

Universidad Autónoma Metropolitana
División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Unidad Iztapalapa

Transferencia de carga en la teoría de
funcionales de la densidad
con restricciones

Tesis para obtener el grado
Doctor en Ciencias (Química)

Presenta
Eduardo Zúñiga Rivera

Asesores:

Dr. José Luis Gázquez Mateos

Dr. Javier Carmona Espíndola

Agradecimientos

Agradezco al CONAHCYT por el apoyo financiero correspondiente a la convocatoria titulada "Becas Nacional (Tradicional) 2022 - 1".

Me gustaría agradecer al Dr. José Luis Gázquez Mateos y al Dr. Javier Carmona Espíndola por su constante acompañamiento, paciencia y enseñanza, gracias por transmitir sus amplios conocimientos, su profesionalismo y enseñarme que existen caminos de entereza para este bello oficio de la investigación.

Agradezco a mi madre Rosa Angélica Rivera Díaz del Castillo por su apoyo incondicional y amor de madre y a mi hermano David Zúñiga Rivera por su apoyo y vínculo como hermano.

Agradezco a mi pareja Venecia Arriaga Rodríguez por ser mi cómplice y compañera en este camino.

Agradezco a Balam y Canek por su compañía y por amor incondicional.

Y por último, agradezco a todas las personas y amistades que no caben en este texto, que formaron parte de mi camino, me enseñaron e hicieron compañía.

Índice

I. Glosario de Acrónimos	4
II. Notación	6
III. Lista de Tablas.....	9
IV. Índice de figuras	11
1. Introducción	12
1.1. Interacciones no covalentes.....	12
1.2. Análisis de Descomposición de Energía	13
1.2.1. Estado congelado (E_{FRZ})	15
1.2.2. Estado libre de transferencia de carga (E_{CTF}).....	15
1.3. Teoría de funcionales de la densidad	17
1.4. Transferencia de carga con Teoría de Funcionales de la Densidad con Restricción en las Cargas	20
1.4.1. Hirshfeld	24
1.4.2 Hirshfeld basado en fragmentos.....	25
1.5. Transferencia de carga en la Teoría de Funcionales de la Densidad con Restricción en el Dipolo	26
2. Objetivo general	29
3. Hipótesis	29
4. Desarrollo	30
5. Validación	33
5.1. Variación de la base orbital	33
5.2. Variación del funcional.....	37
5.3. Variación de la base auxiliar	39
5.4. Variación del programa computacional.....	41
6. Resultados.....	44
7. Conclusiones	52
8. Perspectivas	53
9. Trabajos derivados	54
10. Referencias	56

I. Glosario de Acrónimos

La siguiente lista de acrónimos es proporcionada como referencia para el lector. La lista estará dividida en dos columnas: en la primera se proporcionará el acrónimo; en la segunda, el desglose del acrónimo en el idioma, español. Entre paréntesis, el de origen del acrónimo en inglés.

ADCH α -I	Momento Dipolar Atómico Corregido de Hirshfeld α Iterativo (Atomic Dipole momento Corrected Hirshfeld α Iterative)
ALMO-EDA	Análisis de Descomposición de Energía de Orbitales Moleculares Absolutamente Localizados (Absolute Localized Molecular Orbital Energy Decomposition Analysis)
AOs	Orbitales Atómicos (Atomic Orbitals)
BLW-EDA	Análisis de Descomposición de Energía de Bloqueo de Función de Onda Local (Block-Localized Wave function Energy Decomposition Analysis)
CAFI	Análisis de Configuraciones para la Interacción de Fragmentos (Configuration Analysis for Fragment Interactions)
C-DFT	Teoría de Funcionales de la Densidad con Restricciones (Constrained-Density Functional Theory)
CC-DFT	Teoría de Funcionales de la Densidad con Restricciones en la Carga (Constrained Charge-Density Functional Theory)
CD-DFT	Teoría de Funcionales de la Densidad con Restricciones en el Dipolo (Constrained Dipole-Density Functional Theory)
CSOV	Variación Orbital de Espacio Restringido (Constrained Space Orbital Variation)
DFT	Teoría de Funcionales de la Densidad (Density Functional Theory)
EDA	Análisis de Descomposición de Energía (Energy Decomposition Analysis)
ETS	Energías de Estados de Transición (Energy Transition States)
FBH	Basado en Fragmentos de Hirshfeld (Fragment Baseb Hirshfeld)
GGA	Aproximación del Gradiente Generalizado (Generalized Gradient Approximation)

GKS-EDA	Análisis de Descomposición de Energía de Kohn-Sham Generalizado (Generalized Kohn-Sham Energy Decomposition Analysis)
KM-EDA	Análisis de Descomposición de Energía de Kitaura-Morokuma (Kitaura-Morokuma-Energy Decomposition Analysis)
LDA	Aproximación de Densidad Local (Local Density Aproximatioin)
LCAO	Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (Linear Combination of Atomic Orbitals)
LMO-EDA	Análisis de Descomposición de Energía de Orbitales Moleculares Localizados (Localazed Molecular Orbital Energy Decomposition Analysis)
MOs	Orbitales Moleculares (Molecular Orbitals)
PIEDA	Análisis de Descomposición de Energía de Interacción de Pares (Pair Interaction Energy Decomposition Analysis)
NOCV-ETS	Extensión de Estados de Transición de Orbitales Naturales para Química de Valencia (Natural Orbital for Chemical Valence Energy Transition States)
RVS	Espacio Variacional Reducido (Reduced Variational Space)
SCF	Método de Campo Autoconsistente (Self Consistent Field)
<i>Singles</i> -CI EDA	Análisis de Descomposición de Energía de Interacción de Configuraciones Simple (Singles Configuration-Interaction Energy Decomposition Analysis)
<i>steric-based</i> EDA	Análisis de Descomposición de Energía Basados en la Distribución Estérica (steric-based Energy Decomposition Analysis)

II. Notación

La notación en esta tesis está en acorde a los trabajos publicados y citados por el grupo de investigación. Las ecuaciones se encuentran en unidades atómicas ($\hbar = 1$ a.u., $m_e = 1$ a.u., etc.). El uso del spin orbital no es considerado en algunas ecuaciones por simplicidad, ya que las ecuaciones corresponden a sistemas de capa cerrada. La siguiente lista de símbolos es proporcionada como punto de referencia, la lista estará dividida en dos columnas, en la primera se proporcionará el símbolo, en la segunda el concepto de referencia.

C	Matriz de Coeficientes
$c_{\mu i}$	Coefficiente correspondiente al orbital atómico
<i>c.c.</i>	Complejo conjugado del término anterior
$E_{KS}[\rho]$	Energía de Kohn y Sham
$E_{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$	Energía del intercambio y correlación
E_{CD-DFT}	Energía correspondiente al estado restringido del dipolo
E_{CC-DFT}	Energía correspondiente al estado restringido de la carga
$J[\rho]$	Energía Coulómbica
$K_{\mu\nu}$	Elemento de matriz de Kohn y Sham
L_{KS}	Lagrangiano de metodología de Kohn y Sham
N_A	Número de electrones por átomo
N_k	Numero de electrones asociado a la restricción de la carga
$P_{\mu\nu}$	Elemento de matriz de densidad
Q_A^H	Carga atómica
r	Magnitud del vector posición
r, R	Vectores posición

\mathbf{S}	Matriz de traslape
$S_{\mu\nu}$	Elemento de matriz de traslape
V_k	Multiplicador indeterminado de Lagrange
$V^{FRZ}(\mathbf{r})$	Potencial electrostático del complejo congelado
$v(\mathbf{r})$	Potencial externo
$v_{xc\sigma}[\rho_\alpha, \rho_\beta](\mathbf{r})$	Potencial de intercambio y correlación
$W^{CC}[\rho, V_k]$	Funcional con las cargas restringidas
$W^{CD}[\rho, V_k]$	Funcional con el dipolo restringido
$w_A^H(\mathbf{r})$	Función de peso de Hirshfeld
Z_A	Carga nuclear
α, β	Estados de espín
Δ	Diferencia o cambio finito
ΔE_{INT}	Energía de interacción
ΔE_{FRZ}	Energía de estado congelado
ΔE_{POL}	Energía de polarización
ΔE_{CT}	Energía de transferencia de carga
δ	Derivada funcional
δ_{ij}	Delta de Kronecker
$\epsilon_{i\sigma}$	Eigenvalores
$\Theta_{F_1+F_2}^0 \mathbf{r}$	Momento cuadrupolar sin traza

$\mu_{F_1+F_2}^0$	Momento dipolar
$\mu[\rho]$	Dipolo como funcional de la densidad
$\mu_x[\rho], \mu_y[\rho], \mu_z[\rho]$	Componentes del Dipolo
μ_c	Valor asociado a la restricción del momento dipolar
μ_{cj}	Valores asociados a las restricciones de las componentes del momento dipolar
μ	Vector del dipolo
μ, ν	Orbitales atómicos
$\phi_i(r)$	Orbital molecular
$\rho(\mathbf{r})$	Densidad electrónica
$\rho_A(\mathbf{r})$	Densidad en el átomo
$\rho_{mol}(\mathbf{r})$	Densidad en la molécula
$\rho_{mol}^{H0}(\mathbf{r})$	Densidad promolecular
$\rho_A^{N0}(\mathbf{r})$	Densidad atómica esférica neutra
Σ	Sumatoria
∇	Gradiente

