H_2 , propio de la mayor penetración de este átomo en la densidad electrónica del aceptor O_1 . Por otro lado, la IAS intermonomérica es relativamente plana, cuando se compara con las IAS correspondientes a enlaces covalentes, lo que concuerda con otras observaciones en complejos con enlace de hidrógeno [184, 186].

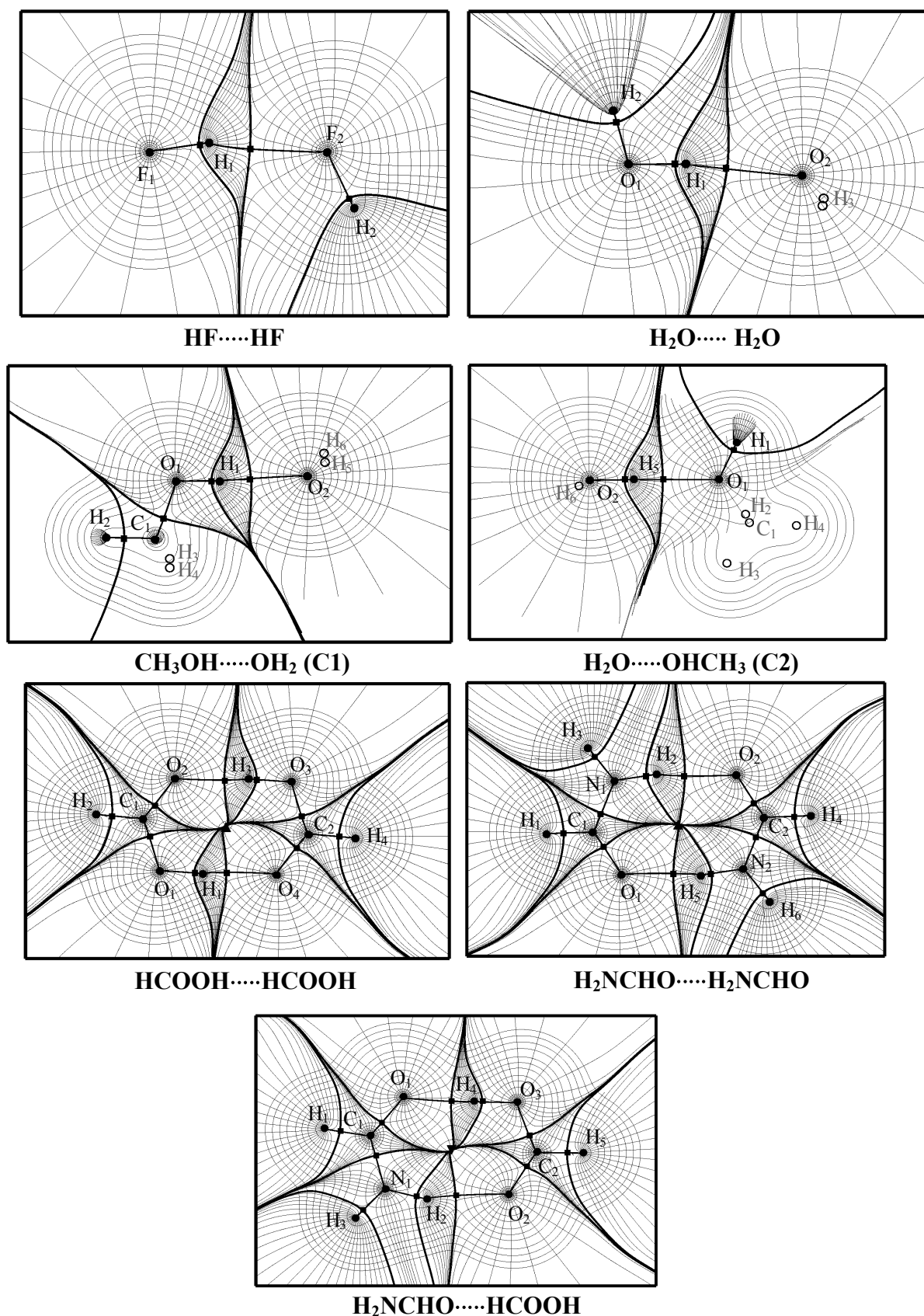


Figura III.5. Superposición del campo vector del gradiente de la densidad electrónica en el plano formado por A—H...B con un mapa de contorno de la densidad electrónica, para todos los dímeros estudiados. Con trazo grueso se representan las IAS, con círculos las posiciones de los núcleos (con círculos huecos la proyección de éstos en el plano estudiado), los cuadrados representan BCP y los triángulos RCP. Los caminos del gradiente son dibujados cuando permanecen en el plano estudiado. La numeración de los átomos se indica en la figura III.1, y se representa con color gris los átomos que no están en el plano estudiado y con negro los que sí lo están.

Propiedades Integradas

Los cuatro siguientes criterios de Popelier para el enlace de hidrógeno que quedan por analizar hacen referencia a las propiedades integradas del hidrógeno en su cuenca. Estos criterios establecen que cuando el H interviene en un enlace de hidrógeno, mostrará:

5. Pérdida de carga.
6. Desestabilización energética.
7. Descenso del momento dipolar.
8. Descenso del volumen.

Hemos analizados estos cuatro criterios extendidos a los átomos A y B, ya que como se está discutiendo a lo largo de este capítulo, sus propiedades tienen una importancia crucial para caracterizar el enlace de hidrógeno formado. En la tabla III.9 se muestra las propiedades integradas a las que se refieren estos cuatro criterios en los dímeros estudiados, además de su valor en los monómeros.

Al analizar $q(\Omega)$ se aprecia que el átomo de hidrógeno pierde carga en todos los casos, es decir que se hace más positiva que el monómero, de acuerdo con el quinto criterio de Popelier. Esta pérdida de carga es de un 2% para el dímero de fluoruro de hidrógeno, 8% para el dímero de agua y complejo metanol/agua, 10% para el dímero de ácido fórmico y su enlace análogo del complejo formamida/ácido fórmico, $O_3-H_4 \cdots O_1$, y un 19% para el dímero de formamida y su enlace análogo en el complejo formamida/ácido fórmico, enlace $N_1-H_2 \cdots O_2$. La pérdida de carga del hidrógeno es mayor, tanto en valor absoluto como relativo, cuando el átomo A es un nitrógeno, y menor cuando es flúor. Este hecho puede ser debido a que cuando el hidrógeno está unido al flúor tiene la menor densidad de carga de los sistemas analizados, y consecuentemente es menos propenso a perder más carga, lo que sucede al contrario si está unido al nitrógeno. Dentro de los H que están unidos a oxígenos, la mayor pérdida de carga se produce para los enlaces de hidrógeno más fuertes. Esta pérdida de carga del H viene acompañada por una ganancia en los átomos A y B, mucho más acusada en el primero. Sin embargo se ve que mientras que por término medio el átomo A gana un 5% de carga cuando es un oxígeno o un flúor, sólo lo hace 3% si es un nitrógeno. De cualquier modo la ganancia de carga para el átomo A se puede explicar como una consecuencia de la polarización sufrida por el átomo de H en la formación del dímero.

Tabla III.9. Propiedades integradas para los átomos de H, A y B en el enlace A—H···B para la geometría de equilibrios de los dímeros representada en la figura III.1, y de los monómeros. $q(\Omega)$ es la carga atómica, $\mu(\Omega)$ el momento dipolar atómico, $Vol(\Omega)$ el volumen atómico y $E(\Omega)$ la energía total atómica (todos los valores en u.a.).

Sistema	Ω	$q(\Omega)$	$ \mu(\Omega) $	$Vol(\Omega)$	$-E(\Omega)$
<i>(HF)₂</i>					
F ₁ —H ₁ ···F ₂	H ₁	+0.7133	0.1036	10.70	0.2976
	F ₁	-0.7275	0.3008	135.67	100.1911
	F ₂	-0.7016	0.3156	127.93	100.1940
<i>(H₂O)₂</i>					
O ₁ —H ₁ ···O ₂	H ₁	+0.5889	0.1343	16.19	0.3704
	O ₁	-1.1464	0.1310	152.17	75.6944
	O ₂	-1.1135	0.1939	140.82	75.7002
<i>CH₃OH/H₂O C1</i>					
O ₁ —H ₁ ···O ₂	H ₁	+0.5837	0.1345	16.09	0.3780
	O ₁	-1.1037	0.1323	128.10	75.7769
	O ₂	-1.1131	0.2015	141.71	75.7289
<i>H₂O/CH₃OH C2</i>					
O ₂ —H ₅ ···O ₁	H ₅	+0.5917	0.1313	15.45	0.3693
	O ₂	-1.1486	0.1318	152.69	75.7240
	O ₁	-1.0688	0.1406	117.89	75.7636
<i>Monómeros</i>					
HF	H	+0.6976	0.1294	16.70	0.3057
	F	-0.6976	0.3069	134.36	100.1776
H ₂ O	H	+0.5484	0.1739	24.30	0.3931
	O	-1.0967	0.1309	148.93	75.6732
CH ₃ OH	H ₁	+0.5395	0.1751	24.49	0.4028
	O ₁	-1.0535	0.1096	125.93	75.7665

Tabla III.9 (cont.). Propiedades integradas para los átomos de H, A y B en el enlace A—H···B para la geometría de equilibrios de los dímeros representada en la figura III.1, y de los monómeros. $q(\Omega)$ es la carga atómica, $\mu(\Omega)$ el momento dipolar atómico, $Vol(\Omega)$ el volumen atómico y $E(\Omega)$ la energía total atómica (todos los valores en u.a.).

Sistema	Ω	$q(\Omega)$	$ \mu(\Omega) $	$Vol(\Omega)$	$-E(\Omega)$
<i>(HCOOH)₂</i>					
O ₁ —H ₁ ···O ₄	H ₁	+0.6373	0.1064	11.88	0.3328
	O ₁	-1.1363	0.2133	121.13	75.9254
	O ₄	-1.1512	0.3636	127.57	75.9250
<i>(H₂NCHO)₂</i>					
N ₁ —H ₂ ···O ₂	H ₂	+0.4840	0.1191	19.22	0.4195
	N ₁	-1.1680	0.1080	120.87	55.3561
	O ₂	-1.1570	0.3083	132.27	75.9168
<i>H₂NCHO···HCOOH</i>					
O ₃ —H ₄ ···O ₁	H ₄	+0.6380	0.1040	11.60	0.3315
	O ₃	-1.1441	0.1980	122.14	75.9379
	O ₁	-1.1481	0.3180	128.11	75.9046
N ₁ —H ₂ ···O ₂	H ₂	+0.4810	0.1213	19.64	0.4224
	N ₁	-1.1646	0.1125	120.26	55.3479
	O ₂	-1.1609	0.3554	131.63	75.9368
<i>Monómeros</i>					
HCOOH	H ₁	+0.5813	0.1612	22.74	0.3702
	O ₁	-1.0814	0.1640	123.40	75.8565
	O ₂	-1.1220	0.4070	138.06	75.9261
H ₂ NCHO	H ₂	+0.4051	0.1697	30.56	0.4606
	N ₁	-1.1274	0.1006	121.20	55.3129
	O ₁	-1.1274	0.3430	140.33	75.9201
HCOOH/H ₂ NCHO	H ₄	+0.5813	0.1612	22.74	0.3702
	O ₃	-1.0814	0.1640	123.40	75.8565
	O ₁	-1.1274	0.3430	140.33	75.9201
HCOOH/H ₂ NCHO	H ₂	+0.4051	0.1697	30.56	0.4606
	N ₁	-1.1274	0.1006	121.20	55.3129
	O ₂	-1.1220	0.4070	138.06	75.9261

El átomo B gana también carga pero en menos medida que el átomo A, excepto para el enlace $N_1-H_2\cdots O_2$ del complejo fórmico/formamida donde lo hace de manera semejante.

El valor del momento dipolar del átomo de H desciende en todos los casos al formarse el dímero de acuerdo con el sexto criterio de Popelier, y siendo el descenso promedio de aproximadamente un 28%. Este descenso es mayor cuando el enlace de hidrógeno es más fuerte, como en el caso del dímero de ácido fórmico donde lo hace un 34%. Los cambios del momento dipolar de los átomos A y B son dispares, aunque más pronunciados en B ya que en este átomo se produce una mayor polarización por parte del enlace A—H. Para el átomo B aumenta el momento dipolar en los dímeros monoenlazados, llegando incluso a variaciones del 50% cuando el átomo de oxígeno pertenece a una molécula de agua, y disminuye para los bienlazados aproximadamente un 10%. Simplemente atendiendo a la mayor variación del momento dipolar que los cambios en las cargas, parece razonable pensar en el enlace de hidrógeno más como una redistribución que como una transferencia de carga. Este punto de vista está de acuerdo con unos resultados publicados recientemente, donde el cambio del potencial electrostático en la formación de agregados de moléculas de agua se representa de manera precisa por cambios en los dipolos y cuadrupolos, dejando inalterados los valores de las cargas atómicas [83].

El volumen atómico del hidrógeno decrece sobre un 35% de media en todos los enlaces, de acuerdo con el séptimo criterio de Popelier, excepto para el dímero de ácido fórmico y su enlace análogo en el complejo con la formamida que lo hace un 50%. Ese hecho parece lógico ya que la distancia del enlace $H\cdots B$ en estos dos últimos casos es menor que en los enlaces anteriores y por tanto las nubes de carga interpenetran más, produciendo una mayor estrechez en la cuenca atómica del H (ver figura III.5). El volumen del átomo A permanece prácticamente inalterado mientras que para el átomo B disminuye alrededor de un 5%, excepto para el dímero de ácido fórmico y el enlace $O_3-H_4\cdots O_1$ del complejo formamida/ácido fórmico que lo hace un 8%, por la misma razón que para el átomo de H.

Al analizar el último criterio de Popelier referente a la energía total atómica, se observa que el hidrógeno se desestabiliza en todos los casos, de acuerdo con este criterio. Este descenso de la energía es de 5 Kcal/mol para el $(HF)_2$, aproximadamente 15 Kcal/mol para el $(H_2O)_2$ y metanol/agua, y unas 24 Kcal/mol para los dímeros bienlazados, debido a la mayor pérdida de carga y menor distancia $H\cdots B$. El átomo A

experimenta una estabilización energética muy poco relevante comparada con su energía total en el monómero, pero que compensa la desestabilización sufrida por el átomo de H. Esta estabilización puede ser atribuida al mayor aumento de carga atómica en este átomo. Por el contrario el átomo B sufre un comportamiento desigual, estabilizándose o desestabilizándose según los distintos casos. Cuando el átomo B es el oxígeno del agua experimenta una estabilización semejante a la producida en el átomo A. Este mismo hecho ocurre en el $(\text{HF})_2$ pero no así en los demás casos donde los cambios en la energía del átomo B son mucho menores que en el átomo A.

Cuando se compara la magnitud de los cambios producidos en las propiedades integradas, vemos que para el dímero de fluoruro de hidrógeno siempre son menores en valor absoluto que para los restantes dímeros, donde los enlaces son $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ y $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$.

Capítulo IV

IV. VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES DEL ENLACE DE HIDRÓGENO CON LA DISTANCIA INTERMONOMÉRICA

En el capítulo III se analizaron las propiedades del enlace de hidrógeno en un total de siete sistemas en su configuración de equilibrio. En este capítulo se analiza el comportamiento de muchas de estas propiedades en función de la distancia intermonomérica en los sistemas estudiados en esta tesis. En concreto, se estudia la variación de los parámetros geométricos más relevantes, la energía de interacción y la evolución de las magnitudes implicadas en los criterios de Popelier mencionados en el capítulo anterior.

IV.1. Metodología

Se ha seguido empleando el método B3LYP junto la base 6-311++G(d,p) para la obtención de geometrías y densidades electrónicas de los dímeros a cada una de las distancia intermonoméricas propuestas. En los sistemas que presentan un solo enlace de hidrógeno (dímero de agua, dímero de fluoruro de hidrógeno y las dos conformaciones del complejo metanol/agua) se fijó la distancia $H\cdots B$ y se optimizó la geometría del sistema dejando libertad de movimiento en todas las variables geométricas restantes. Para los sistemas bienlazados (dímero de ácido fórmico, dímero de formamida y complejo formamida/ácido fórmico) se fijó la distancia $C_1\cdots C_2$ (ver figura III.1), dejando relajar las restantes variables en el proceso de optimización. Se tuvo en cuenta la corrección de contrapeso [116] en el cálculo de la energía para cada distancia intermonomérica fijada. Los criterios para considerar una geometría totalmente optimizada fueron los mismos que los expuestos en el capítulo III. Para cada una de las geometrías optimizadas a una distancia $H\cdots B$ ó $C_1\cdots C_2$ dada, se realizó un estudio topológico de la densidad electrónica como el descrito en el capítulo III. La energía electrostática a distancias intermonoméricas grandes fue calculada aplicando a la densidad electrónica un análisis de multipolos distribuidos de Stone [80] hasta quinto orden. Todo este proceso requiere un considerable tiempo computacional: como ejemplo, un cálculo como el descrito para una sola distancia intermonomérica en el dímero de ácido fórmico puede tardar más de 24 horas de CPU en un PC Pentium II a

400 Mhz, siendo la integración de las cuencas atómicas la tarea que precisa la mayor parte de este tiempo.

Para el dímero de fluoruro de hidrógeno se realizaron 62 optimizaciones a distancias $H\cdots B$ distintas, 38 para el $(H_2O)_2$ y 31 para cada conformación del heterodímero metanol/agua. Para los sistemas bienlazados; se realizaron 17 optimizaciones a distintas distancias $C_1\cdots C_2$ para el dímero de ácido fórmico, 16 para el dímero de formamida y otras 16 para el complejo de ésta con el ácido fórmico.

Al igual que en el capítulo III, los cálculos B3LYP junto con la corrección de contrapeso fueron realizados con el programa GAUSSIAN98 [15]. Todas las propiedades dadas por la teoría AIM, incluida la integración en las cuencas, se realizaron con los programas MORPHY98 [128] y PROAIMV [129]. El cálculo de la energía electrostática se llevó a cabo a través del programa ORIENT [187]. En lo que sigue se mantiene la notación $R-A-H\cdots B-R'$ para representar los átomos relevantes en el enlace de hidrógeno.

IV.2. Geometría

Dímero de Fluoruro de Hidrógeno

Dentro de la geometría del dímero de fluoruro de hidrógeno definimos dos ángulos intermonoméricos de acuerdo con la figura IV.1:

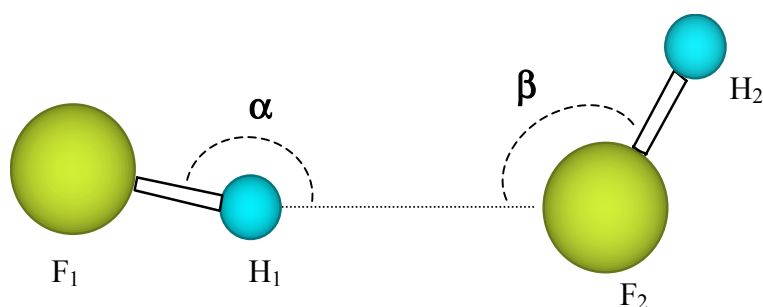


Figura IV.1. Definición de los ángulos intermonoméricos α y β en la estructura del dímero de fluoruro de hidrógeno.

Cuando se varía la distancia $H_1\cdots F_2$ desde 1.45 Å hasta 4.6 Å, el ángulo α varía desde 170° hasta 160° y el ángulo β cambia desde 120° hasta 160°. Así pues, cuando los dos monómeros están alejados tenemos una situación aproximadamente simétrica

donde los ángulos α y β tienen prácticamente el mismo valor, mientras que cuando se acercan la estructura se hace más asimétrica, como se ilustra en la figura IV.2.

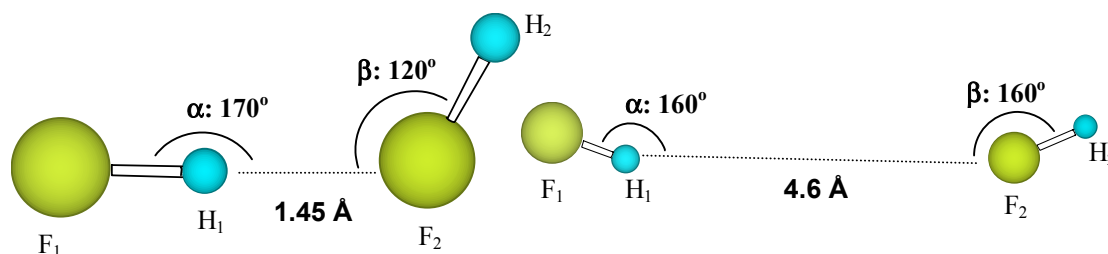


Figura IV.2. Variación de los ángulos α y β con la distancia $H_1 \cdots F_2$ para el dímero de fluoruro de hidrógeno.

La molécula de fluoruro de hidrógeno tiene un momento cuadrupolar alto por lo que la situación de mínimo no corresponde a una geometría totalmente lineal, que sería la que se obtendría si sólo se tuviera en cuenta la contribución dipolar [188]. La orientación de los monómeros a distancias mayores es más lineal ya que la interacción de cuadrupolo disminuye antes que la dipolar al aumentar la distancia.

En la figura IV.3 se muestran las variaciones de las distancias de enlace F_1-H_1 y F_2-H_2 con la distancia del enlace de hidrógeno ($H_1 \cdots F_2$). Como se puede ver, se aprecia un alargamiento de las distancias intramonoméricas a medida que se acercan las moléculas, mucho más pronunciado en la distancia de enlace F_1-H_1 . Tal como se dijo en los capítulos II y III, la distancia del enlace A—H (F_1-H_1 en la figura) se va alargando a medida que aumenta la fuerza del enlace de hidrógeno en perfecto acuerdo con el resultado mostrado en la figura. Así mismo, este comportamiento se da para la distancia B—R' (en este caso F_2-H_2) pero en menor medida, tal como se apuntó también en estos capítulos. Esta variación se produce de igual forma en todos los sistemas estudiados en esta tesis, por ello en lo que sigue se omite su análisis al ser cualitativamente semejante al del dímero de HF. El hábito de ambas curvas es suave con una pequeña irregularidad en la zona de 2.2 Å. Esta irregularidad se debe a que el método de búsqueda de la geometría de mínimo es incapaz de discernir entre geometrías que están demasiado próximas en energía, por lo que en determinados puntos, la configuración inicial del proceso de optimización se considera ya un mínimo del sistema, de ahí que en ese pequeño intervalo no exista diferencia entre las sucesivas

distancias F_1-H_1 y F_2-H_2 . A distancias intermonoméricas superiores a 2.2 Å, las dos longitudes de enlace F—H son aproximadamente las del monómero aislado.

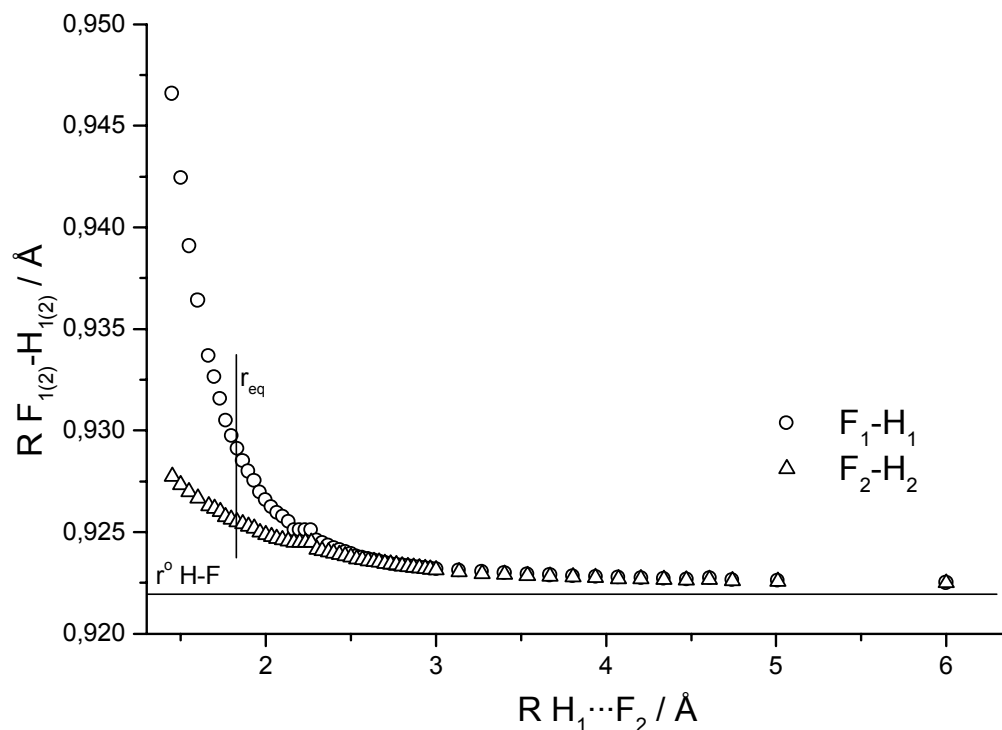


Figura IV.3. Variación de las distancias de enlace F_1-H_1 y F_2-H_2 con la distancia del enlace de hidrógeno $H_1 \cdots F_2$ para el dímero de fluoruro de hidrógeno. $r^{\circ} \text{H-F}$ es la distancia de equilibrio del enlace H—F en el monómero aislado

Dímero de agua

En el dímero de agua se definen los ángulos intermonoméricos α y β según la figura IV.4:

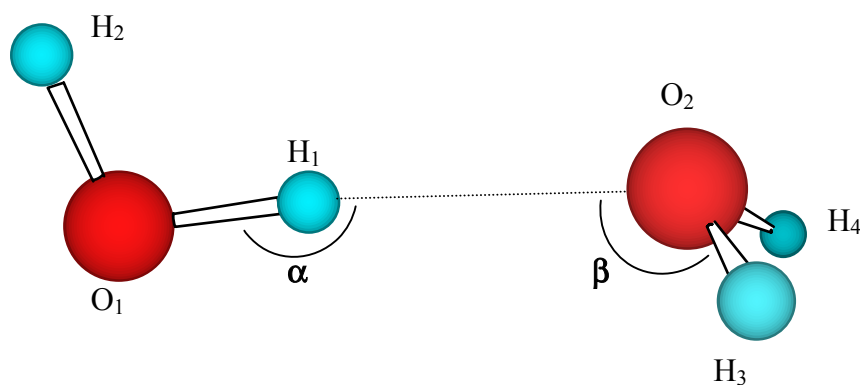


Figura IV.4. Definición de parámetros geométricos que se discuten en este capítulo para el dímero de agua.

Los ángulos α y β apenas cambian su valor (174° para α y 114° para β a la distancia de equilibrio $H\cdots B$) a medida que se varía la distancia $H_1\cdots O_2$ desde 1.5 \AA hasta 5 \AA . Definimos el plano 1 por los átomos $H_2-O_1-H_1$ y el plano 2 por $H_3-O_2-H_4$. Los vectores normales a ambos planos forman aproximadamente 90° , lo que indica que el plano 1 es un plano de simetría del dímero y no cambia apenas su valor a medida que se alejan los monómeros, por lo que se conserva la simetría en todo el intervalo estudiado. Por otra parte, la recta que pasa por los átomos O_1 y H_1 (enlace $A-H$) forma un ángulo con el vector normal al plano 2 de aproximadamente 52° y permanece invariable en el intervalo de distancias medido, por lo que se conserva la configuración del mínimo a medida que alejamos.

Complejo metanol/agua (configuración 1)

En la figura IV.5 se muestra una representación de las variables geométricas analizadas en la conformación 1 del heterodímero metanol/agua:

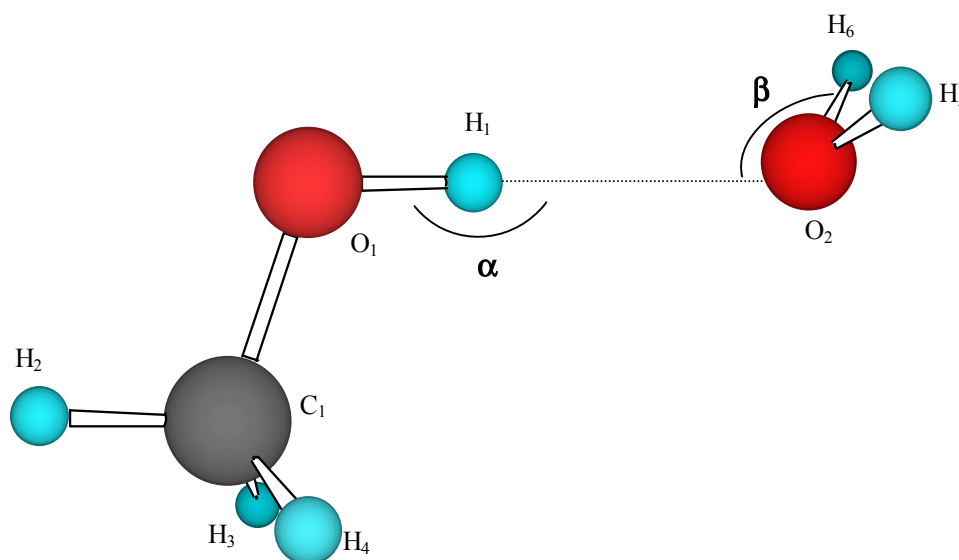


Figura IV.5. Definición de los parámetros geométricos que se discuten en este capítulo para el complejo metanol/agua en la conformación C1.

Para la configuración de mínimo, el ángulo α tiene un valor muy próximo a 177° , y apenas cambia cuando variamos la distancia intermonomérica en un intervalo desde 1.6 \AA hasta 5 \AA . Aparecen desviaciones irregulares de este valor sin una tendencia clara, que pueden ser achacadas a la incapacidad del proceso de

optimización para localizar la geometría de mínimo, ya que a distancias $H\cdots B$ mayores que la de equilibrio las diferencias energéticas entre distintas geometrías son muy pequeñas. El ángulo β para la configuración de mínimo tiene un valor de 116° , y al igual que el ángulo α , se mantiene casi constante a lo largo del intervalo de distancias, salvo por las irregularidades antes mencionadas. Los planos 1 y 2, formados por los átomos $C_1-O_1-H_1$ y $H_5-O_2-H_6$ respectivamente, forman un ángulo de 90° en la configuración de mínimo, que tampoco cambia su valor con la distancia intermonomérica, por lo que se obtiene una situación de simetría C_s a lo largo de todo el intervalo, con un plano de simetría que corresponde al plano 1.

Complejo metanol/agua (configuración 2)

En la figura IV.6 se muestra una representación de las variables geométricas analizadas para la conformación 2 del complejo metanol/agua:

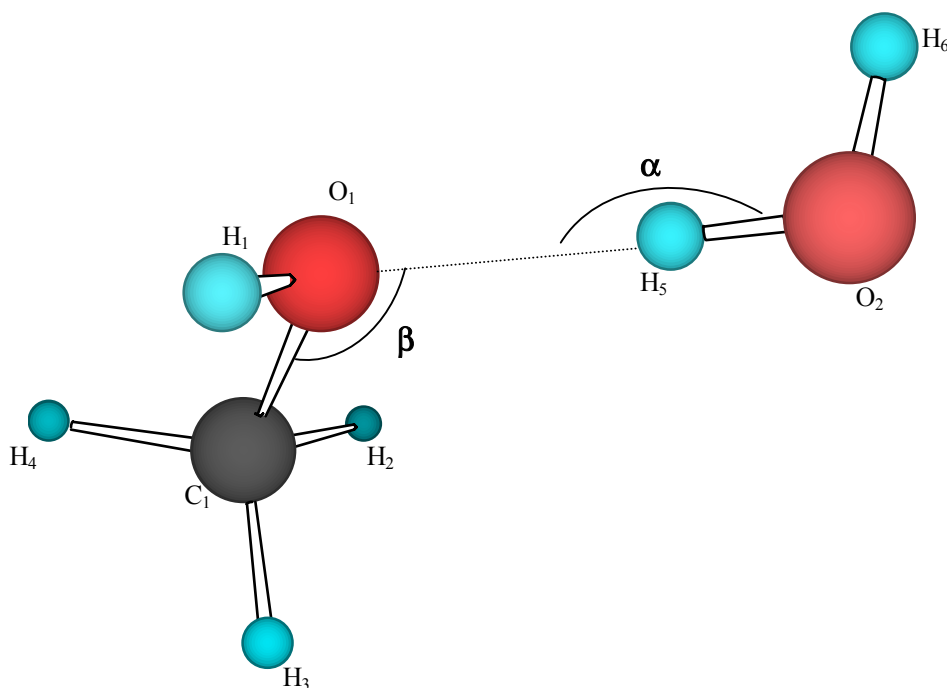


Figura IV.6. Definición de los parámetros geométricos discutidos en este capítulo para el complejo metanol/agua (C2)

Los ángulos α y β , en un intervalo desde 1.6 \AA hasta 5 \AA de la distancia $H\cdots B$, apenas cambian el valor que toman en la configuración de mínimo, permaneciendo muy próximo a 180° para el primero y $114-115^\circ$ para el segundo. Los planos 1 y 2,

formados por los átomos $H_1-O_1-C_1$ y $H_5-O_2-H_6$ respectivamente, forman aproximadamente 90° para todo el intervalo de distancias estudiado, pero en esta ocasión no existe ningún plano de simetría en el sistema.

Dímero de ácido fórmico

En la figura IV.7 se muestran los parámetros geométricos analizados para el dímero de ácido fórmico:

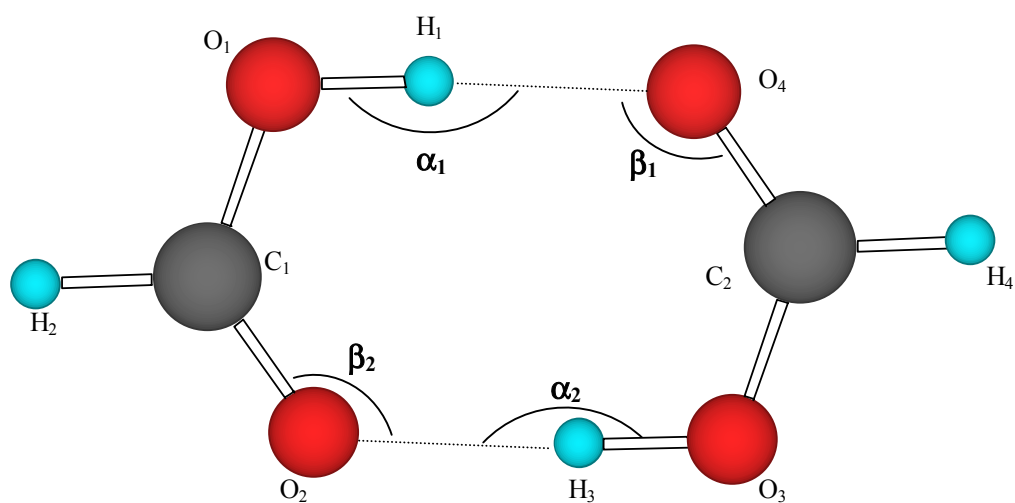


Figura IV.7. Definición de los parámetros geométricos discutidos en este capítulo para el dímero de ácido fórmico

Como ya se indicó en el apartado de metodología, se ha fijado la distancia $C_1 \cdots C_2$ y se han optimizado los demás parámetros geométricos. La figura IV.8 muestra la relación existente entre las distancias de los dos enlaces de hidrógeno ($O_2 \cdots H_3$ y $H_1 \cdots O_4$), y la distancia $C_1 \cdots C_2$. A medida que se acercan los átomos $C_1 \cdots C_2$ la distancia de los enlaces de hidrógeno se va acortando, siendo su variación prácticamente lineal. Pero a partir de aproximadamente 3.5 \AA se produce un cambio brusco en la curva y la distancia $H \cdots B$ empieza a aumentar a pesar de disminuir la distancia $C \cdots C$. Este hecho podría ser consecuencia de las fuertes repulsiones que aparecen al acercar los monómeros entre las nubes de carga de H y B, lo que provoca que la estructura deja de ser plana para evitar que los átomos H y B se puedan aproximar más, pero sin romperse los enlaces de hidrógeno. Debido a este cambio geométrico, se obtienen puntos en los que la distancia del enlace de hidrógeno es la misma, pero no así la geometría global del sistema. Puede ocurrir que para los dos

primeros puntos de la figura IV.8 las propiedades del enlace de hidrógeno no se ajusten al hábito general establecido por los restantes puntos, ya que la diferente disposición geométrica de los átomos en torno al enlace de hidrógeno afectará de alguna manera las propiedades de éste. Por esta razón, en la mayoría de los análisis de la variación de las propiedades con la distancia $H\cdots B$ no se ha reflejado los valores de ésta cuando la geometría no es plana.

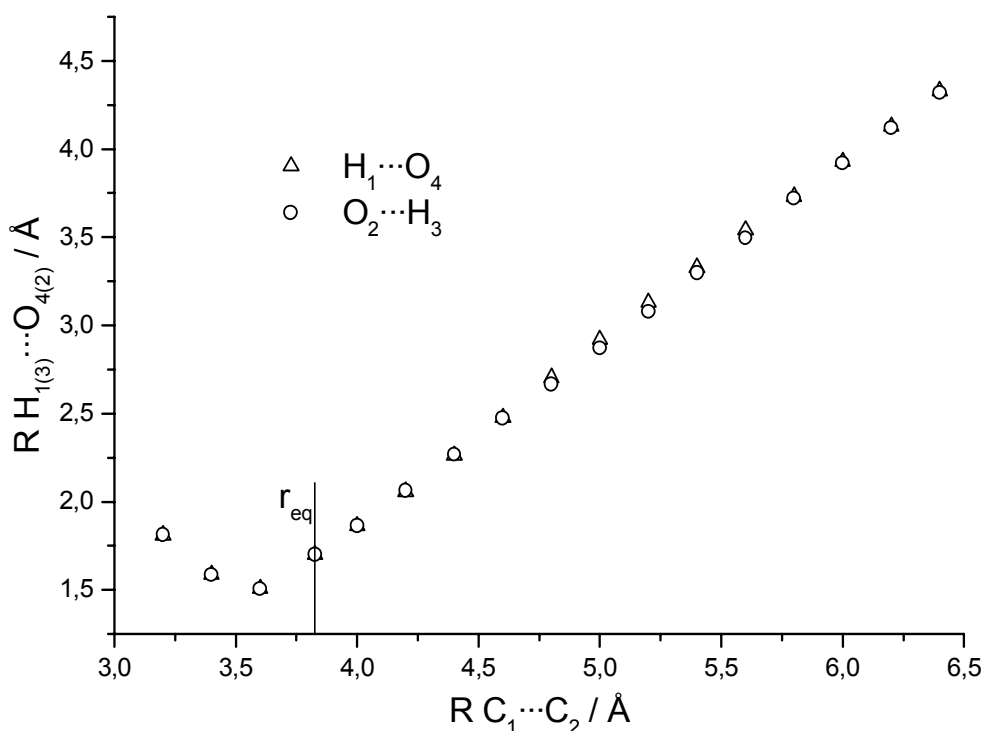


Figura IV.8. Variación de la distancia de los dos enlaces de hidrógeno ($H_1\cdots O_4$ y $O_2\cdots H_3$) en función de la distancia $C_1\cdots C_2$ para el dímero de ácido fórmico.

Debido a la simetría del sistema, los dos enlaces de hidrógeno son totalmente equivalentes y esta equivalencia se mantiene en todo el intervalo de distancias estudiado, con lo que se puede tomar $\alpha_1=\alpha_2=\alpha$, y $\beta_1=\beta_2=\beta$. Al margen de los dos primeros puntos, de estructura no plana, α varía desde 177° para distancias $H\cdots B$ más cortas, hasta 172° para las más alejadas y el ángulo β aumenta desde 125° hasta 133° para las distancias de enlaces mayores. Como ya se ha dicho, la estructura es plana a distancias $C\cdots C$ mayores de 3.5 Å . El ángulo que forman los planos definidos por los átomos $O_2-C_1-O_1$, y $O_3-C_2-O_4$ es aproximadamente 180° , sin embargo a distancias $C\cdots C$ menores de 3.5 Å estos planos llegan a formar un ángulo de 74° (valor para la distancia 3.2 Å), y los ángulos α y β disminuyen bruscamente su valor.

Los ángulos pertenecientes a los enlaces $C_{1(2)}-O_{1(3)}-H_{1(3)}$ varían de forma suave desde 111° para la menor distancia $H\cdots B$ hasta 108° para la distancia intermonomérica mayor, valor idéntico que para los monómeros aislados. Para el ángulo formado por $O_{2(4)}-C_{1(2)}-O_{1(3)}$ ocurre un caso similar, pasando de 128° para la menor distancia $H\cdots B$ hasta 125° para la distancia mayor, coincidiendo con el valor de este ángulo en el monómero aislado, aunque la variación de éste no es tan suave como en el caso anterior. Por lo tanto, a medida que acercamos los monómeros estos dos ángulos se van abriendo, aunque en pequeño valor, con objeto de conseguir una geometría más favorable para la interacción.

Dímero de formamida

En la figura IV.9 se muestra los distintos parámetros geométricos analizados para el dímero de formamida:

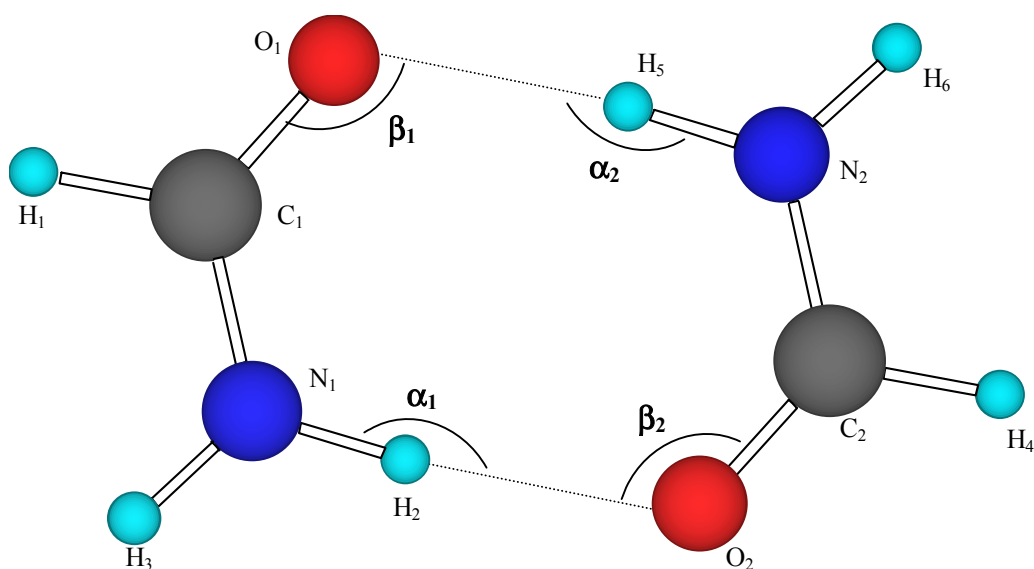


Figura IV.9. Definición de los parámetros geométricos discutidos en este capítulo para el dímero de formamida

Al representar la distancia del enlace de hidrógeno frente a la distancia $C_1\cdots C_2$, figura IV.10, se presenta el mismo caso que para el dímero de ácido fórmico, llegando un momento en que la estructura deja de ser plana y la distancia del enlace de

hidrógeno se alarga a pesar de disminuir la distancia $C_1 \cdots C_2$. La explicación que podemos proponer a esta observación es la misma que para el dímero de ácido fórmico, aunque en este caso ocurre a distancias $C \cdots C$ algo mayores, aproximadamente 3.8 Å. Como se puede ver en la figura IV.10, los dos enlaces de hidrógeno son absolutamente equivalentes, y por lo tanto al igual que en el caso anterior se puede tomar $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ y $\beta_1 = \beta_2 = \beta$. El ángulo que forman los planos definidos por los átomos $O_1-C_1-N_1$ y $O_2-C_2-N_2$ es de aproximadamente 180° a distancias $C \cdots C$ mayores de 3.8 Å, pero si se acercan más los carbonos la estructura deja de ser plana y éste ángulo pasar a tomar valores de hasta 72° (valor para la distancia $C \cdots C$ de 3.4 Å).

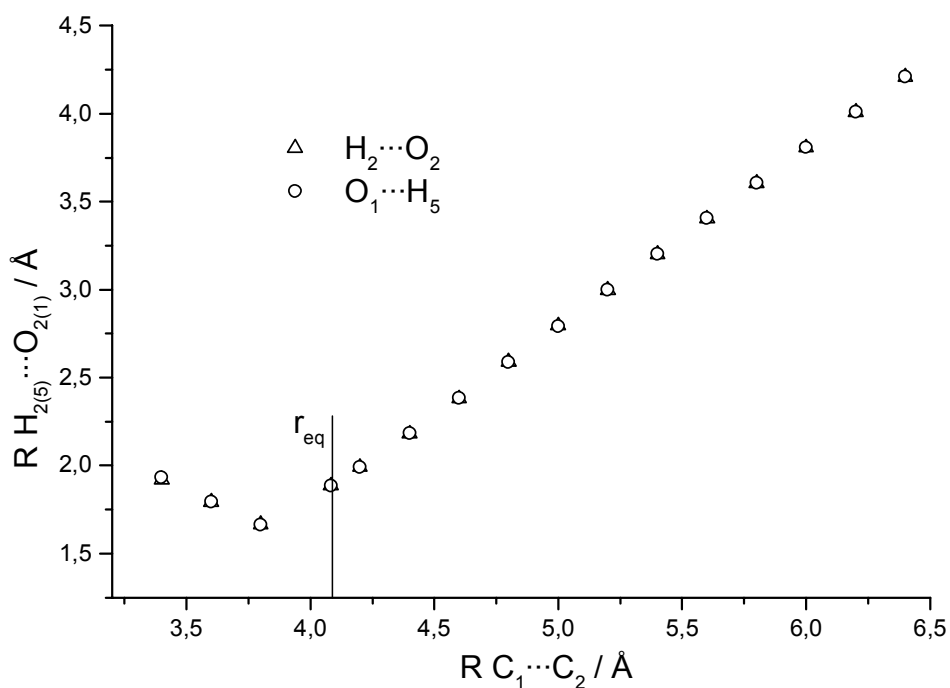


Figura IV.10. Variación de la distancia de los dos enlaces de hidrógeno ($H_2 \cdots O_2$ y $O_1 \cdots H_5$) en función de la distancia $C_1 \cdots C_2$ para el dímero de formamida.

Cuando la estructura del dímero permanece en la planaridad, el ángulo α aumenta su valor a medida que se alejan los monómeros, pasando de 167° a una distancia $C \cdots C$ de 3.8 Å hasta 174° para la distancia $C \cdots C$ más alejada (6.4 Å). Cuando la estructura se empieza a doblar disminuye de manera brusca su valor hasta llegar a valer 137° para una distancia $C \cdots C$ de 3.4 Å. El ángulo β , cuando la estructura es plana, disminuye su valor al alejar los monómeros, pasando de 124° para la distancia

C...C de 3.8 Å hasta 121° para la distancia intermonomérica mayor. A distancias menores de 3.8 Å este ángulo se cierra hasta valores de 116°.

Al igual que sucedía en el dímero de ácido fórmico, los ángulos formado por los enlaces $C_{1(2)}-N_{1(2)}-H_{2(5)}$ y $O_{1(2)}-C_{1(2)}-N_{1(2)}$ se abren a medida que se alejan los monómeros, aunque el primero lo hace muy poco, pasando de 120.3 Å hasta 119.7 Å (casi idéntico al valor del monómero aislado, 119.5 Å). El ángulo $O_{1(2)}-C_{1(2)}-N_{1(2)}$ pasa de 128° para la menor distancia intermonomérica hasta 126 Å, que coincide con el valor de este ángulo para el monómero aislado. Las razones de esta observación son las mismas que las expuestas para el dímero de ácido fórmico.

Complejo del ácido fórmico/formamida

En la figura IV.11 se definen las variables geométricas analizadas para el heterodímero de ácido fórmico y formamida.

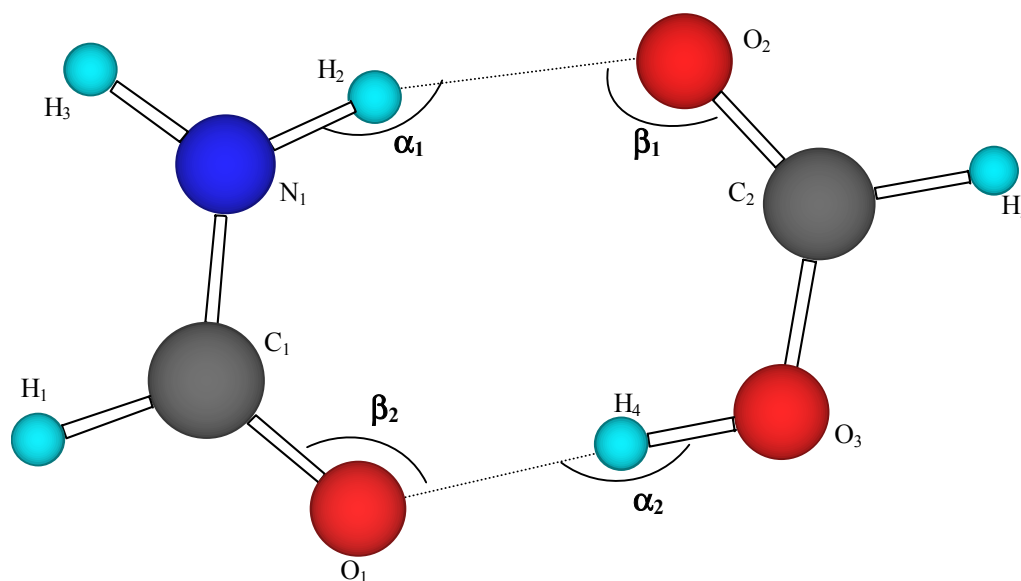


Figura IV.11. Definición de los parámetros geométricos discutidos en este capítulo para el complejo ácido fórmico/formamida

En este caso, los dos enlaces de hidrógeno tienen distinta naturaleza: en la figura IV.12 se representa su longitud en función de la distancia $C_1 \cdots C_2$.

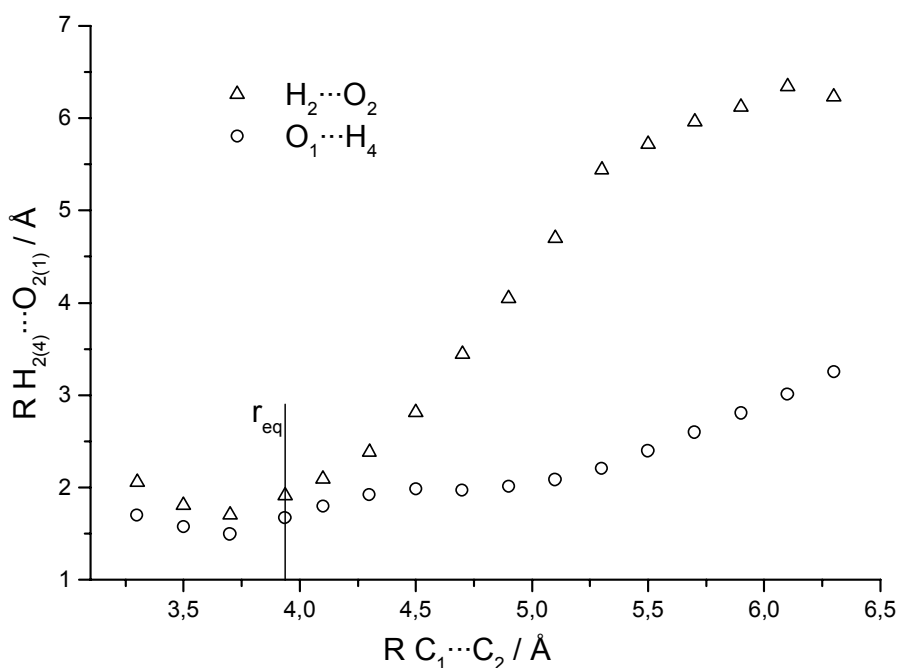


Figura IV.12. Variación de la distancia de los dos enlaces de hidrógeno ($H_2 \cdots O_2$ y $O_1 \cdots H_4$) en función de la distancia $C_1 \cdots C_2$ para el complejo formamida/ácido fórmico.

El hábito de las curvas es bastante distinto a las anteriores. La estructura del complejo en el intervalo de distancias $C \cdots C$ estudiado es plana excepto a distancias menores que 3.7 \AA donde deja de serlo ya que la repulsión de las nubes electrónicas de los átomos H y B obliga a que se doble la estructura. A esta separación intermonomérica y menores, la distancia $H \cdots B$ empieza a aumentar aunque decrezca la distancia $C_1 \cdots C_2$, al igual que ocurría en los sistemas bienlazados anteriores. A separaciones $C \cdots C$ entre 3.7 \AA y 4.1 \AA , las distancias $H \cdots B$ crecen aproximadamente de manera lineal, pero con distinta pendiente para cada una de las rectas, ya que se trata de enlaces de hidrógeno de naturaleza diferente. En este intervalo aumenta la longitud del enlace $H \cdots B$ al aumentar la distancia $C \cdots C$, siguiendo el comportamiento normal visto hasta ahora pero, a partir de 4.1 \AA , las curvas presentan un comportamiento muy distinto: la distancia del enlace de hidrógeno $H_2 \cdots O_2$ comienza a crecer bruscamente a medida que se separan los monómeros. Este proceso continua hasta una distancia $C \cdots C$ de aproximadamente 5.9 \AA y a partir de aquí apenas varía la distancia $H_2 \cdots O_2$. Algo muy distinto le ocurre a la distancia de enlace $O_1 \cdots H_4$, donde entre distancias $C \cdots C$ de 4.1 \AA y 5.1 \AA apenas cambia la longitud de este enlace de hidrógeno, mientras que a partir de 5.1 \AA vuelve a variar linealmente con

aproximadamente la misma pendiente que entre 3.7 y 4.1 Å. La explicación de este proceso está en la ruptura del enlace de hidrógeno $H_2 \cdots O_2$. A distancias $C_1 \cdots C_2$ mayores de 4.3 Å comienza a romperse este enlace, lo que se manifiesta con la desaparición del punto crítico de enlace a 4.7 Å, como se verá más adelante. En este proceso de ruptura, el complejo se abre por el lado del enlace $H_2 \cdots O_2$, aumentando mucho su distancia y manteniéndose prácticamente constante la distancia del otro enlace de hidrógeno. A partir de 4.7 Å sólo existe un enlace de hidrógeno y aún así el complejo continúa abriéndose por este lado hasta aproximadamente 5.9 Å, donde se cierra un poco, ya que la distancia $H_2 \cdots O_2$ no sufre apenas variación al aumentar la distancia $C \cdots C$. Como ilustración para visualizar los cambios que se producen, la figura IV.13 muestra la geometría del complejo a diferentes distancias $C \cdots C$. Debido a todo el proceso descrito, la distancia del enlace de hidrógeno $H_4 \cdots O_1$ no se ha aumentado tanto como en los sistemas anteriores, por lo que en la variación de las propiedades de este enlace de hidrógeno no se podrá presentar un intervalo de distancias tan amplio como en los demás casos.

Como ya se indicó en el capítulo III, el enlace de hidrógeno $H_2 \cdots O_2$ tiene características análogas al del dímero de formamida, y el enlace $O_1 \cdots H_4$ al que se forma en el dímero de ácido fórmico. Para la configuración de equilibrio, el ángulo α_1 se va cerrando a medida que alejamos los monómeros (pasa de 162° en la configuración de mínimo a 153° para una distancia $C \cdots C$ de 4.5 Å), y cuando se rompe definitivamente este enlace, a distancia $C \cdots C > 4.5 \text{ \AA}$, desciende mucho su valor, hasta estabilizarse en torno a 111° a partir de 5.5 Å. El ángulo β_1 mantiene un comportamiento análogo al de α_1 aunque el valor del ángulo es siempre menor que éste. Debido al proceso de ruptura del enlace $H_2 \cdots O_2$, los ángulos α_1 y β_1 no varían de igual manera que en el dímero de formamida. El ángulo α_2 tiene un valor casi lineal, 179° para la distancia $C \cdots C$ de 3.7 Å, lo que era esperable ya que la distancia del enlace de hidrógeno es muy corta, 1.49 Å. A medida que separamos los monómeros, el valor del ángulo baja, como sucedía en el dímero de ácido fórmico, hasta llegar a estabilizarse en torno a 151° para una distancia $C \cdots C$ de 5.7 Å. Análogamente al dímero de ácido fórmico, al ángulo β_2 le sucede lo contrario, pasando de valores bajos a distancias intermonoméricas cortas (125° a una distancia $C \cdots C$ de 3.7 Å) a valores casi lineales a separaciones intermonoméricas mayores (179° a 5.5 Å). Este hecho es producido por la apertura del enlace de hidrógeno $H_2 \cdots O_2$, como se ve en la figura IV.13.

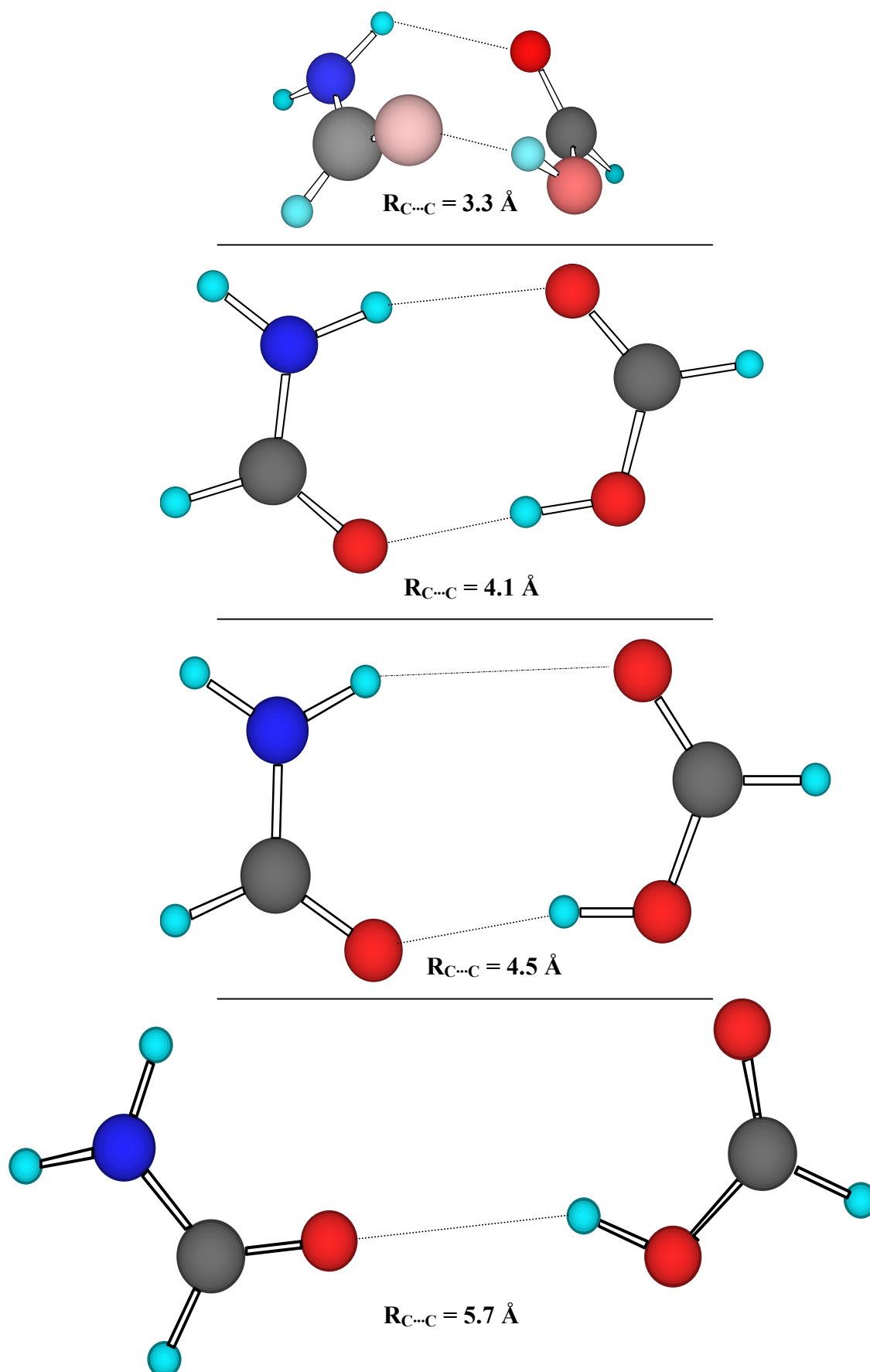


Figura IV.13. Configuración geométrica adoptada por el complejo de formamida/ácido fórmico a diferentes distancias C...C. Con color azul claro se representan los átomos de hidrógeno, rojo para los oxígenos, gris para los carbonos y azul oscuro para el nitrógeno. Diferentes intensidades en los colores de los átomos indican que se encuentran a distinta distancia del plano dibujado

Los ángulos $O_1-C_1-N_1$ y $C_1-N_1-H_2$, pertenecientes a la formamida, apenas se abren para formar el dímero, mientras que los ángulos $H_4-O_3-C_2$ y $O_3-C_2-O_2$, pertenecientes al ácido fórmico sí lo hacen (3.7° y 1.3° respectivamente), tal como sucedía en el dímero de ácido fórmico.

IV.3 Energía de disociación. Error de superposición de base

Como ya se presentó en el capítulo II en un cálculo de supermolécula la energía de interacción viene afectada por el error de superposición de base, BSSE. Según lo descrito en el apartado de metodología, hemos usado la corrección de contrapeso [116] para tratar este error. En la figura IV.14 se representa el error cometido por no tener en cuenta el efecto de superposición de base para el dímero de agua. Este error se estima como la diferencia entre la energía de interacción sin tratar el BSSE y la energía con la corrección de contrapeso, ecuación II.2.

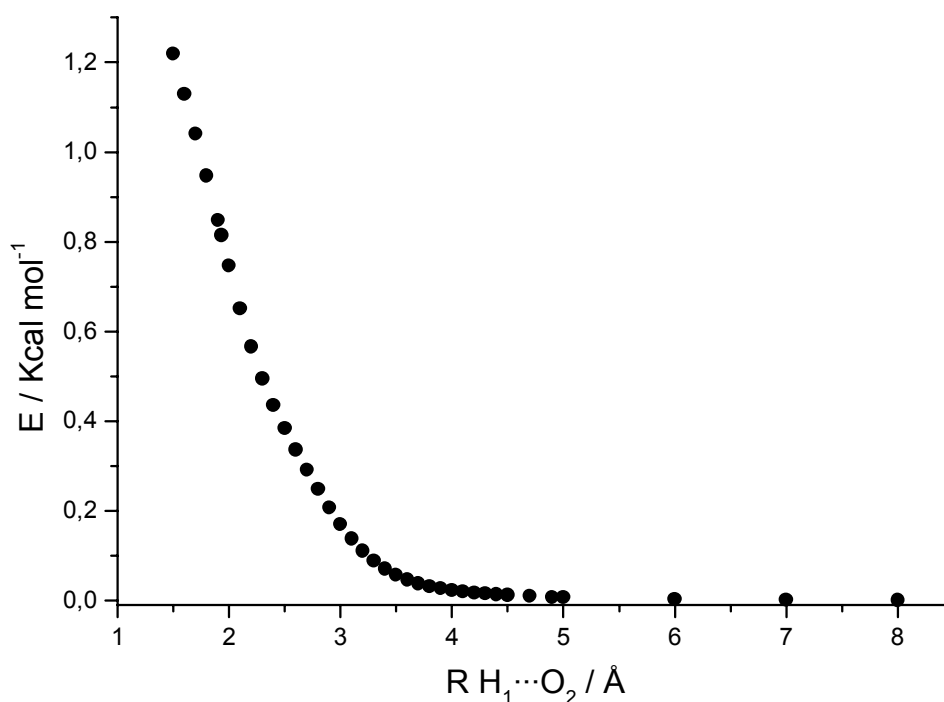


Figura IV.14. Estimación del BSSE (ecuación II.2) para el dímero de agua.

Se ha representado el caso del dímero de agua sólo a modo de ejemplo, ya que el hábito de todas estas curvas es muy similar. Como cabría esperar, el error es mayor cuanto más cerca están los monómeros ya que hay un mayor solapamiento de las nubes

de carga, y por lo tanto en el cálculo autoconsistente se produce una mayor mezcla de las funciones de bases de ambos monómeros. El error cometido se hace prácticamente cero a partir de 4 Å, aunque valores por debajo de 1 Kcal/mol pueden no ser demasiado significativos, ya que el error cometido por los métodos teóricos en el cálculo de la energía de interacción es a menudo mayor que este valor.

En la figura IV.15 se muestra la variación de la energía de interacción con la distancia entre los centros de masas de los monómeros para algunos de los sistemas estudiados. Un ejemplo de esta variación para la conformación C2 del complejo metanol/agua fue ya mostrada en el capítulo III, figura III.3. Dentro de la energía de interacción se ha extraído la componente electrostática a través de un análisis en multipolos distribuidos de Stone [80], tal como se ha descrito en el apartado de metodología. Las energías de interacción corregidas para tratar el BSSE se han ajustado a un potencial de Morse, que aunque resulta adecuado para reproducir la zona del mínimo no ajusta todo el intervalo intermolecular, como es sabido (ver discusión en la referencia [185a]). A una separación intermonomérica de poco más de 1 Å del mínimo de la curva, toda la energía de interacción es prácticamente electrostática. La energía de interacción siempre es mayor que la energía electrostática, salvo en el caso del dímero de fluoruro de hidrógeno donde existe una región pequeña en torno a 3.7 Å en la que ocurre lo contrario, aunque a estas distancias el cálculo de la energía electrostática no es demasiado significativo. Cálculos de teoría de perturbaciones usando el método SAPT realizados por Milet *et al.* [189] apoyan estos resultados, demostrando que para el dímero de agua la energía electrostática siempre es mayor en valor absoluto que la energía de interacción.

IV.4. Criterios de Popelier

En esta sección se estudia la variación de las propiedades topológicas de la densidad electrónica en función de la distancia H...B para cada uno de los sistemas tratados. Estas propiedades fueron utilizadas por Popelier para establecer los criterios de existencia del enlace de hidrógeno. Al igual que en capítulo III, la aplicación de estos criterios se extenderá a los átomos A y B.

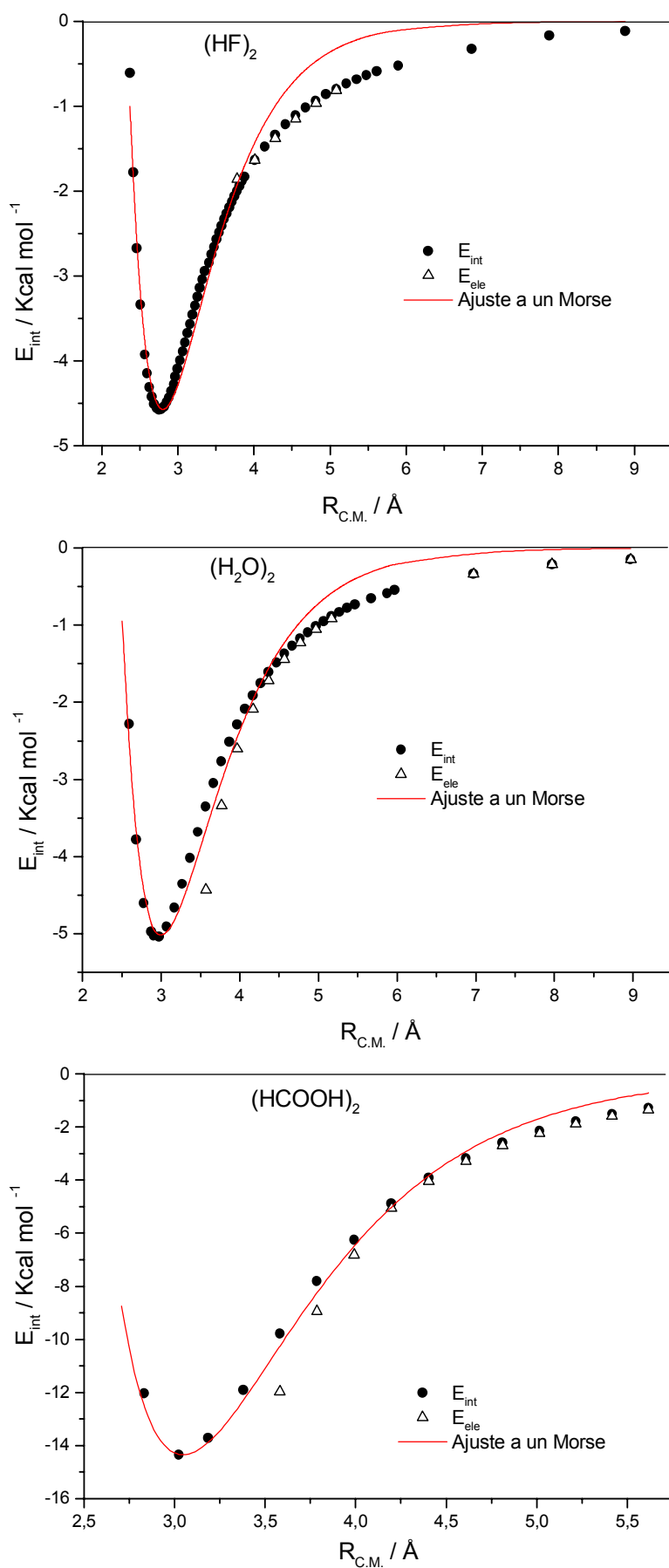


Figura IV.15. Variación de la energía de interacción y su componente electrostática para los dímeros de fluoruro de hidrógeno, agua, y ácido fórmico en función de la distancia entre centros de masas de los dos monómeros. La línea roja corresponde al ajuste de la energía de interacción a un potencial de Morse.

Densidad electrónica y laplaciana del CP

Como se expuso en el capítulo III, cada uno de los enlaces de hidrógeno estudiados presenta un punto crítico en la zona del enlace. Este punto crítico a su vez cumple el segundo y tercer criterio de Popelier, con la salvedad de ampliar el límite superior de los intervalos propuestos para que incluyan los valores de la densidad del CP del dímero de ácido fórmico y su enlace análogo en el complejo con la formamida. La figura IV.16 muestra cómo varía la densidad electrónica en el CP para el dímero de formamida.

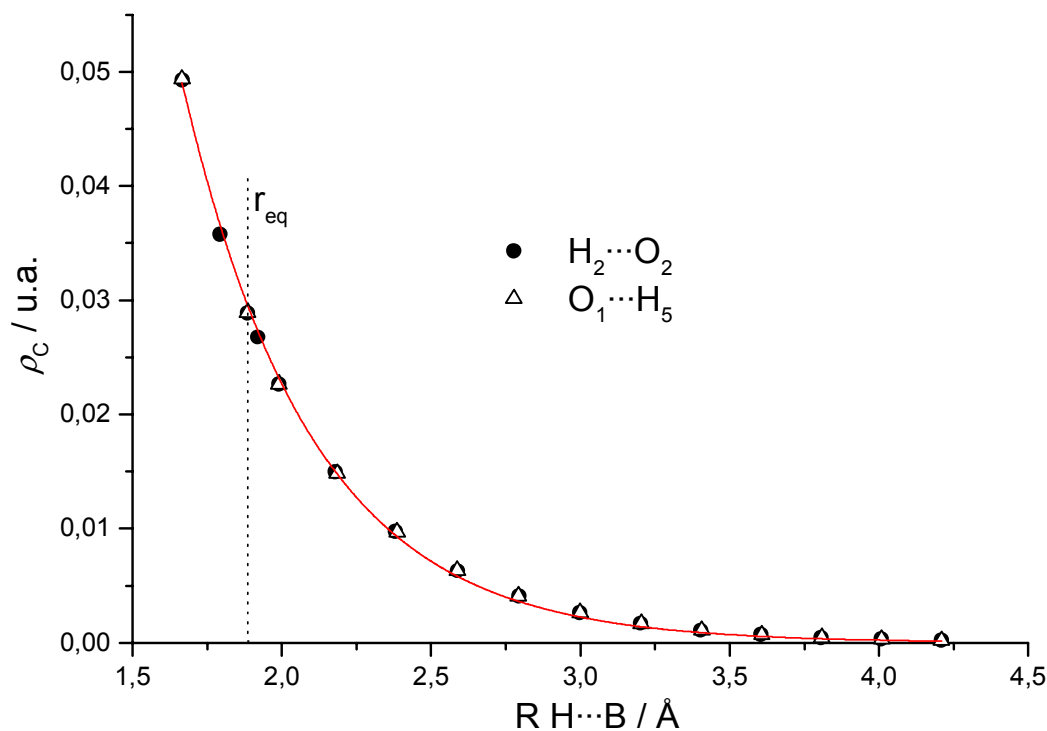


Figura IV.16. Variación de la densidad electrónica en los puntos críticos de los enlaces de hidrógeno para el dímero de formamida. Numeración atómica según figura III.1.

Como ya se discutió en el capítulo III, los dos enlaces de hidrógeno son totalmente equivalentes por lo que los puntos coinciden. El hábito de la curva es suave y se ajusta perfectamente a una exponencial del tipo $y=Ae^{-\alpha x}$. Esta es la tendencia general en todos los sistemas, excepto el complejo de ácido fórmico/formamida que se tratará a continuación, por lo que sólo representamos el dímero de formamida a modo de ejemplo. En la figura IV.16 se muestra la existencia de punto crítico en la densidad

electrónica hasta distancias $H\cdots B$ de 4.2 Å, aunque el valor que toma a esas distancias es prácticamente cero.

En la figura IV.17 se muestra la variación de la densidad en el CP para el complejo de ácido fórmico/formamida. Los dos enlaces de hidrógeno no son equivalentes y los hábitos que presentan ambas curvas son similares aunque no idénticos, propio de la distinta naturaleza de los dos puntos críticos. Los dos puntos en el enlace $O_1\cdots H_4$ señalados con una flecha y que aparecen casi superpuestos a una distancia de $H\cdots B$ de 1.97 Å, corresponden justamente a la ruptura del otro enlace de hidrógeno. Cuando se rompe el enlace $H_2\cdots O_2$, se produce un pequeño acortamiento de la distancia $O_1\cdots H_4$ (pasa de 1.984 Å a 1.971 Å) y disminuye la ρ_C de éste (pasa de 0.0212 a 0.0208 u.a.) en contra de la tendencia vista hasta ahora.

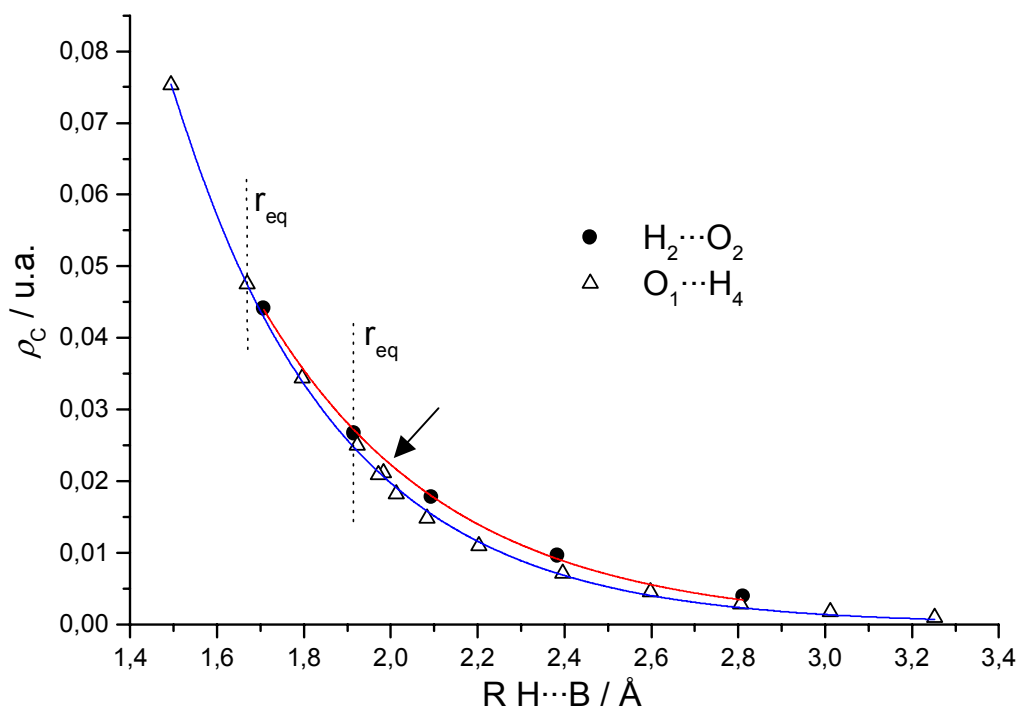


Figura IV.17. Variación de la densidad electrónica en los puntos críticos de los enlaces de hidrógeno para el complejo de ácido fórmico y formamida. Numeración atómica según figura III.1. Con una flecha se señala la distancia $O_1\cdots H_4$ correspondiente a la ruptura del enlace $H_2\cdots O_2$

A medida que alejamos los monómeros en todos los sistemas estudiados, la localización del BCP se va desplazando desde posiciones próximas al átomo de hidrógeno hasta posiciones más equidistantes entre los átomos H y B. Como ejemplo, para el dímero de formamida a una distancia $H\cdots B$ de 1.667 Å, el BCP se sitúa a un

33% de esta distancia medida desde el átomo de H, mientras que a una distancia $H\cdots B$ de 4.2 Å este porcentaje sube hasta el 42%. Esta característica fue ya indicada en el capítulo III, donde se vio que para sistemas distintos, a menor distancia $H\cdots B$ más cerca se sitúa el CP del enlace de hidrógeno, por lo que el comportamiento ahora encontrado era de esperar.