III. Índice de Tablas

Tabla 1. Transferencia de medio electrón utilizando el programa computacional deMon2k en el conjunto S-17, variando la base orbital de la familia aug, manteniendo fijos el funcional PBE0 y la base auxiliar GEN-A2*. Energías en eV.....	34
Tabla 2. Transferencia de medio electrón utilizando el programa computacional deMon2k en el conjunto S-17, variando la base orbital de la familia aug, manteniendo fijos el funcional PBE0 y la base auxiliar GEN-A2*. Energías en eV.....	34
Tabla 3. Transferencia de medio electrón utilizando el programa computacional deMon2k en el conjunto S-17, variando la base orbital de la familia 6-31G, manteniendo fijos el funcional PBE0 y la base auxiliar GEN-A2*. Energías en eV.....	35
Tabla 4. Transferencia de medio electrón utilizando el programa computacional deMon2k en el conjunto S-17, variando la base orbital de la familia 6-31, manteniendo fijos el funcional PBE0 y la base auxiliar GEN-A2*. Energías en eV.....	35
Tabla 5. Transferencia de medio electrón utilizando el programa computacional deMon2k en el conjunto S-17, variando la base orbital de la familia def2, manteniendo fijos el funcional PBE0 y la base auxiliar GEN-A2*. Energías en eV.....	36
Tabla 6. Transferencia de medio electrón utilizando el programa computacional deMon2k en el conjunto S-17, variando la base orbital de la familia def2, manteniendo fijos el funcional PBE0 y la base auxiliar GEN-A2*. Energías en eV.....	36
Tabla 7. Transferencia de medio electrón utilizando el programa computacional deMon2k en el conjunto S-17, variando el funcional de intercambio y correlación, manteniendo fijos la base orbital 6-311++G** y la base auxiliar GEN-A2*. Energías en eV.....	38
Tabla 8. Transferencia de medio electrón utilizando el programa computacional deMon2k en el conjunto S-17, variando el funcional de intercambio y correlación, manteniendo fijos la base orbital 6-311++G** y la base auxiliar GEN-A2*. Energías en eV.....	39
Tabla 9. Transferencia de medio electrón utilizando el programa computacional deMon2k en el conjunto S-17, variando la densidad auxiliar, manteniendo fijos la base orbital 6-311++G** y el funcional PBE0. Energías en eV.	40
Tabla 10. Transferencia de medio electrón utilizando el programa computacional deMon2k en el conjunto S-17, variando la densidad auxiliar, manteniendo fijos la base orbital 6-311++G** y el funcional PBE0. Energías en eV.	40
Tabla 11. Transferencia de medio electrón utilizando el programa computacional deMon2k en conjunto de 17 moléculas variando el programa computacional, manteniendo fijos la base orbital 6-311++G** y el funcional PBE0, en el caso de deMon2k se usó la base auxiliar	41

Tabla 12. Valor de la energía de interacción (EI) y el valor de la energía asociada al proceso de transferencia de carga con (CC-DFT) usando Hirshfeld como análisis de población, y (CD-DFT). Energías en kcal/mol.....	44
Tabla 13. Valor de la energía de interacción (EI) y el valor de la energía asociada al proceso de transferencia de carga con la metodología CC-DFT usando Hirshfeld como análisis de población, también con CC-DFT ^{FBH} para fragmentos moleculares y CD-DFT restringiendo las tres componentes, para el conjunto S-31. Energías en kcal/mol.....	46
Tabla 14. Valor de la energía de interacción (EI) además de las energías reportadas con metodología de análisis de descomposición de energía EDA los cuales vienen denotados con un superíndice EDA en el funcional y la función de dispersión reportada[27]. Energías en kcal/mol.	47
Tabla 15. Valor de la energía asociada al proceso de transferencia de carga con la metodología CC-DFT usando Hirshfeld como análisis de población, también con CC-DFT ^{FBH} para fragmentos moleculares, y CD-DFT restringiendo las tres componentes, para el conjunto S-6, además de las energías reportadas con metodología de análisis de descomposición de energía EDA los cuales vienen denotados con un superíndice EDA en el funcional y la función de dispersión reportada[27]. Energías en kcal/mol.....	47
Tabla 16. Valor de la energía asociada al proceso de transferencia de carga con la metodología CC-DFT usando Hirshfeld como análisis de población, también con CC-DFT ^{FBH} para fragmentos moleculares, CD-DFT restringiendo las tres componentes y la energía de interacción (EI), para el conjunto S-14. Energías en kcal/mol.....	48
Tabla 17. Pendientes de la transferencia de carga calculadas para la metodología CC-DFT usando Hirshfeld como análisis de población, también con CC-DFT ^{FBH} para fragmentos moleculares y CD-DFT. Además de sus valores de referencia CC-DFT ^a , CC-DFT ^{FBH} ^b [95].	49

IV. Índice de figuras

Figura 1. Esquema de los estados que componen la energía de interacción, así como la energía libre de transferencia de carga, y de polarización en las metodologías EDAs, donde es el eje de la energía.....	16
Figura 2. Diagrama de flujo de metodología CC-DFT.....	23
Figura 3. Diagrama de flujo de metodología CD-DFT generalizada.	32
Figura 4. Diferencias de energía en una molécula de CO, ΔE , con respecto a los valores de μ_z . Usando como punto de referencia el estado base de la molécula de CO.....	42
Figura 5. Cargas atómicas de los análisis de población de Hirshfeld y ADCH α -I para el átomo C de la molécula CO como función de μ_z	43
Figura 6. Diferencias de energía, ΔE , al variar las componentes del dipolo μ_x y μ_y en un átomo de neón y mantener el valor de μ_z con valores de 0.00 y 0.20. Usando como punto de referencia el estado basal.....	43
Figura 7. Energía asociada al proceso de transferencia de carga, ΔE^{CT} , con las metodologías de Hirshfeld, FBH y CD-DFT con respecto a la metodología CD-DFT para los conjuntos S-6, S-31 y S-14. Diferencias de energía en kcal/mol.....	50
Figura 8. Magnitud del momento dipolar para complejos libres de transferencia de carga, μ^{CTF} , con las metodologías de Hirshfeld, FBH y CD-DFT ($\mu_{F_1+F_2}^0$) con respecto a la metodología CD-DFT ($\mu_{F_1+F_2}^0$) para los conjuntos S-6, S-31 y S-14.....	51

1. Introducción

La teoría de funcionales de la densidad (DFT) es una teoría exacta la cual nos permite calcular diversas propiedades de la estructura de la materia. Debido al desarrollo, la extensión y el uso de esta teoría se han generado diversas metodologías, para abordar diversos fenómenos dentro de la química teórica, así como de la estructura electrónica. Una de estas teorías es la teoría de funcionales de la densidad con restricciones (CDFT), la cual fue desarrollada por Wu y Van Voorhis [1-4], y que ha sido extensamente utilizada como propuesta para calcular la transferencia de carga. Esta teoría ha servido como base para establecer restricciones en las cargas por medio de algún análisis de población, por lo que en el presente trabajo la denominaremos CC-DFT. Otra metodología basada en restricciones es la CD-DFT la cual restringe la magnitud del momento dipolar sin una partición espacial para asignar las cargas. El presente trabajo está enfocado en el control de las componentes del momento dipolar dentro de la metodología CD-DFT [5], así como en demostrar que a partir de esta propuesta analítica se pueden abordar diferentes fenómenos gracias a su versatilidad y rigor teórico.

1.1. Interacciones no covalentes

Una forma de introducir el tema de las interacciones no covalentes es a partir de su marco histórico. Uno de los primeros investigadores en observar las discrepancias entre la ley de un gas ideal y el comportamiento de un gas real fue van der Waals[6], quien supuso que el comportamiento diferente entre ambos gases era generado por fuerzas atractivas entre las moléculas. A partir de esto, elaboró una ecuación de estado, buscando describir el comportamiento de un gas real; Aunque esta ecuación no presenta el comportamiento funcional con la exactitud deseada en la actualidad, fue uno de los primeros trabajos en sugerir la existencia de fuerzas atractivas entre las moléculas más allá del gas ideal, las cuales exhibían un nuevo tipo de interacción de magnitud más pequeña que los enlaces químicos y permitió describir de mejor manera la teoría de estados correspondientes.

Posteriormente en 1930 Fritz London [7] interpretó y describió estos enlaces usando la reciente, para esa época, mecánica cuántica, la cual contiene las contribuciones de atracción y repulsión entre los sistemas.

Aunque todavía no queda totalmente explicada la naturaleza de estas interacciones, consideradas como fuerzas estabilizantes, ya que experimentalmente no contamos con un observable que nos de información completa [8], actualmente podemos englobarlas como fuerzas no covalentes y definir las de manera teórica como aquellas en donde no existe

rompimiento de nuevos enlaces más allá de los fragmentos interactuantes que forman el complejo [9].

Estas interacciones son muy importantes en las ciencias naturales para la descripción del plegamiento de proteínas, el empaquetamiento y apilamiento de bases nitrogenadas encontradas en los nucleótidos, la predicción de enlaces de ligandos y estructuras de proteínas, así como para el modelado de solvatación, química supramolecular y materiales suaves [10].

Algunos ejemplos de la importancia de estas interacciones no covalentes los podemos encontrar en la existencia de la fase líquida y los fenómenos de solvatación[8].

Las interacciones no covalentes también son responsables de la conformación de varias estructuras de las macromoléculas biológicas como el ácido desoxirribonucleico (ADN), ácido ribonucleico (ARN), péptidos o proteínas. Como ejemplo, tienen una contribución predominante en la estructura de la doble hélice del ADN, la cual es clave para la transferencia de información genética, esto debido a la interacción entre nucleótidos ácidos y básicos, donde las bases son polares y contienen heterociclos que interactúan de manera planar [8].

Finalmente, las interacciones no covalentes también son importantes para describir procesos macroscópicos como lo es la habilidad de los gekkos para escalar verticalmente sobre superficies [11], incluso en superficies planas, esto debido a las fuerzas de Van der Waals, así como la capacidad de algunos insectos de permanecer en la superficie de líquidos como el agua.

1.2. Análisis de Descomposición de Energía

Los métodos de análisis de descomposición de energía, desarrollados primeramente por Kitaura-Morokuma [12] y Ziegler y Rauk [13], son una herramienta de estudio para las interacciones moleculares los cuales buscan describir o darle un sentido físico a cada una de las contribuciones a la energía de interacción. Las primeras metodologías EDAs estuvieron basadas en técnicas que hacen uso de la función de onda, Hartree-Fock, donde se busca asociar algún tipo de interacción con la disminución de energía debida a algún aspecto específico de la función de onda.

Un ejemplo de esto es en el análisis de descomposición de energía KM-EDA donde se tienen cuatro conjuntos de orbitales moleculares, unos orbitales ocupados y otros virtuales para cada fragmento del complejo, al minimizar la energía del sistema y usando orbitales cada vez más grandes progresivamente se introducen interacciones para cada uno de los fragmentos, específicamente, la combinación de orbitales virtuales y ocupados introducen los términos

inducción y la transferencia de carga en KM-EDA [12]. Para separar las interacciones electrostáticas del intercambio se hace uso de otras EDAs como el CAFI [14] y los PIEDAs [15] los cuales hacen uso de funciones de onda que no son completamente antisimétricas, lo cual puede llevar a una sobreestimación de la energía de inducción. Debido a esta problemática se desarrollaron algunas metodologías EDA's que buscaban abordar este problema escogiendo no separar los términos de intercambio y electrostáticos como lo son las ETS [13], NOCV-ETS [16], Bickelhaupt-Baerends [17, 18], RVS [19], CSOV [20], BLW-EDA [21], *singles*-CI EDA [22], De Silva-Korchowiec EDA [23] y ALMO-EDA [24]. Otro enfoque alternativo para separar las contribuciones de intercambio y coulombico es usando la función de onda a partir de la teoría de funcionales de la densidad DFT, como lo son los LMO-EDA [25], GKS-EDA [26], *steric-based* EDA[27] y un procedimiento introducido por Head-Gordon y sus colaboradores ALMO-EDA[28].