Como ya se dijo al hablar de la geometría, las distancias $A-H$ y $B-R'$ se van alargando a medida que acercamos los monómeros (figura IV.3). Este alargamiento se produce como consecuencia de una disminución de la densidad electrónica en el CP, como se puede apreciar en la figura IV.18. Solamente se muestra este efecto para el dímero de formamida, aunque se da en todos los sistemas estudiados. La disminución de la densidad electrónica es algo menor en el enlace $B-R'$, y como consecuencia, también es menor el alargamiento de la distancia de enlace.

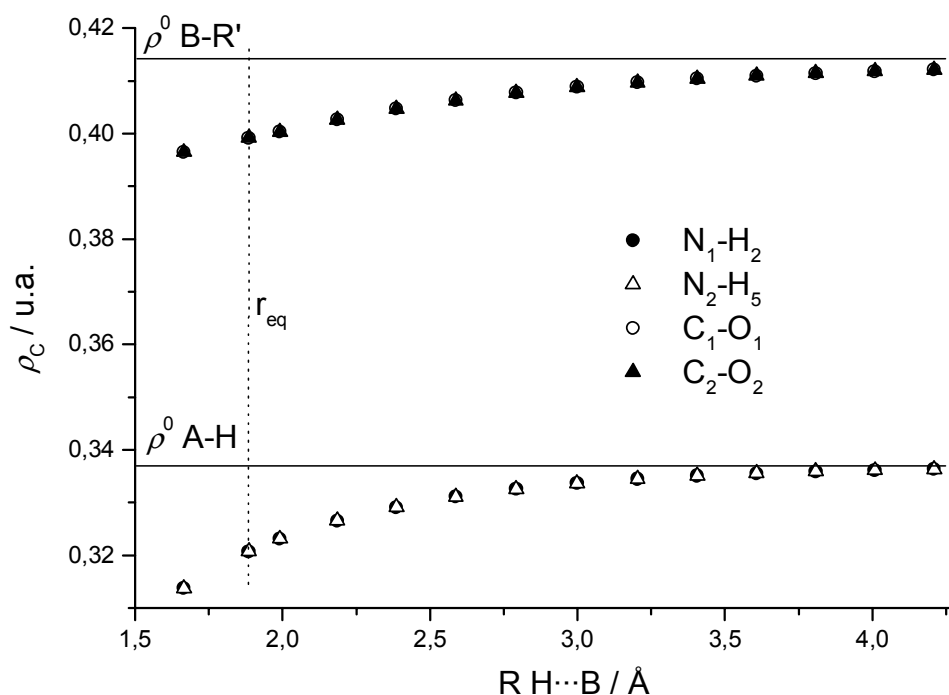


Figura IV.18. Variación de la densidad electrónica en el CP para el enlace $A-H$ y $B-R'$ con la distancia $H\cdots B$, para el dímero de formamida. Numeración atómica según figura III.1. $\rho^0 A-H$ y $\rho^0 B-R'$ es la densidad electrónica en el BCP de estos enlaces en el monómero aislado.

Para el enlace $R-A$ ocurre lo contrario, ya que la densidad electrónica en el punto crítico aumenta a medida que disminuye la distancia del enlace de hidrógeno, lo que conlleva una disminución de la distancia de este enlace al formarse el dímero. Un ejemplo de esto se ilustra en la figura IV.19, donde se representa la densidad del punto

crítico R—A (C_1-O_1) frente a la distancia $H\cdots B$ para la conformación C1 del complejo metanol/agua. Como ya se indicó, este acortamiento de la distancia R—A es un rasgo característico de la formación del enlace de hidrógeno.

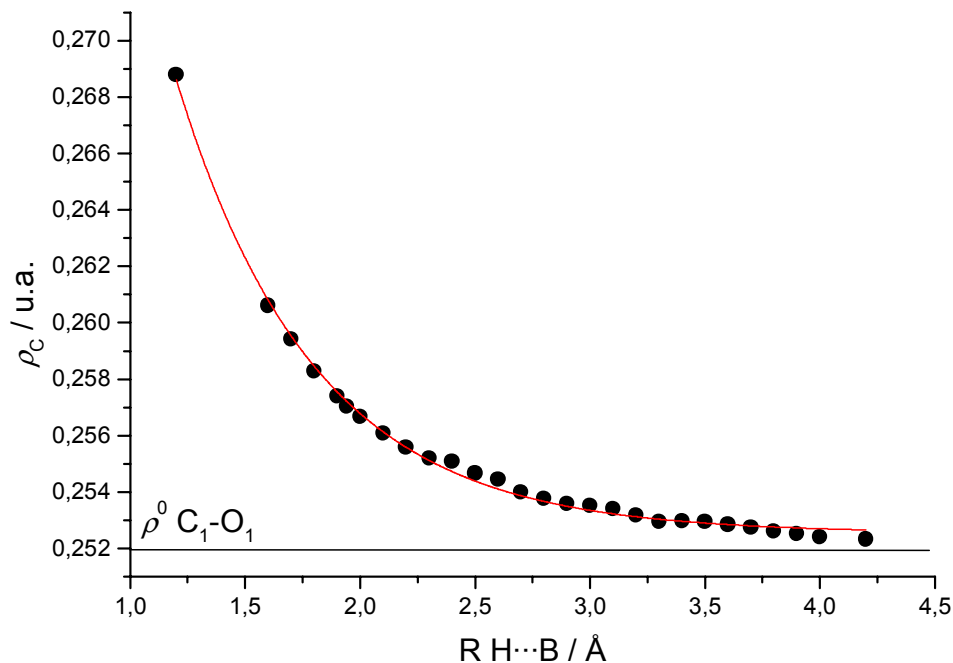


Figura IV.19. Variación de la densidad electrónica del punto crítico correspondiente al enlace C_1-O_1 con la distancia del enlace de hidrógeno para la conformación C1 del complejo metanol/agua. $\rho^0_{C_1-O_1}$ es la densidad electrónica en el CP correspondiente a ese enlace para el monómero de metanol aislado.

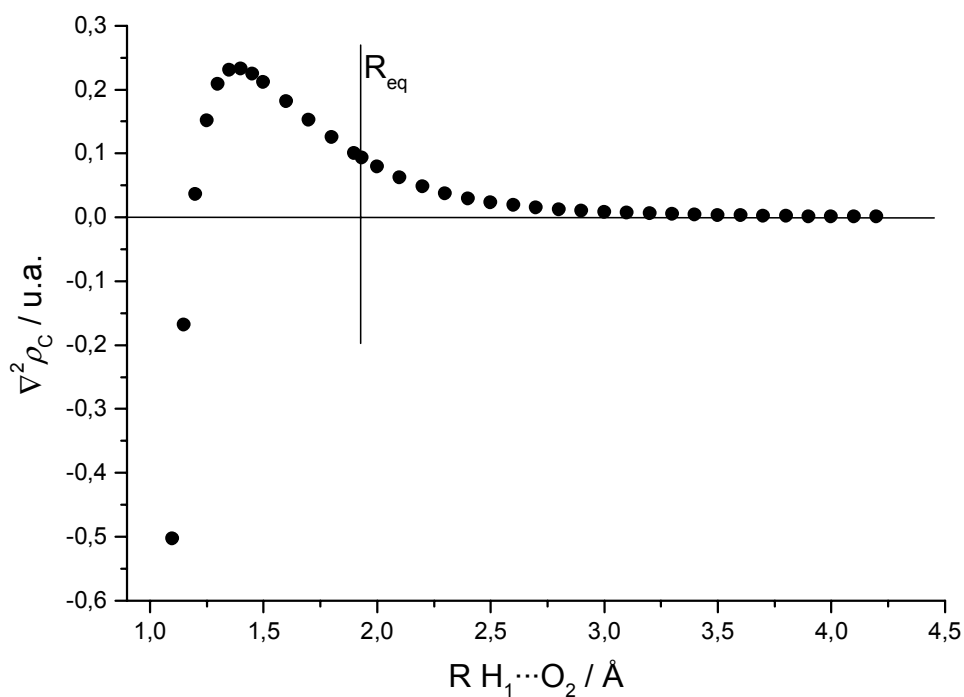


Figura IV.20. Representación para el dímero de agua del valor de la laplaciana en el punto crítico del enlace de hidrógeno en función de la distancia $H_1\cdots O_2$.

Al igual que ocurre con la densidad electrónica en el CP, la variación del valor de la laplaciana de la densidad con la distancia $H\cdots B$ muestra un patrón común para todos los sistemas estudiados. A modo de ejemplo, en la figura IV.20 se representa esta variación para el dímero de agua. La laplaciana de la densidad desciende de manera suave hasta cero, y alcanza un máximo en aproximadamente 1.4 Å para después caer rápidamente hasta valores negativos al acercarse los monómeros. Esta variación permite entender lo observado en el capítulo III sobre el valor de $\nabla^2\rho$ en el CP del enlace de hidrógeno en la situación de equilibrio, donde se encontró que era mayor cuanto más corta la distancia $H\cdots B$, en contra de lo que pudiera esperarse si se tiene en cuenta que la laplaciana en enlaces covalentes es negativa. Las distancias de equilibrio de los sistemas estudiados caen en la zona de ascenso de la curva mostrada en la figura IV.20, pero si se tuvieran distancias de equilibrio más pequeñas, se podría obtener valores de $\nabla^2\rho$ próximos a cero, o incluso negativos. A medida que acercamos los monómeros, la distancia del enlace de hidrógeno está más próxima a la del enlace O—H de una molécula de agua aislada, 0.962 Å, y el valor de la laplaciana parece tender al que toma en este enlace, $\nabla^2\rho_{BCP}=-2.492$ u.a, como se insinúa en la figura IV.20 (esta suposición será posteriormente comprobada en el capítulo V).

Criterio de Penetración

En el capítulo anterior se presentó el modo de calcular la penetración que se produce entre el átomo H y el átomo B. En la figura IV.21 se representa los valores calculados para la penetración de estos átomos a medida que se varía la distancia del enlace de hidrógeno para el $(HF)_2$. La variación de la penetración con la distancia $H\cdots B$ es lineal, con valores muy parecidos para H y B. La penetración total $\Delta r_H + \Delta r_B$ se hace cero a una distancia de aproximadamente 2.8 Å, donde como ya se indicó en el capítulo III, la densidad del punto crítico del enlace de hidrógeno es 0.002 u.a. A partir de 2.8 Å deja de cumplirse el criterio de penetración, y además en esta región prácticamente toda la energía de interacción del dímero es electrostática: por ejemplo, a 2.9 Å la energía de interacción es -2.00 Kcal/mol y la energía electrostática -1.86 Kcal/mol. Dado que puede encontrarse un punto crítico en la región intermonomérica incluso a distancias $H\cdots B$ tan largas como 4.2 Å, un criterio razonable para establecer que tal CP tenga sentido sería la distancia para la cual la densidad es 0.002 u.a., ya que

a partir de ahí deja de cumplirse el criterio de penetración y la interacción existente es esencialmente electrostática.

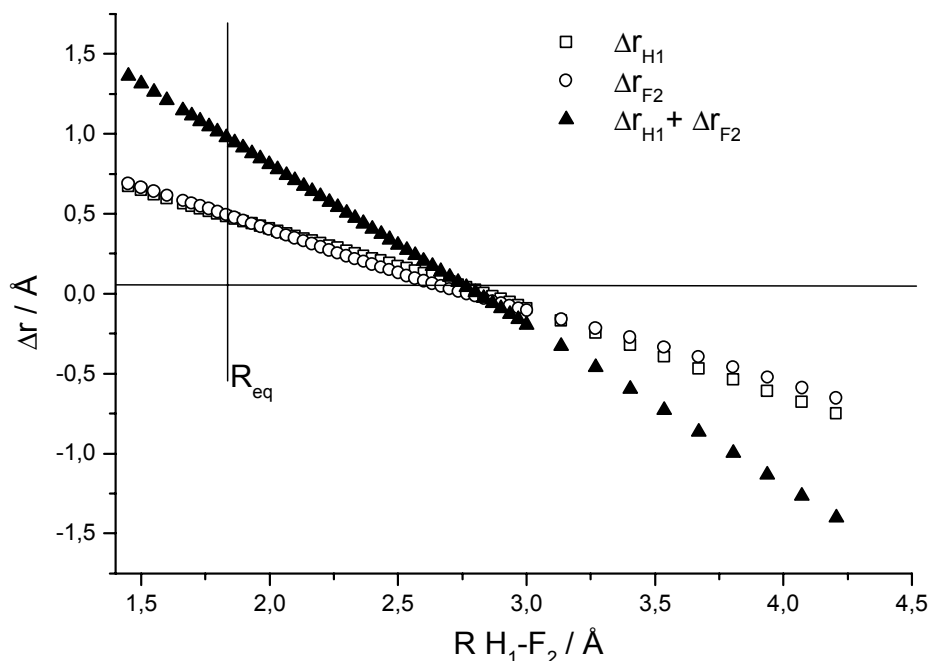


Figura IV.21. Variación con la distancia $H_1 \cdots F_2$ de la penetración mutua de los átomos de H y F así como su suma. R_{eq} es la distancia de equilibrio $H \cdots B$.

Resultados similares se obtienen para los otros sistemas, por lo que se omite su representación. Como única diferencia, cabe mencionar que cuando B es un átomo de oxígeno, el valor de la distancia $H \cdots B$ donde deja de cumplirse el criterio de penetración es algo mayor, aproximadamente 3.1 Å.

Densidades de Energía

En el capítulo I se introdujo el concepto de densidad de energía cinética, G_C , potencial, V_C , y total, H_C , en el punto crítico del enlace de hidrógeno y su relación con el carácter covalente de éste. En la figura IV.22 se muestra cómo varían estas propiedades con la distancia del enlace de hidrógeno para el dímero de agua. Los resultados para los restantes sistemas son muy parecidos, por lo que sólo mostramos este dímero a modo de ejemplo.

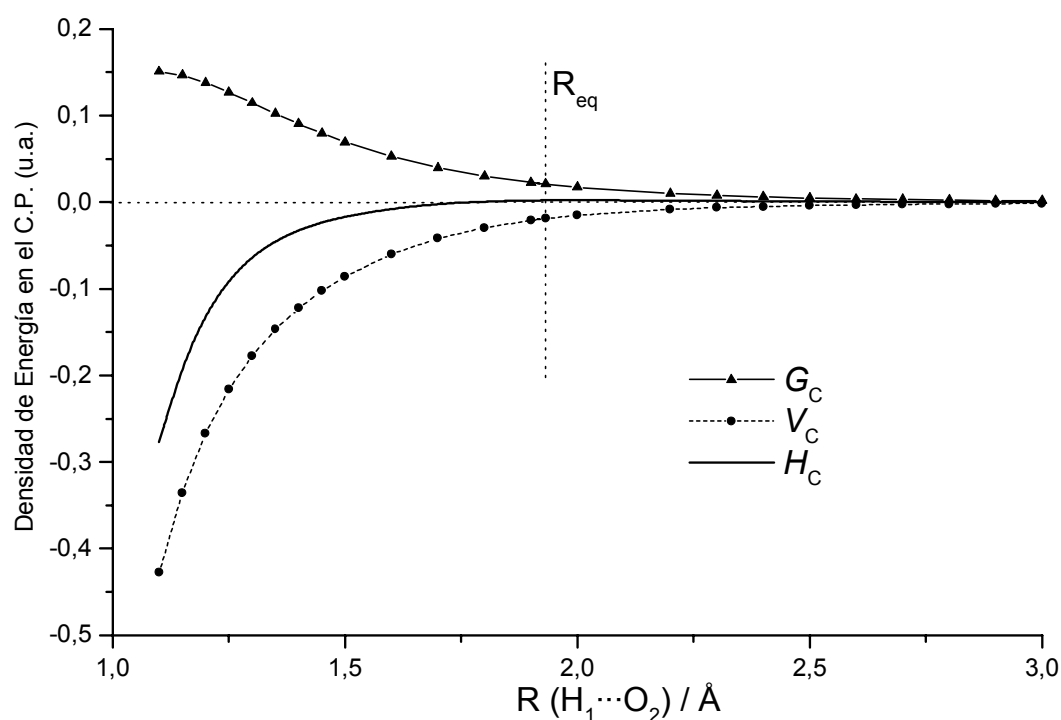
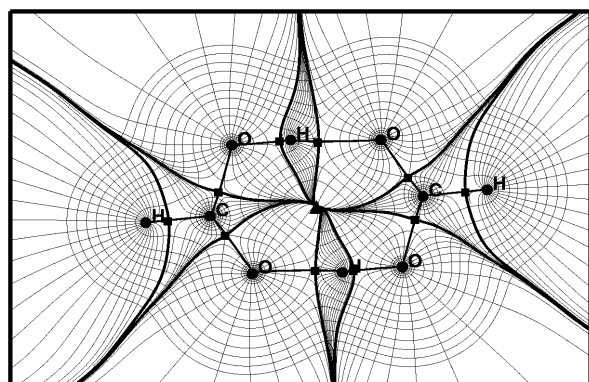


Figura IV.22. Variación con la distancia del enlace de hidrógeno de la densidad de energía cinética, G_C , densidad de energía potencial, V_C , y densidad de energía total, H_C , en el punto crítico del enlace de hidrógeno para el dímero de agua. R_{eq} es la distancia de equilibrio.

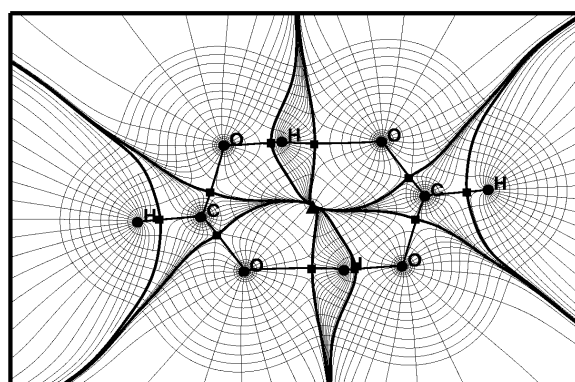
En la distancia de equilibrio H_C es positivo, pero a medida que acercamos los monómeros, se va haciendo menor su valor, y a partir de 1.8 Å se vuelve negativo. En el monómero de agua aislado, la distancia del enlace O—H es 0.962 Å, y el valor de la densidad de energía total en el punto crítico es -0.6982 u.a., valor al que parece tender la gráfica a medida que se aproximan los monómeros. Al hacerse más negativo el valor de la densidad de energía total en el punto crítico es de esperar que aumente el carácter covalente del enlace. Como se discutió en el capítulo III, el enlace de hidrógeno en el dímero de ácido fórmico y el enlace $O_1 \cdots H_4$ en el complejo de ácido fórmico y formamida tienen valores de H_C menores que cero en su configuración de mínimo. Ambos sistemas presentan distancias de enlace de hidrógeno menores que 1.8 Å, por lo que la figura IV.22 sitúa a estos complejos en la región de valores negativos de H_C . Jenkins y Morrison [27] encontraron valores de $H_C < 0$ en varias fases del hielo. En muchas de ellas, incluido el hielo ordinario, I_h , las distancias $H \cdots B$ son menores que 1.8 Å. A esas distancias, para el dímero de agua en fase gas, figura IV.22, también se obtenían valores negativos de H_C .

Superficie Interatómica

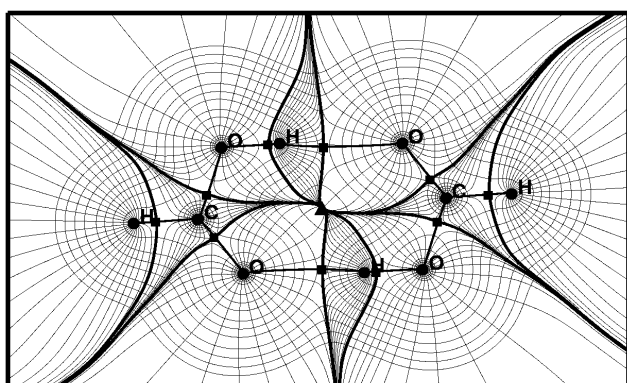
La variación de la distancia $H\cdots B$ tiene también un efecto sobre las cuencas atómicas definidas por las superficies interatómicas. En la figura IV.23 se muestran las variaciones que presentan estas superficies para el dímero de ácido fórmico a medida que se varía la distancia intermonomérica.



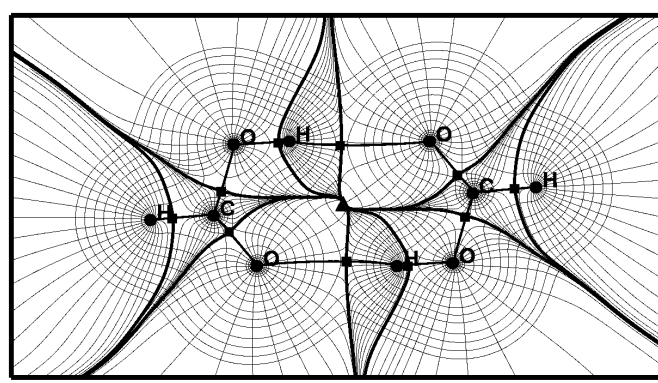
R H...B 1.507 Å



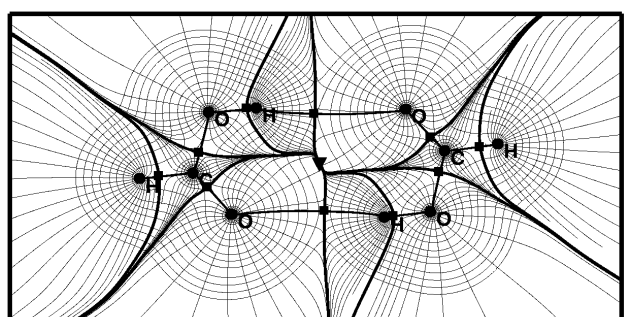
R H...B 1.701 Å



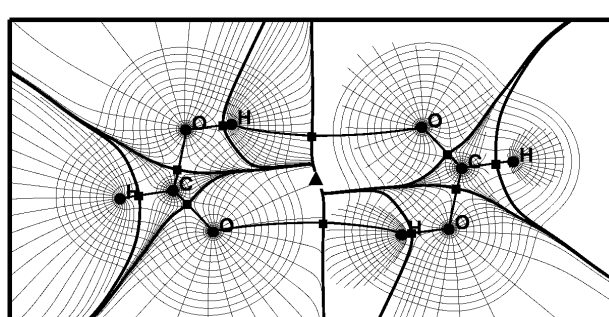
R H...B 2.060 Å



R H...B 2.475 Å



R H...B 3.110 Å



R H...B 3.925 Å

Figura IV.23. Campo del vector gradiente superpuesto con un mapa de contorno de la densidad electrónica para algunas geometrías del dímero de ácido fórmico. Los círculos representan las posiciones de los núcleos atómicos, los cuadrados los puntos críticos de enlace (3, -1), y los triángulos los puntos críticos de anillo (3, +1). Las líneas más gruesas representan las superficies interatómicas.

Cuando la separación intermonomérica es menor, el solapamiento entre las cuencas del H y del O aceptor es mayor, las cuencas del átomo de O y de H se hacen más estrechas y las superficies interatómicas correspondientes a los enlaces de hidrógeno tienen un aspecto más curvado. Aún así, estas superficies son bastantes más planas que para el caso de enlaces covalentes, lo que está de acuerdo con observaciones anteriores [184, 186]. A medida que se alejan los monómeros, las cuencas del H y del O aceptor se ensanchan y las superficies interatómicas se hacen más planas (en la figura la mayor planaridad se manifiesta por un aspecto más recto en las líneas que definen estas IAS). El criterio de penetración deja de cumplirse en aproximadamente 3.1 Å, y a partir de esa distancia no existe una envolvente común de la densidad electrónica (de contorno ≥ 0.001 u.a.) para ambos monómeros, tal como queda reflejado en la figura.

Propiedades Integradas

En este apartado se analiza la variación con la distancia del enlace de hidrógeno del volumen, momento dipolar, carga y energía total de las cuencas atómicas de los átomos A, H y B, así como la suma de estas propiedades en las cuencas que componen los monómeros. En primer lugar, en las figuras IV.24 a IV.26 se muestra la variación de estas propiedades para los átomos de hidrógeno responsables del enlace intermonomérico en los dímeros de fluoruro de hidrógeno, agua y formamida. El complejo de ácido fórmico/formamida se trata en el apéndice VI, ya que su análisis es bastante más laborioso que para los dímeros anteriores, y aunque resulta interesante no es imprescindible para poder entender la discusión que sigue. No se muestran los restantes dímeros ya que no aportan información nueva a la proporcionada por los sistemas analizados. En todos los sistemas, a distancias intermonoméricas muy grandes las propiedades atómicas tienden al valor que toman en el monómero aislado. Se ha analizado primero lo que sucede en los dímeros monoenlazados, ya que tienen mayores semejanzas entre sí.

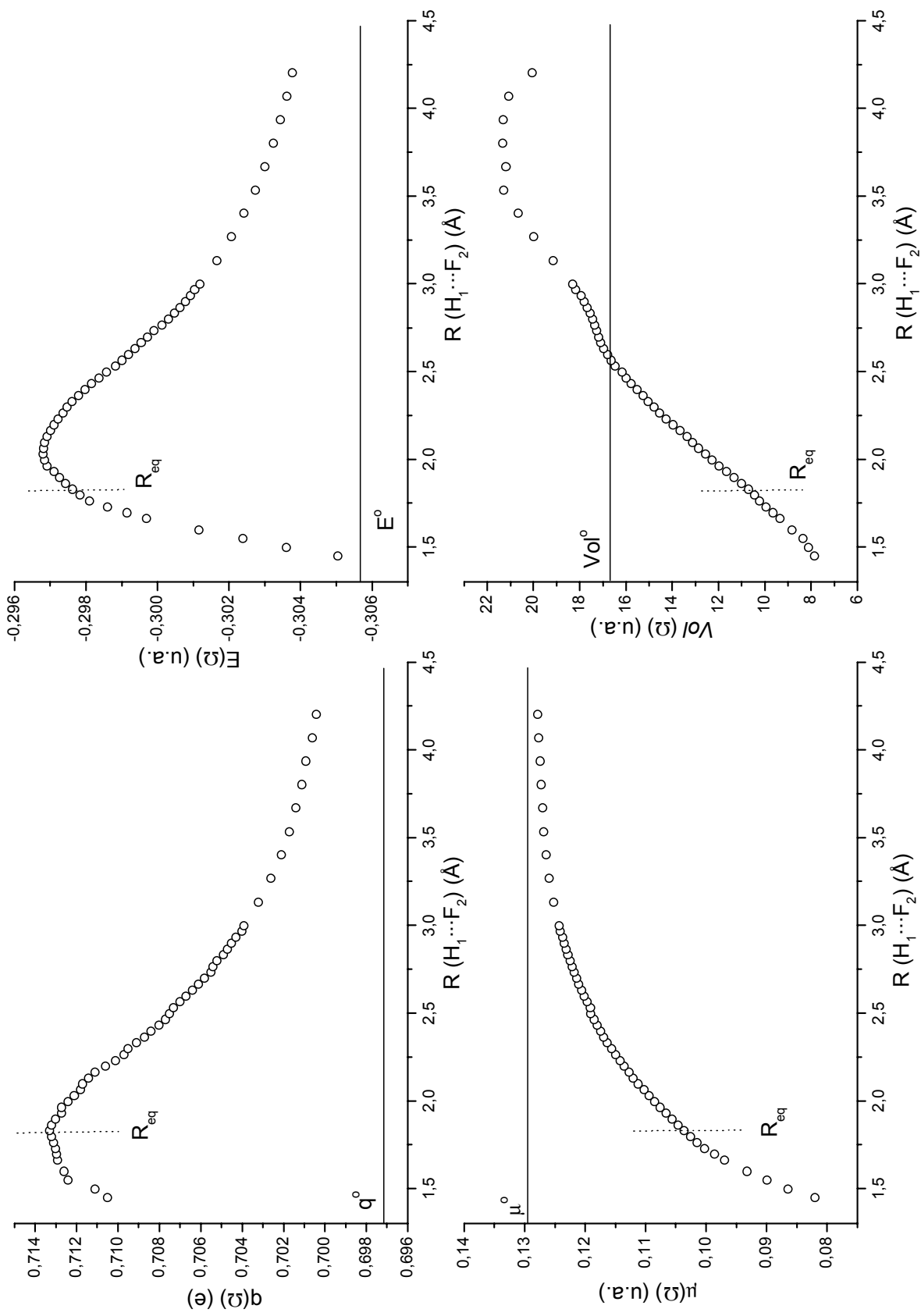


Figura IV.24. Variación con la distancia $H_1 \cdots F_2$ de las propiedades atómicas del H: carga, $q(\Omega)$, momento dipolar, $\mu_0(\Omega)$, volumen, $\text{Vol}(\Omega)$, y energía total $E(\Omega)$, para el hidrógeno en el $(\text{HF})_2$. R_{eq} es la distancia de equilibrio del enlace de hidrógeno. q , μ_0 , E_0 , Vol_0 , son los correspondientes valores para el átomo de H en el monómero aislado.

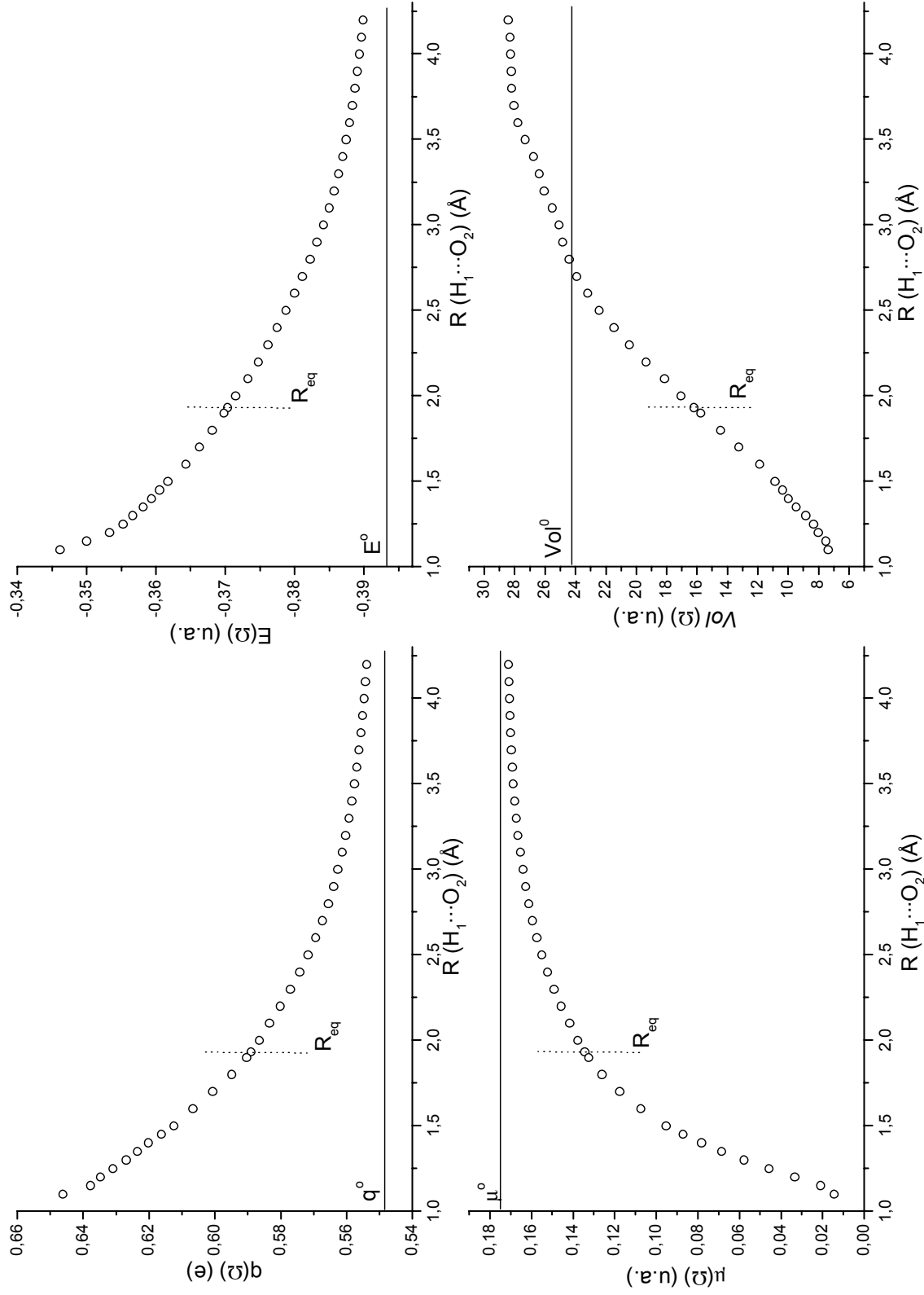


Figura IV.25. Variación con la distancia $H_1 \cdots O_2$ de las propiedades atómicas del H: carga, $q(\Omega)$, momento dipolar, $\mu(\Omega)$, volumen, $Vol(\Omega)$, y energía total $E(\Omega)$, para el hidrógeno en el $(H_2O)_2$. R_{eq} es la distancia de equilibrio del enlace de hidrógeno. q^0 , μ^0 , E^0 , Vol^0 son los correspondientes valores para el átomo de H en el monómero aislado.

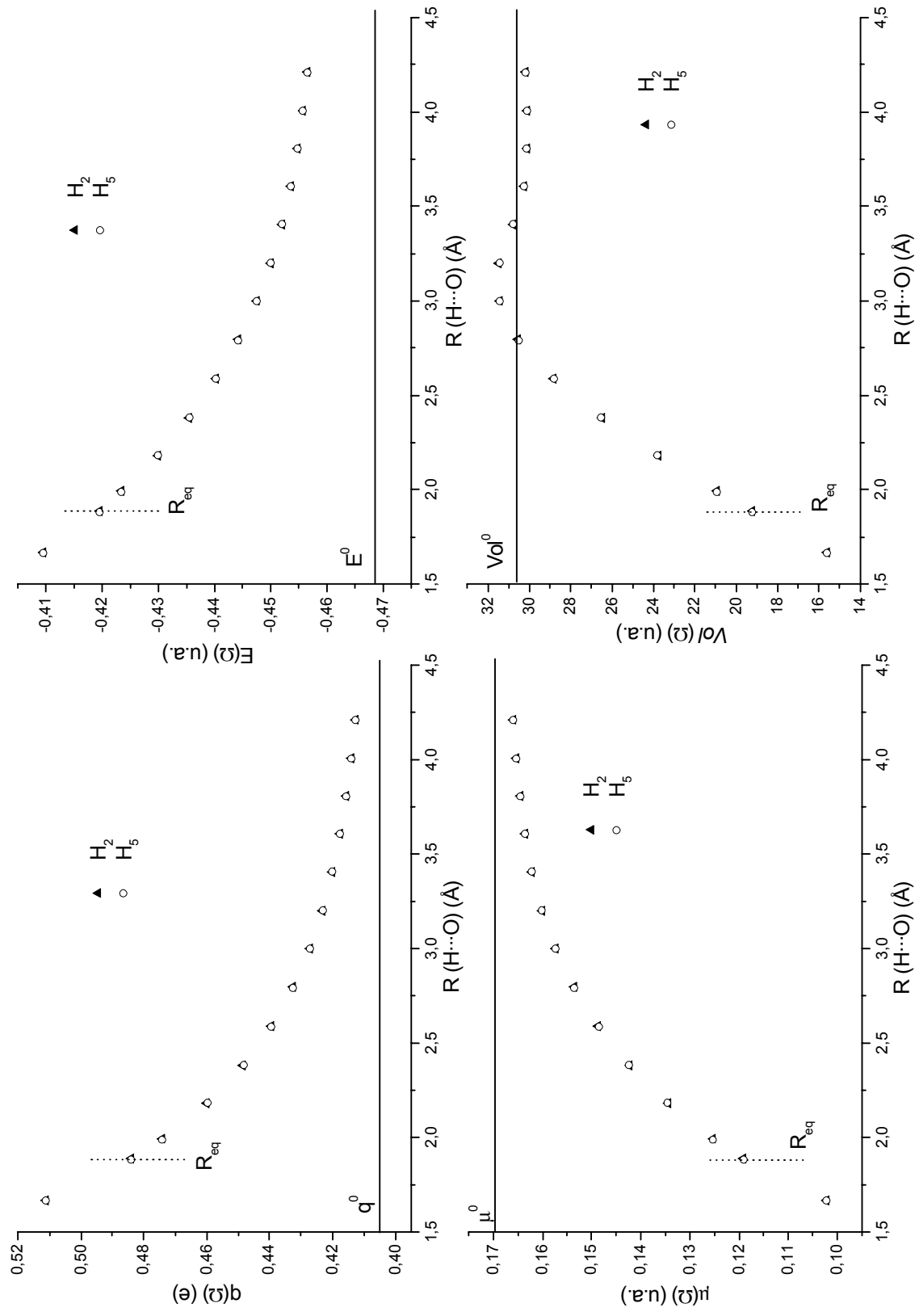


Figura IV.26. Variación con la distancia $\text{H}\cdots\text{O}$ de las propiedades atómicas del H: carga, $q(\Omega)$, momento dipolar, $\mu(\Omega)$, volumen, $Vol(\Omega)$, y energía total, $E(\Omega)$, para los dos hidrógenos, H_2 y H_5 (ver figura III.1) en el dímero de formamida. R_{eq} es la distancia de equilibrio de los dos enlaces de hidrógeno equivalentes. q^0, μ^0, E^0, Vol^0 , son los correspondientes valores para el átomo de H en el monómero aislado.

Como se aprecia en las figuras IV.24 y IV.25, existen algunas diferencias entre el dímero de fluoruro de hidrógeno y el de agua (las dos conformaciones del heterodímero agua/metanol tienen un comportamiento similar al del dímero de agua). A medida que se acercan los monómeros, el H en ambos dímeros aumenta su carga positiva (pérdida de carga electrónica) de manera monótona hasta valores próximos a la distancia de equilibrio. Este aumento es mayor en el dímero de agua, observación ya discutida en el capítulo III. Después de la distancia de equilibrio, el átomo de H del fluoruro de hidrógeno comienza a disminuir su carga positiva (gana carga electrónica), mientras que para el dímero de agua la carga del H continúa haciéndose más positiva monótonamente (ganancia de carga electrónica). Si nos fijamos en las escalas de ambas figuras, la carga del H del $(\text{HF})_2$ varía mucho menos con la distancia que la del $(\text{H}_2\text{O})_2$. El momento dipolar atómico sufre un descenso monótono a medida que acercamos los monómeros, algo más acusado en el dímero de agua, probablemente debido a la mayor variación en la carga. La energía total atómica también muestra claras diferencias en los dos dímeros: mientras que en el $(\text{HF})_2$ se produce una desestabilización energética a medida que se acercan los monómeros hasta alcanzar un máximo un poco antes de la distancia de equilibrio y posteriormente comienza a estabilizarse, para el $(\text{H}_2\text{O})_2$ la desestabilización energética del átomo de hidrógeno continúa después de la geometría de equilibrio. La variación en la energía vuelve a ser menos acusada en el $(\text{HF})_2$ que en el $(\text{H}_2\text{O})_2$ de acuerdo con lo ocurrido para la carga y momento dipolar. La estabilización energética del H en el dímero de HF podría sugerir un hipotético enlace $\text{H}_1\text{—F}_2$, mientras que esta situación es siempre repulsiva en los restantes sistemas estudiados. Para el volumen atómico se produce un descenso monótono a medida que se acercan los monómeros. No debe sorprender que el volumen atómico del H para el dímero pueda ser mayor que para el monómero, como se observa a 2.5 Å en el $(\text{HF})_2$ y a 2.7 Å en el dímero de agua, si se tiene en cuenta el modo en que se define el volumen atómico. Cuando existen superficies interatómicas, éstas delimitan el contorno del átomo siempre y cuando la densidad electrónica encerrada por ellas sea mayor que 0.001 u.a.; en caso contrario es este contorno el que delimita el recinto de integración del volumen atómico. A modo de ayuda en la figura IV.27 se señalan los límites del volumen atómico para los átomos de H del complejo de ácido fórmico/formamida.

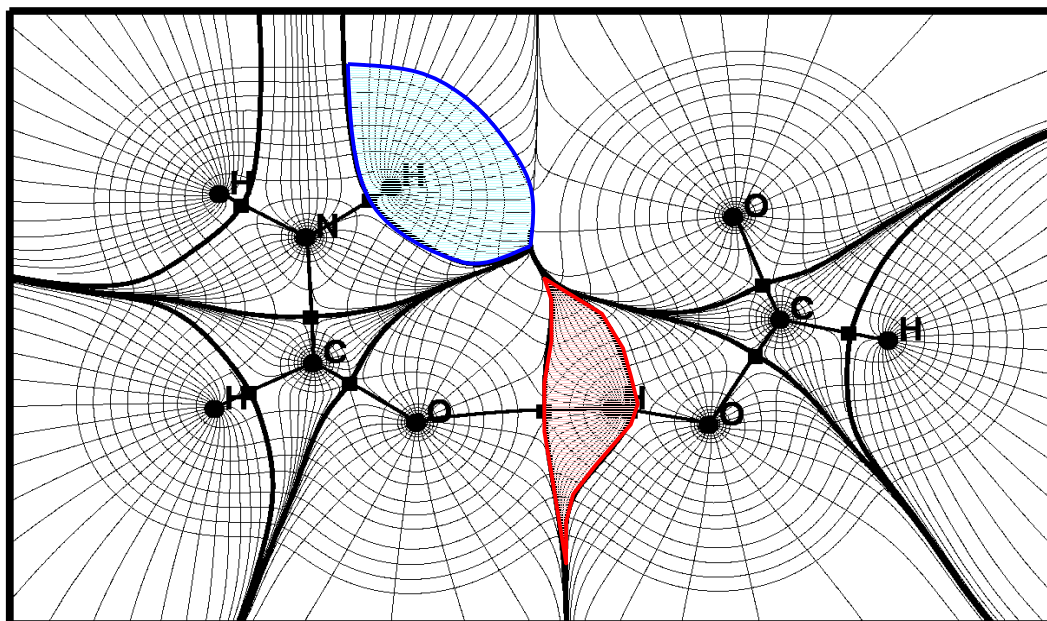


Figura IV.27. Campo del vector gradiente superpuesto con un mapa de contorno de la densidad electrónica para el complejo de ácido fórmico/formamida a una distancia $C\cdots C$ de 4.7 Å. Con color rojo se señala los límites del volumen atómico ocupado por un átomo de H en presencia de enlace de hidrógeno $O-H\cdots O$ (configuración $A-H\cdots B$) y con azul, el H del grupo NH_2 en ausencia de enlace de hidrógeno (configuración $A-H$).

Cuando se forma el dímero, el átomo de H tiene a cada lado dos IAS, una correspondiente al enlace covalente y otra al enlace de hidrógeno (esta situación correspondería al recinto rojo de la figura IV.27). Estas dos IAS delimitan los límites de su volumen teniendo en cuenta el valor de la densidad electrónica encerrada. En el caso del monómero, sólo existe una de estas IAS ya que no hay enlace de hidrógeno, así que el contorno 0.001 u.a. delimita gran parte del volumen del átomo (situación que se corresponde con el recinto azul de la figura IV.27). Al comenzar a separarse los monómeros en el dímero, las IAS se alejan y la densidad electrónica se esparce, tomando valores menores que en el monómero pero que son aún mayores que el contorno de 0.001 u.a. por lo que las dos superficies interatómicas siguen siendo las responsables de delimitar gran parte del contorno atómico. Por ello, el volumen del átomo de H en el dímero puede ser mayor que en el monómero ya que la IAS correspondiente al enlace de hidrógeno se puede separar más, respecto al núcleo de hidrógeno, que lo que está separado el contorno 0.001 para el monómero. Cuando los valores de la densidad electrónica de la IAS se hacen menores que 0.001 u.a., entonces es este contorno de la densidad el que delimita el recinto de integración de la cuenca, por lo que a distancias intermonoméricas mayores, el volumen vuelve a decrecer hasta

aproximarse al del monómero, como se aprecia claramente para el dímero de HF y formamida (figuras IV.24 y IV.26), y de una manera menos explícita para el dímero de agua (figura IV.25). Al ser el volumen del átomo de H mayor para el dímero que para el monómero dejaría de cumplirse el último criterio de Popelier, sin embargo para la distancia $H\cdots B$ donde esto ocurre se cumplen los restantes criterios, por lo que habrá que tomar con cuidado el criterio del volumen cuando se quiera extender a situaciones de no equilibrio.

En la figura IV.26 se muestra la variación de las propiedades analizadas con la distancia para el dímero de formamida. Los hidrógenos responsables de los dos enlaces son totalmente equivalentes. No se han representado los dos valores ($C_1\cdots C_2$ 3.4 y 3.6 Å, que corresponde a $R(H\cdots O)$ 1.812 Å y 1.588 Å, respectivamente) donde la geometría del sistema se aleja de la planaridad, ya que no siguen el hábito general de la curva. El comportamiento de las propiedades es similar al del dímero de agua así como la magnitud de los cambios experimentados, aunque los valores de la carga y la energía son distintos debido a que el átomo A es ahora un nitrógeno en vez de un oxígeno. Salvo esta diferencia, las curvas en la figura IV.26 no añaden nada más a lo discutido anteriormente.

En las figuras IV.28 a IV.30 se muestra la variación de estas propiedades con la distancia del enlace de hidrógeno para los átomos A y B en los sistemas anteriormente analizados. Este análisis para el complejo de ácido fórmico/formamida se expone en el apéndice VI por las razones anteriormente citadas. Se omiten los restantes sistemas ya que tienen comportamientos similares a los que aquí se presentan. Al igual que en el apartado anterior, se analizará primero los sistemas monoenlazados y posteriormente el bienlazado. En las figuras IV.28 y IV.29 se muestra las propiedades en los dímeros de fluoruro de hidrógeno y agua donde se observan ciertas similitudes. A distancias intermonoméricas grandes, los valores de las propiedades atómicas tienden a las del monómero aislado, tal como sucedía para los hidrógenos. Para ambos sistemas se observa un aumento de carga negativa (ganancia de carga) en el átomo A a medida que se acercan los monómeros, más acusada en el dímero de agua. El átomo B gana algo de carga (aumento de carga negativa) hasta que se alcanza la distancia de equilibrio, sin embargo después se produce una pérdida de ésta (valores menos negativos), más acusada para el dímero de fluoruro de hidrógeno, que se relaciona con la ganancia de carga (valores más positivos) observada en el átomo de H en este dímero a distancias cortas (ver figura IV.24).

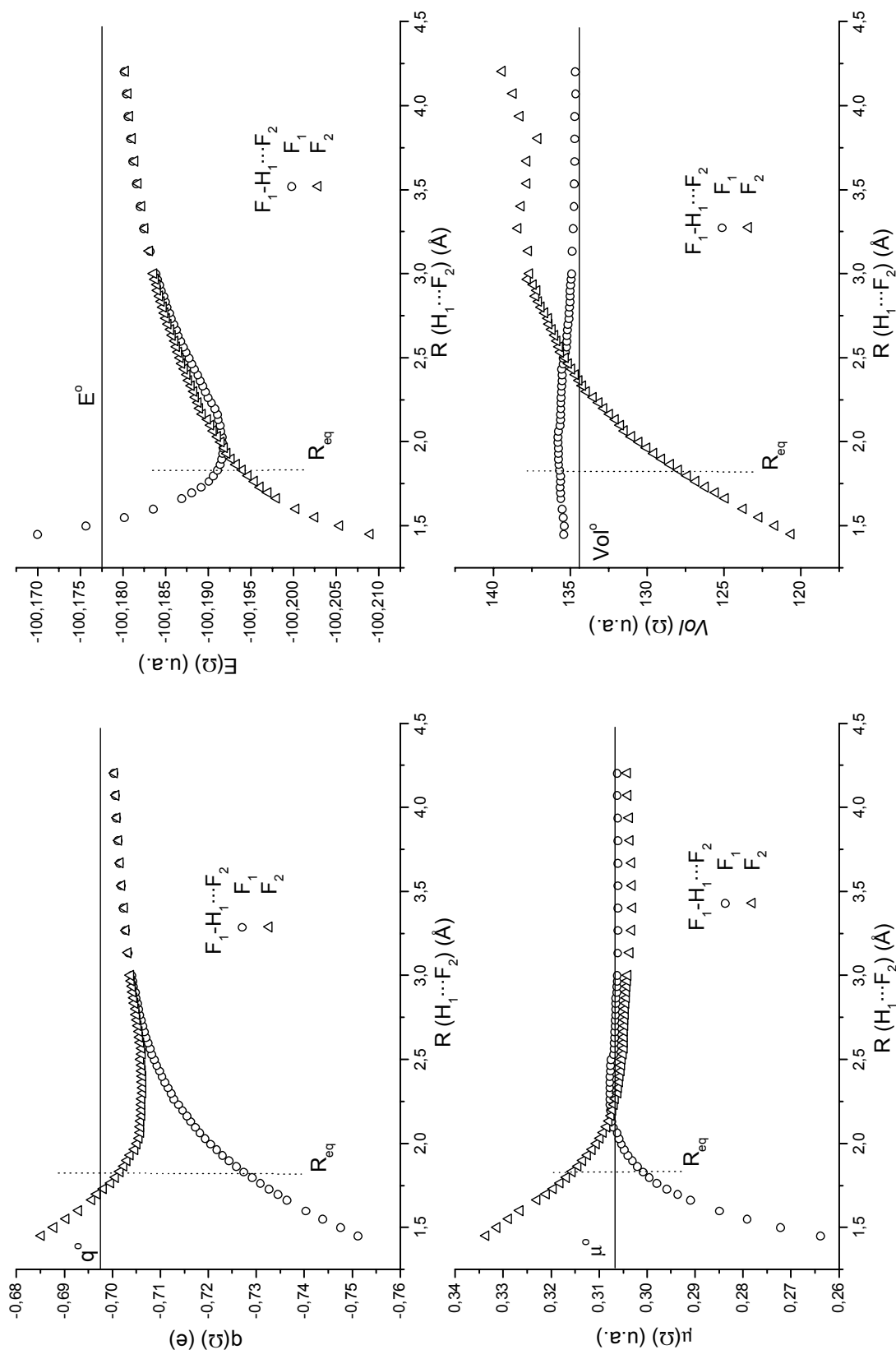


Figura IV.28. Variación con la distancia $H_1 \cdots F_2$ de las propiedades atómicas de los átomos F_1 y F_2 en el $(HF)_2$. Las propiedades atómicas analizadas son: carga, $q(\Omega)$, momento dipolar, $\mu(\Omega)$, volumen, $Vol(\Omega)$, y energía total, $E(\Omega)$. R_{eq} es la distancia de equilibrio del enlace de hidrógeno; q^0 , μ^0 , E^0 , Vol^0 , son los correspondientes valores para el átomo de F en el monómero aislado.

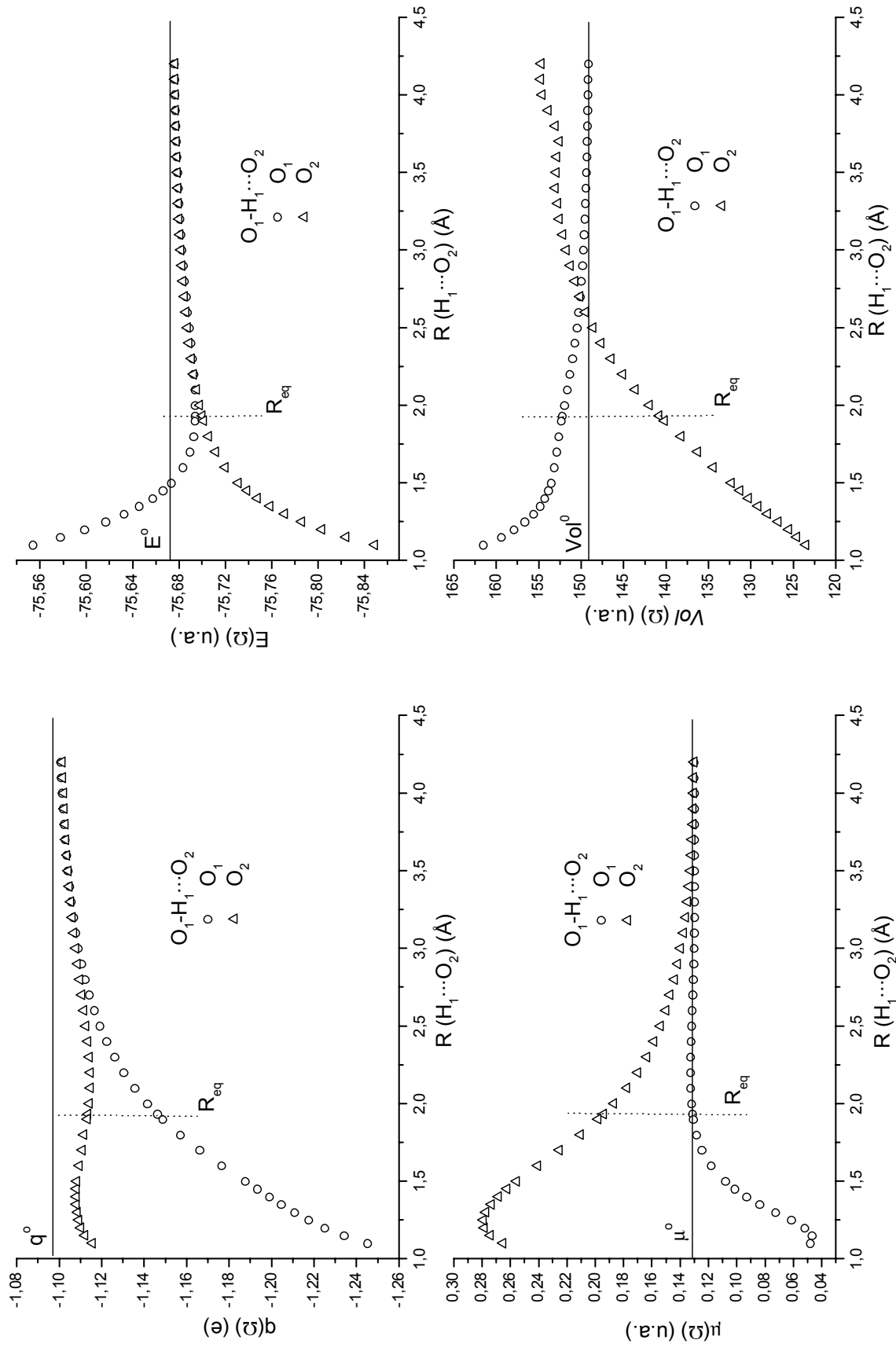


Figura IV.29. Variación con la distancia $H_1 \cdots O_2$ de las propiedades atómicas de los átomos O_1 y O_2 en el $(H_2O)_2$. Las propiedades atómicas analizadas son: carga, $q(\Omega)$, momento dipolar, $\mu(\Omega)$, y energía total, $E(\Omega)$. R_{eq} es la distancia de equilibrio del enlace de hidrógeno; q^0 , μ^0 , E^0 , Vol^0 , son los correspondientes valores para el átomo de O en el monómero aislado.

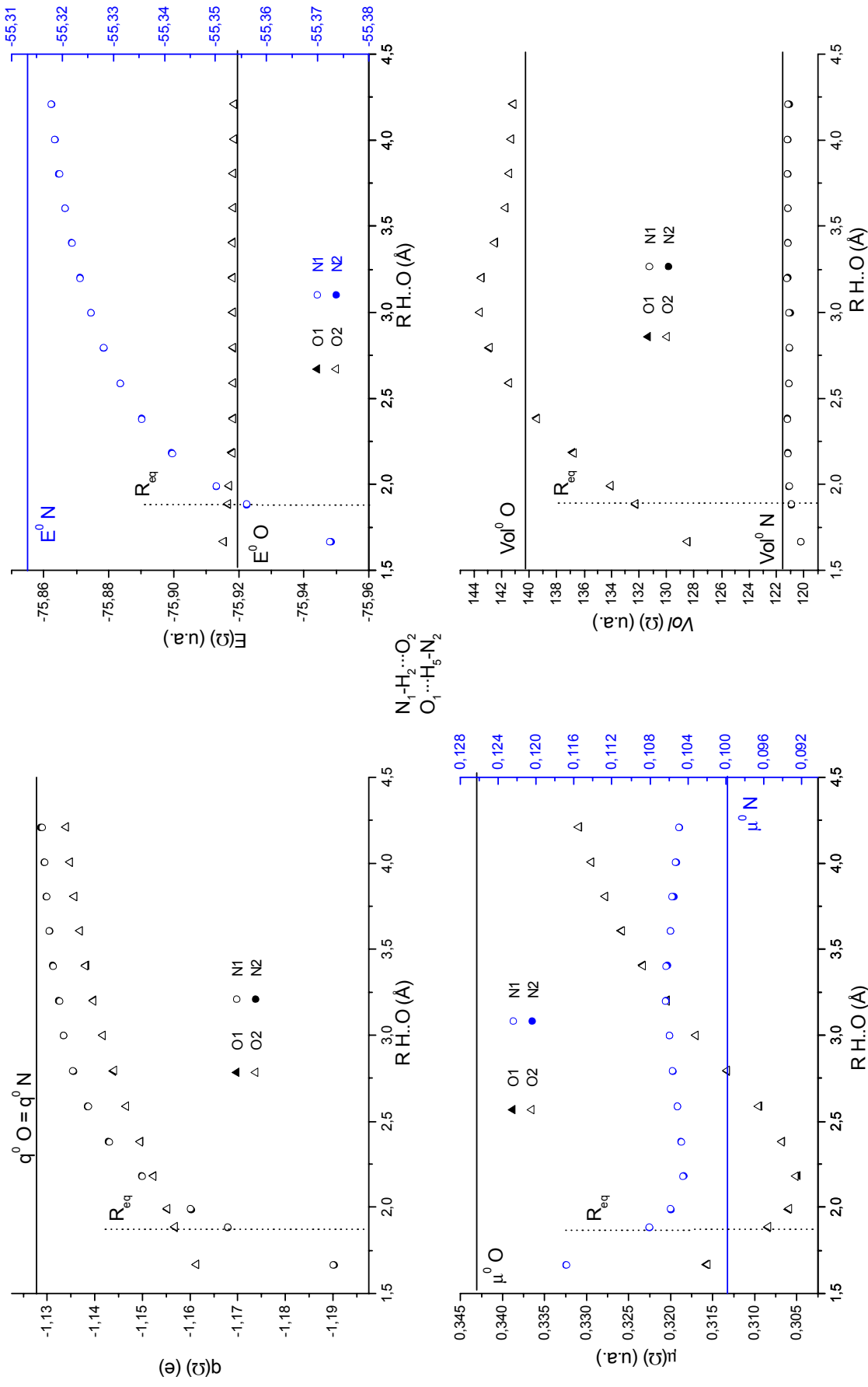


Figura IV.30. Variación con la distancia $H...O$ de las propiedades atómicas de los átomos O_1 , N_1 , O_2 y N_2 en el dímero de formamida. Las propiedades atómicas analizadas son: carga, $q(\Omega)$, momento dipolar, $\mu(\Omega)$, y energía total, $E(\Omega)$. R_{eq} es la distancia de equilibrio de los dos enlaces de hidrógeno equivalentes; q^0 , μ^0 , E^0 , Vol^0 , son los correspondientes valores para los átomos de N y O en el monómero aislado. Los puntos de color azul corresponden a la escala de la derecha, también de color azul.

El momento dipolar del átomo A para ambos dímeros permanece prácticamente inalterado hasta distancias próximas a la de equilibrio, descendiendo después bruscamente, mientras que para el átomo B se incrementa, a pesar de que se contrae su volumen. Para el dímero de agua, a distancias que ya se aproximan a las del enlace covalente, se produce un cambio de tendencia en estas curvas, relacionado con las características diferentes de la interacción interatómica en una situación covalente. Al analizar el volumen atómico se observa que el átomo A apenas lo varía a medida que se acercan los monómeros hasta la distancia de equilibrio, aunque en el dímero de agua a distancias inferiores a 1.5 Å, ya próximas a las del enlace covalente, aumenta. Este aumento es consecuencia del alargamiento de la distancia A—H (como se aprecia en la figura IV.3); en esta región de distancias H···B tan cortas, la IAS que une estos átomos se separa de ambos y entonces el volumen del átomo A aumenta. Sin embargo el átomo B disminuye apreciablemente su volumen y de manera constante debido a la penetración que sufre con la nube atómica del H. Por el mismo motivo que sucedía en el átomo de H, el volumen atómico puede llegar a ser mayor que en el monómero, lo que se observa a $R(\text{H}\cdots\text{F}) > 2.3 \text{ \AA}$ para F_2 y a $R(\text{H}\cdots\text{O}) > 2.5 \text{ \AA}$ para O_2 , en los dímeros de HF y agua respectivamente. Es de destacar que a pesar del distinto volumen atómico del H y de los átomos B (F: 134 u.a., O: 149 u.a., H del $(\text{HF})_2$: 17 u.a., y unas 20 u.a. para los hidrógenos del agua y metanol.), la magnitud de su disminución con la distancia intermonomérica es muy similar en ambos átomos. La variación de la energía atómica con la distancia es muy pequeña para los átomos A y B. Desde la situación de los monómeros separados hasta la distancia de equilibrio, ambos átomos se estabilizan de manera semejante (estabilización que aunque pequeña en magnitud relativa compensa la desestabilización energética del hidrógeno), y a distancias más cortas del equilibrio ambas curvas divergen, estabilizándose fuertemente el átomo B y desestabilizándose el átomo A. Cuando la longitud del enlace H···B es suficientemente corta, esta observación apunta a un hipotético enlace H—B que sería responsable de este diferente cambio en la energía total atómica de A y B.

El cuadro antes señalado varía algo cuando se analiza un dímero bienlazado como el de formamida, figura IV.30. Como se puede apreciar, ambos enlaces de hidrógeno son absolutamente equivalentes, ya que coinciden todos los valores para los dos átomos A y B de igual manera que ocurría para los hidrógenos. Al igual que en los dímeros anteriores, los átomos A y B ganan carga a medida que acercamos los monómeros, siendo la ganancia mayor para el átomo A. Sin embargo, el momento

dipolar sigue una tendencia contraria a la de los dímeros anteriores, ya que para el átomo A aumenta al acortarse la distancia, y para el átomo B disminuye, aunque a distancias muy cortas parece aumentar de nuevo. El comportamiento del volumen atómico es similar a los dímeros anteriores, permaneciendo prácticamente constante para el átomo A y descendiendo para el átomo B al acercar los monómeros debido a la penetración. La energía atómica del átomo A indica que éste sufre una pequeña estabilización a medida que se acercan los monómeros hasta la distancia de equilibrio, como sucedía en los sistemas anteriores, mientras que para los átomos B apenas varía su valor.

Por último, en las figuras IV.31 a IV.34 se muestran las propiedades anteriormente analizadas para los monómeros que forman los dímeros, sumando sobre todas los átomos de cada monómero las propiedades atómicas integradas. Se incluye en esta discusión junto con los sistemas anteriores, el complejo de ácido fórmico/formamida. Los cambios de los monómeros con la distancia $H\cdots B$ vienen determinados prácticamente por la variación de estas propiedades en los átomos A, H y B. En las figuras IV.31 y IV.32 se muestran estas variaciones para el dímero de fluoruro de hidrógeno y agua respectivamente, que por presentar un comportamiento muy semejante, se analizan juntos. La variación de la carga con la distancia $H\cdots B$ está en perfecto acuerdo con el concepto de Lewis de ácido-base. El monómero que actúa como dador protónico gana carga electrónica (se hace más negativa) según acortamos la distancia intermonomérica, por lo tanto se comporta como un ácido de Lewis y es un aceptor electrónico. Por el contrario, el monómero que actúa como aceptor protónico pierde carga eléctrica (se hace más positivo) comportándose como una base de Lewis, un dador electrónico. Sin embargo, se observa que la transferencia de carga producida es pequeña: a la distancia de equilibrio es de 0.015 e, para el $(HF)_2$ y 0.02 e, para el $(H_2O)_2$. Esta observación está de acuerdo con resultados anteriores [29, 83, 184] que indican que aunque en la formación del enlace de hidrógeno tiene una gran importancia la interacción electrostática, hay muy poca transferencia de carga.

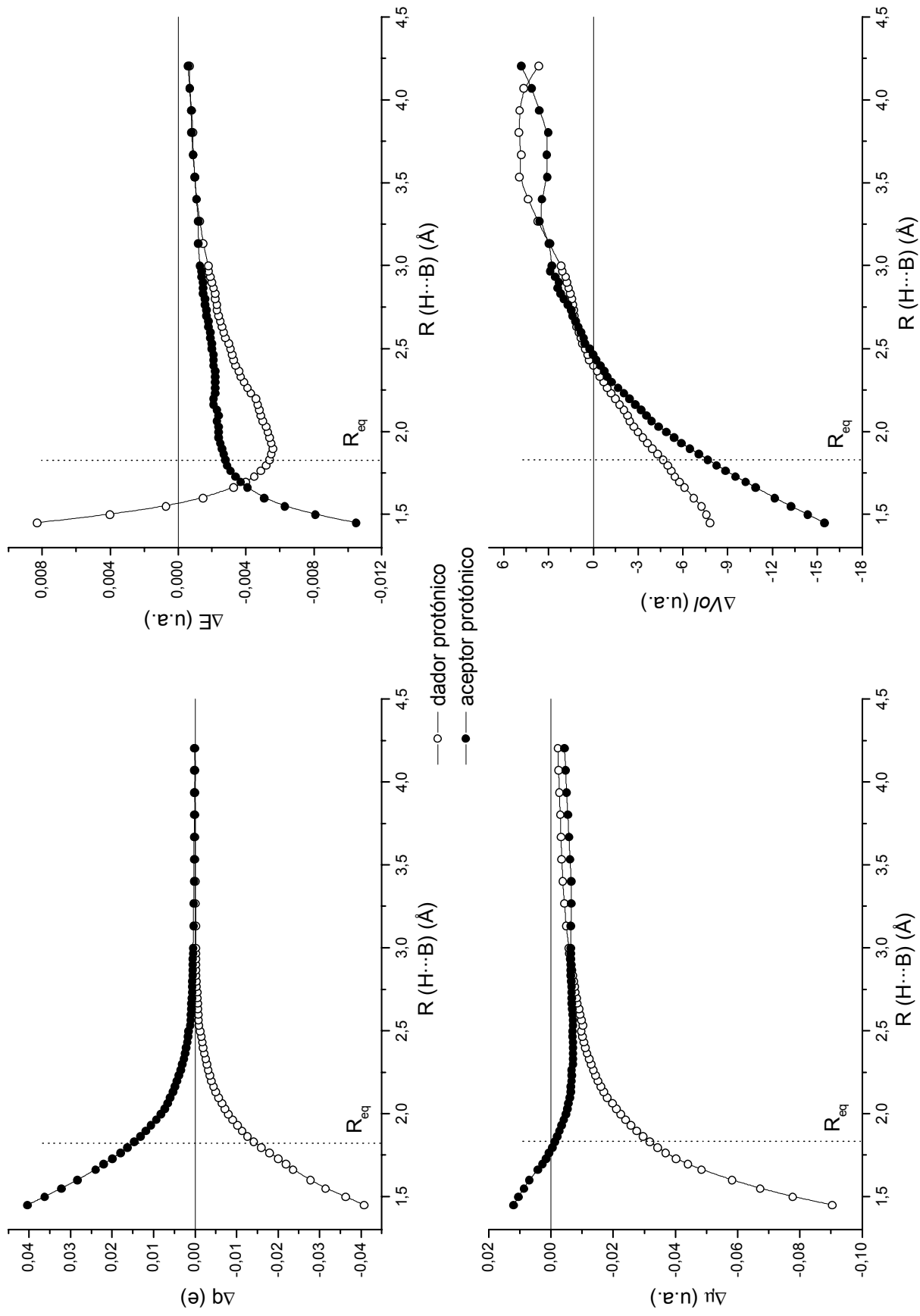


Figura IV.31. Variación con la distancia H...B de las propiedades totales de los monómeros en el dímero de HF, calculadas como la suma de los valores en cada uno de los átomos que forman los monómeros. El cambio en la propiedad total se ha calculado como: $\Delta X = X_{\text{monómero en el dímero}} - X_{\text{monómero aislado}}$.

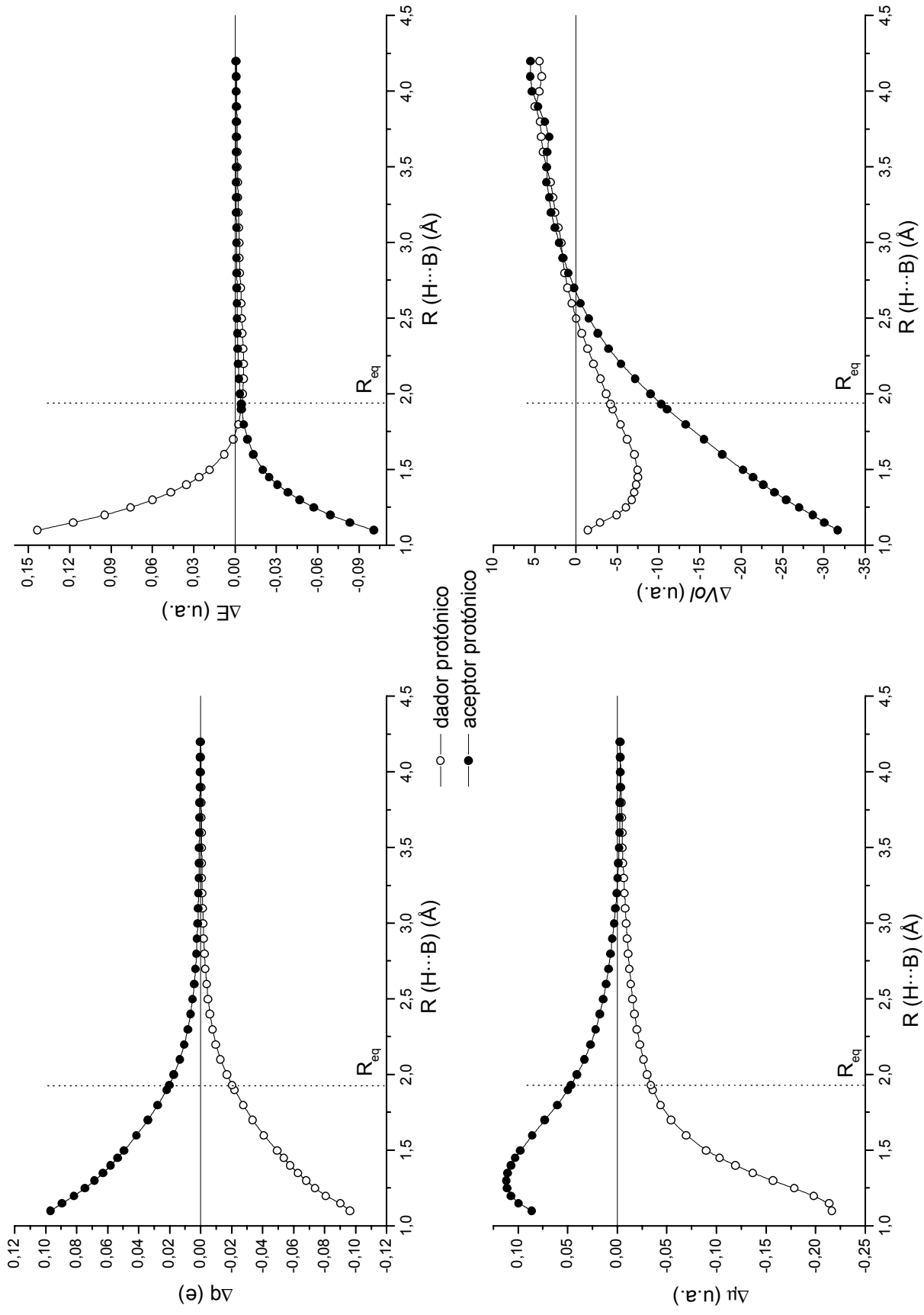


Figura IV.32. Variación con la distancia H...B de las propiedades totales de los monómeros en el dímero de H₂O, calculadas como la suma de los valores en cada uno de los átomos que forman los monómeros. El cambio en la propiedad total se ha calculado como: $\Delta X = X_{\text{monómero}} \text{ en el dímero} - X_{\text{monómero aislado}}$.

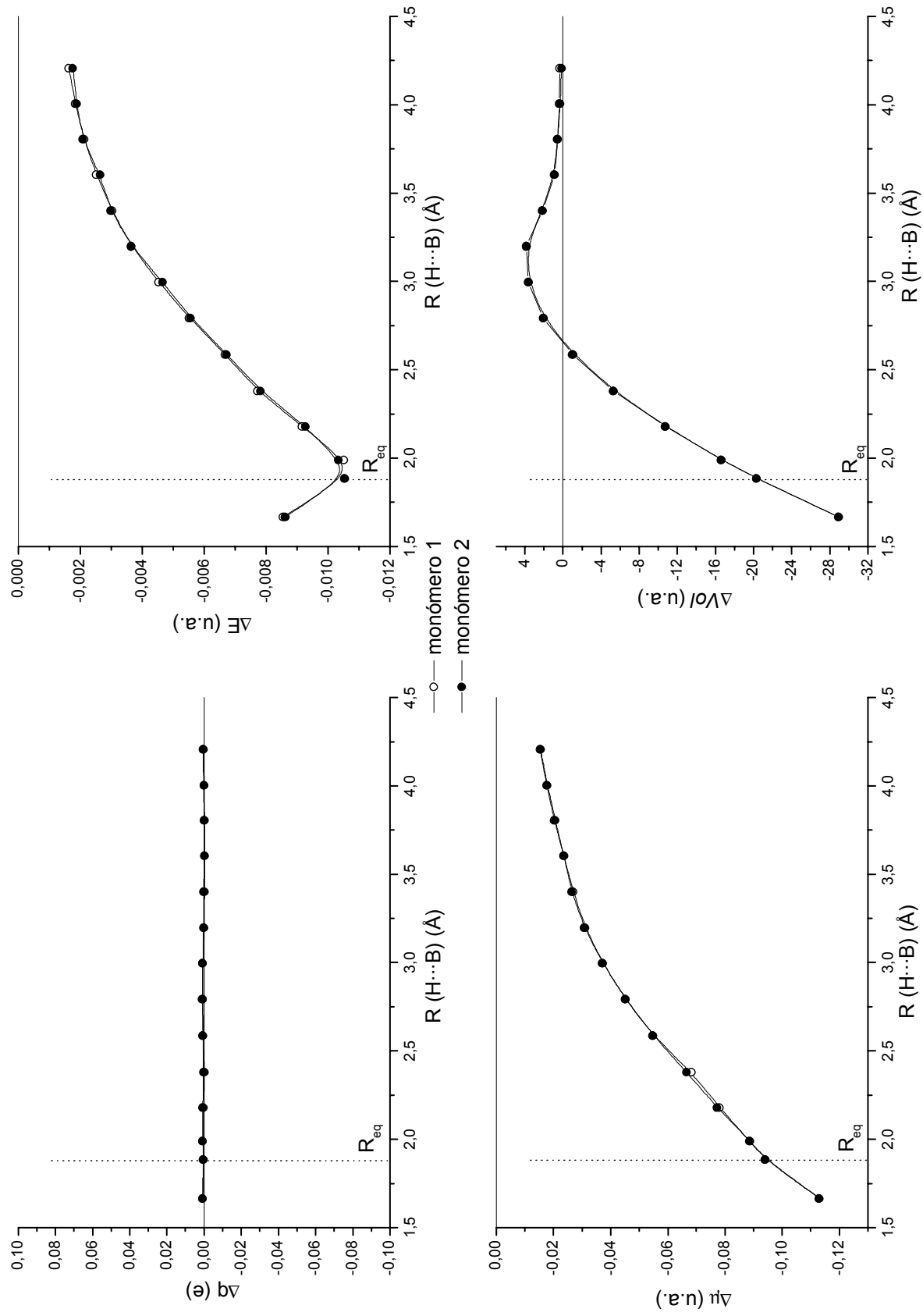


Figura IV.33. Variación con la distancia H...B de las propiedades totales de los monómeros en el dímero de formamida, calculadas como la suma de los valores en cada uno de los átomos que forman los monómeros. El cambio en la propiedad total se ha calculado como: $\Delta X = X_{\text{monómero}} \text{ en el dímero} - X_{\text{monómero}} \text{ aislado}$.