Como se puede observar en los EDAs la energía de interacción es fraccionada en diferentes cantidades a partir de la interpretación teórica que se le da a cada fracción de la energía [4] y estas metodologías han sido aplicadas para el estudio de las interacciones no covalentes [28].

Una manera de obtener la energía de interacción a primeros principios es por medio de la aproximación supramolecular la cual está definida como

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{GS} - (E_A + E_B) \quad (1.1)$$

Donde A y B etiquetan a los dos fragmentos del complejo y GS al complejo estudiado en el estado basal. Cuando la energía de interacción es negativa, en el uso de esta nomenclatura, se obtiene una energía de carácter enlazante, ya que la energía sumada de las moléculas que conforman el complejo tiene un exceso de energía respecto al estado basal del sistema y por naturaleza los sistemas buscan el estado mínimo de energía para conformar un complejo, mientras que cuando la cantidad es positiva el comportamiento es antienlazante, dificultando el proceso de estabilización.

Continuando en el marco de los EDAs. Dentro de éste existen dos grandes rubros, los que utilizan los métodos basados en la función de onda [12, 24, 28-37] y los que están basados en la DFT para generar este fraccionamiento de la energía [4, 17, 38-40].

En general los EDAs están basados en metodologías de las cuales hacen uso los programas de estructuras electrónica, en este análisis se introducen diferentes estados en el proceso de interacción, los principales son:

1.2.1. Estado congelado (E_{FRZ})

Este estado consiste en que los fragmentos moleculares, posicionados a una distancia lo suficientemente grande para que no interactúen, se acercan a la misma distancia donde se encuentran en la geometría del complejo conformado sin que cada una de las identidades de los fragmentos tenga alguna modificación, por lo que las identidades individuales de cada fragmento del complejo se conservan [4]. La principal característica de este estado es que cada fragmento en el complejo no presenta polarización, ni transferencia de carga debido a la presencia de los otros fragmentos. Así, la energía de este estado está libre de polarización y transferencia de carga.

Teniendo este marco de referencia, este estado se puede calcular minimizando la energía del complejo imponiendo la restricción de que su densidad sea la misma que la del estado congelado,

$$E_{FRZ}.$$

1.2.2. Estado libre de transferencia de carga (E_{CTF})

La contribución del estado libre de transferencia de carga es la energía del complejo en la cual no hay transferencia de carga entre los fragmentos en la geometría del estado basal del complejo.

Partiendo de estos estados intermedios podemos definir las diferencias de energías las cuales nos dan un significado físico como se observa en la Figura 1. La diferencia de energía entre el estado congelado y el estado libre de transferencia de carga se define como la energía de polarización

$$\Delta E_{POL} = E_{CTF} - E_{FRZ} \quad (1.2)$$

Ya que la diferencia de energía está relacionada con mantener el número de electrones de los sistemas aislados fijo.

La diferencia de energía del estado libre de transferencia de carga y el estado basal del sistema es definido como la transferencia de carga

$$\Delta E_{CT} = E_{GS} - E_{CTF} \quad (1.3)$$

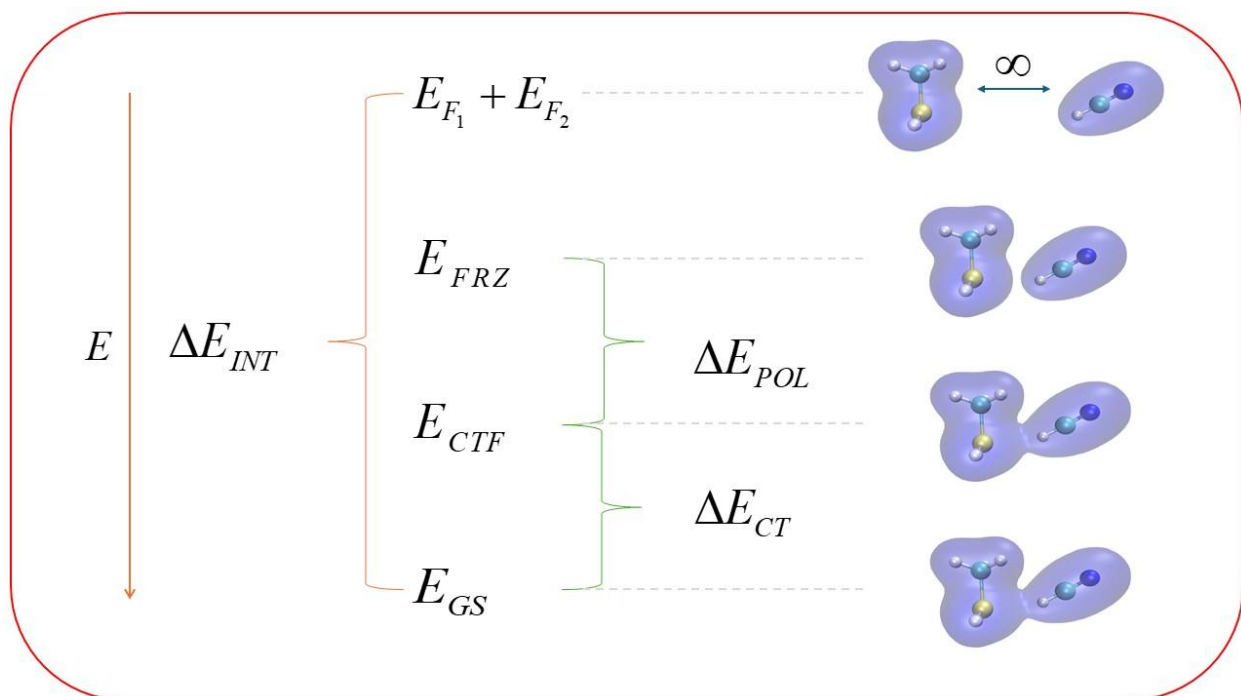


Figura 1. Esquema de los estados que componen la energía de interacción, así como la energía libre de transferencia de carga, y de polarización en las metodologías EDAs, donde es el eje de la energía.

La diferencia de energía entre la suma de energías de los fragmentos y la energía del estado congelado se define como la contribución congelada a la energía de interacción total:

$$\Delta E_{FRZ} = E_{FRZ} - (E_{F_1} + E_{F_2}) \quad (1.4)$$

De esta forma, la suma de las contribuciones congelada, polarización y transferencia de carga son igual a la energía de interacción total:

$$\Delta E_{INT} = \Delta E_{FRZ} + \Delta E_{POL} + \Delta E_{CT} \quad (1.5)$$

El trabajo presentado está enfocado en el concepto de la energía de transferencia de carga. La transferencia de carga es un concepto fácil de entender intuitivamente, pero complicado de definir rigurosamente o cuantificarlo dentro de la química, ya que es parte de la polarización y puede ser vista como una polarización muy fuerte, donde la densidad electrónica polarizada de una molécula se extiende en el espacio de la otra.

El concepto de transferencia de carga en complejos moleculares fue primeramente descrito por Mulliken en 1952 [41], el cual establece que los procesos de transferencia son aquellos en los cuales coexisten dos especies, un aceptor y un donador, donde una fracción de la densidad electrónica del donador (D) es transferida a la densidad del aceptor (A), este efecto se describe como una mezcla del estado neutral (D-A) y el estado iónico (D^+-A^-). La magnitud de la carga transferida, la cual depende fuertemente de la distancia y su orientación, es dependiente principalmente del potencial de ionización del donador y la afinidad electrónica del aceptor.

Otra de las formas de definir la transferencia de carga es a partir de la teoría de perturbaciones [42], donde la energía de interacción se descompone y la energía de transferencia de carga se trata como una perturbación a segundo orden de la energía descompuesta.

Como se puede observar, aunque este concepto puede variar, es un fenómeno común en la química inorgánica, ocurriendo en algunos compuestos de enlace metálico y también es importante en algunos compuestos orgánicos, ya que forman parte de propiedades especiales, como la conductividad. A su vez, existen compuestos con gran transferencia de carga que contribuyen a otras interacciones polares, la más notable es la debida a los puentes de hidrógeno.

Este tema ha sido discutido extensamente, sin embargo, ninguna de las aproximaciones de éste ha sido completamente satisfactoria, ya que cualquier aproximación, partiendo de los métodos existentes en estructura electrónica, hace uso de la división de la densidad electrónica de un complejo en las densidades de los fragmentos moleculares, por lo que se cae en una selección arbitraria del método de partición (análisis de población).

Además de que la definición de los conceptos de transferencia de carga y polarización no quedan totalmente explícitos en la literatura, ya que, la transferencia de carga es parte del término de polarización y es complicado separarla de otros términos que forman parte de la polarización. Todos estos conceptos cambian a partir del marco en el que se estudian.

1.3. Teoría de funcionales de la densidad

Con la introducción de la mecánica cuántica nació la necesidad de examinar la función de onda, ya que contiene toda la información del sistema la cual puede ser obtenida por diferentes metodologías para resolver la ecuación de Schrödinger.

El presente trabajo se basa en la DFT, la cual es una teoría exacta que nos permite reformular la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para varios cuerpos en términos

de la densidad electrónica del sistema y resolvera por medio de la densidad electrónica del sistema.

Las bases de esta teoría fueron establecidas por Hohenberg y Kohn, quienes desarrollaron el teorema de existencia [43], el cual describe que la densidad tiene una correspondencia uno a uno con el potencial externo del sistema, $v(\mathbf{r})$. También introdujeron el principio variacional, el cual expresa que, si se minimiza la energía, se obtienen la densidad exacta y las propiedades del estado basal del sistema.

Cabe mencionar que dentro de la formulación de Hohenberg y Kohn existe la propuesta de un funcional universal, el cual contiene la energía de interacción total entre los electrones y la energía cinética de los electrones, de las cuales no se conocen las expresiones exactas en términos de la densidad.

Partiendo de la problemática del desconocimiento de la forma exacta del término de la energía cinética entre electrones y de la energía de interacción total entre los electrones, Kohn y Sham [44] desarrollaron una teoría exacta donde la energía electrónica está dada por

$$E_{KS}[\rho] = \sum_{\sigma} \sum_i^{\alpha, \beta} \langle \phi_{i\sigma} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_{i\sigma} \rangle + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + J[\rho] + E_{XC}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}] \quad (1.6)$$

El primer término del lado derecho de la ecuación corresponde a la energía cinética de los electrones no interactuantes, $T_s[\rho]$; el segundo el potencial externo del sistema, $v(\mathbf{r})$, el cual describe las interacciones entre núcleos y electrones; el tercero, $J[\rho]$, es la energía Coulómbica; y el último término, $E_{XC}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}]$, es la energía debida al intercambio y correlación. De este último término se desconoce la forma funcional exacta, con lo que se hace uso de expresiones aproximadas.