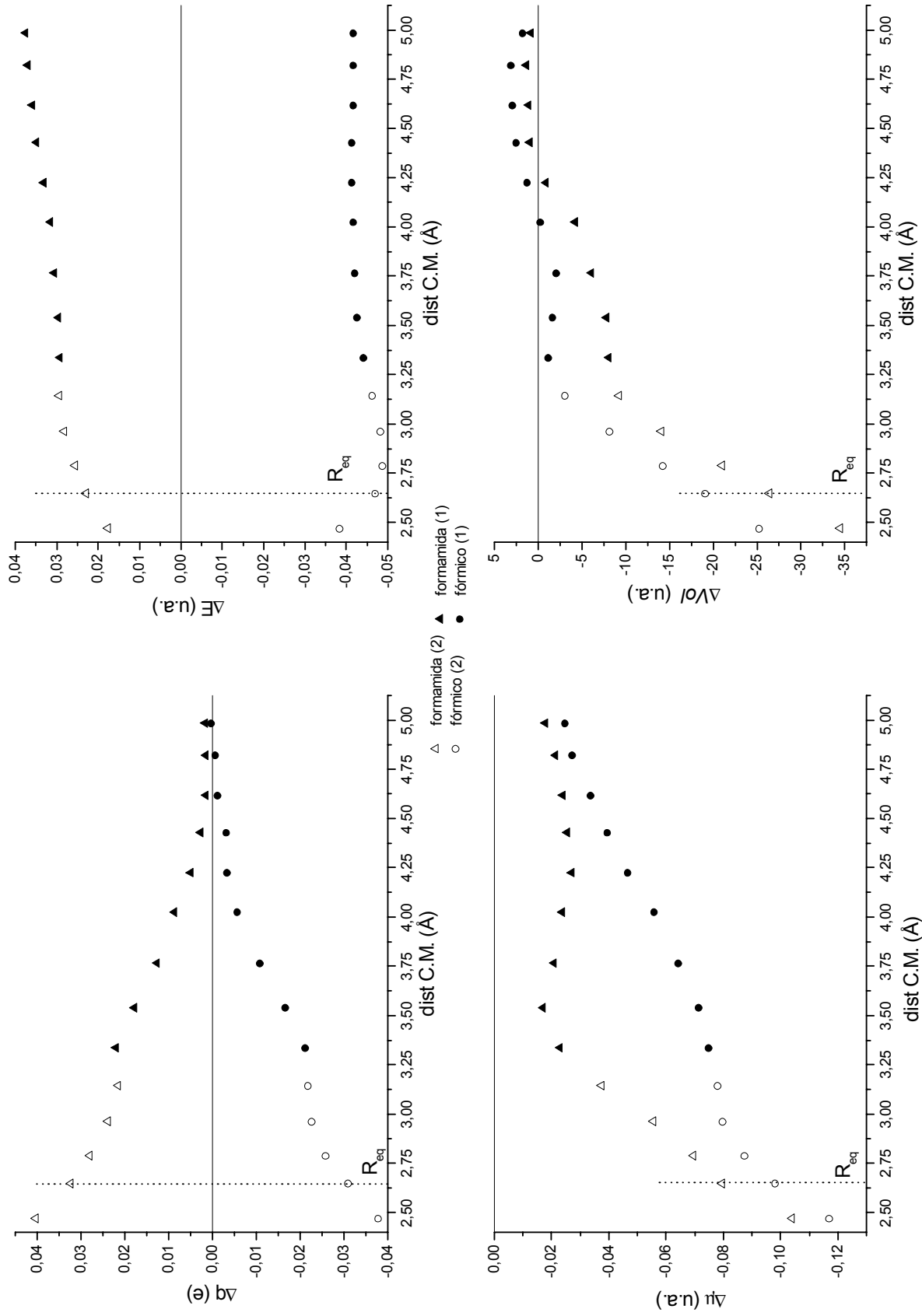


Figura IV.34. Variación con la distancia entre los centros de masas de los monómeros de las propiedades totales de los monómeros en el complejo ácido fórmico/formamida, calculadas como la suma de los valores en cada uno de los átomos que los forman. El cambio en la propiedad total se ha calculado como: $\Delta X = X_{\text{monómero en el dímero}} - X_{\text{monómero aislado}}$. (2) hace referencia al sistema unido por dos enlaces de hidrógeno, y (1) cuando solamente existe uno.

El análisis del momento dipolar presenta una imagen distinta: como regla general se puede establecer que el momento dipolar del ácido disminuye a medida que se acercan los monómeros, lo que se debe al descenso del momento dipolar del enlace A—H. Por el contrario, el momento dipolar de la base aumenta a medida que se acercan los monómeros (consecuencia del aumento de μ en el átomo B), a pesar de que a distancias próximas al equilibrio pueda llegar a ser menor que en el monómero aislado. El cambio del momento dipolar de la base es, sin embargo, menos acusado que en el ácido, ya que en éste varían los momentos dipolares de los átomos A y H, y en la base sólo varía el de B. A distancias ya próximas a las del enlace covalente ($\approx 1 \text{ \AA}$), la tendencia se invierte, como se aprecia con nitidez en el dímero de agua y se insinúa (en el cambio de pendiente en la curva del $\Delta\mu_{\text{aceptor}}$) para el dímero de fluoruro de hidrógeno. Este cambio en la tendencia es consecuencia de la variación que se produce en el μ de A y B a distancias cortas (figuras IV.28 y IV.29). Los cambios en el momento dipolar son mayores en valor relativo que los producidos en la carga atómica, aproximadamente el doble para el monómero dador a la distancia de equilibrio, lo que refuerza la idea de que en la formación del enlace de hidrógeno los efectos asociados a la redistribución de la carga dentro de los monómeros son mayores que la transferencia de carga entre ellos.

Al analizar el cambio en el volumen para los monómeros en los dímeros de agua y fluoruro de hidrógeno se observa que tanto el dador protónico como el aceptor disminuyen su volumen a medida que los monómeros se aproximan. Este comportamiento es esperado si atendemos al descenso de volumen que se produce en los átomos H y B debido a la penetración. La variación de volumen es mayor en la base que en el ácido debido al pequeño aumento del volumen atómico de A (figura IV.28 y IV.29). Cuando se acercan a distancias ya próximas a las del enlace covalente, el comportamiento del volumen del ácido varía, aumentando a medida que se disminuye la distancia, cambio producido por el aumento más acusado del volumen del átomo A a distancias menores de 1.5 \AA . Este efecto se aprecia claramente en el dímero de agua, pero también se insinúa en el $(\text{HF})_2$ ya que se produce una alteración en el hábito de la curva a distancias en torno a 1.5 \AA . No debe sorprender que el volumen de los monómeros a distancias intermonoméricas muy grandes sea mayor que el de los monómeros aislados, pues como se indicó anteriormente, es una consecuencia de los límites que se establecen para determinar el volumen de la cuenca atómica.

La variación de la energía de los monómeros con la distancia de enlace de hidrógeno presenta un patrón común para ambos sistemas. El aceptor protónico experimenta una fuerte estabilización, mucho más acusada a distancias menores que la distancia de equilibrio. Por su parte, el dador protónico muestra una pequeña estabilización hasta una distancia próxima a la de equilibrio y después se desestabiliza fuertemente. Este comportamiento hace pensar en una tendencia hacia la formación de un hipotético enlace covalente H—B, que haría que a distancias muy cortas el aceptor protónico se estabilizara fuertemente y consiguientemente el dador protónico se desestabilizara. La suma de las dos curvas de energía de los monómeros da la variación de la energía total del sistema, con el mínimo global en la distancia H···B de equilibrio.

En la figura IV.33 se muestra la variación de las propiedades para los monómeros del dímero de formamida. En este caso no se puede hablar de dador y aceptor ya que al haber un doble enlace de hidrógeno y ser una situación totalmente simétrica, ambos monómeros actúan como dadores y aceptores protónicos simultáneamente. Se ha elegido la distancia H₂···O₂ como distancia representativa H···B, aunque la elección de ésta o bien O₁···H₅ es indiferente debido a la simetría del sistema (ver figura IV.8). Debido a esta simetría, los puntos de ambos monómeros son prácticamente coincidentes en todas las gráficas mostradas. La variación de la carga de los monómeros es prácticamente nula en todo el intervalo estudiado, lo que era de esperar si se tiene en cuenta la condición simultánea de dadores y aceptores de los dos monómeros iguales. Aparece un descenso en el momento dipolar de ambos monómeros al disminuir la distancia H···B, como consecuencia de la disminución de μ tanto en el átomo de H como en el átomo B. La variación de la energía de cada monómero reproduce el hábito general de la curva de potencial del sistema, con la única diferencia de que ahora los valores de la energía son la mitad del sistema total. La variación del volumen atómico de los monómeros sigue una tendencia similar a la de los átomos H y B, disminuyendo al acortar la distancia, con la salvedad de un pequeño aumento a distancias grandes debido a los distintos límites en la determinación del volumen de la cuenca.

Por último, en la figura IV.34 se muestra la variación de estas propiedades con la distancia entre los centros de masas de los monómeros en el complejo de ácido fórmico y formamida. En este caso no se han representado las propiedades en función de la distancia H···B ya que ambas distancias no son equivalentes. La variación de la carga de los monómeros sigue un patrón similar al de los sistemas monoenlazados. En

este caso el monómero de ácido fórmico actúa como ácido y el de formamida como base. Al ser el enlace de hidrógeno $O_1 \cdots H_4 - O_3$ más fuerte, determina el comportamiento general del sistema, por lo que el ácido fórmico se comporta como dador protónico y el de formamida como aceptor, con el enlace $N_1 - H_2 \cdots O_2$ actuando en sentido contrario. En todos las propiedades se ven irregularidades al pasar de la situación de dos enlaces a uno. En el caso de la carga atómica, cuando acercamos los monómeros apenas varía la carga en la zona en la que se forma el segundo enlace, consecuencia del balance entre el descenso experimentado por el átomo H y el aumento de A (ver apéndice VI). Una vez formado el segundo enlace de hidrógeno, la variación es similar a la que se venía produciendo. Al analizar la variación del momento dipolar con la distancia intermonomérica, vemos que cuando únicamente existe un enlace de hidrógeno, ésta cambia de forma similar a los sistemas monoenlazados, aumentando para el monómero aceptor (la formamida) al acercarse los monómeros, aunque al principio disminuya, como lo hacía en el dímero de HF, y disminuyendo para el dador, el ácido fórmico. Al formarse el doble enlace, el hábito de la curva de la formamida varía disminuyendo el momento dipolar al acortar la distancia, como sucedía para el dímero de formamida, aunque ahora los puntos correspondientes a los dos monómeros no coinciden ya que ambos son distintos.

El volumen de los monómeros varía de forma similar a la de todos los sistemas estudiados. En la zona de formación del segundo enlace de hidrógeno apenas se observan cambios en el volumen, consecuencia del balance entre la disminución en el H y el aumento en el átomo B (ver apéndice VI). La variación de la energía total de los monómeros presenta características distintas a los casos anteriores: la energía del aceptor protónico, la formamida, una vez formado el dímero es mayor que la energía del monómero aislado. Sin embargo se observan semejanzas con el comportamiento encontrado en los demás sistemas: el ácido es más estable en el dímero que en el monómero aislado, y cerca de la distancia de equilibrio la base comienza a estabilizarse y el ácido a desestabilizarse, cuando la separación intermolecular continúa disminuyendo.

Capítulo V

V. CARACTERÍSTICAS DEL ENLACE DE HIDRÓGENO EN DÍMEROS

Basándonos en los resultados presentados en los capítulos III y IV, a continuación se exponen las ideas generales que se han extraído sobre la naturaleza del enlace de hidrógeno en los sistemas tratados, principalmente debidas al análisis con la distancia intermonomérica de las propiedades estudiadas (geometrías, frecuencias, energía de interacción y propiedades topológicas de la densidad electrónica).

Según sugieren los resultados mostrados en el capítulo III, podemos decir que el nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p) es una muy buena elección para el estudio de los dímeros con enlace de hidrógeno. En líneas generales, los resultados mostrados para las geometrías de equilibrio están en excelente acuerdo con los datos experimentales existentes y con los datos teóricos obtenidos por los métodos más precisos disponibles. Este comportamiento garantiza que las propiedades estudiadas en las estructuras optimizadas a diferentes distancias intermoleculares con esta metodología serán de una alta fiabilidad.

Se presenta a continuación una síntesis de los resultados obtenidos, analizando en primer lugar las propiedades en el equilibrio, siempre por comparación con las del monómero. Posteriormente se analizan las variaciones con la distancia $H\cdots B$ de: geometrías, características topológicas del punto crítico del enlace de hidrógeno y las propiedades integradas en los átomos A, H, B de los dímeros y en los monómeros (se mantiene la representación global $R-A-H\cdots B-R'$ para los átomos involucrados en el enlace de hidrógeno).

V.I. Análisis de las propiedades en el equilibrio

Como se ha reflejado en los capítulos III y IV, el análisis de las propiedades de los átomos y enlaces involucrados en la formación del enlace de hidrógeno da abundante información sobre la naturaleza de éste. En la tabla V.1 se dan las variaciones de las distancias de enlace, densidad del BCP y frecuencia de vibración en la situación de equilibrio para los enlaces $A-H$, $B-R'$ y $R-A$ de todos los dímeros, respecto a los valores que toman en el monómero aislado. También se exponen los

valores de estas propiedades para el enlace $H\cdots B$ y la energía de disociación del dímero.

Como se muestra en la tabla y se observó en la figura III.2, existe una relación entre la energía de disociación y la distancia $H\cdots B$ para sistemas de naturaleza semejante ($A-H\cdots O$, siendo A un átomo de oxígeno o de nitrógeno), aumentando la energía de disociación a medida que se hace más corta la distancia del enlace de hidrógeno. Sin embargo el $(HF)_2$ no se ajusta a esta tendencia y de forma general su comportamiento para las propiedades analizadas en la tabla V.1 no sigue el patrón marcado por los demás sistemas. La densidad del punto crítico se correlaciona con la distancia del enlace, según la relación: $\rho_c = 0.19 - 0.08 \cdot R(H\cdots B)$; no se ha incluido el dímero de fluoruro de hidrógeno por las razones antes comentadas. Esta relación resulta coincidir con la obtenida recientemente por Alkorta y Elguero [190] estudiando las propiedades de enlaces tipo $O-H\cdots N$ en dímeros de α -amino alcoholes.

La frecuencia correspondiente a la tensión $H\cdots B$ en líneas generales es mayor cuanto más corto es el enlace de hidrógeno, aunque no es así en todos los casos: el dímero de formamida tiene menor frecuencia que la conformación 2 del metanol/agua, a pesar de que la distancia $H\cdots B$ es menor. La frecuencia de vibración de un modo normal es producida por el movimiento de todos los átomos de la molécula y asignar este movimiento al de sólo dos o tres átomos es claramente una aproximación. Aunque en líneas generales las frecuencias de tensión asignadas al enlace $H\cdots B$ (siendo B átomos de naturaleza semejante) son mayores cuanto menor es la longitud del enlace de hidrógeno, la distinta contribución de los restantes átomos al movimiento global de la molécula hace que esta tendencia no se cumpla de manera exacta para todos los casos.

A la distancia de equilibrio de los dímeros el descenso en la ρ_c para el enlace $A-H$ sigue el mismo orden cualitativo que el alargamiento de la distancia de enlace, con la excepción de $(HF)_2$ que presenta un descenso de ρ_c algo mayor que el experimentado por la conformación 1 del metanol/agua (-0.0107 u.a. frente a -0.0096 u.a.) a pesar de su menor alargamiento. Los corrimientos al rojo en la frecuencia de la tensión $A-H$ son mayores cuanto más se alarga este enlace, aunque existe alguna excepción por la razón expuesta.

Tabla V.1. Variación de la distancia, frecuencia y densidad del BCP de los enlaces A–H, B–R' y R–A para los dímeros analizados. La variación de una propiedad X se calcula: $X_{\text{dímero}} - X_{\text{monómero}}$. Entre paréntesis se da la variación en tanto por ciento respecto del valor en el monómero. Se incluye la energía de disociación, distancia del enlace de hidrógeno, frecuencia y densidad del BCP del enlace H...B. Las distancias se dan en Å, frecuencias en cm^{-1} , ρ en u.a. y D_e en Kcal/mol.

Parámetro	(HF) ₂	(H ₂ O) ₂	CH ₃ OH/H ₂ O (C1)	CH ₃ OH/H ₂ O (C2)	(HCOOH) ₂	(H ₂ NCHO) ₂	HCOOH/H ₂ NCHO	
							O _{1...H₄}	O _{2...H₂}
ΔR A–H	0.007 (0.7%)	0.008 (0.8%)	0.007 (0.7%)	0.010 (1%)	0.027 (2,8%)	0.017 (1.7%)	0.032(3.3%)	0.014 (1.4%)
$\Delta\rho$ A–H	-0.01069 (3%)	-0.01105 (3%)	-0.00966 (2.6%)	-0.01292 (3.5%)	-0.03496 (9.7%)	-0.01636 (4.8%)	-0.04109 (11.5%)	-0.01292 (3.8%)
$\Delta\nu$ A–H	-138 (3.4%)	-113 (3%)	-120 (3.1%)	-141 (3.7%)	-575 (15.3%)	-280 (7.8%)	-627 (16.8%)	-193 (5.4%)
ΔR B–R'	0.004 (0.4%)	0.001 (0.1%)	0.001 (0.1%)	0.001 (0.1%)	0.020 (1.7%)	0.015 (1.3%)	0.018 (1.5%)	0.017 (1.4%)
$\Delta\rho$ B–R'	-0.00704 (1.9%)	-0.00248 (0.7%)	-0.00247 (0.7%)	-0.00227 (0.6%)	-0.02072 (5.1%)	-0.01515 (3.6%)	-0.01856 (4.5%)	-0.01755 (4.1%)
$\Delta\nu$ B–R'	-37 (1%)	-4 (0.1%)	-4 (0.1%)	-3 (0.1%)	-109 (6%)	-48 (3%)	-20 (1%)	-44 (2%)
ΔR R–A	-0.001 (0.1%)	-0.001 (0.1%)	-0.006 (0.4%)	-0.001 (0.1%)	-0.033 (2.5%)	-0.018 (1.3%)	-0.018 (1.3%)	-0.021 (1.5%)
$\Delta\rho$ R–A	0.00086 (0.2%)	0.00086 (0.2%)	0.00508 (2%)	0.00083 (0.2%)	0.02465 (7.6%)	0.01450 (4.6%)	0.02256 (7.5%)	0.01702 (5.4%)
$\Delta\nu$ R–A	74 (2%)	74 (2%)	20 (2%)	71 (2%)	124 (11%)	77 (6%)	123 (11%)	76 (6%)
D_e	4.57	5.05	4.72	5.36	14.34	12.81	14.27	14.27
R H...B	1.831	1.932	1.941	1.901	1.703	1.886	1.669	1.915
ρ H...B	0.02416	0.02471	0.02437	0.02696	0.04366	0.02889	0.04751	0.02671
ν H...B	163	165	172	188	201	172	182	182

El enlace B—R' se alarga en menor medida que el A—H al formarse el dímero. Este alargamiento se relaciona con el descenso en la densidad electrónica del BCP, como sucedía para la distancia A—H. La frecuencia de vibración correspondiente a la tensión B—R' también disminuye y al igual que en el caso anterior, globalmente se puede decir que las frecuencias de vibración se hacen más bajas cuanto mayor es el alargamiento del enlace. La disminución en la distancia R—A al formarse el dímero es mayor en líneas generales cuanto más fuerte es el enlace de hidrógeno formado. Este acortamiento del enlace se relaciona con el aumento de densidad en el BCP, pero en contra de lo que sucedía con las distancias A—H y B—R', existe alguna excepción a esa tendencia general. Como consecuencia del acortamiento de la distancia de enlace, la frecuencia de tensión del enlace R—A aumenta al formarse el dímero, siendo el aumento mayor para enlaces de hidrógeno más fuertes.

Además de los cambios que al formarse el enlace de hidrógeno experimentan las frecuencias de vibración correspondientes a las tensiones (tabla V.1), también se producen desplazamientos al azul en las flexiones y torsiones de los átomos involucrados en el enlace. Como ya se indicó en el capítulo III, los cambios en las frecuencias corresponden a:

- Tensión A—H.
- Tensión B—R'.
- Tensión R—A.
- Flexión R—A—H (en el plano o fuera del plano).
- Modos asemejados a movimientos fuera del plano (torsiones, flexiones, etc.) que involucren el átomo de H.
- Tensión A···B.

Como tendencia general cabe resumir que estos cambios son mayores cuanto más fuerte es el enlace de hidrógeno. Las flexiones y torsiones experimentan desplazamientos al azul debido a que el enlace de hidrógeno proporciona un nuevo "anclaje" al átomo de H. Sin embargo, la tendencia general no se manifiesta de forma tan clara, principalmente debido a que en estos movimientos existe una participación relevante de otros átomos además de los directamente relacionados con el enlace de hidrógeno, por lo que estos modos de vibración no son tan comparables entre sistemas distintos. De las frecuencias de vibración anteriormente analizadas, el principal cambio se debe a la tensión A—H debido a que este enlace es el que modifica su longitud en mayor medida. Sin embargo tal como se ha mostrado en esta tesis, las torsiones y

flexiones fuera del plano sufren una variación mucho más acusada, llegando a doblar el valor de la frecuencia del dímero a la del monómero. Cuando existen estos movimientos de vibración, son una huella inconfundible de la formación del enlace de hidrógeno.

Los cambios comentados hasta ahora son coherentes con una interpretación en términos de que la formación del enlace de hidrógeno involucra una redistribución de la densidad electrónica del sistema. Esta redistribución es consecuencia de una polarización mutua del dador y aceptor protónico. En la figura V.1 se muestra una representación cualitativa de esta polarización.

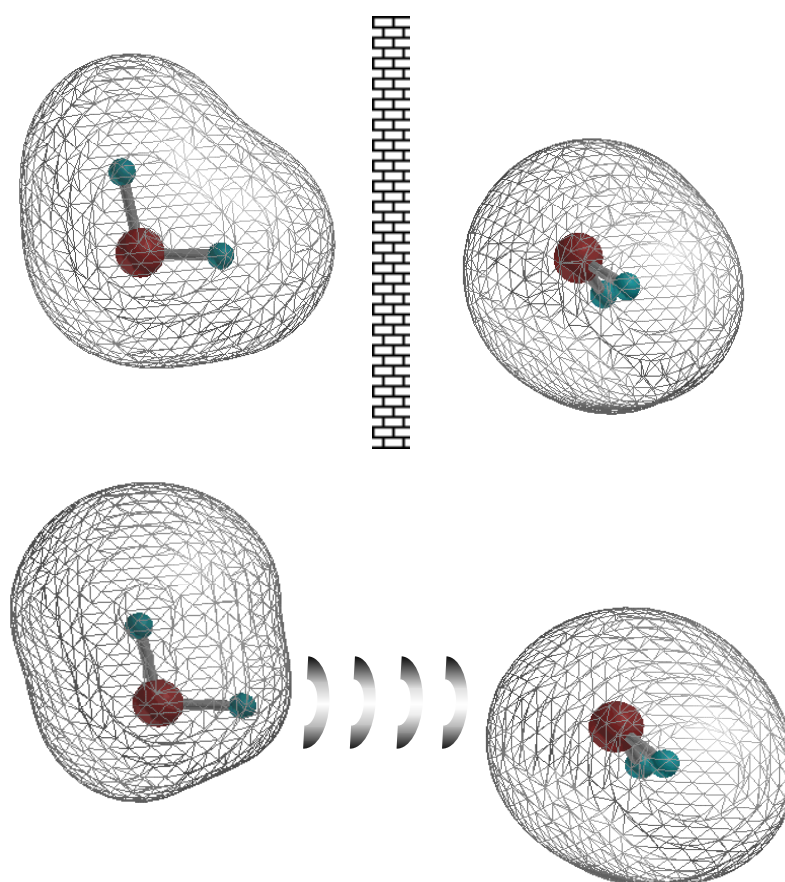


Figura V.1. Representación cualitativa de la polarización del dador protónico al aceptor al formarse el enlace de hidrógeno en el dímero de agua. En la figura superior aparece la envoltura de la densidad de carga 0.001 u.a. para ambas moléculas de agua cuando no existe interacción. En la figura inferior se representa la deformación que experimenta la envoltura al producirse la interacción.

Este proceso trae consigo un descenso de ρ en los enlaces A—H y B—R', consecuencia de la polarización sufrida y para el enlace B—R' debido también a la pequeña transferencia de carga del monómero aceptor protónico al dador (ver capítulo

IV). Además como consecuencia de este proceso se produce un aumento de la densidad en el enlace R—A. Esta redistribución de ρ origina un aumento de la longitud de enlace A—H y B—R', y un acortamiento para R—A, que trae consigo un desplazamiento al rojo en las frecuencias de tensión de los primeros enlaces y al azul del último. La mayor variación en la densidad electrónica se produce en el enlace A—H y por consiguiente los cambios en la distancia de enlace y frecuencias son mayores ahí. Los modos normales de vibración asemejados a las flexiones R—A—H y movimientos fuera del plano que involucren al átomo de H (torsiones, flexiones fuera del plano, etc.) experimentan desplazamientos al azul, pudiendo llegar en el caso de las torsiones, a doblar el valor que tenían en el monómero, como en el caso de la conformación 1 del metanol/agua, que pasa de 303 cm^{-1} en el monómero a 701 cm^{-1} en el dímero, en acuerdo con los datos experimentales (ver tabla III.4). Como tendencia general, los mayores cambios en la densidad electrónica, y por consiguiente en las geometrías y frecuencias, se producen para los enlaces de hidrógeno más fuertes (dímero de ácido fórmico y enlace $\text{O}_1\cdots\text{H}_4$ en el complejo de ácido fórmico/formamida). Las propiedades de los restantes enlaces y átomos que no participan directamente en el enlace de hidrógeno no presentan ninguna variación relevante al formarse el dímero.

V.2. Variación con la distancia $\text{H}\cdots\text{B}$ de las longitudes de los enlaces involucrados en la formación del enlace de hidrógeno

El estudio de la variación de las propiedades con la distancia $\text{H}\cdots\text{B}$ constituye la parte esencial de este trabajo. En primer lugar analizamos los cambios en la longitud de los enlaces A—H, B—R' y R—A de los monómeros a medida que se aproximan para formar el dímero. En la figura V.2 se muestran estos cambios para todos los sistemas analizados. Como puede apreciarse en la figura, las variaciones en las longitudes de los enlaces A—H y R—A son mayores que para B—R' (la escala de éste es aproximadamente la mitad que los anteriores), siendo en líneas generales más acusadas estas variaciones cuanto menor es la distancia intermonomérica.

Características del enlace de hidrógeno en dímeros

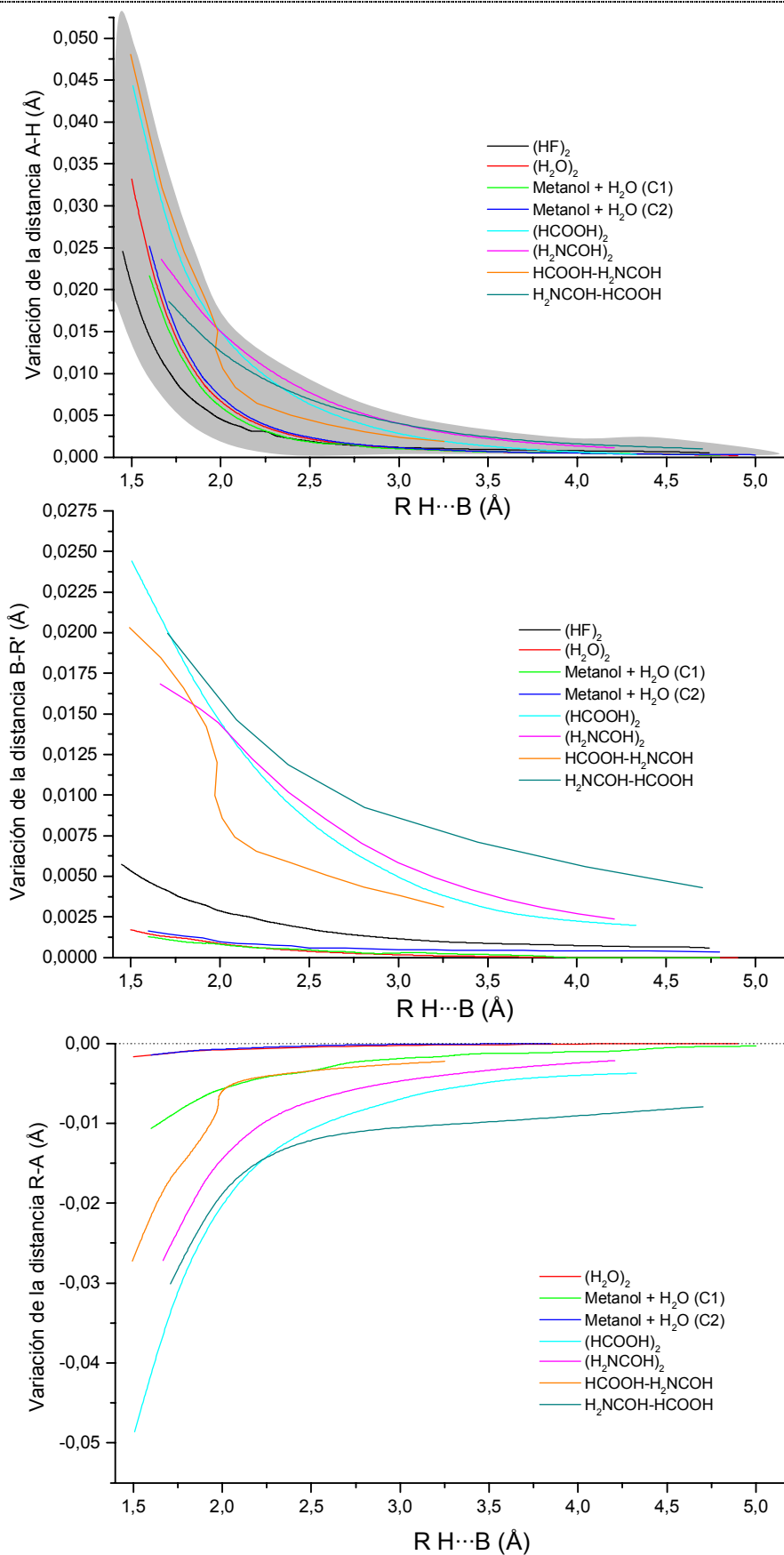


Figura V.2. Variación de las distancias de enlace A-H, B-R' y R-A al formarse el dímico en función de la distancia del enlace de hidrógeno para todos los sistemas estudiados. La distancia de equilibrio de los sistemas se encuentra entre 1.67 y 1.94 Å. Para todas las figuras de este capítulo, la indicación $HCOOH-H_2NCOH$ corresponde al enlace $O_1\cdots H_4$, y $H_2NCOOH-HCOOH$ al enlace $H_2\cdots O_2$ del complejo de ácido fórmico/formamida.

A una distancia $H\cdots B$ dada, las diferencias en las distancias $A-H$ que aparecen en estos sistemas son menores que para los otros enlaces y se agrupan en el intervalo mostrado por la zona sombreada de la figura V.2. Este intervalo es indicativo de que si bien el alargamiento del enlace $A-H$ en función de la distancia $H\cdots B$ depende de la naturaleza del sistema, esta dependencia no es tan crítica como en $B-R'$ y $R-A$, existiendo un patrón común de comportamiento para cualquier enlace de hidrógeno, por el que se podría estimar el alargamiento que experimenta el enlace $A-H$ conociendo la distancia $H\cdots B$.

A una distancia $H\cdots B$ dada, el alargamiento del enlace $A-H$ es mayor para los sistemas con menor distancia del enlace de hidrógeno en el equilibrio (dímero de ácido fórmico y $O_1\cdots H_4-O_3$ en el complejo formamida/ácido fórmico). Este patrón no se sigue fielmente al analizar el cambio en las distancias $B-R'$ y $A-R$, aunque globalmente se ha encontrado que a una distancia dada $H\cdots B$, se produce un mayor cambio en las longitudes de los enlaces $B-R'$ y $A-R$ cuando mayor es la energía de disociación del dímero. En las tres gráficas representadas en la figura V.2 se observa una irregularidad alrededor de 2 \AA en el hábito de la curva correspondiente al enlace $O_1\cdots H_4-O_3$ del complejo de ácido fórmico/formamida (sistema $HCOOH-H_2NCHO$), correspondiente a la ruptura del otro enlace de hidrógeno del complejo.

Si se analiza lo que le sucede al dímero de agua y a las dos conformaciones del complejo metanol/agua, sistemas de características muy semejantes, se observa que los alargamientos de los enlaces $A-H$ y $B-R'$ a una distancia $H\cdots B$ dada crecen con la energía de disociación de los dímeros (tabla V.1). Como distancia $B-R'$ para la conformación 2 del sistema metanol/agua se ha escogido el enlace $O-H$. La distancia $R-A$ para la conformación 2 y el dímero de agua experimentan aproximadamente la misma variación, pero ésta es mucho más acusada para la conformación 1, donde el enlace $O-C$ tiene una naturaleza muy distinta.

Además de las variaciones en la longitud de los enlaces, en el capítulo III se analizó la variación de la geometría global del dímero en función de la distancia del enlace de hidrógeno. Se observó que estas variaciones eran muy pequeñas al pasar de distancias de enlace muy alejadas hasta la distancia de equilibrio (ver capítulo IV). En los sistemas donde eran mayores, los ángulos α y β cambian tan sólo unos pocos grados, excepto en el dímero de fluoruro de hidrógeno en los que estos cambios son más grandes debido a la mayor importancia de la componente cuadrupolar. A distancias intermonoméricas grandes la disposición geométrica de los monómeros

viene dada fundamentalmente por los efectos electrostáticos. Como se vio en la figura IV.15 a distancias de aproximadamente 1.5 Å mayores que la de equilibrio, la energía electrostática constituye prácticamente toda la energía de interacción del sistema. Pero a pesar de la importancia de los efectos electrostáticos y en contra de las afirmaciones de algunos autores [191], su única consideración llevaría a estructuras de equilibrio incorrectas, ya que a medida que la distancia H···B disminuye hacia el equilibrio, los efectos no electrostáticos toman una importancia creciente, además de la electrostática. Por ejemplo, un cálculo puramente electrostático a través de multipolos distribuidos hasta quinto orden a una distancia H···F fija (se ha elegido la distancia de equilibrio en el dímero, 1.831 Å), predice para el (HF)₂ como configuración más estable las dos moléculas de HF situadas de modo antiparalelo, en contra de la evidencia experimental y de los cálculos químico cuánticos (ver figura V.3).

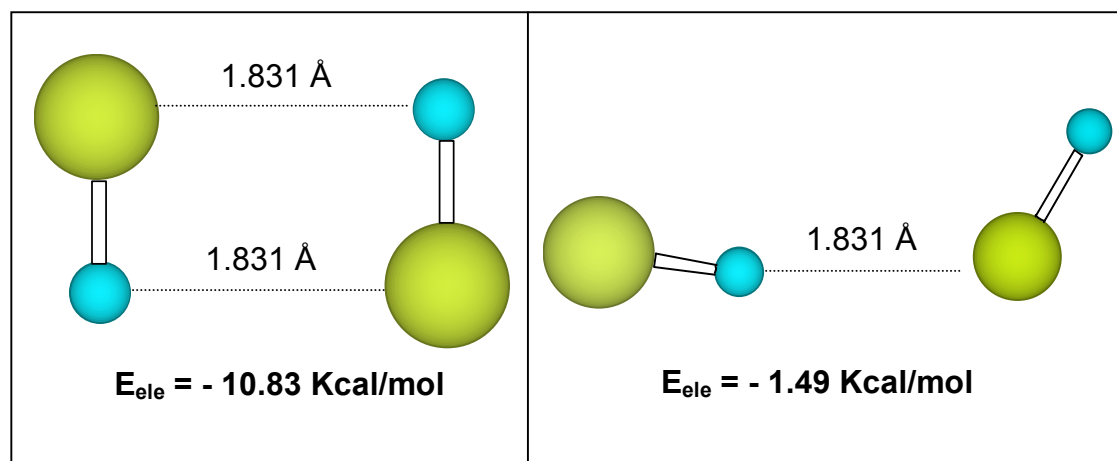


Figura V.3. Representación de dos conformaciones del dímero de HF a una distancia H···F fija de 1.831 Å. En color amarillo se representan los átomos de flúor y en azul los hidrógenos. E_{ele} es la energía electrostática calculada a través de multipolos hasta quinto orden distribuidos en las posiciones de los núcleos atómicos.

[V.3. Variación con la distancia H···B de las propiedades en el punto crítico del enlace de hidrógeno.](#)

Densidad electrónica

La densidad en el punto crítico es una propiedad importante a la hora de estudiar la interacción de enlace de hidrógeno. En la figura V.4 se muestra la variación

de la densidad electrónica en el punto crítico del enlace de hidrógeno en función de la distancia $H\cdots B$ para todos los sistemas estudiados.

Todos los dímeros tienen un comportamiento prácticamente igual, con la excepción del $(HF)_2$ y el enlace $O_1\cdots H_4$ del complejo de ácido fórmico/formamida (sistema $HCOOH-H_2NCOH$ en la figura). En el enlace $O_1\cdots H_4$ del complejo fórmico/formamida, cuando existen los dos enlaces de hidrógeno (distancias menores de 2 Å), el comportamiento es semejante al de los otros dímeros, pero al romperse el otro enlace de hidrógeno, sufre un descenso de la densidad en el BCP y su comportamiento se aleja de la tónica general. El resto de los sistemas presentan un comportamiento prácticamente indistinguible por lo que las curvas aparecen superpuestas en la gráfica. Podemos concluir que en sistemas en los que los átomos A y B tienen naturalezas semejantes (son oxígenos o nitrógenos) y salvo la irregularidad del enlace $O_1\cdots H_4$ del complejo de ácido fórmico/formamida, la densidad del punto crítico del enlace de hidrógeno a una distancia dada es esencialmente la misma para cualquier enlace de hidrógeno.

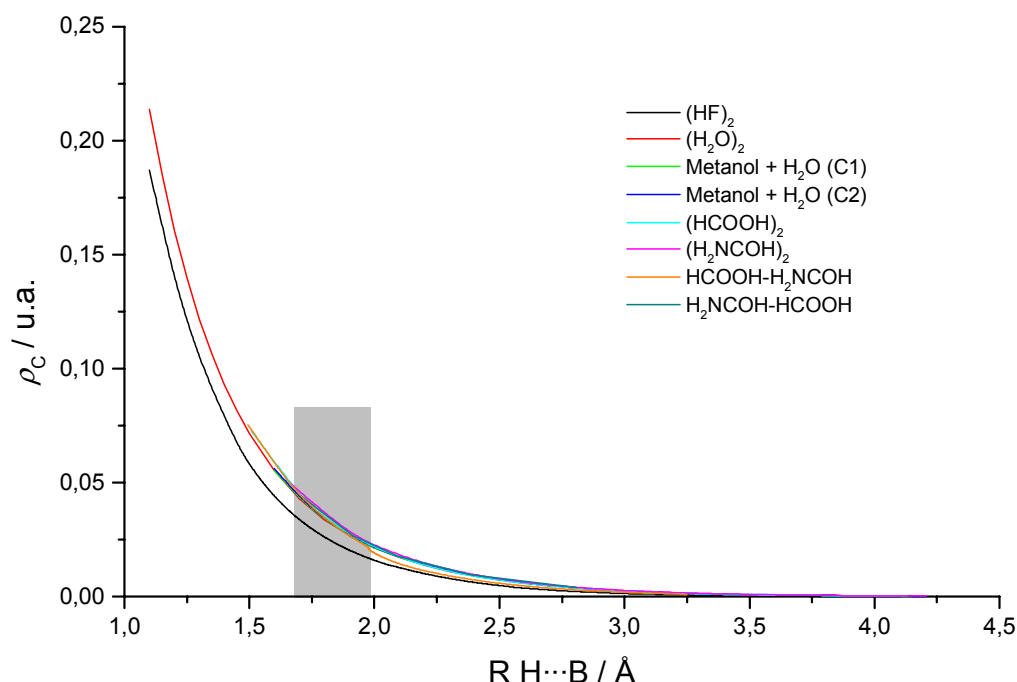


Figura V.4. Variación de la densidad electrónica en el BCP del enlace de hidrógeno en función de la distancia $H\cdots B$ para todos los sistemas estudiados. La zona sombreada corresponde a la región donde se encuentran las distancias de equilibrio de los sistemas.

Laplaciana de la densidad electrónica

El análisis de la laplaciana en el punto crítico revela una información valiosa que complementa la suministrada por la propia ρ . En la figura V.5 se muestra la variación de la laplaciana en el BCP del enlace de hidrógeno en función de la distancia $H\cdots B$ para todos los dímeros estudiados.

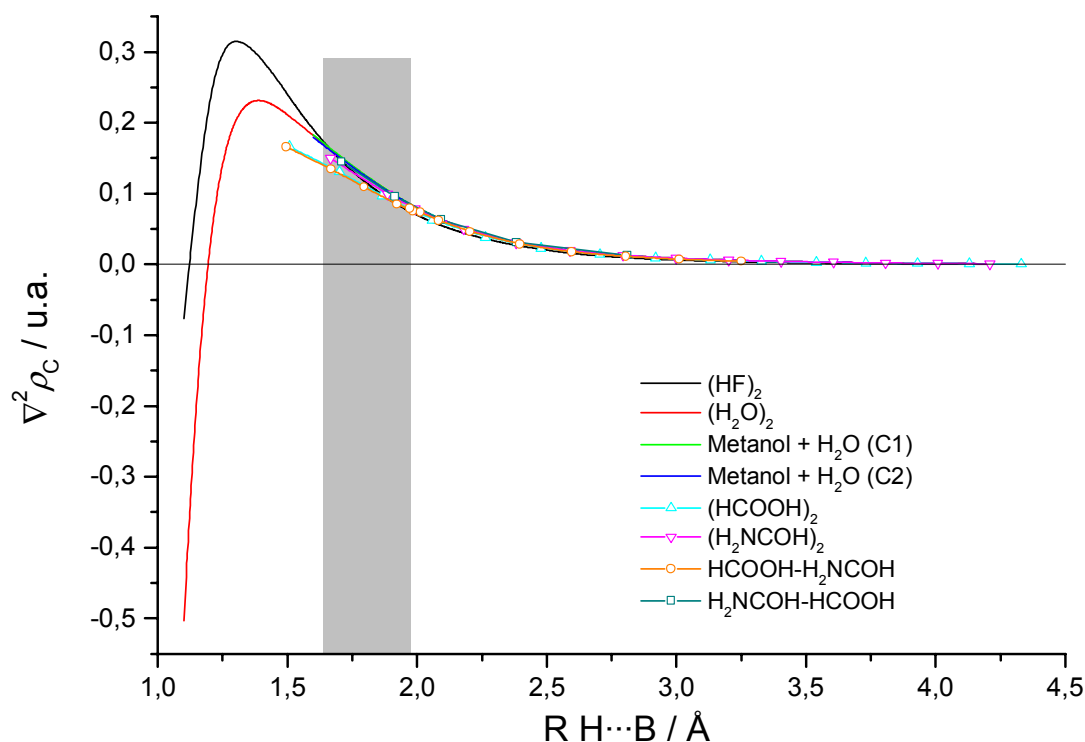


Figura V.5. Variación de la laplaciana de la densidad electrónica en el BCP del enlace de hidrógeno en función de la distancia $H\cdots B$ para todos los sistemas estudiados. La zona sombreada corresponde a la región donde se encuentran las distancias de equilibrio de los sistemas.

Como se observa, el valor de la laplaciana presenta un hábito similar en todos los enlaces de hidrógeno, aunque con mayores diferencias que la densidad electrónica. El dímero de agua y las dos conformaciones del complejo metanol/agua tienen el mismo valor de la laplaciana a una distancia dada, aunque en este complejo sólo se han optimizado geometrías acercando los monómeros hasta 1,6 Å. Al igual que lo observado para ρ_c , el valor de la laplaciana en el $(HF)_2$ a una distancia fija $H\cdots B$ es distinto que para el dímero de agua. Aunque no se ha optimizado la geometría a distancias $H\cdots B$ menores de 1,5 Å para los dímeros bienlazados, los valores de la laplaciana a una distancia $H\cdots B$ dada son distintos a los dímeros anteriores. El dímero de ácido fórmico y su enlace análogo en el complejo fórmico/formamida ($O_1\cdots H_4$)

presentan los mismos valores para la laplaciana, aunque distintos que los obtenidos para los restantes dímeros. El mismo comportamiento se ve también para el dímero de formamida y su enlace análogo en el complejo fórmico/formamida ($\text{H}_2\cdots\text{O}_2$), con valores de la laplaciana en ambos enlaces también distintos a los de los dímeros anteriores. Las mayores diferencias entre los comportamientos de $\nabla^2\rho_C$ respecto a los de ρ_C se deben a que la derivada segunda resalta los cambios de la función, amplificándose las diferencias entre los distintos dímeros. Aunque no se ha podido calcular el valor de la laplaciana a distancias menores que 1.5 Å para los sistemas bienlazados, es de esperar que todos ellos sigan un comportamiento general como el dado para el dímero de agua, tomando valores positivos a distancias $\text{H}\cdots\text{B}$ grandes hasta alcanzar un máximo en torno a 1.4 o 1.3 Å, para posteriormente disminuir su valor a medida que acercamos los monómeros, pasando por cero en torno a 1.2 o 1.1 Å, y después toma valores negativos con distancias intermonoméricas decrecientes. A medida que los monómeros se aproximan, la distancia del enlace de hidrógeno se acerca a los valores característicos de un enlace covalente. Para el dímero de agua y fluoruro de hidrógeno, los dos sistemas para los que se han obtenido geometrías optimizadas a distancias intermonoméricas más cortas, la longitud de los enlaces covalentes $\text{H}-\text{O}$ y $\text{H}-\text{F}$ es respectivamente 0.962 y 0.922 Å. A esas distancias, los valores de la densidad y de la laplaciana en el BCP son: $\rho_{\text{O}-\text{H}} = 0.3664$ u.a., $\nabla^2\rho_{\text{O}-\text{H}} = -2.492$ u.a., $\rho_{\text{F}-\text{H}} = 0.3693$ u.a., $\nabla^2\rho_{\text{F}-\text{H}} = -2.799$ u.a. Hacia valores de este orden de magnitud parecen tender las curvas de las figuras V.4 y V.5, como se discute más abajo a propósito de la tabla V.2. En los restantes sistemas no se han acercado los monómeros tanto, pero debido a que presentan un hábito similar, es razonable esperar un comportamiento parecido. Por otra parte y como se vio en el capítulo IV, al aproximarse los monómeros, el BCP del enlace de hidrógeno se sitúa más cercano al átomo de hidrógeno que al átomo B. Para el $(\text{H}_2\text{O})_2$ a una distancia $\text{H}\cdots\text{B}$ tan corta como 1.1 Å, el BCP se sitúa a un 21.6 % de la distancia total $\text{H}\cdots\text{B}$ medida desde el átomo de H. Para el enlace covalente $\text{H}-\text{O}$ en la molécula de agua aislada, el BCP se sitúa a un 20.7 %, valor muy próximo y sólo ligeramente menor porque la distancia $\text{H}-\text{O}$ es más corta, 0.962 Å. A modo exploratorio realizamos un cálculo de estas propiedades junto con la densidad de energía total, para el dímero de agua a una distancia $\text{H}\cdots\text{B}$ de 0.962 Å, igual a la distancia del enlace covalente en el monómero de agua aislada, obteniéndose los resultados de la tabla V.2.

Tabla V.2. Valores de la densidad electrónica, laplaciana, localización del BCP y densidad de energía total del enlace de hidrógeno para una distancia H...B de 0.962 Å en el dímero de agua. Se incluye los valores de estas magnitudes para el enlace H—O del monómero aislado. La localización del BCP se determina como un porcentaje de la distancia total del enlace medida desde el átomo de H. Todos los valores se dan en u.a.

	ρ_C	$\nabla^2\rho_C$	% R_H	H_C
BCP H...O _{dímero}	0.3208	-1.993	17.3	-0.6369
BCP H—O _{monómero}	0.3664	-2.492	20.7	-0.6982

Los valores de estas magnitudes para el enlace de hidrógeno H...O están muy próximos a los que toman en el enlace covalente, aunque no son los mismos, ya que al no ser el mismo sistema la densidad electrónica es distinta. Para un hipotético enlace de hidrógeno a esta distancia o algo superior, los valores de la densidad electrónica, laplaciana y localización del BCP serían típicos de enlaces covalentes. Teniendo en cuenta estos valores y viendo la suavidad que presentan las curvas en las figuras V.4 y V.5, se puede pensar que existe un tránsito continuo entre las características de una densidad electrónica para una interacción de van der Waals (distancias intermonoméricas grandes) y las dadas para un enlace covalente (longitud menor) o al revés, con el enlace de hidrógeno mostrando propiedades intermedias de modo que las mayores semejanzas a uno u otro de los extremos dependería únicamente de la distancia H...B.

Penetración mutua de los átomos H y B

Como se discutió en el capítulo III, el átomo de H penetra más en términos relativos (disminuye más su radio de enlace) que el átomo B (tabla III.7). Además en sistemas con distancias de equilibrio H...B cortas, la densidad del BCP en el dímero es algo mayor que la suma de densidades de los monómeros aislados en la posición que ocupan en el dímero. Este hecho es consecuencia de la aportación extra de densidad en este punto al formarse el enlace de hidrógeno, lo que constituye un indicio de un mayor carácter covalente de los enlaces de hidrógeno más fuertes. La variación de la penetración total, $\Delta r_H + \Delta r_B = \Delta r_{TOTAL}$, con la distancia H...B para todos los sistemas estudiados se muestra en la figura V.6. En todos los casos la penetración total varía con la distancia del enlace de hidrógeno de forma lineal y con aproximadamente la misma pendiente (-1). Excepto el (HF)₂, todos los sistemas presentan aproximadamente los mismos valores de penetración a una distancia fija. En los enlaces A—H...B en los que A y B son átomos de O ó N, la penetración mutua de H y B se describe por la recta

$\Delta r_{TOTAL} = 3.053 - R_{H\cdots B}$ (Å). Para el dímoro de fluoruro de hidrógeno la penetración a una distancia dada es menor, por lo que la recta tiene una ordenada en el origen más pequeña: $\Delta r_{TOTAL} = 2.811 - R_{H\cdots B}$ (Å).

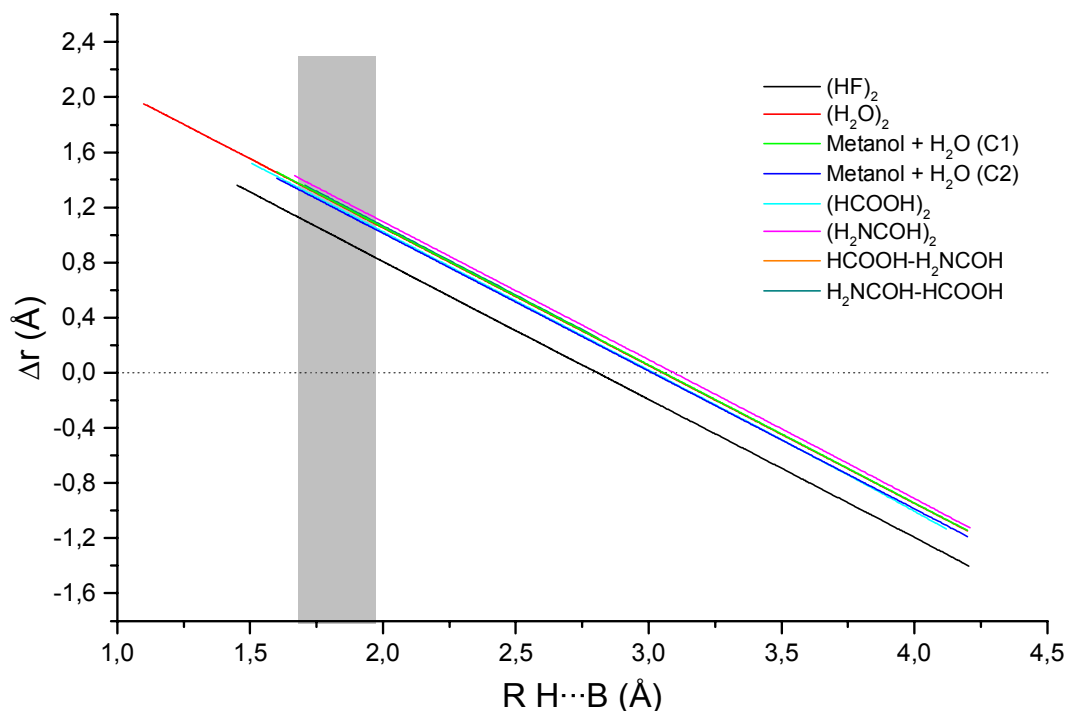


Figura V.6. Variación con la distancia del enlace de hidrógeno de la suma de la penetración mutua de los átomos H y B en todos los sistemas estudiados. La zona sombreada corresponde a la región donde se encuentran las distancias de equilibrio de los sistemas.

De acuerdo a las dos rectas, la penetración total de los átomos H y B se hace cero a un valor de $R_{H\cdots B}$ de 2.811 Å para el (HF)₂, y 3.053 Å para el resto de los sistemas. Tal como se discutió en el capítulo IV, a esas distancias la densidad del punto crítico es tan sólo de 0.002 u.a. y prácticamente toda la energía de interacción es puramente electrostática. Esas distancias H \cdots B son un buen punto de corte para considerar la validez del punto crítico, ya que aunque éste se encuentra incluso a distancias mucho mayores, los bajos valores de ρ_C hacen que el CP no sea significativo. Podemos concluir que para una distancia H \cdots B de 3 Å (2.8 Å para el dímoro de HF) ya no se cumple el criterio de penetración, la energía de interacción es puramente electrostática y a partir de esa distancia el punto crítico deja de tener sentido para caracterizar la interacción como un enlace de hidrógeno.

Si examinamos la topología de las superficies interatómicas a diferentes distancias, tal como se mostró en el capítulo IV, se observa que a distancias $H\cdots B$ cortas (menores de 1.5 Å), la IAS correspondiente al enlace de hidrógeno presenta un aspecto más curvado, propio de interacciones covalentes, mientras que a la distancia de equilibrio y mayores, tiene un aspecto plano, de acuerdo con resultados anteriores [184, 185]. Por otra parte, en una representación como la de la figura IV.23 se puede observar como a medida que disminuye la distancia $H\cdots B$, las cuencas de los átomos H y B se hacen más estrechas y los contornos de densidad electrónica interpenetran más. Las cuencas de los restantes átomos que constituyen la molécula, incluido el átomo A, permanecen prácticamente inalteradas.

Densidad de energía total

Recordemos que la densidad de energía total en un punto crítico de enlace, H_C , (ecuación III.1) muestra valores negativos para enlaces covalentes y si $\frac{1}{4}\nabla^2\rho > 0$ se considera que el carácter covalente es tan sólo parcial [26, 27]. En la figura V.7 se muestra la variación de la densidad de energía total en el BCP del enlace de hidrógeno en función de la distancia $H\cdots B$.

Las variaciones de H_C que se dan en todos los sistemas excepto en el dímero de HF son muy similares, tanto en el hábito de la curva como en los valores que toman. Entre 1.75 y 1.85 Å todos los dímeros, excepto el de HF que lo hace alrededor de 1.6 Å, toman valores negativos de H_C . Sistemas con enlaces de hidrógeno a estas distancias pueden presentar características parcialmente covalente como los resultados encontrados para varias fases del hielo [27] a los que hemos hecho referencia repetidamente antes. En la gráfica interior se aprecia como a distancias $H\cdots B$ muy cortas, H_C tiende a valores típicos del enlace covalente. Para el dímero de agua se muestra en la tabla V.2. el valor de H_C a una distancia $H\cdots B$ de 0.962 Å, que es igual a la del enlace covalente H—O en el monómero aislado. El resultado, por debajo de -0.6 u.a., es similar tanto en el monómero como en el dímero, si bien la diferente densidad electrónica en ambos sistemas hace que H_C no sea la misma. En la gráfica interior de la figura V.7 se observa como en un intervalo más amplio de distancias, las diferencias

entre las densidades de energía total de los sistemas son pequeñas y bastante menores que las mostradas por la laplaciana, debido a que $\frac{1}{4}\nabla^2\rho = H_c + G_c$ (ver apartado I.2).

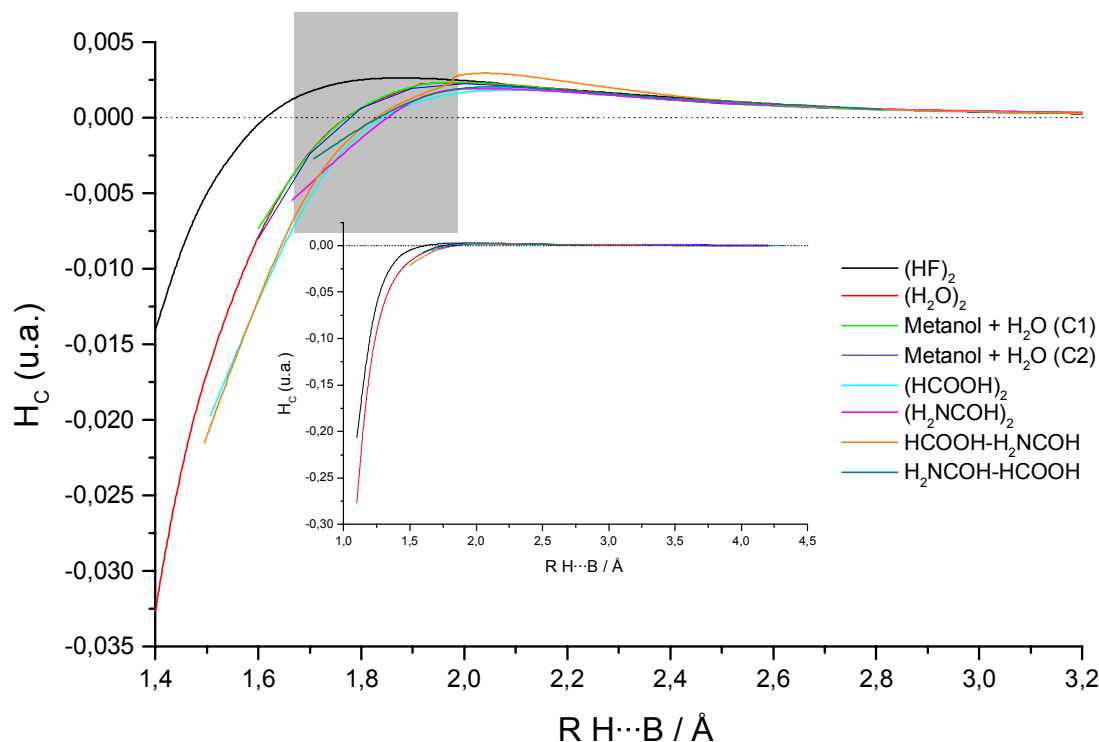


Figura V.7. Variación de la densidad de energía total en el BCP del enlace de hidrógeno en función de la distancia $H\cdots B$ para todos los sistemas estudiados. En la gráfica interior se muestra esta misma variación para un intervalo más amplio de distancias $H\cdots B$. La zona sombreada corresponde a la región donde se encuentran las distancias de equilibrio de los sistemas.

Clasificación del enlace de hidrógeno según la topología del punto crítico

Los resultados expuestos hasta ahora muestran que las propiedades topológicas del punto crítico siguen un comportamiento general en función de la distancia $H\cdots B$, independientemente de la naturaleza del sistema. A una distancia intermonomérica dada existe un acuerdo cualitativo y a menudo también cuantitativo en el valor de estas propiedades para sistemas de naturaleza semejante. Estos valores varían de una manera continua entre los que se dan en interacciones tipo van der Waals y los característicos de enlaces covalentes. Dependiendo de la distancia $H\cdots B$ de equilibrio, el sistema tendrá mayores semejanzas con uno u otro de estos extremos. Basándonos en los

distintos valores de la laplaciana, densidad de energía total y penetración que muestran los sistemas estudiados, se puede proponer la siguiente clasificación del enlace de hidrógeno en las diferentes regiones intermoleculares (las distancias $H\cdots B$ propuestas como límites de los intervalos son aproximadas, pudiendo existir pequeñas variaciones de unos sistemas a otros):

- Para distancias $H\cdots B$ mayores de aproximadamente 3 \AA no se puede hablar de enlace de hidrógeno. Por encima de esa distancia los átomos H y B no se interpenetran, el BCP tiene una densidad electrónica menor que 0.002 u.a. y la energía electrostática es la única componente de la interacción. Se puede decir así que la interacción es una mera atracción electrostática.

- En el intervalo de 3 \AA a 2 \AA el enlace de hidrógeno tiene un carácter débil. A la distancia $H\cdots B$ de aproximadamente 2 \AA la H_C toma su valor positivo máximo, y en este intervalo la laplaciana tiene valores positivos y bajos.

- Entre 2 y 1.75 \AA el enlace de hidrógeno tiene un carácter moderado. A partir de aproximadamente 1.75 \AA la densidad de energía total pasa a tomar valores negativos. En este intervalo la laplaciana en el BCP del enlace de hidrógeno tiene valores positivos pero más altos que para los enlaces de hidrógenos débiles.

- Entre 1.75 y 1.4 \AA el enlace de hidrógeno tiene un carácter fuerte. En 1.4 \AA la laplaciana en el BCP alcanza su valor positivo máximo, la densidad de energía total toma valores negativos y por consiguiente estos enlaces presentarán un cierto carácter covalente parcial.

- A distancias menores que 1.4 \AA el enlace de hidrógeno formado es muy fuerte, y tendrá características propias de enlaces covalentes, pudiendo llegar a tomar valores de la laplaciana negativos a distancias menores de 1.2 \AA . En estos enlaces de hidrógeno los valores de H_C serán fuertemente negativos.

A medida que la distancia del enlace de hidrógeno se hace más pequeña, el punto crítico del enlace se desplaza hacia posiciones más cercanas al átomo de H y la IAS se vuelve más curva, características ambas de enlaces covalentes. La clasificación propuesta guarda relación con la presentada en el capítulo II (tabla II.1), siendo los intervalos de clasificación muy semejantes, sólo que en esta ocasión el grupo de enlaces moderados se ha dividido en moderados y fuertes, pasando los enlaces de hidrógeno fuertes a considerarse ahora como muy fuertes. La clasificación aquí introducida se puede considerar más estricta puesto que los intervalos propuestos están basados en propiedades de la densidad electrónica que tienen un patrón común de

comportamiento para todos los dímeros. Aunque la clasificación presentada esté basada en el estudio de siete enlaces de hidrógeno, parece razonable pensar que se pudiera extender a otros sistemas y que su validez fuera más general, siempre y cuando la naturaleza de los átomos A y B sea comparable a los estudiados.

V.4. Variación con la distancia $H \cdots B$ de las propiedades integradas

El cálculo de las propiedades integradas en las cuencas atómicas definidas por la teoría AIM requiere un considerable tiempo computacional. Un análisis de la variación de estas propiedades con la distancia $H \cdots B$ es una tarea tan costosa que no se ha llevado a cabo sistemáticamente antes, más que para las estructuras de equilibrio de los dímeros unidos por enlaces de hidrógeno. Una de las principales aportaciones de esta tesis es la determinación de información de interés para caracterizar el enlace de hidrógeno, obtenida a partir del estudio de la variación con la distancia intermonomérica de estas propiedades integradas.

Tal como se analizó en el capítulo III, los criterios de Popelier basados en las propiedades integradas en la cuenca del hidrógeno se cumplen para todos los sistemas estudiados. Estos criterios establecen que al formarse en enlace de hidrógeno, H pierde carga electrónica (aumenta su valor positivo), descienden su momento dipolar y su volumen, y experimenta una desestabilización energética. En el capítulo IV se comprobó que estos cambios en las propiedades son más acusados cuanto menor es la distancia $H \cdots B$ y por lo tanto, mayor es la fuerza del enlace de hidrógeno (figuras IV.27-29). Únicamente constituye una excepción el dímero de HF, que como ya se ha visto a lo largo de toda la tesis presenta ciertas peculiaridades. Para el $(HF)_2$ a distancias cortas, la carga del H puede aumentar (disminuye su valor positivo) y su energía se hace más negativa al disminuir la distancia $H \cdots B$ (figura IV.27).

En esta tesis se ha extendido el análisis de las propiedades integradas a los átomos A y B. El estudio de la carga atómica revela que a la distancia de equilibrio ambos átomos ganan carga, aunque B lo hace en menor medida (tabla III.9). La ganancia de carga para el átomo A es mayor cuanto menor es la distancia $H \cdots B$. La variación del momento dipolar en estos átomos no tiene una tendencia clara, aunque normalmente los cambios son más acusados en A. El volumen del átomo B disminuye

al acercar los monómeros, debido a la penetración y lo hace de mayor manera cuanto menor es la distancia $H\cdots B$, en cambio el volumen del átomo A apenas varía. La energía del átomo A en la distancia de equilibrio siempre es menor que en el monómero. A distancias menores de 1.5 Å el átomo B experimenta una fuerte estabilización y A se desestabiliza, lo que hace suponer la formación de un hipotético enlace $H-B$ (figuras IV.28-30).

Si se analizan las propiedades integradas sumadas para todos los átomos de cada monómero, se observa que el monómero que actúa como dador protónico siempre gana carga negativa (figuras IV.31-34) y el que actúa como aceptor la pierde (aumenta su carga positiva), en perfecto acuerdo con la definición de Lewis de ácido-base que puede aplicarse al proceso de formación del enlace de hidrógeno. Aunque la transferencia de carga es mayor cuanto menor es la distancia $H\cdots B$, en general es muy pequeña. El momento dipolar del dador protónico disminuye como consecuencia de la disminución del momento en el enlace $A-H$, y el del aceptor protónico tiende a aumentar a medida que disminuye la distancia $H\cdots B$. La magnitud de los cambios en el momento dipolar es mayor que en la carga (aproximadamente el doble), lo que hace pensar que en el enlace de hidrógeno se produce principalmente una redistribución más que una transferencia de carga. El volumen de los dos monómeros disminuye en la interacción debido a la mutua interpenetración de los átomos H y B. Sin embargo el volumen del aceptor disminuye más que el del dador, ya que el volumen del átomo A experimenta un ligero incremento al acercar los monómeros. A medida que se aproximan en el espacio, el dador y el aceptor se estabilizan hasta la distancia de equilibrio (con la excepción del complejo de ácido fórmico/formamida) y a distancias más cortas, se produce una fuerte desestabilización del dador protónico y una estabilización del aceptor, lo que refuerza la idea de un proceso encaminado a la formación de un hipotético enlace $H-B$.

Cuando no hay dador ni aceptor netos, como sucede en los homodímeros de formamida y ácido fórmico, no hay transferencia de carga de una molécula a otra, el momento dipolar y el volumen disminuyen, y la energía total de cada monómero reproduce el comportamiento de la curva de potencial del dímero. Las propiedades monoméricas en estos casos son la mitad del valor de la propiedad en el dímero. En sistemas con más de un enlace de hidrógeno y que no sean equivalentes (complejo ácido fórmico/formamida), al separar los monómeros se produce primero la ruptura del enlace más débil, y por lo tanto las propiedades del otro enlace de hidrógeno sufren

ciertas variaciones asociadas al acortamiento que se produce en el enlace de hidrógeno que permanece.

Después del análisis de la variación de las propiedades del enlace de hidrógeno con la distancia intermonomérica, podemos establecer una lista de propiedades que se dan en los enlaces de hidrógeno estudiados. Las cuatro primeras propiedades de la siguiente lista, junto con las que hacen referencia sólo al átomo de hidrógeno, son las consideradas en los criterios de Popelier, aunque con alguna matización para englobar los enlaces de hidrógeno aquí estudiados. El resto de propiedades proporcionan extensiones de estos criterios a los átomos A y B, y a los monómeros:

- 1.- Topología consistente para cada enlace de hidrógeno (que exista un CP, BP y IAS).
- 2.- Un valor de ρ en el BCP en torno a un orden de magnitud menor que para un enlace covalente, y superior a 0.002 u.a. Aunque para enlaces de hidrógeno considerados como muy fuertes dentro de la clasificación anteriormente introducida, el valor de ρ puede ser comparable a los de enlaces covalentes.
- 3.- Un valor de $\nabla^2\rho$ en el BCP positivo y en caso de enlaces muy fuertes el valor de $\nabla^2\rho$ puede llegar a ser incluso negativo.
- 4.- Penetración mutua del hidrógeno y el átomo aceptor, B.
- 5.- Pérdida de carga del átomo de H.
- 6.- Ganancia de carga del átomo A y habitualmente de B.
- 7.- Transferencia de carga desde el monómero aceptor protónico al dador.
- 8.- Descenso del momento dipolar del átomo de H.
- 9.- Disminución del momento dipolar del dador protónico.
- 10.- Disminución del volumen del átomo de H.
- 11.- Disminución de volumen del átomo aceptor B.
- 12.- Disminución de volumen total de los monómeros, más acusada en el monómero aceptor de hidrógeno.
- 13.- Desestabilización energética del átomo de H.
- 14.- Estabilización energética del átomo A ó B que compensa la desestabilización del hidrógeno (estabilización global de la molécula).

Las propiedades relacionadas con el volumen atómico (10-12) son válidas únicamente a distancias H...B menores de 2.5 Å ya que a distancias mayores se pueden presentar situaciones distintas a las dadas y no cumplirse esa disminución debido a la elección de los límites de las cuencas atómicas (ver capítulo IV). Estas propiedades del

enlace de hidrógeno son extensibles a situaciones de no equilibrio, con la salvedad de la última, debido a que a distancias menores que la de equilibrio el dímero se desestabiliza, ya que el monómero dador protónico se desestabiliza fuertemente frente a la estabilización del aceptor (consecuencia de la desestabilización de A y la estabilización de B).

Estas propiedades se cumplen para todos los dímeros aquí analizados, aunque debido al carácter general del comportamiento con la distancia observado en el enlace de hidrógeno, es de esperar que sean válidas para otros sistemas. Sin embargo, es evidente que para comprobar la validez de esta afirmación se necesitan más estudios, particularmente en sistemas con enlaces de hidrógeno no convencionales.

Conclusiones

CONCLUSIONES

A continuación se resumen las conclusiones más relevantes, estructuradas en función de distintos intervalos de distancias $H\cdots B$ estudiados.

A largas distancias entre monómeros, la ligera interacción atractiva entre ellos es únicamente electrostática y no se observa señal alguna de deformación de densidad electrónica.

Cuando los monómeros se aproximan, desde una distancia de 1.5 Å mayor que la de equilibrio hasta ésta, para formar el enlace de hidrógeno $R-A-H\cdots B-R'$, la interacción revela lo siguiente:

La distancia $B-R'$ aumenta monótonamente mientras que la $R-A$ disminuye y la $A-H$ aumenta. Los cambios de estos dos enlaces del dador protónico son más acusados que la variación de $B-R'$ en el aceptor y además aumentan notoriamente en las proximidades del equilibrio (es como si los efectos electrostáticos decidieran el aumento de la longitud $B-R'$ pero sólo los no electrostáticos controlaran los cambios en $R-A$ y $A-H$). El alargamiento de los enlaces $A-H$ (especialmente) y $B-R'$ van asociados con una menor frecuencia en las vibraciones de tensión de los mismos (corrimiento al rojo) y una disminución en la densidad electrónica en sus puntos crítico. Lo contrario sucede con el enlace $R-A$: su acortamiento es consecuencia de un aumento de la densidad en el punto crítico y una mayor frecuencia de vibración (corrimiento al azul)

Se observa la siguiente variación combinada de efectos en los átomos $A-H\cdots B$. H pierde carga electrónica (se hace más positivo) y A y, en menor medida B, la ganan haciéndose más negativos mientras H disminuye su momento dipolar. El volumen atómico de H y B disminuye debido a su interpenetración mutua, mientras el de A aumenta algo por el alargamiento del enlace A-H.

Como consecuencia de estas variaciones atómicas, el monómero dador gana carga electrónica y disminuye su momento dipolar, mientras que el aceptor pierde carga. La magnitud de los cambios en las cargas atómicas es muy pequeña y su signo está de acuerdo con la definición de Lewis de ácido y base aplicada a la interacción. Por efecto de la penetración mutua de H y B, ambos monómeros disminuyen su volumen total aunque la contracción del aceptor es algo mayor dado que el alargamiento del enlace $A-H$ en el dador provoca una ligera dilatación de A que

compensa en parte la contracción de H. Hay una distancia que puede tomarse como umbral para revelar la existencia del enlace de hidrógeno: la separación $H\cdots B$ a partir de la cual la penetración total de los átomos H y B se hace positiva. A esa distancia, que está en las proximidades de 3 Å para todos los dímeros estudiados, la energía total de la interacción comienza a apartarse de la puramente electrostática y la densidad común a los dos monómeros indica la existencia de efectos cuánticos no electrostáticos.

Las propiedades del punto crítico del enlace $H\cdots B$ varían a medida que los monómeros se aproximan del siguiente modo. La densidad electrónica aumenta suave y monótonamente con valores dentro de un estrecho rango casi independiente del tipo de sistema particular y aproximadamente un orden de magnitud menor que los valores típicos de enlaces covalentes. La laplaciana de la densidad aumenta muy suavemente pero siempre dentro de valores positivos y muy pequeños, lo que revela que en el enlace $H\cdots B$ ocurre una depresión local de densidad electrónica. La densidad de energía total aumenta casi imperceptiblemente, siempre con valores positivos indicativos de que la naturaleza de la interacción está dominada por la energía cinética y no por la potencial, característica propia de las interacciones no covalentes.

Cuando los monómeros continúan acercándose a distancias más cortas que la de equilibrio $H\cdots B$, enseguida aparecen variaciones notorias que sugieren que la naturaleza de la interacción está cambiando hacia propiedades típicas de un enlace covalente. En particular, a distancias $H\cdots B$ menores que la de equilibrio:

La energía atómica del átomo A aumenta y la de B disminuye rápidamente lo que provoca una fuerte desestabilización del monómero dador y una igualmente fuerte estabilización del aceptor.

El punto crítico del enlace $H\cdots B$ se desplaza a posiciones muy próximas al átomo de hidrógeno y el aumento de la densidad electrónica en ese punto se acelera notoriamente. Inmediatamente después de la distancia de equilibrio, la laplaciana de la densidad en el punto crítico aumenta hasta alcanzar un máximo positivo para caer rápidamente a continuación y descender en apenas 0.2 Å a dominios negativos típicos ya de enlaces puramente covalentes. La densidad de energía total en el punto crítico disminuye inmediatamente después de la distancia de equilibrio cayendo bruscamente en el dominio de valores negativos.

El cambio de signo en la laplaciana indica que se empieza a concentrar localmente carga en el enlace de hidrógeno. Los valores negativos de la densidad de

energía total revelan un predominio de la energía potencial sobre la cinética. Ambas observaciones son características de una interacción compartida propia de enlaces covalentes.

En resumen, los cambios que ocurren con la distancia intermolecular a medida que los dos monómeros se acercan son coherentes con una redistribución de la densidad electrónica asociada a una interpenetración de sus nubes de carga. Esa redistribución provoca variaciones locales del entorno electrónico de los átomos A, H y B que se manifiesta en cambios en el momento dipolar, volumen, energía total y, en menor extensión, población electrónica en el sentido de transferir débilmente carga desde el monómero aceptor al dador. Asociados a esa redistribución se producen los cambios geométricos de los enlaces mientras que el resto de parámetros (ángulos de enlace y otras distancias) apenas sufren modificación.

La redistribución de densidad electrónica muestra las características propias de una interacción no compartida, pero sólo su tratamiento mecanocuántico permite dar cuenta de las propiedades observadas de los dímeros. Es esencial la existencia de una densidad continua de carga común a los monómeros unidos por el enlace de hidrógeno, lo que es incompatible con un simple tratamiento electrostático.

Las variaciones con la separación intermolecular de las propiedades del enlace de hidrógeno presentadas en este trabajo permiten caracterizar la interacción a una distancia $H\cdots B$ dada. Aunque la muestra de dímeros tratados es reducida, es razonable conjeturar que se podrían deducir las propiedades del enlace de hidrógeno en otro dímero diferente sin más que considerar su distancia $H\cdots B$ de equilibrio, siempre que los átomos A y B sean flúor, oxígeno y nitrógeno. No obstante, es evidente que para confirmar esta conjetura son necesarios más estudios que amplíen la muestra de sistemas tratados.

Apéndices

APÉNDICE I

Teoremas de Hohenberg-Kohn.