Minimizando la expresión, haciendo la energía estacionaria, bajo la condición de que los orbitales moleculares están ortonormalizados, se obtiene que

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc\sigma}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}](\mathbf{r}) \right) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (1.7)$$

donde $\sigma = \alpha \text{ o } \beta$ e $i\sigma = 1, \dots, N_\sigma$, $\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$ es el potencial Coulómbico y $v_{xc\sigma}[\rho_\alpha, \rho_\beta](\mathbf{r})$ es el

potencial de intercambio y correlación, donde $v_{xc\sigma}[\rho_\alpha, \rho_\beta](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta]}{\delta \rho_\sigma(\mathbf{r})}$.

Para obtener la solución de las ecuaciones planteadas dentro del marco de la DFT se deben primeramente construir los orbitales del sistema, esto se puede llevar a cabo con el uso de la LCAO [45, 46], en el cual los MOs se construyen como una combinación lineal de AOs

$$\phi_i(r) = \sum_{\mu} c_{\mu i} \mu(r) \quad (1.8)$$

donde $\mu(r)$ denota un orbital atómico o también denominado función base atómica. La sumatoria en la Ecuación (1.8) corre desde uno hasta el número total de funciones base usadas en el cálculo.

A partir de los orbitales se puede obtener la densidad electrónica con la que se trabajará en las ecuaciones de manera que

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^{occ} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 = 2 \sum_i^{occ} \sum_{\mu, \nu} c_{\mu i} c_{\nu i} \mu(\mathbf{r}) \nu(\mathbf{r}) = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} \mu(\mathbf{r}) \nu(\mathbf{r}) \quad (1.9)$$

donde μ y ν son funciones base y $P_{\mu\nu}$ es un elemento de la matriz densidad, la cual está definida como

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{occ} c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (1.10)$$

Para el proceso de minimización de nuestro sistema, este debe cumplir la condición de ortonormalidad que se impondrá la cual está dada por

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \sum_{\mu, \nu} c_{\mu i} c_{\nu j} S_{\mu\nu} = \mathbf{c}_i^\dagger \mathbf{S} \mathbf{c}_j = \delta_{ij} \quad (1.11)$$

donde \mathbf{S} es la matriz de traslape.

Al resolver las ecuaciones de Kohn y Sham se emplea la función de Lagrange para minimizar la energía imponiendo la condición de ortonormalidad

$$L_{KS} = E_{KS}[\rho] - 2 \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} (\mathbf{c}_i^\dagger \mathbf{S} \mathbf{c}_j - \delta_{ij}) \quad (1.12)$$

donde ε_{ij} son los multiplicadores de Lagrange. El desarrollo de la variación de la función con respecto a los orbitales nos dará la expresión matricial de las ecuaciones de Kohn y Sham

$$\sum_{\nu} K_{\mu\nu} c_{\nu i} = \sum_j \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{\nu j} \varepsilon_{ji} \quad (1.13)$$

Con lo cual se puede resolver el problema de eigenvalores y eigenvectores para evaluar la energía del sistema.

1.4. Transferencia de carga con Teoría de Funcionales de la Densidad con Restricción en las Cargas

A partir del desarrollo de la DFT se han creado variantes en la metodología para abordar fenómenos fisicoquímicos y generar una mejor descripción de estos, como lo es la transferencia de carga. Una de estas variantes es la CC-DFT.

Para obtener el estado restringido utilizando CC-DFT, dentro de metodología de Kohn-Sham, se define la restricción en las cargas que se desea imponer a la densidad electrónica; la restricción, en general, se describe como,

$$\sum_{\sigma} \int w_{k,\sigma}(\mathbf{r}) \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_k \quad (1.14)$$

donde $w_{k,\sigma}(\mathbf{r})$ es la función de peso o de distribución de carga y N_k es el número de electrones asociados a la restricción. Esta función de distribución de carga depende de algún análisis de población.

Para minimizar la energía en el método de CC-DFT, añadimos el término que contiene la restricción e introducimos un multiplicador indeterminado de Lagrange, V_k , con los cuales construimos el funcional del sistema restringido.

$$W^{CC}[\rho, V_k] = E[\rho] + V_k \left[\sum_{\sigma} \int w_{k,\sigma}(\mathbf{r}) \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N_k \right] \quad (1.15)$$

Haciendo W^{CC} estacionaria bajo la condición de que los orbitales moleculares están ortonormalizados se obtiene que

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc\sigma}[\rho_\alpha, \rho_\beta](\mathbf{r}) + V_k w_{k,\sigma}(\mathbf{r}) \right) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (1.16)$$

donde $\sigma = \alpha \text{ o } \beta$ e $i\sigma = 1, \dots, N_\sigma$.

Esta ecuación es muy similar a la ecuación estándar de Kohn-Sham, excepto que se le agrega un potencial que corresponde a la restricción impuesta, $V_k w_{k,\sigma}(\mathbf{r})$ en el Hamiltoniano efectivo. Aunque $w_{k,\sigma}(\mathbf{r})$ es conocida explícitamente, V_k continua implícita, así que se tiene que encontrar la densidad que satisfaga la restricción impuesta en la Ecuación (1.15). Por lo que para cada V_k dada, determinamos un conjunto de orbitales los cuales podemos utilizar para calcular ρ y, posteriormente, W^{CC} . Bajo esta premisa podemos considerar que W^{CC} es una función que sólo depende de V_k [1, 3].

Para evaluar el comportamiento estacionario de W^{CC} usamos la primera derivada de $W^{CC}(V_k)$, es decir

$$\frac{dW^{CC}}{dV_k} = \sum_{\sigma} \sum_i \left(\frac{\partial W^{CC}}{\partial \phi_{i\sigma}^*} \frac{\partial \phi_{i\sigma}^*}{\partial V_k} + c.c. \right) + \frac{dW^{CC}}{dV_k} = \sum_{\sigma} \int w_{k,\sigma}(\mathbf{r}) \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N_k \quad (1.17)$$

Aquí se utiliza el hecho de que $\frac{\partial W^{CC}}{\partial \phi_{i\sigma}^*} = 0$, por lo tanto, el punto estacionario de $W^{CC}(V_k)$ ocurre cuando $\frac{dW^{CC}}{dV_k} = 0$ devuelve la restricción impuesta en la Ecuación (1.14). Para determinar el carácter de estacionario, se tiene que evaluar la segunda derivada de $W^{CC}(V_k)$ de modo que

$$\begin{aligned}
\frac{d^2 W^{CC}}{dV_k^2} &= \sum_{\sigma} \sum_i^{N_{\sigma}} \iint w_{k,\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \frac{\delta \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r})}{\delta [V_k w_{k,\sigma}(\mathbf{r}')] } w_{k,\sigma}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + c.c. \\
&= \sum_{\sigma} \sum_i^{N_{\sigma}} \iint w_{k,\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \sum_{a \neq i} \frac{\phi_{a\sigma}^*(\mathbf{r}') \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}')}{\epsilon_{i\sigma} - \epsilon_{a\sigma}} \phi_{a\sigma}(\mathbf{r}) \times w_{k,\sigma}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + c.c. \quad (1.18) \\
&= 2 \sum_{\sigma} \sum_i^{N_{\sigma}} \sum_{a > N_{\sigma}} \frac{|\langle \phi_{i\sigma} | w_{k,\sigma} | \phi_{a\sigma} \rangle|^2}{\epsilon_{i\sigma} - \epsilon_{a\sigma}}
\end{aligned}$$

Aquí se utiliza la teoría de perturbaciones de primer orden para evaluar $\frac{\delta \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r})}{\delta [V_k w_{k,\sigma}(\mathbf{r}')]}$. En

la expresión final, el índice i corre sobre todos los orbitales moleculares ocupados, y a corre sobre los orbitales moleculares desocupados, porque la suma es antisimétrica con el intercambio de i y a . Suponiendo que los orbitales ocupados se eligen de los estados propios de menor energía, la energía de la derivada siempre negativa. Esto implica que sólo hay un punto estacionario de $W^{CC}(V_k)$ y es un máximo.

Si la primera y la segunda derivadas pueden calcularse fácilmente, la optimización puede llevarse a cabo de una manera muy eficiente [1, 3]. Las ecuaciones pueden resolverse con el método de campo autoconsistente. Se tiene que ejecutar un ciclo extra dentro de cada ciclo del SCF, para encontrar el valor de V_k que corresponda al conjunto de orbitales moleculares que nos lleven a la densidad electrónica que satisfaga la restricción. Este proceso se repite hasta que la condición de convergencia se satisface, como se muestra en la Figura 2.