En 1964 Hohenberg y Kohn [1] formularon dos teoremas claves para la constitución de la Teoría de Funcionales de la Densidad. El primero de ellos legitima la densidad electrónica como elemento clave de la Teoría. Su enunciado es el siguiente:

- *Salvo por una constante aditiva trivial, el potencial externo de un sistema $V(\vec{r})$ y el número de electrones N , que fijan todas las propiedades del estado fundamental, vienen determinados completamente por la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$.*

La demostración del teorema, por reducción al absurdo, es simple:

Se considera la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ del estado fundamental. Su integración sobre todo el espacio daría el número de electrones del sistema, N . Esta densidad electrónica define un potencial externo $V(\vec{r})$ que es único. Para la demostración del teorema se supone la existencia de dos potenciales externos que dieran lugar a la misma densidad electrónica para el estado fundamental $\rho(\vec{r})$. Si esto fuera así existirían dos hamiltonianos \hat{H} y \hat{H}' , con funciones de onda Ψ y Ψ' , que tendrían la misma densidad electrónica. Tomando Ψ' como función de prueba del hamiltoniano \hat{H} , y haciendo uso del principio variacional de la energía para el estado fundamental de la función de onda ($E_0[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \leq E[\tilde{\Psi}]$, donde E_0 es la energía exacta para el estado fundamental Ψ del sistema y $\tilde{\Psi}$ es una función de onda de prueba), se tiene:

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad (\text{A.I.1})$$

donde simplemente se ha sumado y restado $\langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle$. E_0 hace referencia a la energía del estado fundamental descrito por el hamiltoniano \hat{H} . La expresión (A.I.1) se puede escribir como:

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [V(\vec{r}) - V'(\vec{r})] d\tau \quad (\text{A.I.2})$$

siendo $E'_0 = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle$ la energía del estado fundamental descrito por el hamiltoniano \hat{H}' . Para la obtención de la expresión (A.I.2) se ha tenido en cuenta el hecho de que

$\int \Psi'^* \Psi' d\tau = \int \Psi^* \Psi d\tau = \rho(\vec{r})$, y la suposición de partida de que los hamiltonianos sólo difieren en su potencial externo.

De manera similar, tomando Ψ como función de prueba del hamiltoniano \hat{H}' , se obtiene:

$$E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle = E_0 + \int \rho(\vec{r}) [V'(\vec{r}) - V(\vec{r})] d\tau \quad (\text{A.I.3})$$

Cambiando el signo de esta última integral y sumando las expresiones (A.I.2) y (A.I.3) se obtiene:

$$\left. \begin{aligned} E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [V(\vec{r}) - V'(\vec{r})] d\tau \\ E'_0 < E_0 - \int \rho(\vec{r}) [V(\vec{r}) - V'(\vec{r})] d\tau \end{aligned} \right\} E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (\text{A.I.4})$$

La expresión (A.I.4) es una contradicción, en consecuencia no puede haber dos potenciales externos distintos que den lugar a la misma densidad electrónica para su estado fundamental.

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn proporciona el principio variacional de la energía para la densidad electrónica:

- Para una densidad de prueba $\tilde{\rho}(\vec{r})$, definida positiva, $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$, y normalizada al número de electrones del sistema, $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$, se obtiene una energía total E_V , que depende sólo del potencial externo $V(\vec{r})$, y que es siempre mayor que la energía total exacta, $E_0 \leq E_V[\tilde{\rho}]$. La igualdad implica que $\tilde{\rho}(\vec{r})$ es la verdadera densidad electrónica del estado fundamental.

Para probar este teorema basta con notar que el teorema anterior asegura que $\tilde{\rho}(\vec{r})$ determina su propio potencial externo $\tilde{V}(\vec{r})$, hamiltoniano \tilde{H} , y función de onda $\tilde{\Psi}$, que puede ser usada como función de prueba para el hamiltoniano determinado por el potencial $V(\vec{r})$. Teniendo este hecho en cuenta se hace uso del teorema variacional de la energía para la función de onda y se obtiene:

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = E[\tilde{\Psi}] = E_V[\tilde{\rho}] \geq E_V[\rho_0] = E_0 \quad (\text{A.I.5})$$

donde $\tilde{\Psi}$ es una función de onda de prueba para el hamiltoniano \tilde{H} .

APÉNDICE II

Formas analíticas de algunos funcionales ampliamente usados en cálculos DFT.

Funcional de correlación local de Vosko, Wilk y Nusair [12], VWN

$$E_C^{VWN}[\rho] = \int \rho E_C(x, \zeta) d\vec{r}$$

$$\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta, \quad x = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/6}, \quad \zeta = \frac{\rho_\alpha + \rho_\beta}{\rho}$$

$$E_C(x, \zeta) = E_C^P(x) + E_C^A(x)g(\zeta) \left\{ 1 + \left[\frac{4}{9(2^{1/3} - 1)} \frac{E_C^F(x) - E_C^P(x)}{E_C^A(x)} - 1 \right] \zeta^4 \right\}$$

$$g(\zeta) = \frac{9}{8} \left[(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2 \right]$$

$$E_C^Q(x) = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(2x_0+b)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\}$$

$$X(x) = x^2 + bx - c, \quad Q = (4c - b^2)^{1/2}$$

A, b y c son distintos para cada superíndice Q.

Funcional de canje no local de Becke [13]

$$V_X^B[\rho] = V_X^{LDA}[\rho] - \int \rho^{4/3} \frac{bx^2}{1 + 6bx \sinh^{-1} x} d\vec{r}$$

$$x = \frac{\nabla\rho \cdot \nabla\rho}{\rho^{4/3}}; \quad \rho: \rho_\alpha, \rho_\beta$$

donde b es un parámetro empírico que contiene a c_x .

Funcional de correlación no local con correcciones de gradiente Lee-Yang-Parr [14], LYP

$$V_C^{LYP}[\rho] = \int L[\rho] d\vec{r}$$

$$L = -\frac{4a}{1+d\rho^{-1/3}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho} - 2^{11/3} C_F abw(\rho) \rho_\alpha \rho_\beta (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) + f'_{\alpha\alpha} \gamma_{\alpha\alpha} + f'_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} + f'_{\beta\beta} \gamma_{\beta\beta}$$

$$f'_{\alpha\alpha} = -abw(\rho) \left[\frac{1}{9} \rho_\alpha \rho_\beta \left\{ 1 - 3\partial(\rho) - [\partial(\rho) - 11] \frac{\rho_\alpha}{\rho} \right\} - \rho_\beta^2 \right]$$

$$f'_{\alpha\beta} = -abw(\rho) \left\{ \frac{1}{9} \rho_\alpha \rho_\beta [47 - 7\partial(\rho)] - \frac{4}{3} \rho^2 \right\}$$

$$f'_{\beta\beta} = -abw(\rho) \left[\frac{1}{9} \rho_\alpha \rho_\beta \left\{ 1 - 3\partial(\rho) - [\partial(\rho) - 11] \frac{\rho_\beta}{\rho} \right\} - \rho_\alpha^2 \right]$$

$$w(\rho) = \frac{e^{-c\rho^{-1/3}}}{1+d\rho^{-1/3}} \rho^{-11/3}, \quad \partial(\rho) = c\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1+d\rho^{-1/3}}$$

$$\gamma_{\alpha\alpha} = \nabla \rho_\alpha \cdot \nabla \rho_\alpha, \quad \gamma_{\alpha\beta} = \nabla \rho_\alpha \cdot \nabla \rho_\beta, \quad \gamma_{\beta\beta} = \nabla \rho_\beta \cdot \nabla \rho_\beta$$

$$\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta, \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$$

a, b, c, d: constantes numéricas

APÉNDICE III

Densidad de energía cinética

El Teorema de la divergencia de Gauss establece que:

$$\iiint_{\Omega} \vec{\nabla} \cdot \vec{V} \, dV = \iint_S \vec{V} \cdot \vec{n} \, dS \quad (\text{A.III.1})$$

El integrando de la integral de volumen es la divergencia del campo vector \vec{V} que se define como:

$$\text{div}(\vec{V}) = \frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{\partial V_y}{\partial y} + \frac{\partial V_z}{\partial z} = \vec{\nabla} \cdot \vec{V} \quad (\text{A.III.2})$$

La definición de la laplaciana de una función es:

$$\nabla^2 f = \nabla \cdot \nabla f = \frac{\partial^2 f_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f_z}{\partial z^2} \quad (\text{A.III.3})$$

Una consecuencia directa e importante del teorema (A.III.1) aplicado a la densidad electrónica es que la integral de volumen de la laplaciana de ρ , $\nabla^2 \rho$, sobre la cuenca atómica Ω es nula:

$$\iiint_{\Omega} \nabla^2 \rho \, dV = \iiint_{\Omega} \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \rho \, dV = \iint_S \vec{\nabla} \rho \cdot \vec{n} \, dS = 0 \quad (\text{A.III.4})$$

La superficie de un átomo viene delimitada por las IAS en las zonas de enlace con átomos vecinos, y se extiende hasta el infinito en las zonas abiertas. El gradiente de la densidad, $\nabla \rho$, se anula en el infinito y las superficies interatómicas vienen definidas por la condición de flujo cero, ecuación (I.22), por ello la integral de superficie sobre la cuenca atómica en la ecuación (A.III.4) es igual a cero. Esta aplicación del teorema del Gauss se utiliza como test para comprobar la calidad de la integración numérica sobre la cuenca atómica, puesto que la integral de la laplaciana en el volumen atómico debe ser cero.

El cálculo de la energía cinética se obtiene por aplicación del operador $-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2$ a la función de onda del sistema. Si se considera la expresión:

$$\nabla^2 (\Psi * \Psi) = \Psi * \nabla^2 \Psi + \Psi \nabla^2 \Psi * + 2 \nabla \Psi * \cdot \nabla \Psi \quad (\text{A.III.5})$$

la definición de energía cinética en un caso polieletrónico general se puede escribir de la forma:

$$-\frac{1}{2} \sum_i [\Psi^* \nabla_i^2 \Psi + \Psi \nabla_i^2 \Psi^*] = \frac{2}{2} \sum_i \nabla_i \Psi^* \cdot \nabla_i \Psi - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 (\Psi^* \Psi) \quad (\text{A.III.6})$$

Sumando sobre las todas las coordenadas de espín e integrando sobre las coordenadas espaciales de todos los electrones excepto de uno, se tiene:

$$-\frac{1}{2} N \int [\Psi^* \nabla_i^2 \Psi + \Psi \nabla_i^2 \Psi^*] d\tau' = \frac{2}{2} \int \nabla_i \Psi^* \cdot \nabla_i \Psi d\tau' - \frac{1}{2} \int \nabla_i^2 (\Psi^* \Psi) d\tau' \quad (\text{A.III.7})$$

Recordando la definición de densidad electrónica (I.1), el último término de esta expresión es la integral de la laplaciana de la densidad.

Si se define las siguientes propiedades:

$$K(\vec{r}) = -\frac{1}{4} N \int [\Psi^* \nabla^2 \Psi + \Psi \nabla^2 \Psi^*] d\tau' \quad (\text{A.III.8})$$

$$G(\vec{r}) = \frac{1}{2} N \int \nabla \Psi^* \cdot \nabla \Psi d\tau' \quad (\text{A.III.9})$$

la expresión (A.III.7), puede escribirse en la forma:

$$K(\vec{r}) = G(\vec{r}) - \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\vec{r}) \quad (\text{A.III.10})$$

$K(\vec{r})$ y $G(\vec{r})$ son dos definiciones distintas de densidad de energía cinética que tendremos que considerar en el estudio local de regiones espaciales particulares. La integración de (A.III.10) sobre una región del espacio Ω es

$$\int_{\Omega} K(\vec{r}) d\tau = \int_{\Omega} G(\vec{r}) d\tau - \frac{1}{4} \int_{\Omega} \nabla^2 \rho(\vec{r}) d\tau \quad (\text{A.III.11})$$

que da lugar a una igualdad entre los valores globales de la energía cinética cuando la integral de la laplaciana de ρ sea cero, lo que ocurre cuando la integración se hace:

(i) sobre todo el espacio,

$$\langle \hat{T} \rangle = T = K = G$$

(ii) sobre una región delimitada por una superficie de flujo cero, como se indica en (A.III.4):

$$T(\Omega) = G(\Omega) = K(\Omega) \quad (\text{A.III.12})$$

En ambos casos hemos introducido el símbolo T para resaltar que la integración sobre todo el espacio o sobre una cuenca atómica Ω conduce un único valor de energía cinética total con independencia de que existan dos definiciones de densidad local de energía cinética.

APÉNDICE IV

Geometrías de equilibrio

En este apéndice se muestran las tablas con los distintos parámetros geométricos para las estructuras en el equilibrio de todos los monómeros y dímeros estudiados. En todas las tablas, los valores B3LYP se refieren a la optimización B3LYP/6-311++G(d,p) realizada en este trabajo.

Tabla A.IV.1. Geometrías de equilibrio de H₂O y HF. Las distancias de enlace se dan en Å y los ángulos en grados.

H ₂ O			
Parámetro	B3LYP	CCSD(T) ^a	Experimental ^b
r (O—H)	0.962	0.957	0.957
θ (HOH)	105.1	104.2	104.6
HF			
Parámetro	B3LYP	CCSD(T) ^a	Experimental ^c
r (H—F)	0.922	0.916	0.917

^a Base cc-pCVQZ, Klopper [143]

^b Bakkas *et al.* [144].

^c Huber y Herzberg [145].

Tabla A.IV.2. Geometría de equilibrio del CH₃OH. Numeración de los átomos según la figura III.1. Las distancias de enlace se dan en Å y los ángulos en grados.

Parámetro	B3LYP	CCSD(T) ^a	Experimental ^b
r (O ₁ H ₁)	0.961	0.961	0.945
r (O ₁ C ₁)	1.424	1.421	1.426
r (C ₁ H _{3,4})	1.097	1.094	1.100
r (C ₁ H ₂)	1.090	1.088	1.094
θ (C ₁ O ₁ H ₁)	108.8	107.9	108.3
θ (H _{3,4} C ₁ O ₁)	112.1	111.9	
θ (H _{3,4} C ₁ H ₂)	108.4	108.6	
θ (O ₁ C ₁ H ₂)	106.7	106.7	106.2
τ (H _{3,4} C ₁ O ₁ H ₁)	61.5		
τ (H ₂ C ₁ O ₁ H ₁)	180.0		

^a Base aug-cc-pVTZ, Miani *et al.* [146].

^b Less y Baker [147], y Malinson y McKean [148]

Tabla A.IV.3. Geometría de equilibrio del ácido fórmico. Numeración de los átomos según la figura III.1. Las distancias de enlace se dan en Å y los ángulos en grados.

Parámetro	B3LYP	MP2 ^a	Experimental ^b
r (O ₂ C ₁)	1.199	1.213	1.202
r (C ₁ H ₂)	1.098	1.093	1.097
r (C ₁ O ₁)	1.347	1.351	1.343
r (O ₁ H ₁)	0.971	0.972	0.972
θ (O ₂ C ₁ H ₂)	125.3	124.5	106.3
θ (O ₂ C ₁ O ₁)	125.2		124.6
θ (C ₁ O ₁ H ₁)	107.9	106.1	106.3
θ (O ₁ C ₁ H ₂)	109.5	109.5	109.1 ^c
τ (O ₂ C ₁ O ₁ H ₁)	0.0		0.0
τ (H ₂ C ₁ O ₁ H ₁)	180.0		180.0

^a Base 6-311G(d,p), Jursic [139].

^b Harmony *et al.* [140].

^c Amenningen *et al.* [149].

Tabla A.IV.4. Geometría de equilibrio de la formamida. Numeración de los átomos según la figura III.1. Las distancias de enlace se dan en Å y los ángulos en grados.

Parámetro	B3LYP	CCSD(T) ^a	Experimental ^b
r (H ₂ N ₁)	1.009	1.003	1.002
r (N ₁ H ₃)	1.007	1.000	1.002
r (C ₁ N ₁)	1.361	1.356	1.352
r (O ₁ C ₁)	1.211	1.211	1.219
r (C ₁ H ₁)	1.106	1.097	1.098
θ (H ₂ N ₁ H ₃)	119.2		121.6
θ (H ₂ N ₁ C ₁)	119.5	119.3	118.5
θ (H ₃ N ₁ C ₁)	121.3	121.1	120.0
θ (N ₁ C ₁ O ₁)	124.9	125.0	124.7
θ (N ₁ C ₁ H ₁)	112.4	112.0	112.7
θ (O ₁ C ₁ H ₁)	122.7		122.5
τ (O ₁ C ₁ N ₁ H ₂)	0.0	0.0	0.0
τ (H ₃ N ₁ C ₁ H ₁)	0.0	0.0	0.0

^a Base PVTZ, Fogarasi y Szalay [150].

^b Hirota *et al.* [151].

Tabla A.IV.5. Geometrías de equilibrio del $(\text{HF})_2$ y $(\text{H}_2\text{O})_2$. Numeración de los átomos según figura III.1. Las distancias de enlace se dan en Å y los ángulos en grados.

Parámetro	B3LYP	CCSD(T) ^a	Experimental
$(\text{HF})_2$			
$r(\text{F}_1\text{H}_1)$	0.929	0.922	
$r(\text{F}_2\text{H}_2)$	0.926	0.920	
$R(\text{F}_1\cdots\text{F}_2)$	2.747	2.73	2.72 ± 0.03^b
$R(\text{H}_1\cdots\text{F}_2)$	1.831	1.818	
$\theta(\text{H}_1\text{F}_1\text{F}_2)$	8.0	7.0	$10 \pm 6^b, 7 \pm 3^c$
$\theta(\text{H}_2\text{F}_2\text{F}_1)$	116.3	111	$117 \pm 6^b, 120 \pm 2^c$
$(\text{H}_2\text{O})_2$			
$r(\text{O}_1\text{H}_1)$	0.970	0.956	
$r(\text{O}_1\text{H}_2)$	0.961	0.951	
$r(\text{O}_2\text{H}_3)$	0.963	0.953	
$r(\text{O}_2\text{H}_4)$	0.963	0.953	
$\theta(\text{H}_2\text{O}_1\text{H}_1)$	105.2	105.3	106^d
$\theta(\text{H}_3\text{O}_2\text{H}_4)$	105.6	105.5	106^d
$R(\text{O}_1\cdots\text{O}_2)$	2.900	2.925	2.91 ± 0.005^e
$R(\text{H}_1\cdots\text{O}_2)$	1.932		
$\theta(\text{H}_1\text{O}_1\text{O}_2)$	5.8	4.3	5 ± 10^d
$\theta(\text{O}_1\text{O}_2\text{H}_1)$	132.8	128.2	123 ± 10^d

^a Para $(\text{HF})_2$, extrapolación a base completa por Peterson y Dunning [131]. Para $(\text{H}_2\text{O})_2$, optimización con corrección de punto cero de una base ANO con 148 funciones, Schütz *et al.* [132].

^b Howard *et al.* [133].

^c Gutowsky *et al.* [134].

^d Odotola y Dyke [135].

^e Valor obtenido con correcciones de anarmonicidad de Mas *et al.* [136] al valor de la distancia experimental dado por Odotola y Dyke en la referencia [135].

Tabla A.IV.6. Geometría de equilibrio de dos conformaciones del complejo CH₃OH/H₂O. Numeración de los átomos según figura III.1. Las distancias de enlace se dan en Å y los ángulos en grados.

Parámetro	B3LYP	MP2 ^a	Experimental ^b
C1			
r (CO ₁)	1.418	1.415	1.425
r (O ₁ H ₁)	0.968	0.964	0.945
r (CH ₂)	1.091	1.091	1.091
r (CH ₃₍₄₎)	1.098	1.091	1.094
r (O ₂ H ₅₍₆₎)	0.963	0.960	0.972
θ (H ₁ O ₁ C)	108.8	107.0	108.5
θ (O ₁ CH ₂)	107.3	107.3	109.5
θ (H ₂ CH ₃₍₄₎)	108.2		
θ (H ₅ O ₂ H ₆)	105.6	104.2	104.5
τ (H ₅₍₆₎ O ₂ H ₁ O ₁)	± 62.1	± 60.0	± 68.7
R (O ₁ ⋯O ₂)	2.908	2.901	2.977
R (H ₁ ⋯O ₂)	1.941	1.937	2.032
θ (O ₁ H ₁ O ₂)	176.8	180.0	179.0
C2			
r (CO ₁)	1.432	1.428	1.425
r (O ₁ H ₁)	0.962	0.960	0.945
r (CH ₂)	1.089	1.094	1.091
r (CH ₃₍₄₎)	1.095	1.094	1.094
r (O ₂ H ₅)	0.972	0.967	0.972
r (O ₂ H ₆)	0.961	0.958	0.972
θ (H ₁ O ₁ C)	109.3	108.0	108.5
θ (O ₁ CH ₂)	106.6	111.3	109.5
θ (H ₂ CH ₃₍₄₎)	108.8	109.6	
θ (H ₅ O ₂ H ₆)	105.0	103.6	104.5
R (O ₂ ⋯O ₁)	2.872	2.851	2.977
R (H ₅ ⋯O ₁)	1.901	1.890	2.005
θ (O ₂ H ₅ O ₁)	179.2	172.2	179.0
θ (H ₅ O ₁ H ₁)	114.5		

^a Optimización MP2(full)/6-311+G(d,p), Gonzalez *et al.* [137].

^b Stockman *et al.* [138].

Tabla A.IV.7. Geometría de equilibrio del dímero de ácido fórmico. Numeración de los átomos según figura III.1. Las distancias de enlace se dan en Å y los ángulos en grados.

Parámetro	B3LYP	MP2 ^a	Experimental ^b
$r(\text{O}_1\text{H}_1)$	0.998	0.995	1.033
$r(\text{C}_1\text{O}_1)$	1.314	1.320	1.320
$r(\text{C}_1\text{O}_2)$	1.219	1.230	1.217
$R(\text{H}_1\cdots\text{O}_4)$	1.703	1.711	1.720
$R(\text{O}_1\cdots\text{O}_4)$	2.699		2.696
$\theta(\text{O}_1\text{H}_1\text{O}_4)$	176.4	178.9	172.7
$\theta(\text{H}_2\text{C}_1\text{O}_1)$	111.6	122.0	118.4
$r(\text{H}_2\text{C}_1)$	1.096	1.079	1.079
$\theta(\text{O}_2\text{C}_1\text{H}_2)$	122.1		115.4
$\theta(\text{H}_2\text{C}_1\text{O}_1)$	111.6		
$\theta(\text{O}_2\text{C}_1\text{O}_1)$	126.2		126.2
$\theta(\text{C}_1\text{O}_1\text{H}_1)$	110.5	109.4	108.5
$\tau(\text{O}_2\text{C}_1\text{O}_1\text{H}_1)$	-0.3		0.0
$\tau(\text{H}_1\text{O}_1\text{C}_1\text{H}_2)$	180.0		180.0

^a Optimización MP2/6-311G(d,p), Jursic [139].

^b Harmony *et al.* [140].

Tabla A.IV.8. Geometría de equilibrio del dímero de formamida. Numeración de los átomos según figura III.1. Las distancias de enlace se dan en Å y los ángulos en grados.

Parámetro	B3LYP	MP2
r (H ₂ N ₁)	1.026	1.021 ^a
r (H ₃ N ₁)	1.007	1.007 ^b
r (C ₁ N ₁)	1.343	1.343 ^a
r (O ₁ C ₁)	1.227	1.238 ^a
r (H ₁ C ₁)	1.104	1.098 ^b
R (H ₂ ...O ₂)	1.886	1.886 ^a , 1.825 ^c
R (O ₁ ...H ₅)	1.885	1.886 ^a , 1.825 ^c
θ (H ₃ N ₁ H ₂)	119.7	119.8 ^b
θ (H ₂ N ₁ C ₁)	120.4	120.5 ^a
θ (H ₁ C ₁ O ₁)	120.9	
θ (O ₁ C ₁ N ₁)	125.3	124.3 ^a
θ (N ₁ H ₂ O ₂)	171.1	175.0 ^a , 174.2 ^c
θ (H ₂ O ₂ C ₂)	123.3	118.9 ^a , 120.1 ^c
θ (C ₁ O ₁ H ₅)	171.1	175.0 ^a , 174.2 ^c
θ (O ₁ H ₅ N ₂)	123.3	118.9 ^a , 120.1 ^c
τ (O ₁ C ₁ N ₁ H ₂)	0.0	0.0 ^a
τ (C ₁ O ₁ H ₅ N ₂)	1.3	0.0 ^a
τ (C ₂ O ₂ H ₂ N ₁)	-0.5	0.0 ^a

^a Optimización MP2/6-31G(d,p), Kim *et al.* [142].

^b Optimización MP2(FC)/6-31+G**, Shimoni *et al* [152].

^c Optimización MP2/aug-cc-pVTZ, Vargas *et al.* [141].

Tabla A.IV.9. Geometría de equilibrio del complejo formado por la formamida y el ácido fórmico. Numeración de los átomos según figura III.1. Las distancias de enlace se dan en Å y los ángulos en grados.

Parámetro	B3LYP
$R(\text{O}_1\text{H}_4)$	1.669
$R(\text{H}_2\text{O}_2)$	1.915
$r(\text{H}_2\text{N}_1)$	1.023
$r(\text{O}_1\text{C}_1)$	1.230
$r(\text{H}_4\text{O}_3)$	1.003
$r(\text{O}_2\text{C}_2)$	1.216
$r(\text{C}_2\text{H}_5)$	1.098
$r(\text{C}_2\text{O}_3)$	1.316
$r(\text{N}_1\text{C}_1)$	1.340
$r(\text{N}_1\text{H}_3)$	1.007
$r(\text{C}_1\text{H}_1)$	1.101
$\theta(\text{C}_1\text{O}_1\text{H}_4)$	126.2
$\theta(\text{O}_1\text{H}_4\text{O}_3)$	177.5
$\theta(\text{N}_1\text{H}_2\text{O}_2)$	162.4
$\theta(\text{H}_2\text{O}_2\text{C}_2)$	126.4
$\theta(\text{H}_2\text{N}_1\text{C}_1)$	119.4
$\theta(\text{O}_1\text{C}_1\text{N}_1)$	125.1
$\theta(\text{H}_4\text{O}_3\text{C}_2)$	111.6
$\theta(\text{O}_2\text{C}_2\text{O}_3)$	126.5
$\tau(\text{N}_1\text{H}_2\text{O}_2\text{C}_2)$	0.0

APÉNDICE V

Frecuencias vibracionales

En este apéndice se recoge una colección de tablas con las frecuencias vibracionales para la geometría de equilibrio de los sistemas estudiados. Así mismo se presenta una asignación de las frecuencias haciendo uso de la simetría de la geometría de mínimo (esta asignación en muchos casos es tan sólo tentativa). En todas las tablas, los valores B3LYP se refieren a la optimización y cálculo de frecuencias B3LYP/6-311++G(d,p) realizada en este trabajo. La numeración atómica empleada viene dada en la figura III.1.

Tabla A.V.1. Frecuencias vibracionales (en cm^{-1}) del dímero y monómero de fluoruro de hidrógeno.

Asignación, modo normal	B3LYP	MP2-R12 ^a	Experimental
<i>Intermolecular</i>			
Flexión cis $\omega_3 (A')$	578	544	485 ^b 425.3 ^c
Tensión F-F $\omega_4 (A')$	163 145 ^d	156	151 ^b 126.4 ^c
Flexión trans $\omega_5 (A')$	226	207	211 ^b 160.6 ^c
Torsión $\omega_6 (A'')$	461	465	401 ^b 378.7 ^c
<i>Intramolecular</i>			
Tensión del Dador F ₁ H ₁ $\omega_2 (A')$	3955	4013	4048 ^b 3868.1 ^c
Tensión del Aceptor F ₂ H ₂ $\omega_1 (A')$	4056	4087	4100 ^b 3930.9 ^c
<i>Monómero</i>			
Tensión	4093		4138.3 ^e

^a Frecuencias armónicas de la hipersuperficie 6D de Klopper *et al.* [157].

^b Estimación experimental de frecuencias armónicas calculadas por el ajuste empírico de la hipersuperficie 6D de Klopper *et al.* [157].

^c Frecuencias anarmónicas, Klopper *et al.* [157].

^d Frecuencia anarmónica obtenida por el ajuste a un potencial tipo Morse calculada en este trabajo.

^e Frecuencia armónica, Moskowitz *et al.* [168].

Tabla A.V.2. Frecuencias vibracionales (en cm^{-1}) del dímero y monómero de agua. La definición de los modos normales ω_i es la dada por Reimers y Watts [169].

Asignación, modo normal	B3LYP	MP2 ^a	RW ^b	Experimental	
<i>Intermolecular</i>					
Torsión dador $\omega_{12}(A'')$	140	140	141	90 ^c	87.7 ^d
Twist aceptor $\omega_{11}(A'')$	176	145	147	119 ^c	108 ^d
Aleteo aceptor $\omega_8(A')$	199	157	155	105 ^c	102.8 ^d
Flexión en el plano $\omega_6(A')$	374	354	342	142 ^c	103.1 ^d
Tensión O-O $\omega_7(A')$	165 143 ^e	186	185	150 ^c	147 ^f
Flexión fuera del plano $\omega_{10}(A'')$	675	645	632		
<i>Intramolecular</i>					
Flexión aceptor $\text{H}_3\text{-O}_2\text{-H}_4$ $\omega_5(A')$	1613	1624		1593 ^f	1653 ^g
Flexión dador $\text{H}_2\text{-O}_1\text{-H}_1$ $\omega_4(A')$	1629	1655		1611 ^f	1669 ^g
Tensión dador O_1H_1 en HB $\omega_3(A')$	3705	3748		3545 ^f	3718 ^g
Tensión simétrica aceptor O_2H $\omega_2(A')$	3814	3838		3600 ^f	3797 ^g
Tensión libre dador O_1H_2 $\omega_1(A')$	3892	3934		3709 ^f	3881 ^g
Tensión asimétrica aceptor O_2H $\omega_9(A'')$	3914	3955		3726 ^f	3899 ^g
<i>Monómero</i>					
Flexión (A_1)	1601	1621		1649 ^h	1589 ⁱ
Tensión simétrica (A_1)	3818	3855		3832 ^h	3638 ⁱ
Tensión asimétrica (B_2)	3924	3982		3943 ^h	3734 ⁱ

^a Base aug-cc-pVTZ, frecuencias armónicas, cálculos de Xantheas y Dunning [170].

^b Frecuencias armónicas para la superficie de potencial intermolecular de Reimers y Watts [169].

^c Frecuencias armónicas, Braly *et al.* [171a].

^d Frecuencias anarmónicas, Braly *et al.* [171b].

^e Frecuencia anarmónica obtenida por el ajuste a un potencial tipo Morse calculada en este trabajo.

^f Frecuencias armónicas, Bentwood *et al.* [172].

^g Estimación experimental de frecuencias armónicas, Fredin *et al.* [173].

^h Frecuencias armónicas, Hoy *et al.* [174].

ⁱ Espectro IR en matriz de argon, Bakkas *et al.* [144].

Tabla A.V.3. Frecuencias vibracionales armónicas (en cm^{-1}) de los dos conformeros del dímero metanol/agua y metanol. La definición de los modos normales de vibración es la dada por Bakkas *et al.* [175, 144].

Asignación	B3LYP		MP2 ^a		Experimental ^b	
	<i>C1</i>	<i>C2</i>	<i>C1</i>	<i>C2</i>	<i>C1</i>	<i>C2</i>
<i>Intermolecular</i>						
Torsión HB (<i>A'</i>)	55	52				
Aleteo aceptor (<i>A'</i>)	77	65				
Twist aceptor (<i>A''</i>)	93	128				
Tensión O...O (<i>A'</i>)	172 131 ^c	188 133 ^c				
Flexión fuera plano	205	288				
Flexión en plano (<i>A'</i>)	256	383				
<i>Intramolecular: CH₃OH</i>						
Torsión (<i>A''</i>)	701	660	736	656	606	
Tensión CO (<i>A'</i>)	1061	1035	1116	1072	1048.3	1031.7
$r\parallel\text{CH}_3$ (<i>A'</i>)	1109	1075	1151	1105	1102.9	1078.0
$r\perp\text{CH}_3$ (<i>A''</i>)	1168	1170	1212	1210		
Flexión COH (<i>A'</i>)	1412	1361	1479	1404	1379.6	
Flexión sim. HCH (<i>A'</i>)	1479	1479	1541	1533	1447.7	
Flexión asim. HCH	1494	1498	1564	1566	1463.5	1466.4
Flexión asim. HCH (<i>A'</i>)	1508	1506	1582	1575	1474.5	
Tensión sim. CH (<i>A'</i>)	2975	3011	3228	3125	2982.4	
Tensión asim. CH (<i>A'</i>)	3015	3069	3085	3217	3035.4	2973.6
Tensión asim. CH (<i>A''</i>)	3092	3127	3152	3260		3017.8
Tensión OH (<i>A'</i>)	3726	3843	3804	3896	3536.1	3663.2
<i>Intramolecular: H₂O</i>						
Flexión ω_2 (<i>A'</i>)	1619	1633	1679	1718	1600.9	1613.5
Tensión sim. ω_1 (<i>A'</i>)	3814	3677	3880	3799	3627.4	3538.7
Tensión asim. ω_3 (<i>A''</i>)	3915	3889	4012	3993	3713.8	3703.7
<i>Monómero: CH₃OH</i>						
Torsión (<i>A''</i>)	303		347		270	
Tensión CO (<i>A'</i>)	1041		1083		1033.5	
$r\parallel\text{CH}_3$ (<i>A'</i>)	1070		1118		1074.5	
$r\perp\text{CH}_3$ (<i>A''</i>)	1167		1209		1145 ± 4	
Flexión COH (<i>A'</i>)	1356		1409		1339.5	
Flexión sim. HCH (<i>A'</i>)	1480		1540		1454.5	
Flexión asim. HCH	1495		1564		1465 ± 6	
Flexión asim. HCH (<i>A'</i>)	1506		1580		1479.5	
Tensión sim. CH (<i>A'</i>)	2988		3098		2844.2	
Tensión asim. CH (<i>A'</i>)	3036		3171		2970 ± 4	
Tensión asim. CH (<i>A''</i>)	3111		3250		2999.0	
Tensión OH (<i>A'</i>)	3846		3915		3681.5	

^a Base 6-31G, cálculos de Bakkas *et al.* (*C1*: Ref. [175], *C2*: Ref. [144]).

^b Espectro IR *C1*: matriz de nitrógeno, Bakkas *et al.* [175], *C2*: matriz de argón, Bakkas *et al.* [144]. Metanol: matriz de argón, Hase *et al.* [176].

^c Frecuencia anarmónica obtenida por el ajuste a un potencial tipo Morse calculada en este trabajo.

Tabla A.V.4. Frecuencias vibracionales (en cm^{-1}) para el dímero y monómero de ácido fórmico. La definición de los modos normales de vibración es la dada por Chang *et al.* [178].

Asignación ^a	B3LYP	MP2 ^b	HF ^c	Experimental ^d
<i>Intermolecular</i>				
Twist sobre enlace C-H (A_u)	79	67 69 ^e	81	68
Flexión O-H...O _{ip} (A_g)	168	157 162 ^e	164	137
Flexión O-H...O _{oop} (A_u)	178	167 170 ^e	174	163
Tensión O...O (A_g)	201 170 ^f	182 203 ^e	182	190
Flexión O-H...O _{oop} (B_g)	252	255 243 ^e	250	230
Flexión O-H...O _{ip} (B_u)	262	243 254 ^e	223	248
<i>Intramolecular</i>				
Flexión O-C=O _{ip} (A_g)	685	636	732	677
Flexión O-C=O _{ip} (B_u)	711	664	747	697
Flexión H-O-C _{oop} (B_g)	944	903	935	997 ^g
Flexión H-O-C _{oop} (A_u)	974	925	985	917
Flexión H-C-O _{oop} (B_g)	1071	1026	1200	1060
Flexión H-C-O _{oop} (A_u)	1092	1050	1203	1050
Tensión C-O (A_g)	1247	1192	1357	1214
Tensión C-O (B_u)	1250	1195	1358	1218
Flexión H-C-O _{ip} (B_u)	1391	1336	1505	1365
Flexión H-C-O _{ip} (A_g)	1394	1349	1527	1375
Flexión H-O-C _{ip} (B_u)	1438	1379	1551	1450
Flexión H-O-C _{ip} (A_g)	1460	1404	1561	1415
Tensión C=O (A_g)	1702	1652	1927	1670
Tensión C=O (B_u)	1768	1706	1983	1754
Tensión C-H (B_u)	3065	2988	3300	2957
Tensión C-H (A_g)	3070	2991	3303	2949
Tensión O-H (A_g)	3163	3086	3768	3110 ^g
Tensión O-H (B_u)	3260	3180	3835	3110
<i>Monómero</i>				
Flexión O-C=O _{ip} (A')	630	585	690	625
Flexión H-O-C _{oop} (A'')	677	663	693	642
Flexión H-C-O _{oop} (A'')	1052	1004	1183	1033 ^h
Tensión C-O (A')	1123	1079	1268	1104
Flexión H-O-C _{ip} (A')	1292	1248	1426	1223 ^h
Flexión H-C-O _{ip} (A')	1403	1352	1536	1381
Tensión C=O (A')	1811	1722	2015	1777
Tensión C-H (A')	3054	2976	3293	2942
Tensión O-H (A')	3738	3565	4116	3569

^a Asignación tentativa haciendo uso de la simetría C_{2h} .

^b Base 6-31G**, frecuencias armónicas corregidas con un factor de escala de 0.9367, Kim [161].

^c Frecuencias armónicas a nivel HF/DZ+P, Chang *et al.* [178].

^d Revisión de experimentos para el monómero y dímero, Bertie y Michaelian [179].

^e Base 6-311++G** sin factor de escala, Quian y Krimm [177].

^f Frecuencia anarmónica obtenida por el ajuste a un potencial tipo Morse calculada en este trabajo.

^g Bosi *et al.* [180].

^h Dato experimental citado por Chang *et al.* [178].

Tabla A.V.5. Frecuencias vibracionales (en cm^{-1}) para el dímero y monómero de formamida. La definición de los modos normales de vibración es la dada por Brummel *et al.* [183].