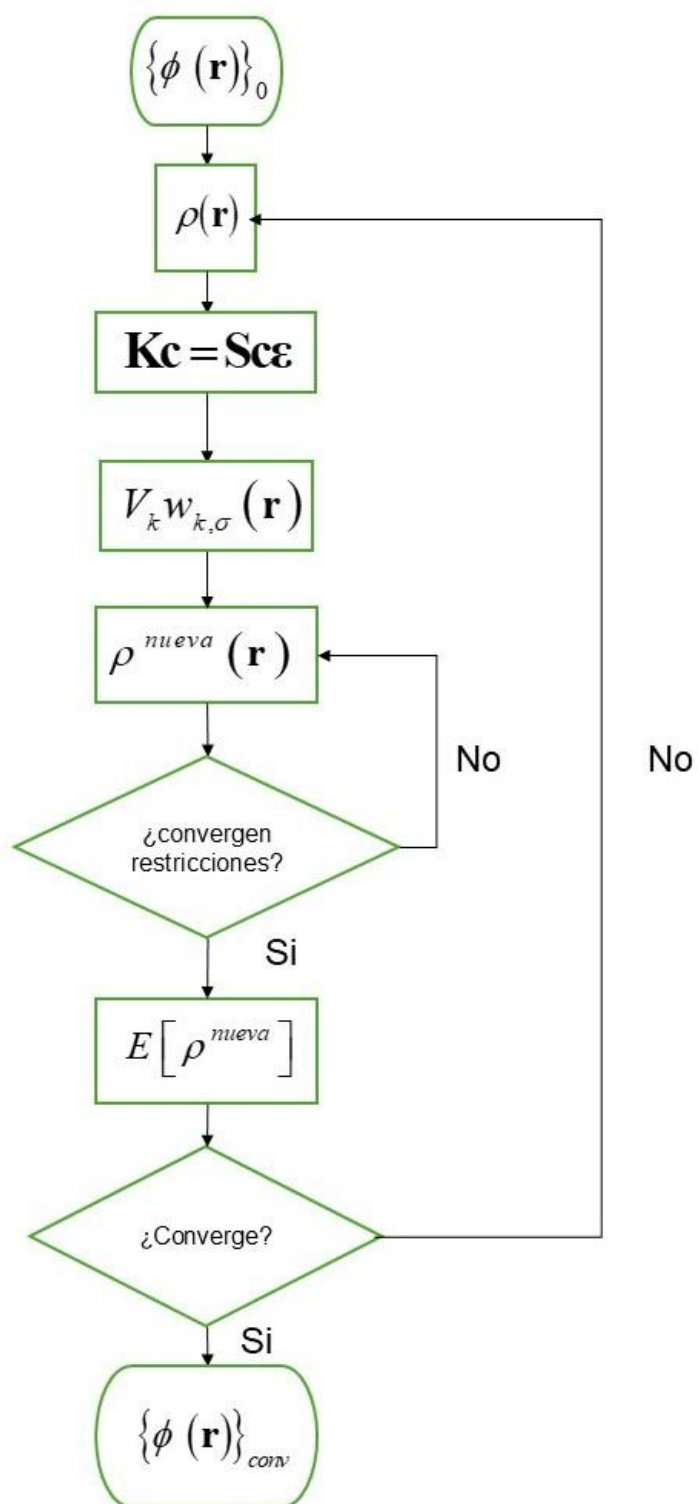


Figura 2. Diagrama de flujo de metodología CC-DFT.

Existen varios análisis de población, algunos de los cuales hacen uso de esta metodología, y se pueden dividir en dos grandes rubros, los basados en los orbitales [47-51] y los de partición espacial para asignar la densidad de carga a los fragmentos [52-55].

La energía asociada a la transferencia de carga se define como [3, 56] la diferencia de energía correspondiente al estado basal del complejo (formado por la unión de dos fragmentos), y el estado libre de transferencia de carga. Para calcularlo con la metodología CC-DFT, se restringen las cargas, de manera que

$$\Delta E_{CT} = E_{GS} - E_{CC-DFT} \quad (1.19)$$

donde E_{CC-DFT} se obtiene al minimizar el funcional dado en la Ecuación (1.15). La energía del estado restringido, definida en la Ecuación (1.19), se calcula de manera que no existe transferencia de carga entre las dos moléculas en la geometría del complejo. Esta se asocia al estado libre de transferencia de carga explicado en la metodología EDA, ya que, no existe transferencia de carga entre los fragmentos.

1.4.1. Hirshfeld

Un concepto bastante útil para introducir los análisis de población es la densidad promolecular de Hirshfeld, la cual está presente en múltiples definiciones, como la suma de densidades esféricas y aisladas de átomos neutros, $\rho_A^{N^0}(\mathbf{r})$, donde el núcleo atómico de cada densidad atómica está colocado en la respectiva posición que tiene en la geometría de la molécula.

$$\rho_{mol}^{H0}(\mathbf{r}) = \sum_A \rho_A^{N^0}(\mathbf{r}) \quad (1.20)$$

La ecuación para expresar la función de peso de Hirshfeld en términos de la densidad promolecular [57] para un átomo A es

$$w_A^H(\mathbf{r}) = \frac{\rho_A^{N^0}(\mathbf{r})}{\rho_{mol}^{H0}(\mathbf{r})} \quad (1.21)$$

Por lo que la densidad en el átomo A en el complejo es

$$\rho_A(\mathbf{r}) = w_A^H(\mathbf{r}) \rho_{mol}(\mathbf{r}) \quad (1.22)$$

Para obtener el número de electrones asignados al átomo A , N_A , se integran ambos lados, sobre todo el espacio

$$N_A = \int w_A^H(\mathbf{r}) \rho_{mol}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.23)$$

Y la carga atómica estará dada por la diferencia de la carga nuclear menos la carga de los electrones

$$Q_A^H = Z_A - N_A \quad (1.24)$$

donde Q_A^H es el valor de la carga atómica total, y Z_A es la carga nuclear [52, 58].

1.4.2 Hirshfeld basado en fragmentos

La metodología FBH se basa en el cambio del marco de referencia que se utiliza en CC-DFT con la metodología de Hirshfeld, usando las densidades de los fragmentos moleculares no interactuantes del complejo como referencia [56].

Como un complejo no covalente es una entidad descrita por una sola función de onda, para llevar a cabo este método se realiza una segmentación donde el complejo se divide en dos fragmentos, A y B , las cuales se denominan fragmentos moleculares. Las densidades de los fragmentos moleculares aislados se describen como ρ_A y ρ_B . En este caso la función de peso estará descrita por

$$w_A(\mathbf{r}) = \frac{\rho_A(\mathbf{r})}{\rho_A(\mathbf{r}) + \rho_B(\mathbf{r})} \quad (1.25)$$

Donde los fragmentos retendrán la carga después del proceso de optimización de CC-DFT bajo la restricción impuesta.

La metodología es la misma para encontrar la energía de transferencia utilizando la Ecuación (1.19), sólo que la E_{CC-DFT} estará construida por la suma de las densidades de los fragmentos moleculares $\rho_A(\mathbf{r}) + \rho_B(\mathbf{r})$ a la hora de imponer la restricción. Cabe mencionar que el trabajo presentado en esta tesis se usa la densidad orbital en los fragmentos moleculares en lugar de la densidad auxiliar utilizada en el trabajo original[59].

1.5. Transferencia de carga en la Teoría de Funcionales de la Densidad con Restricción en el Dipolo

Una metodología alternativa recientemente desarrollada para describir los procesos de transferencia de carga observables y unidireccionales emplea CD-DFT [60]. La CD-DFT comenzó como una idea de parametrización de campos de fuerza en dinámica molecular para obtener las cargas puntuales a partir de la estructura electrónica y reproducir la constante dieléctrica experimental por medio de la dinámica molecular [61]. Posteriormente, se desarrolló una metodología para los procesos de transferencia de carga observables y unidireccionales [60]. En esta metodología se usa como referencia el potencial electrostático del sistema congelado. En este sentido, el momento dipolar del estado basal del complejo es consecuencia de la transferencia de carga que ocurre entre los fragmentos.

El potencial electrostático del complejo congelado formado por los dos fragmentos es

$$V^{FRZ}(\mathbf{r}) = \sum_{A \in F_1} \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} + \sum_{B \in F_2} \frac{Z_B}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} - \int d\mathbf{r}' \frac{(\rho_{F_1}^0(\mathbf{r}') + \rho_{F_2}^0(\mathbf{r}'))}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.26)$$

Donde la primeras dos sumatorias del lado derecho de la Ecuación (1.26) corren para todos los átomos que componen cada fragmento 1 y 2 respectivamente, mientras que \mathbf{R}_A y \mathbf{R}_B son los vectores de posición de los átomos A y B , respectivamente. La suma $\rho_{F_1}^0(\mathbf{r}) + \rho_{F_2}^0(\mathbf{r})$ representa la densidad electrónica del complejo congelado y el superíndice 0 significa que estas densidades corresponden a los fragmentos de referencia cuando están aislados uno del otro.

El potencial electrostático puede escribirse como una expansión multipolar

$$V^{FRZ}(\mathbf{r}) = \frac{Q}{r} + \frac{\boldsymbol{\mu}_{F_1+F_2}^0 \mathbf{r}}{r^3} + \frac{\mathbf{r}^T \boldsymbol{\Theta}_{F_1+F_2}^0 \mathbf{r}}{r^5} + \dots, \quad (1.27)$$

Donde Q es la carga total del complejo congelado. La suma $\boldsymbol{\mu}_{F_1}^0 + \boldsymbol{\mu}_{F_2}^0$ es el momento dipolar del estado congelado del complejo $\boldsymbol{\mu}_{F_1+F_2}^0$ y la suma $\boldsymbol{\Theta}_{F_1}^0 + \boldsymbol{\Theta}_{F_2}^0$ corresponde al momento cuadrupolar sin traza del estado congelado, r es el valor del radio del potencial electrostático y \mathbf{r} es el vector de posición.

El desarrollo completo de los momentos electrostáticos de la Ecuación (1.27) indica el camino para obtener la energía del estado congelado del complejo basado en los momentos multipolares de los fragmentos.

La diferencia de energía del estado basal y el estado congelado nos da la polarización total del sistema, esto tomando la transferencia de carga como un término de polarización; la expansión multipolar nos permite asignar las contribuciones de cada multipolo del estado congelado a esta polarización del complejo. La diferencia de energía que se obtiene de la densidad de momento dipolar del estado congelado y el momento dipolar del estado basal describe la transferencia de carga.

Para obtener la energía de transferencia de carga haciendo uso de la CD-DFT entre los fragmentos que componen el complejo, restamos la energía del sistema totalmente relajado a la energía del sistema restringido

$$\Delta E_{CT} = E_{GS} - E_{CD-DFT} \quad (1.28)$$

Donde E_{GS} es el estado basal del complejo y E_{CD-DFT} es el cálculo con el dipolo restringido en la geometría del estado basal del complejo.

Para construir el estado restringido de manera que no existe transferencia de carga entre los dos fragmentos que conforman el complejo, primero se calculan los momentos dipolares del fragmento 1, $\mu_{m_1}^0$, y del fragmento 2, $\mu_{m_2}^0$. El superíndice 0 significa que los dipolos corresponden al sistema de referencia, en este caso, el sistema aislado.

Posteriormente se realiza una suma vectorial de la contribución de cada una de las componentes vectoriales del dipolo de manera que

$$\mu_{m_1+m_2}^0 = \mu_{m_1}^0 + \mu_{m_2}^0 \quad (1.29)$$

El cálculo del estado restringido se realiza de manera que se tome como referencia la suma de los dipolos de las moléculas cuando estas no tienen transferencia de carga, esto es,

$$E_{CD-DFT} = E^{\mu_{m_1+m_2}^0} \quad (1.30)$$

Esta energía es la asociada al estado libre de transferencia de carga explicado en los EDAs, ya que el marco de referencia es el dipolo obtenido de la suma de los dipolos de cada uno de los fragmentos, cuando estos no presentan transferencia de carga entre ellos. Por lo que al realizar la diferencia de energía entre el estado restringido y el estado base, Ecuación (1.28), se determina la transferencia de carga de nuestro sistema, ya que en el estado basal se realizó la transferencia completa de carga de nuestro sistema cambiando el valor del momento dipolar en

el proceso. Esta contribución se definió como la transferencia de carga observable y unidireccional [60].