Asignación ^a	B3LYP	MP2	Experimental ^b
<i>Intermolecular</i>			
τ torsión (A_u)	66	225 ^c	
Flexión N-H...O _{oop} (A_u)	133	179 ^c	
Flexión N-H...O _{ip} (A_g)	145	178 ^c	
Flexión N-H...O _{oop} (B_g)	171	147 ^c	
Tensión N-H...O (A_g)	172 153 ^d	130 ^c	
Tensión N-H...O (B_u)	216	59 ^c	
<i>Intramolecular</i>			
Inversión NH (A_u)	468		
Inversión NH (B_g)	481		
Flexión NCO, Tensión CH (A_g)	612		
Flexión NCO, Tensión CH (B_u)	632		
Torsión NH (B_g)	813		
Torsión NH (A_u)	854		
Flexión CH _{oop} (B_g)	1049		
Flexión CH _{oop} (A_u)	1057		
Rocking NH, Tensión CN (B_u)	1095		
Rocking NH, Tensión CN (A_g)	1101		
Ten. CN, Rock. NH, Flex. NCO (B_u)	1326		
Ten. CN, Rock. NH, Flex. NCO (A_g)	1338		
Flexión CH Tensión CO (A_g)	1419		
Flexión CH Tensión CO (B_u)	1420		
Flexión NH Tensión CO (A_g)	1638		
Flexión NH Tensión CO (B_u)	1647		
Tensión CO Flexión CH (A_g)	1739		
Tensión CO Flexión CH (B_u)	1767		
Tensión CH (B_u)	2968		
Tensión CH (A_g)	2971		
Tensión N ₁ -H ₂ + N ₂ -H ₅ (A_g)	3299		
Tensión N ₁ -H ₂ + N ₂ -H ₅ (B_u)	3341		
Tensión N ₁ -H ₃ + N ₂ -H ₆ (A_g)	3671		
Tensión N ₁ -H ₃ + N ₂ -H ₆ (B_u)	3671		
<i>Monómero</i>			
Inversión NH (A'')	237	186 ^e	289
Flexión NCO, Tensión CH (A')	568	571 ^e	565
Torsión NH (A'')	636	656 ^e	660
Flexión CH _{oop} (A'')	1038	1060 ^e	1050
Rocking NH, Tensión CN (A')	1053	1062 ^e	1090
Ten. CN, Rock. NH, Flex. NCO (A')	1261	1295 ^e	1255
Flexión CH, Tensión CO (A')	1417	1437 ^e	1390
Flexión NH (A')	1618	1632 ^e	1580
Tensión CO, Flexión CH (A')	1787	1831 ^e	1755
Tensión CH (A')	2941	3021 ^e	2855
Tensión Sim. NH (A')	3579	3650 ^e	3448
Tensión Asim. NH (A')	3716	3803 ^e	3570

^a Asignación tentativa haciendo uso de la simetría C_{2h} .

^b Brummel *et al.* [183].

^c Frecuencias armónicas calculadas a nivel MP2/6-31G**, Florian *et al* [181].

^d Frecuencia anarmónica obtenida por el ajuste a un potencial tipo Morse calculada en este trabajo.

^e Frecuencias armónicas calculadas a nivel MP2/6-311G(3df, 2dp), Kwiatkowski y Leszczynski [182].

Tabla A.V.6. Frecuencias vibracionales (en cm^{-1}) para el complejo ácido fórmico /formamida

Asignación ^a	Monómero ^b	B3LYP
<i>Intermolecular</i>		
<i>Twist</i> sobre CH, (A'')	ambos	70
Flexión O-H..O _{oop} + O..N-H _{oop} (A'')	ambos	151
Flexión O-H..O _{ip} + O..N-H _{ip} (A')	ambos	157
Tensión O..O + O..N (A')	ambos	182 120 ^c
Flexión O-H..O _{oop} + O..N-H _{oop} (A'')	ambos	221
Flexión O-H..O _{ip} + O..N-H _{ip} (A')	ambos	246
<i>Intramolecular</i>		
Inversión NH (A'')	formamida	476
Flexión NCO, Tensión CH (A')	formamida	615
Flexión O-C=O _{ip} (A')	fórmico	701
Torsión NH (A'')	formamida	815
Flexión H-O-C _{oop} (A'')	fórmico	986
Flexión H-C-O _{oop} + CH _{oop} (A'')	ambos	1053
Flexión H-C-O _{oop} + CH _{oop} (A'')	ambos	1087
<i>Rocking</i> NH, Tensión CN (A')	formamida	1098
Tensión C-O (A')	fórmico	1246
Tensión CN, <i>Rock.</i> NH, Flexión NCO (A')	formamida	1337
Flexión H-C-O _{ip} (A')	fórmico	1395
Flexión CH, Tensión CO (A')	formamida	1418
Flexión H-O-C _{ip} (A')	fórmico	1454
Flexión NH (A')	formamida	1621
Tensión Sim. C=O (A')	ambos	1722
Tensión Asim. C=O (A')	ambos	1767
Tensión CH (A')	formamida	2999
Tensión CH (A')	fórmico	3041
Tensión OH (A')	fórmico	3111
Tensión Sim. NH (A')	formamida	3386
Tensión Asim. NH (A')	formamida	3676

^a Asignación tentativa haciendo uso de la simetría C_s.

^b Monómero que más contribuye al modo normal de vibración.

^c Frecuencia anarmónica obtenida por el ajuste a un potencial tipo Morse calculada en este trabajo.

APÉNDICE VI

Análisis de las propiedades topológicas integradas para el complejo ácido fórmico/formamida

La variación de las propiedades integradas en la cuenca del átomo de H para el complejo de ácido fórmico/formamida está representada en la figura A.VI.1. La principal diferencia con otros dímeros bienlazados como el de formamida (figura IV.26) es que ahora los dos hidrógenos no son equivalentes. Se ha distinguido la situación en el que el sistema se une por dos enlaces de hidrógeno o solamente por uno (proceso que ocurre a una distancia C...C de algo más de 4.50 Å, correspondiente a distancias H₂...O₂ de 2.81 Å y O₁...H₄ de 1.98 Å) con objeto de razonar las irregularidades que se presentan en los hábitos de las curvas. Se observa que la carga de H₂ se hace más positiva (pierde carga) de forma similar a la del dímero de formamida, ya que como se dijo en el capítulo III, el enlace N₁-H₂...O₂ de este complejo tiene muchas características en común con el enlace de hidrógeno que se produce en el dímero de formamida. En este caso, la situación de bienlace o monoenlace no provoca ninguna anomalía en las curvas, pues como se vio en la figura IV.12, la distancia de los átomos H₂ y O₂ aumenta de manera suave con la distancia intermonomérica tanto en la situación de dos enlaces como de uno solo. En el caso del H₄ también se produce un aumento de carga positiva (pérdida de carga) a medida que se alejan los monómeros, aunque como se ha discutido anteriormente no se llega a aumentar mucho la distancia del enlace de hidrógeno. Cuando desaparece el otro enlace de hidrógeno, la distancia H₄...O₁ disminuye y en la región en que esto ocurre se aprecia una acumulación de puntos aunque están sobre la misma curva. A menor distancia H...B, menor carga atómica del H (valor más positivo), lo que concuerda con el aumento de carga positiva para el sistema monoenlazado pues la distancia H...B es algo menor. El aumento positivo de la carga atómica (pérdida de carga) es similar al que se produce en el dímero de ácido fórmico (resultado no mostrado): como se indicó en el capítulo III, las características del enlace O₃-H₄...O₁ de este complejo son muy parecidas a las del enlace de hidrógeno en el dímero de ácido fórmico.

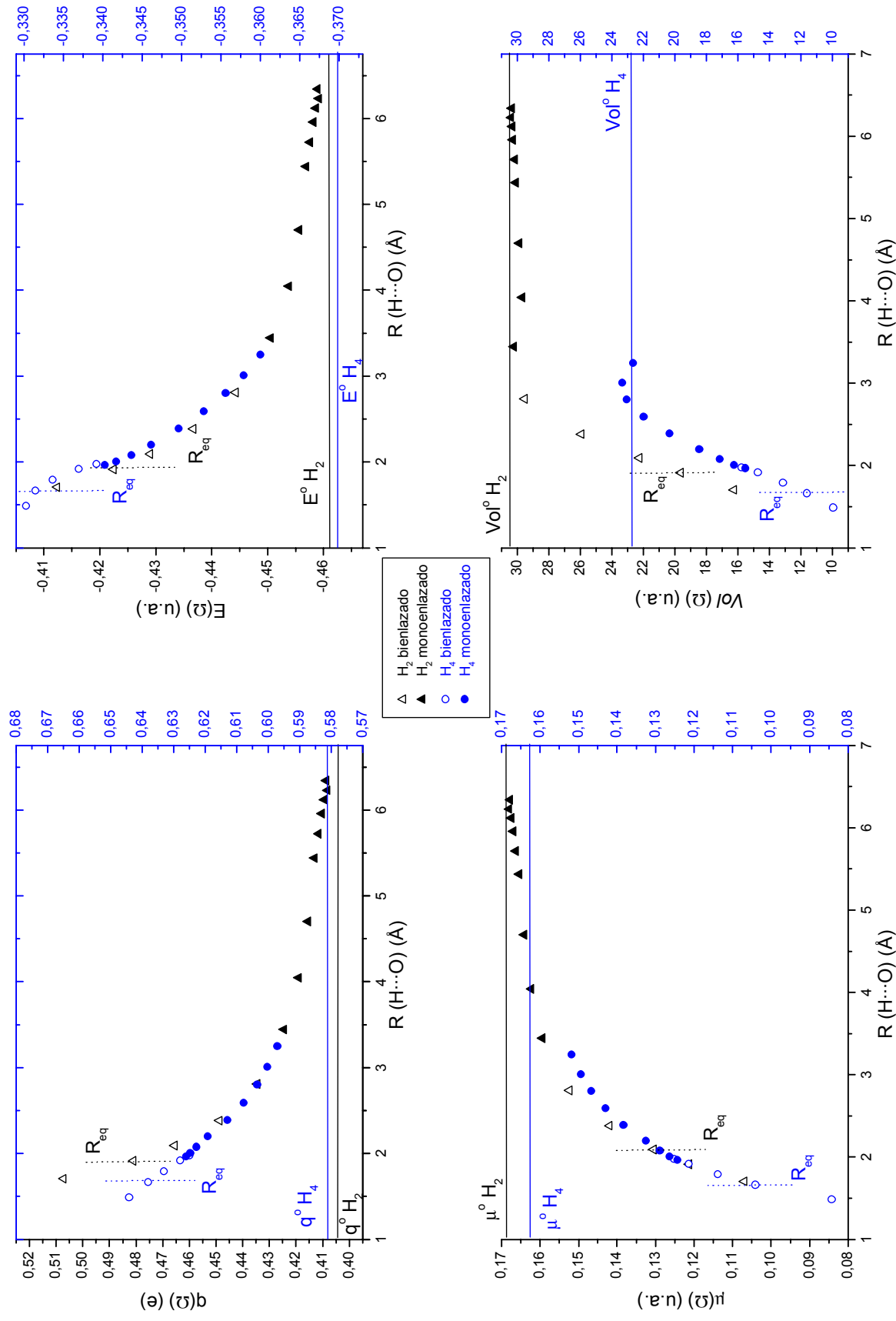


Figura A.VI.1. Variación con la distancia H...O de las propiedades atómicas del H: carga, $q(\text{O})$, momento dipolar, $\mu(\text{O})$, volumen, $\text{Vol}(\text{O})$, y energía total $E(\text{O})$, para los dos hidrógenos no equivalentes, H_2 y H_4 (ver figura III.1) en el complejo de ácido fórmicoformamida. R_{eq} es la distancia de equilibrio de los dos enlaces de hidrógeno. q^0 , μ^0 , E^0 , Vol^0 , son los correspondientes valores para el átomo de H en el monómero aislado. Bienlazado y monoenzado hacen referencia a la situación en el que el complejo está unido por dos enlaces de hidrógeno o por uno. Los puntos de color azul corresponden a la escala de la derecha, también de color azul.

Al analizar el cambio de la energía atómica se observa que las variaciones en el átomo de H₂ son similares a las encontradas en los hidrógeno del dímero de formamida y las del H₄ a las producidas en el dímero de ácido fórmico. Al pasar de dos enlaces a uno, se aprecia en H₄ un cambio en el hábito general de la curva, consecuencia de la disminución de la distancia de enlace de hidrógeno a pesar de separar los monómeros. A similar distancia H...B (aproximadamente 1.98 Å), el H₄ presenta una mayor estabilización cuando sólo existe un enlace de hidrógeno que cuando hay dos. Las variaciones en el momento dipolar y volumen atómico de ambos átomos se asemejan a las producidas en el dímero de formamida para el H₂ y en el dímero de ácido fórmico para el H₄, presentando éste último una acumulación de puntos sobre la misma curva en la zona correspondiente a la ruptura del enlace H₂...O₂.

En la figura A.VI.2 se muestran las propiedades anteriormente estudiadas para el complejo de ácido fórmico/formamida. Se analizan primero los átomos A y B del enlace O₁...H₄-O₃ que, como se indicó en los capítulos III y IV, presenta características similares a las del enlace de hidrógeno del ácido fórmico. En el complejo de ácido fórmico/formamida, los átomos A y B ganan carga (su valor se hace más negativo) a medida que se aproximan los monómeros hasta la distancia de equilibrio, en acuerdo con lo encontrado en todos los sistemas estudiados (ver capítulo IV), aunque la variación de la carga es más acusada para el átomo A. Cuando se rompe el otro enlace de hidrógeno, hay una pequeña ganancia de carga del átomo A y B, debido a que la distancia H...B es menor, para recuperar posteriormente la tendencia general de la curva. El momento dipolar de los átomos A y B sigue un comportamiento semejante al de los dímeros de formamida y ácido fórmico, por lo que parece que este comportamiento es típico de los sistemas bienlazados. Cuando se rompe el otro enlace de hidrógeno, desciende el valor del momento dipolar del átomo A y aumenta para el de B, lo que es esperable si se tiene en cuenta la disminución de la distancia H...B. El volumen atómico del átomo B sigue un comportamiento semejante al de todos los sistemas, descendiendo su valor a medida que se acercan los monómeros. Al pasar de la situación de dos enlaces de hidrógeno a uno solo, el volumen del átomo B aumenta, a pesar de que la distancia H...B se hace menor, lo que probablemente pueda atribuirse a la desaparición del punto crítico de anillo, que origina que las IAS que delimitan la cuenca atómica se abran parcialmente. El volumen atómico del átomo A varía muy poco, disminuyendo ligeramente al acortarse la distancia del enlace de hidrógeno, tal como sucedía en el dímero de formamida.

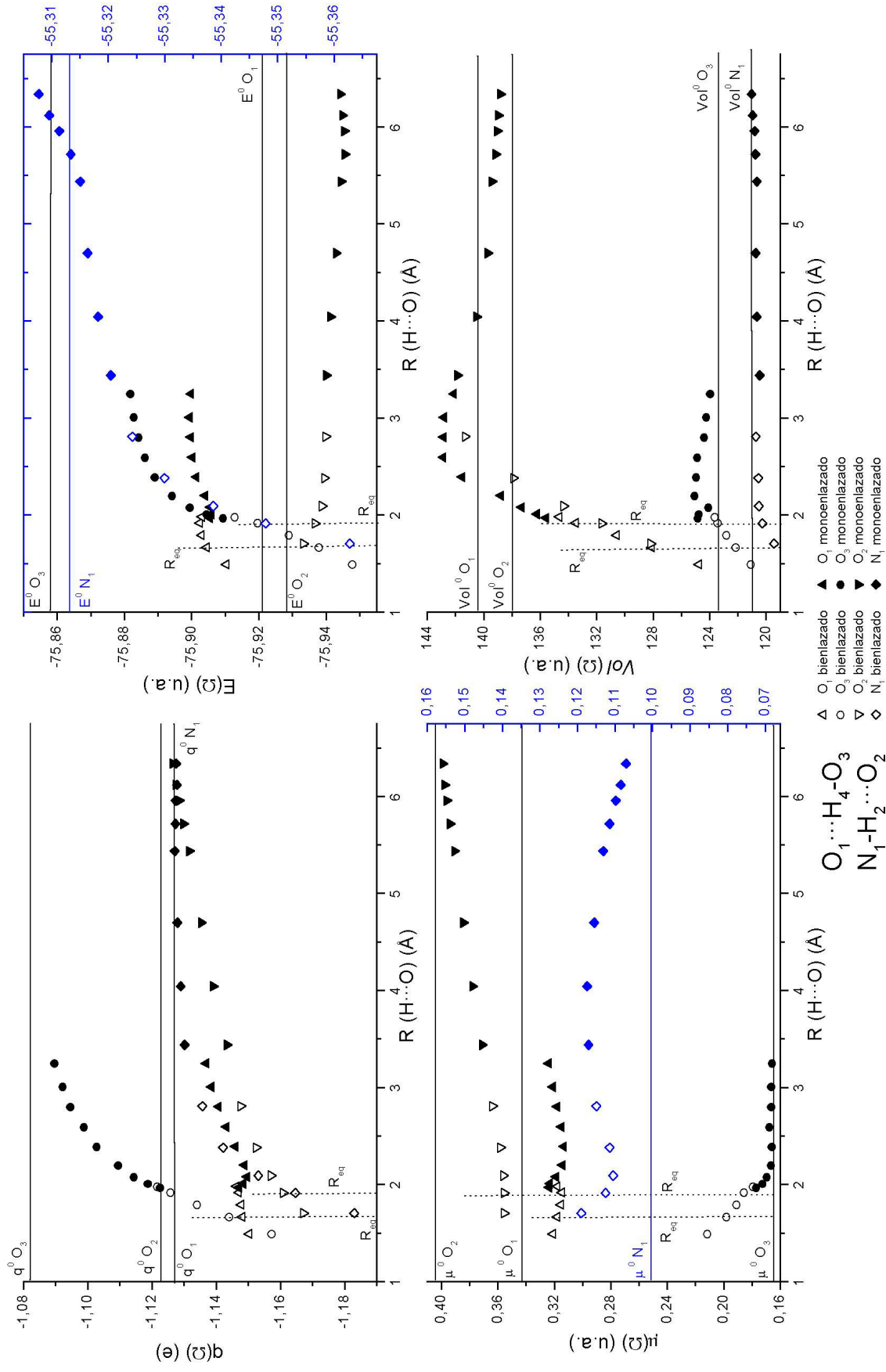


Figura A.VI.2. Variación con la distancia H...O de las propiedades atómicas de los átomos O₁, O₂ y N₁ en el complejo de ácido fórmico/formamida. Las propiedades atómicas analizadas son: carga, $q(\Omega)$, momento dipolar, $\mu(\Omega)$, volumen, $Vol(\Omega)$, y energía total, $E(\Omega)$. R_{eq} es la distancia de equilibrio de cada uno de los dos enlaces de hidrógeno no equivalentes; q° , μ° , E° , Vol° son los correspondientes valores para los átomos O₁, O₂ y N₁ en los monómeros aislados. Los puntos de color azul corresponden a la escala de la derecha, también de color azul.

Por último, la energía del átomo A se estabiliza al acercarse los monómeros, con una estabilización mayor al formarse el segundo enlace de hidrógeno, mientras que el átomo B se desestabiliza ligeramente cuando los monómeros se aproximan hasta la distancia de equilibrio. Este comportamiento es el que se obtenía para los demás sistemas bienlazados (ver capítulo IV).

La variación de las propiedades para el enlace $N_1-H_2\cdots O_2$ es similar a las del dímero de formamida, pues como se ha indicado reiteradamente, las características de ambos enlaces son similares. Al romperse este enlace de hidrógeno (a una distancia de aproximadamente 3 Å) no se produce ninguna anomalía en los hábitos de las curvas, tal como sucedía para las propiedades del H_2 (figura A.VI.1).

Bibliografía

BIBLIOGRAFÍA

1. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136, B3864 (1964).
2. R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York (1989).
3. N.H. March, *Electron Density theory of Atoms and Molecules*, Academic Press, New York (1992).
4. B.G. Johnson, P.M.W. Gill, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 98, 5612 (1993).
5. F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, Chichester (1999).
6. I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey (2000).
7. T. Hwang, Y. Wang, *J. Phys. Chem. A*, 102, 3726 (1998).
8. W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 140, A1133 (1965).
9. F. Jensen, *op. cit.*, p. 180.
10. P.A.M. Dirac. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 26, 376 (1930).
11. J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 81, 385 (1951).
12. S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58, 1200 (1980).
13. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 88, 1053 (1988).
14. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37, 785 (1988).
15. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, Gaussian98, Gaussian Inc., Pittsburgh PA (1998).
16. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98, 5648 (1993).
17. L.F. Pacios, O. Gálvez, P.C. Gómez, *J. Phys. Chem. A*, 104, 7617 (2000).
18. O. Gálvez, P.C. Gómez, L.F. Pacios, *Chem. Phys. Lett.*, 337, 263 (2001).
19. A.D. Rabuck, G.E. Scuseria, *Theor. Chem. Acc.*, 104, 439 (2000).

20. R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford (1990).
21. P. Popelier, *Atoms in Molecules. An Introduction*, Prentice Hall, Harlow (2000).
22. R.F.W. Bader, op. cit., p. 28.
23. R.F.W. Bader, op. cit., p. 33.
24. R.F.W. Bader, op. cit., capítulo II.
25. P. Popelier, op. cit., p. 77.
26. W.D. Arnold, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 12835 (2000).
27. S. Jenkins, I. Morrison, *Chem. Phys. Lett.*, 317, 97 (2000).
28. R.F.W. Bader, op. cit., p. 180.
29. U. Koch, P.L.A. Popelier, *J. Phys. Chem.*, 99, 9747 (1995).
30. M. Faraday, *J. Sci. Liter. Arts*, 15, 71 (1823).
31. A. Werner, *Liebigs Ann.*, 322, 261 (1902).
32. A. Hantzsch, *Berichte*, 43, 3049 (1910).
33. P. Pfeiffer, *Berichte*, 47, 1580 (1914).
34. T.S. Moore, T.F. Winmill, *J. Chem. Soc.*, 101, 1635 (1912).
35. W.M. Latimer, W.H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.*, 42, 1419 (1920).
36. M.L. Huggins, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, 10, 147 (1971).
37. W.T. Astbury, H.J. Woods, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 232, 333 (1933).
38. L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 1367 (1931).
39. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York (1939).
40. L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 2680 (1935).
41. J.D. Bernal, H.D. Megaw, *Proc. Roy. Soc.*, 151A, 284 (1935).
42. (a) M.L. Huggins, *J. Phys. Chem.*, 40, 723 (1936). (b) M.L. Huggins, *J. Org. Chem.*, 1, 405 (1936).
43. M.L. Huggins, *Chem. Rev.*, 32, 195 (1943).
44. J.D. Watson, F.H.C. Crick, *Nature*, 171, 737 (1953).
45. (a) L. Pauling, R.B. Corey, H.R. Branson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 37, 205 (1951). (b) L. Pauling, R.B. Corey, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 37, 729 (1951).
46. G.C. Pimentel, A.L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco (1960).
47. W.C. Hamilton, J.A. Ibers, *Hydrogen Bonds in Solids*, Benjamin, New York (1968).

48. W.C. Hamilton, J.A. Ibers, op. cit., p. 16.
49. P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (Eds.), *The Hydrogen Bond. Recent Developments in Theory and Experiment*. Vols. I-III, Amsterdam (1976).
50. G.A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bond in Biological Structures*, Springer-Verlag, New York (1991).
51. G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York (1997).
52. S. Scheiner, *Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective*, Oxford University Press, New York (1997).
53. I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, *Chem. Soc. Rev.*, 27, 163 (1998).
54. G. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford (1999).
55. G. Gilli, P. Gilli, *J. Mol. Struct.*, 552, 1 (2000).
56. L. Pauling, (1939) op. cit., p. 449.
57. G.C. Pimentel, A.L. McClellan, op. cit., p. 6.
58. Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, *Vocabulario Científico y Técnico*, Espasa, 3ª ed., Madrid (1996).
59. U.C. Singh, P.A. Kollman, *Z. Phys.*, 219, 364 (1985).
60. K. Morokuma, K. Kitaura, *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*, P. Politzer and D.G. Truhlar (Eds.), Plenum Press, New York, (1981), p. 215.
61. B. Jeziorski, R. Moszynski, A. Ratkiewicz, S. Rybak, K. Szalewicz, H.L. Williams, *Methods and Techniques in Computational Chemistry: MOTECC94*, vol B, STEF, Ed. E. Clementi, Cagliari, (1993), p. 79.
62. K. Morokuma, *Accs. Chem. Res.*, 10, 294 (1977).
63. M.M. Szeziesniak, G. Chalasinski, S.M. Cybulski, P. Cieplak., *J. Chem. Phys.*, 98, 3078 (1993).
64. L.J. Bellamy, R.J. Pace, *Spectrochim. Acta*, 25A, 319 (1969).
65. L. Hunter, *Annual Reports on Progress of Chemistry*, The Chemical Society, vol. 43, Londres (1947).
66. A. Allerhand, P.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1715 (1963).
67. S.A. Kulkarni, *J. Phys. Chem. A*, 102, 7704 (1998).
68. I. Alkorta, J. Elguero, C. Foces-Foces, *Chem. Commun.*, 1633 (1996).
69. I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A*, 101, 4236 (1997).

70. E. Cubero, M. Orozco, F.J. Luque, *Chem. Phys. Lett.*, 310, 445 (1999).
71. G. Albretch, R.B. Corey, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1087 (1939).
72. I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A*, 102, 9925 (1998).
73. E.D. Isaacs, A. Shukla, P.M. Platzman, D.R. Hamann, B. Barbiellini, C.E. Tulk, *Phys. Rev. Lett.*, 82, 600 (1999).
74. T.K. Ghanty, V.N. Staroverov, P.R. Koren, E.R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 1210 (2000).
75. A. Shukla, E.D. Isaacs, D.R. Hamann, P.M. Platzman, *Phys. Rev. B*, 64, 052101 (2001).
76. O. Gálvez, P.C. Gómez, L.F. Pacios, *J. Chem. Phys.*, 115, 11166 (2001).
77. L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 14, 359 (1928).
78. A.C. Legon, D.J. Millen, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, 73, 71 (1982).
79. A.D. Buckingham, P.W. Fowler, *J. Chem. Phys.*, 79, 6426 (1983).
80. A.J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, Oxford University Press, New York (1996).
81. C. Millot, A.J. Stone, *Mol. Phys.*, 77, 439 (1992).
82. P. Weiss, *Sci. News*, 155(4), 52 (1999); B.P. Stein, *Phys. Today*, 52(9), 9 (1999); A. Hellemans, *Science*, 283, 614 (1999).
83. A.A. Rashin, I.A. Topol, G.J. Tawa, S.K. Burt, *Chem. Phys. Lett.*, 335, 327 (2001).
84. L. Rincón, R. Almeida, D. Garcia, H. Diez, *J. Chem. Phys.*, 114, 5552 (2001).
85. J. Cioslowski, S.T. Nixon, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 4142 (1991).
86. W. Saenger, *Nature*, 279, 343 (1979); T. Steiner, S.A. Mason, W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 6184 (1990).
87. G. Gilli, F. Belluci, V. Ferretti, V. Bertolasi, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 1023 (1989).
88. T.R. Dyke, K.M. Mack, J.S. Meunter, *J. Chem Phys.*, 66, 498 (1997).
89. C.H. Cho, S. Singh, G.W. Robinson, *Phys. Rev. Lett.*, 76, 1651 (1996).
90. P.L. Geissler, C. Dellago, D. Chandler, J. Hutter, M. Parrinello, *Science*, 291, 2121 (2001).
91. J.A. Pople, *Proc. Roy. Soc. London A*, 205, 163 (1951).
92. H.S. Frank, W.Y. Wen, *Discussion Faraday Soc.*, 24, 133 (1957).
93. E. Walrafen, *Water: A Comprehensive Treatise*, vol 1, F. Franks (Eds), Plenum Press, London (1972).
94. P.A. Giguère, *J. Chem. Phys.*, 87, 4835 (1987).
95. K.N. Kirschner, G.C. Shields, *Int. J. Quantum Chem.*, 28, 349 (1994).

- 96 B. Kamb, *Structure Chemistry and Molecular Biology*, A. Rich, N. Davidson (Eds.), Freeman, San Francisco (1968).
97. M. de Podesta, comunicación disponible en <http://www.physicsofmatter.com> (1998)
98. D.A. McQuarrie, J.D. Simon, *Physical Chemistry. A Molecular Approach*, University Science Books, Sausalito (1997).
99. D.E. Palin, H.M. Powel, *J. Chem. Soc.*, 208 (1947).
100. G.A. Jeffrey, op. cit., p. 166.
101. C.K. Mathews, K.E. Van Holde, *Bioquímica*, 2ª Ed., McGraw Hill, Madrid, (1998), p. 184.
102. R. Chang, *Química*, 6ª Ed., Mc Graw Hill, México D.F. (1999).
103. J.M. Rosenberg, N.C. Seeman, R.O. Day, A. Rich, *J. Mol. Biol.*, 104, 145 (1976).
104. N.C. Seeman, J.M. Rosenberg, F.L. Suddath, J.J.P. Kim, A. Rich, *J. Mol. Biol.*, 104, 109 (1976).
105. W.W. Cleland, M.M. Kreevoy, *Science*, 264, 187 (1994)
106. S. Vishveshwara, M.S. Madhusudhan, J.V. Maizel, *Biophys. Chem.*, 89, 105 (2001).
107. U. Liddell, O.R. Wulf, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 3574 (1933).
108. S.A.C McDowell, C.R. Le Sueur, A.D. Buckingham, A.J. Stone, *Mol. Phys.*, 77, 823 (1992).
109. A.C. Legon, D.J. Millen, *Chem. Rev.*, 86, 635 (1986).
110. M.C. Etter, S.M. Reutzle, G.M. Vojta, *J. Mol. Struct.*, 237, 165 (1990).
111. J. Tomkinson, *Spectrochim. Acta*, 48A, 329 (1992).
112. M.D. Joesten, L.J. Schaad, *Hydrogen Bonding*, Dekker, New York (1974).
113. M.J. Hunt, A.L. Mackay, *J. Magn. Res.*, 15, 402 (1975).
114. H. Huber, *J. Chem. Phys.*, 83, 4591 (1985).
115. I.C. Hayes, A.J. Stone, *Mol. Phys.*, 53, 83 (1984).
116. S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.*, 19, 553 (1970).
117. P.A. Kollman, L.C. Allen, *Theor. Chim. Acta*, 18, 399 (1970).
118. M. Dreyfus, A. Pullman, *Theor. Chim. Acta*, 19, 20 (1970).
119. W.J. Stevens, W.H. Fink, *Chem. Phys. Lett.*, 139, 15 (1987).
120. A. Reed, L.A. Curtis, F. Weinhold, *Chem. Rev.*, 88, 899 (1988).
121. E.D. Glendening, A. Streitwieser, *J. Chem. Phys.*, 100, 2900 (1994).
122. T. Komatsuzaki, I. Ohmine, *Chem. Phys.*, 180, 239 (1994).

123. W.A. Sokalski, S. Roszak, P.C. Hariharan, J.J Kaufman, *Int. J. Quantum Chem.*, 23, 847 (1983).
124. G. Alagona, R. Cammi, C. Ghio, J. Tomasi, *Int. J. Quantum Chem.*, 35, 223 (1989).
125. W. Chen, M.S. Gordon, *J. Phys. Chem.*, 100, 14316 (1996).
126. Y. Mo, J. Gao, S.D. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.*, 112, 5530 (2000).
127. J. Korchowiec, T. Uchimaru, *J. Chem. Phys.*, 112, 1623 (2000).
128. P. Popelier (con una contribución de R.G.A. Bone), MORPHY98, UMIST, Manchester, England (1998).
129. R.F.W. Bader, T.A. Keith, F.W. Biegler-Koenig, J.A. Duke, R. Bone, J.R. Cheeseman, T. Tang, PROAIMV 94 revisión B, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada (1994).
130. L.F. Pacios, CheckDen: Un programa para manejar densidades electrónicas calculadas con GAUSSIAN, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, (2002).
131. K.A. Peterson, T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 102, 2032 (1995).
132. M. Schütz, S. Brdarski, P.O. Widmark, R. Lindh, G. Karlström, *J. Chem. Phys.*, 107, 4597 (1997).
133. B.J. Howard, T.R. Dyke, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.*, 81, 5417 (1984).
134. H.S. Gutowsky, C. Chuang, J.D. Keen, T.D. Klots, T. Emilson, *J. Chem. Phys.*, 83, 2070 (1985).
135. J.A. Odutola, T.R. Dyke, *J. Chem. Phys.*, 72, 5062 (1980).
136. E.M. Mas, R. Bukowski, K. Szalewicz, G.C. Groenenboom, P.E.S. Wormer, A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.*, 113, 6687 (2000).
137. L. González, O. Mó, M. Yáñez, *J. Chem. Phys.*, 109, 139 (1998).
138. M. Stockman, G.A. Blake, F.J. Lovas, R. D. Suenram, *J. Chem. Phys.*, 107, 3782 (1997).
139. B.S. Jursic, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 417, 89 (1997).
140. M.D. Harmony, V.W. Laurie, R.L. Kuczkowski, R.H. Schwendeman, D.A. Ramsay, F.J. Lovas, W. Lafferty, W.J. Kaki, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 8, 619 (1979).
141. R. Vargas, J. Garza, R.A. Friesner, H. Stern, B.P. Hay, D.A. Dixon, *J. Phys. Chem. A*, 105, 4963 (2001).
142. Y. Kim, S. Lim, H-J. Kim, Y. Kim, *J. Phys. Chem. A*, 103, 617 (1999).
143. W. Klopper, *Mol. Phys.*, 99, 481 (2001).

144. N. Bakkas, Y. Boutellier, A. Loutellier, J.P. Perchard, S. Racine, *Chem. Phys. Lett.*, 232, 90 (1995).
145. K.P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold, New York (1979).
146. A. Miani, V. Hanninen, M. Horn, L. Halonen, *Mol. Phys.*, 98, 1737 (2000).
147. R.M. Less, J.C. Baker, *J. Chem. Phys.*, 48, 5299 (1968);
148. P.D. Malinson, D.C. McKean, *Spectrochim. Acta*, 30A, 1133 (1974).
149. A. Amendingen, O. Bastiasen, T. Motzfeld, *Acta Chem. Scand.*, 23, 2848 (1969).
150. G. Fogarasi, P.G. Szalay, *J. Phys. Chem. A*, 101, 1400 (1997).
151. E. Hirota, R. Sugisaki, C.J. Nielsen, G.O. Sorensen, *J. Mol. Spectr.*, 49, 251 (1974).
152. L. Shimoni, J.P. Glusker, C.W. Bock, *J. Phys. Chem.*, 100, 2957 (1996).
153. B. S. Jursic, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 466, 203 (1999).
154. M. Masella, J.P. Flament, *J. Chem. Phys.*, 108, 7141 (1998).
155. M. Quack, M.A. Suhm, *J. Chem. Phys.*, 95, 28 (1991).
156. A.S. Pine, B.J. Howard, *J. Chem. Phys.*, 84, 590 (1986).
157. W. Klopper, M. Quack, M.A. Suhm, *Chem. Phys. Lett.*, 261, 35 (1996).
158. W. Klopper, H.P. Lüthi, *Mol. Phys.*, 96, 559 (1999).
159. L.A. Curtiss, D. J. Frurip, M. Blander, *J. Chem. Phys.*, 71, 2703 (1979).
160. S. Tsuzuki, T. Uchimaru, K. Matsumura, M. Mikami, K. Tanabe, *J. Chem. Phys.*, 110, 11906 (1999).
161. Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 1522 (1996).
162. R.C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press: West Palm Beach (1979).
163. A.D.H. Clague, H.C. Bernstein, *Spectrochim. Acta*, 25, 593 (1969).
164. D.M. Mathews, R.W. Sheets, *J. Chem. Soc. A*, 2203 (1969).
165. G.J. Henderson, *J. Chem. Educ.*, 64, 88 (1987).
166. K.I. Lazaar, S.H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 3769 (1985).
167. E.M. Cabaleiro-Lago, M.A. Ríos, *J. Chem. Phys.*, 110, 6782 (1999).
168. J.W. Moskowitz, Z. Bacic, A. Sarsa, K.E. Schmidt, *J. Chem. Phys.*, 114, 10294 (2001).
169. J.R. Reimers, R. O. Watts, *Chem. Phys.*, 85, 83 (1984).
170. S.S. Xantheas, T H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 99, 8774 (1993).

171. (a) L.B. Braly, J.D. Cruzan, K. Liu, R. S. Fellers, R.J. Saykally, *J. Chem. Phys.*, 112, 10293 (2000); (b) LB. Braly, K. Liu, M.G. Brown, F.N. Keutsch, R.S. Fellers, R.J. Saykally, *J. Chem. Phys.*, 112, 10314 (2000).
172. R.M. Bentwood, A.J. Barnes, W.J. Orville-Thomas, *J. Mol. Spectrosc.*, 84, 391 (1980).
173. L. Fredin, B. Nelander, G. Ribbegard, B. Nelander, *J. Chem. Phys.*, 66, 4065 (1977); B. Nelander, *ibid*, 69, 3870 (1978).
174. A.R. Hoy, I.M. Mills, G. Strey, *Mol. Phys.*, 24, 1265 (1972).
175. N. Bakkas, Y. Boutellier, A. Loutellier, J.P. Perchard, S. Racine, *J. Chem. Phys.*, 99, 3335 (1993).
176. Y. Hase, R. Formeris, S.C. da Silva, *Spectr. Lett.*, 26, 1497 (1993).
177. W. Qian, S. Krimm, *J. Phys. Chem. A*, 105, 5046 (2001).
178. Y-T. Chang, Y. Yamasuchi, W.H. Miller, H.F. Schaefer III., *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 7245 (1987).
179. J.E. Bertie, K.H. Michaelian, *J. Chem. Phys.*, 76, 886 (1982).
180. P. Bosi, G. Zerbi, E.J. Clementi, *J. Chem. Phys.*, 66, 3376 (1977).
181. J. Florian, J Leszczynski, B.G. Johnson, *J. Mol. Struct.*, 349, 421 (1995).
182. J.S. Kwiatkowski, J. Leszczynski, *J. Mol. Struct.*, 297, 277 (1993).
183. C.L. Brummel, M. Shen, K.B. Hevet, L.A. Philips, *J. Opt. Soc. Am.*, B11, 176 (1994).
184. M.T. Carroll, R.F.W. Bader, *Mol. Phys.*, 65, 695 (1988).
185. (a) E. Espinosa, E. Molins, *J. Chem. Phys.*, 113, 5685 (2000). (b) E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.*, 285, 170 (1998); (c) E. Espinosa, C. Lecomte, E. Molins, *Chem. Phys. Lett.*, 300, 745 (1999).
186. R.J. Boyd, S.C. Choi, *Chem. Phys. Lett.*, 120, 80 (1985).
187. ORIENT (Version 3.2): *A program for studying interactions between molecules*. A.J. Stone, A. Dullweber, M.P. Hodges, P.L.A. Popelier, D.J. Wales, University of Cambridge, Cambridge UK, 1995.
188. A.J. Stone, *op. cit.*, p. 116.
189. A. Milet, T. Korona, R. Moszynski, E. Kochanaski, *J. Chem Phys*, 111, 7727 (1999).
190. I. Alkorta, J. Elguero, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 1488 (2002).
191. A.J. Stone, *op. cit.*, p. 48.