En el caso de la magnitud del momento dipolar para obtener el estado restringido utilizando CD-DFT, dentro del esquema de la teoría de Kohn-Sham, se define la magnitud del momento dipolar como un funcional de la densidad electrónica en la forma

$$\mu[\rho] = \sqrt{(\mu_x[\rho])^2 + (\mu_y[\rho])^2 + (\mu_z[\rho])^2} \quad (1.31)$$

donde la componente cartesiana x del momento dipolar está dada por

$$\mu_x[\rho] = -\int x\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \sum_{A=1}^{N_{\text{atomos}}} Z_A x_A \quad (1.32)$$

teniendo unas expresiones equivalentes en las otras componentes cartesianas y y z .

En esta ecuación, Z_A es la carga nuclear del átomo A y la posición del núcleo A en x es x_A . El primer término del lado derecho de la igualdad en la Ecuación (1.32) nos da la contribución electrónica del momento dipolar, mientras que el segundo término nos da la contribución nuclear.

La restricción por imponer es

$$\mu[\rho] = \mu_c \quad (1.33)$$

donde μ_c es un valor conocido, que necesitamos incorporar en el proceso de minimización.

Esto se hace definiendo un nuevo funcional dado por

$$W^{CD}[\rho, V_k] = E[\rho] + V_k [\mu[\rho] - \mu_c] \quad (1.34)$$

donde V_k es un multiplicador indeterminado de Lagrange, el cual hay que minimizar con respecto a los orbitales, los cuales tienen que estar ortonormalizados, para obtener

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc\sigma}[\rho_\alpha, \rho_\beta](\mathbf{r}) + V_k \frac{\delta\mu[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (1.35)$$

la derivada funcional de la magnitud del momento dipolar es

$$\frac{\delta\mu[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = -\frac{1}{\mu[\rho]}(x\mu_x[\rho] + y\mu_y[\rho] + z\mu_z[\rho]) \quad (1.36)$$

El conjunto de expresiones es el mismo que el utilizado en la formulación de Kohn-Sham, excepto por un término adicional $V_k \frac{\delta\mu[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})}$; donde las ecuaciones pueden resolverse con el método de campo autoconsistente de manera similar a la Figura 2.

De acuerdo con la Ecuación (1.34), W^{CD} es una función que depende de V_k . Por lo tanto, se determina un conjunto de orbitales, los cuales se pueden utilizar para calcular ρ y, posteriormente, W^{CD} para evaluar los términos que se encuentran dentro del paréntesis en la Ecuación (1.35), se tiene que ejecutar un ciclo interno extra, dentro del SCF, para encontrar el valor de V_k que corresponda al conjunto de orbitales moleculares que nos lleven a la densidad electrónica que satisfaga la restricción de la magnitud del momento dipolar.

2. Objetivo general

Desarrollar la teoría de funcionales de la densidad imponiendo restricciones en las tres componentes del momento dipolar (CD-DFT), para estudiar y dar una descripción tridimensional a los procesos de transferencia de carga sin necesidad de imponer alguna partición en el espacio usando como base un observable para darle sentido físico al proceso.

3. Hipótesis

La CD-DFT es una teoría que restringe las componentes del momento dipolar y el dipolo es una propiedad directamente relacionada con las cargas, el desplazamiento de estas y representa la contribución más importante a la transferencia de carga en complejos de capa cerrada, por lo tanto, al calcular la diferencia de energía del estado restringido al valor del dipolo obtenido de la suma vectorial de los dipolos de cada uno de los fragmentos que componen el complejo en la geometría del estado basal, esto es cuando estos no presentan transferencia de carga entre ellos, y el estado basal se determinará la energía relacionada a la transferencia de carga de nuestro sistema.

4. Desarrollo

Del mismo modo que en las metodologías con restricciones anteriores, para encontrar el estado restringido se impondrán las restricciones deseadas en las componentes cartesianas del momento dipolar, es decir

$$\mu_j[\rho] = \mu_{cj} \quad (1.37)$$

Donde $j = x, y, z$ son las componentes cartesianas que se quieren restringir en nuestro sistema y μ_{cj} es el valor de la restricción en cada componente cartesiana del dipolo que se desea incorporar al proceso de minimización.

Esto se hace definiendo un nuevo funcional dado por

$$W^{CD}[\rho, \{V_{kj}\}] = E[\rho] + \sum_{j=x,y,z}^n V_{kj} [\mu_j[\rho] - \mu_{cj}] \quad (1.38)$$

Donde n es el número de componentes que queremos restringir en nuestro sistema y j , cualquiera de las componentes cartesianas que queremos restringir, $\{V_{kj}\}$ es el conjunto de multiplicadores indeterminados de Lagrange asociados a una, dos o tres componentes cartesianas, las cuales se incorporan a nuestro proceso. Para una componente o un conjunto de componentes $\{V_{kj}\}$, determinamos un conjunto de orbitales, los cuales se pueden utilizar para calcular ρ y, posteriormente, W , con lo que se obtiene

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc\sigma}[\rho_\alpha, \rho_\beta](\mathbf{r}) + \sum_{j=x,y,z}^n V_{kj} \frac{\delta\mu_j[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (1.39)$$

donde $v_{xc\sigma}[\rho_\alpha, \rho_\beta](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta]}{\delta\rho_\sigma(\mathbf{r})}$, $i\sigma = 1, \dots, N_\sigma$ y las derivadas funcionales de las componentes del momento dipolar son

$$\begin{aligned}
\frac{\delta\mu_x[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} &= -x \\
\frac{\delta\mu_y[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} &= -y \\
\frac{\delta\mu_z[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} &= -z
\end{aligned}
\tag{1.40}$$

El conjunto de ecuaciones es el mismo que el utilizado en la formulación de Kohn-Sham, excepto por los tres términos adicionales $V_{kx} \frac{\delta\mu_x[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})}$, $V_{ky} \frac{\delta\mu_y[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})}$ y $V_{kz} \frac{\delta\mu_z[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})}$. Las ecuaciones pueden resolverse con el método de campo autoconsistente, de manera similar a la Figura 2. La cantidad de términos adicionados depende del número de componentes cartesianas que queramos restringir en nuestro sistema.

De acuerdo con la Ecuación (1.38), W es una función que depende del conjunto $\{V_{kj}\}$. Por lo tanto, se determina un conjunto de orbitales, los cuales se pueden utilizar para calcular ρ y, posteriormente, W , para evaluar los términos que se encuentran dentro del paréntesis en la Ecuación (1.39); se tiene que ejecutar un ciclo interno extra, dentro del SCF, para la o las componentes restringidas, para encontrar los valores de $\{V_{kj}\}$ que correspondan al conjunto de orbitales moleculares que nos lleven a la densidad electrónica que satisfaga las restricciones de las componentes del dipolo como se observa en la Figura 3.

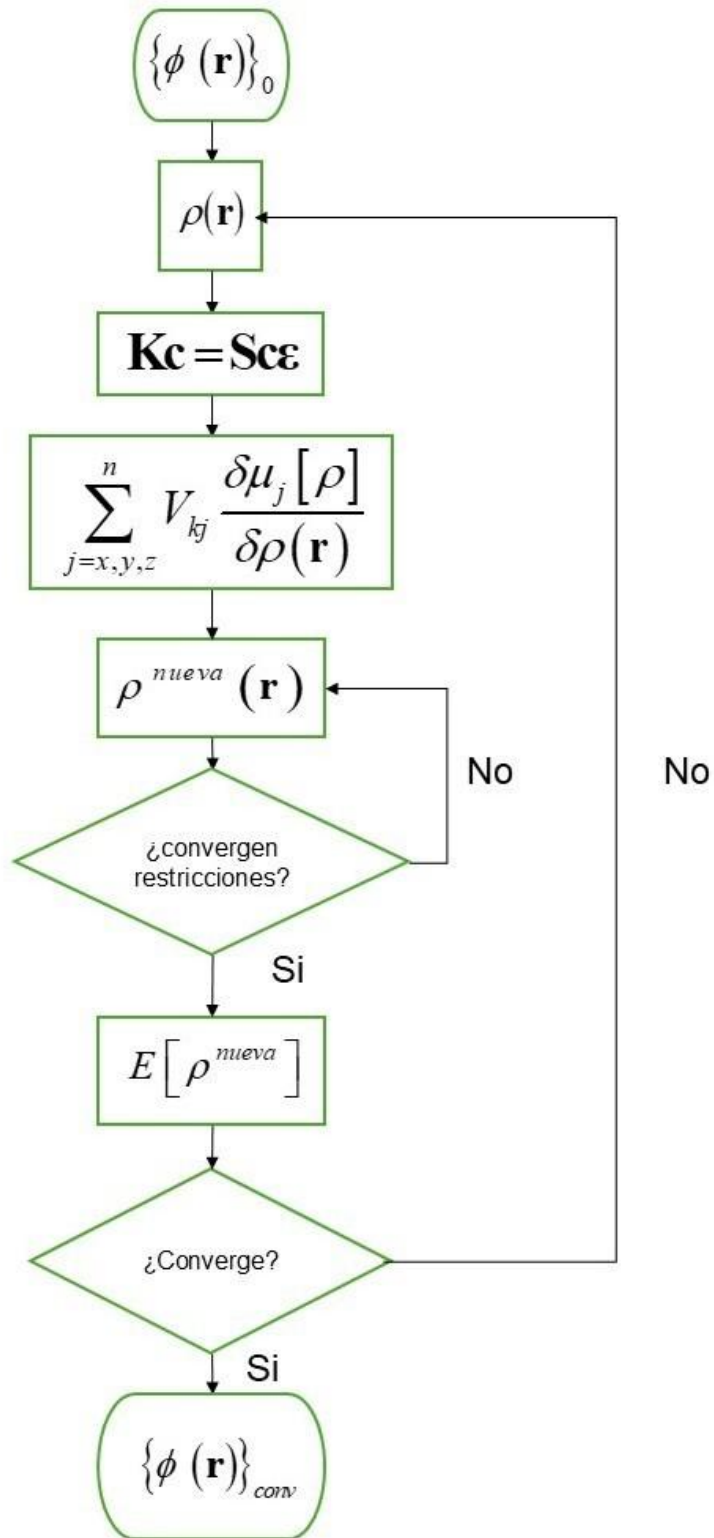


Figura 3. Diagrama de flujo de metodología CD-DFT generalizada.

5. Validación

Durante el desarrollo de la teoría, se realizaron estudios de sensibilidad para evaluar la dependencia de la metodología a los parámetros utilizados en el cálculo computacional. En el estudio se tomaron en cuenta cuatro parámetros principales, la base orbital, el funcional de intercambio y correlación, la base auxiliar y el programa computacional.

En el estudio se varió uno de estos cuatro parámetros mientras los otros tres permanecieron fijos, esto para cada uno de los parámetros estudiados. Todos los cálculos se realizaron con una malla de $1.0 \cdot 10^{-7}$ para el ciclo externo y $1.0 \cdot 10^{-5}$ para el ciclo interno.

Se seleccionó un conjunto de 17 moléculas diatómicas obtenidas de un conjunto de Martin Head-Gordon [62], el cual será llamado S-17 por simplicidad. Todas las tablas presentadas están acomodadas de la molécula con mayor momento dipolar en el estado basal hasta la molécula con el menor en acorde a los parámetros de cálculo utilizados en la tabla.

La colocación de las moléculas diatómicas en el espacio cartesiano se realizó con la localización de un átomo en el origen del espacio y la ubicación del otro átomo, de manera que el enlace de la molécula se extendiera sobre una componente cartesiana, por simplicidad.

Primeramente, se calculó el estado base de las moléculas del conjunto S-17, por su colocación y como son moléculas diatómicas, éstas sólo presentaron contribución sobre una componente cartesiana. Para mostrar el control que se tiene sobre la componente, ésta se varió en ambas direcciones. La primera, transfiriendo medio electrón del átomo con carga negativa al átomo con carga positiva; y la segunda, en la dirección contraria, transfiriendo medio electrón del átomo con carga positiva al átomo con carga negativa. Para esto se utilizó la fórmula

$$\boldsymbol{\mu} = q \cdot \mathbf{r} \quad (1.41)$$

Donde $\boldsymbol{\mu}$ es el momento dipolar, q es la carga del átomo estudiado y \mathbf{r} , el vector de posición del átomo. Por lo que para un valor de la componente del dipolo y una distancia bien definida se puede variar la carga de manera que se transfiera la carga correspondiente a medio electrón.

5.1. Variación de la base orbital

En el estudio se utilizaron tres familias de bases orbitales las aug [63-66] (Tablas 1 y 2), las 6-31G [67-75] (Tablas 3 y 4) y la def2 [76, 77] (Tabla 5 y 6).

La base se varió de la más pequeña a la de mayor tamaño manteniendo el funcional PBE0 [78, 79], la base auxiliar GEN-A2* [80, 81] y el programa computacional deMon2k [82] fijos.

Tabla 1. Transferencia de medio electrón utilizando el programa computacional deMon2k en el conjunto S-17, variando la base orbital de la familia aug, manteniendo fijos el funcional PBE0 y la base auxiliar GEN-A2*. Energías en eV.

<i>Molécula</i>	<i>Dirección de transferencia</i>	<i>aug-cc-pVDZ</i>	<i>aug-cc-pVTZ</i>	<i>aug-cc-pVQZ</i>
<i>NaCl</i>	Cl → Na	-0.96	-0.86	-0.83
<i>NaF</i>	F → Na	-0.97	-0.87	-0.82
<i>LiCl</i>	Cl → Li	-1.02	-0.96	-0.87
<i>LiF</i>	F → Li	-2.87	-1.86	-1.95
<i>NaH</i>	H → Na	-0.64	-0.50	-0.49
<i>LiH</i>	H → Li	-1.03	-0.89	-0.78
<i>SiO</i>	O → Si	-0.75	-0.74	-0.74
<i>NP</i>	N → P	-0.71	-0.71	-0.70
<i>HF</i>	F → H	-1.63	-1.56	-1.52
<i>CS</i>	C → S	-0.73	-0.73	-0.72
<i>HB</i>	B → H	-0.64	-0.63	-0.62
<i>AlF</i>	F → Al	-0.79	-0.77	-0.76
<i>HCl</i>	H → Cl	-1.13	-1.07	-1.04
<i>FCI</i>	F → Cl	-1.51	-1.47	-1.45
<i>BF</i>	B → F	-0.89	-0.86	-0.84
<i>NaLi</i>	Na → Li	-0.32	-0.33	-0.33
<i>CO</i>	C → O	-0.92	-0.91	-0.91

Tabla 2. Transferencia de medio electrón utilizando el programa computacional deMon2k en el conjunto S-17, variando la base orbital de la familia aug, manteniendo fijos el funcional PBE0 y la base auxiliar GEN-A2*. Energías en eV.

<i>Molécula</i>	<i>Dirección de transferencia</i>	<i>aug-cc-pVDZ</i>	<i>aug-cc-pVTZ</i>	<i>aug-cc-pVQZ</i>
<i>NaCl</i>	Na → Cl	-2.08	-1.70	-1.62
<i>NaF</i>	Na → F	-3.53	-3.24	-1.56
<i>LiCl</i>	Li → Cl	-1.85	-1.60	-1.52
<i>LiF</i>	Li → F	-1.36	-1.53	-0.87
<i>NaH</i>	Na → H	-0.82	-0.78	-0.74
<i>LiH</i>	Li → H	-0.57	-0.56	-0.53
<i>SiO</i>	Si → O	-0.83	-0.82	-0.81
<i>NP</i>	P → N	-0.73	-0.73	-0.73
<i>HF</i>	H → F	-1.42	-1.37	-1.35
<i>CS</i>	S → C	-0.74	-0.73	-0.73
<i>HB</i>	H → B	-0.62	-0.59	-0.58
<i>AlF</i>	Al → F	-0.88	-0.84	-0.81
<i>HCl</i>	Cl → H	-1.06	-1.02	-1.00
<i>FCI</i>	Cl → F	-1.43	-1.37	-1.34
<i>BF</i>	F → B	-0.91	-0.89	-0.85
<i>NaLi</i>	Li → Na	-0.32	-0.32	-0.32
<i>CO</i>	O → C	-1.00	-0.98	-0.96

Tabla 3. Transferencia de medio electrón utilizando el programa computacional deMon2k en el conjunto S-17, variando la base orbital de la familia 6-31G, manteniendo fijos el funcional PBE0 y la base auxiliar GEN-A2*. Energías en eV.

Molécula	Dirección de transferencia	6-31G*	6-311+G	6-311+G*	6-311++G**
NaCl	Cl → Na	-1.06	-0.96	-0.98	-0.98
NaF	F → Na	-1.06	-0.97	-0.98	-0.98
LiCl	Cl → Li	-1.24	-1.20	-1.22	-1.22
LiF	F → Li	-5.69	-4.22	-3.52	-3.52
NaH	H → Na	-0.59	-0.55	-0.55	-0.53
LiH	H → Li	-2.37	-1.11	-1.11	-0.94
SiO	O → Si	-0.96	-0.75	-0.76	-0.76
NP	N → P	-0.88	-0.73	-0.72	-0.72
HF	F → H	-2.83	-2.30	-2.26	-2.15
CS	C → S	-0.89	-0.73	-0.73	-0.73
HB	B → H	-1.12	-0.71	-0.73	-0.68
AlF	F → Al	-1.04	-0.86	-0.86	-0.86
HCl	H → Cl	-1.66	-1.62	-1.54	-1.51
FCI	F → Cl	-2.12	-1.82	-1.82	-1.82
BF	B → F	-1.38	-0.95	-0.93	-0.93
NaLi	Na → Li	-0.35	-0.33	-0.33	-0.33
CO	C → O	-1.19	-0.92	-0.94	-0.94

Tabla 4. Transferencia de medio electrón utilizando el programa computacional deMon2k en el conjunto S-17, variando la base orbital de la familia 6-31, manteniendo fijos el funcional PBE0 y la base auxiliar GEN-A2*. Energías en eV.

Molécula	Dirección de transferencia	6-31G*	6-311+G	6-311+G*	6-311++G**
NaCl	Na → Cl	-3.83	-2.47	-2.21	-2.21
NaF	Na → F	-6.13	-2.66	-2.50	-2.50
LiCl	Li → Cl	-3.02	-2.02	-1.90	-1.90
LiF	Li → F	-1.49	-1.03	-1.03	-1.03
NaH	Na → H	-1.76	-1.06	-1.06	-0.89
LiH	Li → H	-0.66	-0.59	-0.59	-0.57
SiO	Si → O	-1.03	-0.81	-0.84	-0.84
NP	P → N	-0.91	-0.73	-0.73	-0.73
HF	H → F	-1.89	-1.61	-1.64	-1.63
CS	S → C	-0.88	-0.76	-0.76	-0.76
HB	H → B	-0.97	-0.66	-0.68	-0.62
AlF	Al → F	-1.01	-0.96	-0.94	-0.94
HCl	Cl → H	-1.42	-1.39	-1.39	-1.31
FCI	Cl → F	-1.92	-1.67	-1.67	-1.67
BF	F → B	-1.42	-1.05	-0.99	-0.99
NaLi	Li → Na	-0.34	-0.32	-0.32	-0.32
CO	O → C	-1.29	-0.99	-1.01	-1.01

Tabla 5. Transferencia de medio electrón utilizando el programa computacional deMon2k en el conjunto S-17, variando la base orbital de la familia def2, manteniendo fijos el funcional PBE0 y la base auxiliar GEN-A2*. Energías en eV.

Molécula	Dirección de transferencia	def2-SVPD	def2-TZVP	def2-QZVP	def2-QZVPPD
NaCl	Cl → Na	-1.07	-1.07	-1.01	-0.98
NaF	F → Na	-1.16	-1.18	-1.09	-1.04
LiCl	Cl → Li	-1.20	-1.27	-1.11	-1.05
LiF	F → Li	-3.06	-5.45	-2.96	-2.03
NaH	H → Na	-0.57	-0.57	-0.54	-0.54
LiH	H → Li	-1.59	-2.46	-1.22	-1.19
SiO	O → Si	-0.78	-0.83	-0.77	-0.74
NP	N → P	-0.75	-0.76	-0.73	-0.71
HF	F → H	-1.62	-2.33	-1.79	-1.55
CS	C → S	-0.76	-0.76	-0.74	-0.73
HB	B → H	-0.79	-0.78	-0.73	-0.68
AlF	F → Al	-0.85	-0.89	-0.82	-0.78
HCl	H → Cl	-1.08	-1.39	-1.17	-1.04
FCI	F → Cl	-1.50	-1.73	-1.55	-1.45
BF	B → F	-0.94	-1.00	-0.95	-0.87
NaLi	Na → Li	-0.33	-0.36	-0.33	-0.33
CO	C → O	-0.95	-0.99	-0.96	-0.92

Tabla 6. Transferencia de medio electrón utilizando el programa computacional deMon2k en el conjunto S-17, variando la base orbital de la familia def2, manteniendo fijos el funcional PBE0 y la base auxiliar GEN-A2*. Energías en eV.

Molécula	Dirección de transferencia	def2-SVPD	def2-TZVP	def2-QZVP	def2-QZVPPD
NaCl	Na → Cl	-2.14	-2.81	-2.24	-1.63
NaF	Na → F	-3.90	-5.85	-3.31	-2.32
LiCl	Li → Cl	-1.78	-2.57	-1.89	-1.50
LiF	Li → F	-1.33	-1.67	-1.86	-1.15
NaH	Na → H	-1.47	-1.40	-1.07	-1.04
LiH	Li → H	-0.63	-0.70	-0.60	-0.60
SiO	Si → O	-0.86	-0.93	-0.86	-0.82
NP	P → N	-0.79	-0.79	-0.75	-0.73
HF	H → F	-1.40	-1.72	-1.51	-1.36
CS	S → C	-0.76	-0.79	-0.76	-0.73
HB	H → B	-0.72	-0.76	-0.68	-0.63
AlF	Al → F	-0.92	-0.99	-0.91	-0.84
HCl	Cl → H	-1.05	-1.24	-1.10	-1.01
FCI	Cl → F	-1.39	-1.62	-1.46	-1.34
BF	F → B	-0.98	-1.08	-1.02	-0.86
NaLi	Li → Na	-0.32	-0.34	-0.32	-0.32
CO	O → C	-1.01	-1.08	-1.03	-0.94

El conjunto de bases aug, también llamado de Dunning, recibe su nombre del anglicismo *augmented* porque la base es extendida con funciones de difusión, las cuales son importantes para describir interacciones débiles y tienen presencia en los complejos no covalentes. La meta de estudio de este trabajo son los complejos no covalentes. El conjunto 6-31G, también llamado de Pople, es un conjunto de bases fundamentado en gaussianas y ampliamente utilizado en los cálculos de estructura electrónica; recibe su nombre de 6 por el número de funciones contraídas centrales, 3 por el número de funciones gaussianas primitivas dentro del núcleo y 1 por el número de funciones gaussianas primitivas para los orbitales de valencia, los asteriscos son las funciones de polarización extra, las cuales son importantes al describir el dipolo, y su amplio uso nos da un marco comparativo con otros estudios y la familia def2, también llamada familia Karlsruhe, es un conjunto de bases robusto el cual al busca satisfacer el principio de completos, las bases escogidas tiene funciones de difusión y polarización las cuales son importantes para la transferencia de carga.

Se utilizó PBE0 y GEN-A2* como un equilibrio entre costo computacional y complejidad, como se mostrará en las tablas posteriores.

En las tablas nones, la transferencia es realizada de modo que el valor de la componente del dipolo se exagera, mientras que en las pares es el proceso contrario de transferencia.

Como se puede observar en las tablas, cuando la base es muy pequeña se sobreestima el valor de la transferencia de carga, esto debido a que nuestro sistema necesita una base del tamaño lo suficientemente grande para que reproduzca la densidad del sistema; por lo mismo, las bases medianas y grandes no varían mucho en sus valores de energía.

Otro punto importante se puede observar en las Tablas 5 y 6, ya que cuando una base tiene funciones difusas como def2-SVPD, a pesar de ser una base más pequeña, se reproduce mejor la densidad del sistema en la mayoría de los casos, por lo que es importante utilizarlas en la familia def2.

Por lo tanto, la metodología no depende de la base, cuando se tienen bases lo suficientemente grandes para que reproduzcan la densidad del sistema.

5.2. Variación del funcional

Se varió el funcional de manera que se reprodujeran los escalones de la escalera de Jacobo en busca de la exactitud química [83] (Tablas 7 y 8).

Se utilizaron los funcionales VWN [84, 85], B3LYP [86, 87], PBE [78], PBE0,CAP [88], NCAP [89], HSE06 [90] y SCAN [91].

El funcional VWN es parte del primer escalón donde se encuentra las aproximaciones LDA y es uno de los funcionales que mejor calcula la energía de correlación, los funcionales PBE, CAP y NCAP son parte del siguiente escalón donde se encuentra las aproximaciones GGA. PBE es uno de los primeros funcionales no empíricos y es usado ampliamente, mientras que los funcionales CAP y NCAP buscan reproducir el comportamiento asintótico del potencial. El funcional SCAN es parte del siguiente escalón donde se encuentra las aproximaciones *meta*-GGA, este es otro funcional no empírico, el cual es usado ampliamente en el estudio de sólidos y moléculas. Los funcionales PBE0, B3LYP y HSE06 son parte del siguiente escalón donde se encuentra las aproximaciones de los funcionales híbridos, esto significa que estos combinan porciones del intercambio exacto, obtenido con Hartree Fock, y el intercambio y correlación de las metodologías GGA o LDA. La selección de los funcionales es por el amplio uso de estos en el estudio de moléculas y complejos no covalentes.

Tabla 7. Transferencia de medio electrón utilizando el programa computacional deMon2k en el conjunto S-17, variando el funcional de intercambio y correlación, manteniendo fijas la base orbital 6-311++G** y la base auxiliar GEN-A2*. Energías en eV.

Molécula	Dirección de transferencia	VWN	PBE	CAP	NCAP	SCAN	B3LYP	PBE0	HSE06
NaCl	Cl → Na	-0.86	-0.84	-0.93	-0.83	-1.02	-0.93	-0.98	-1.06
NaF	F → Na	-1.52	-1.49	-1.42	-1.40	-1.59	-0.95	-0.98	-0.97
LiCl	Cl → Li	-1.27	-1.27	-1.28	-1.26	-1.36	-1.17	-1.22	-1.40
LiF	F → Li	-3.17	-3.11	-3.18	-3.12	-3.43	-3.42	-3.52	-3.52
NaH	H → Na	-0.47	-0.47	-0.44	-0.45	-0.48	-0.52	-0.53	-0.53
LiH	H → Li	-0.81	-0.82	-0.82	-0.82	-0.89	-0.91	-0.94	-0.94
SiO	O → Si	-0.73	-0.72	-0.74	-0.72	-0.75	-0.75	-0.76	-0.76
NP	N → P	-0.70	-0.70	-0.71	-0.70	-0.72	-0.71	-0.72	-0.72
HF	F → H	-2.08	-2.05	-2.08	-2.05	-2.13	-2.12	-2.15	-2.15
CS	C → S	-0.71	-0.71	-0.72	-0.71	-0.73	-0.72	-0.73	-0.73
HB	B → H	-0.63	-0.64	-0.64	-0.64	-0.67	-0.67	-0.68	-0.68
AlF	F → Al	-0.82	-0.81	-0.83	-0.82	-0.85	-0.85	-0.86	-0.86
HCl	H → Cl	-1.46	-1.47	-1.49	-1.47	-1.51	-1.48	-1.51	-1.51
FCI	F → Cl	-1.81	-1.79	-1.82	-1.80	-1.83	-1.80	-1.82	-1.82
BF	B → F	-0.87	-0.88	-0.88	-0.88	-0.93	-0.92	-0.93	-3.53
NaLi	Na → Li	-0.32	-0.32	-0.30	-0.31	-0.31	-0.33	-0.33	-0.33
CO	C → O	-0.90	-0.90	-0.91	-0.90	-0.93	-0.92	-0.94	-0.94

Tabla 8. Transferencia de medio electrón utilizando el programa computacional deMon2k en el conjunto S-17, variando el funcional de intercambio y correlación, manteniendo fijos la base orbital 6-311++G** y la base auxiliar GEN-A2*. Energías en eV.

Molécula	Dirección de transferencia	VWN	PBE	CAP	NCAP	SCAN	B3LYP	PBE0	HSE06
NaCl	Na → Cl	-1.97	-1.93	-2.05	-2.01	-2.17	-2.09	-2.21	-2.20
NaF	Na → F	-3.88	-3.71	-3.97	-3.90	-4.30	-2.40	-2.50	-4.44
LiCl	Li → Cl	-1.75	-1.73	-1.76	-1.74	-1.86	-1.83	-1.90	-1.90
LiF	Li → F	-1.73	-1.69	-1.68	-1.66	-1.82	-1.00	-1.03	-1.94
NaH	Na → H	-0.74	-0.75	-0.77	-0.74	-0.85	-0.84	-0.89	-0.89
LiH	Li → H	-0.49	-0.49	-0.48	-0.49	-0.53	-0.55	-0.57	-0.57
SiO	Si → O	-0.80	-0.79	-0.81	-0.79	-0.83	-0.83	-0.84	-0.84
NP	P → N	-0.71	-0.71	-0.72	-0.71	-0.73	-0.72	-0.73	-0.73
HF	H → F	-1.56	-1.55	-1.57	-1.55	-1.59	-1.59	-1.63	-1.62
CS	S → C	-0.72	-0.72	-0.73	-0.72	-0.76	-0.75	-0.76	-0.76
HB	H → B	-0.57	-0.59	-0.59	-0.58	-0.61	-0.62	-0.62	-0.63
AlF	Al → F	-0.90	-0.89	-0.92	-0.90	-0.94	-0.93	-0.94	-0.94
HCl	Cl → H	-1.27	-1.27	-1.29	-1.28	-1.31	-1.28	-1.31	-1.31
FCI	Cl → F	-1.68	-1.67	-1.69	-1.67	-1.66	-1.65	-1.67	-1.67
BF	F → B	-0.92	-0.92	-0.96	-0.95	-1.00	-0.97	-0.99	-2.24
NaLi	Li → Na	-0.32	-0.31	-0.28	-0.30	-0.30	-0.33	-0.32	-0.32
CO	O → C	-0.96	-0.96	-0.98	-0.97	-1.01	-1.00	-1.01	-1.01

En la Tabla 7 la transferencia es realizada de modo que el valor de la componente del dipolo se exagera, mientras que en la Tabla 8 es el proceso contrario de transferencia.

Como se puede observar, los valores de la energía debida a la transferencia varían muy poco, excepto en el caso de la molécula NaF, por lo que la metodología no es muy sensible funcional utilizado.

5.3. Variación de la base auxiliar

En este estudio se varió la base auxiliar, ya que el programa computacional que se utilizó es deMon2k, el cual utiliza la base auxiliar para reducir el número de centros en las integrales bielectrónicas en las contribuciones Coulómbicas (energía y el potencial Coulómbico) y, por lo tanto, el costo computacional de las mismas. (Tablas 9 y 10).

Tabla 9. Transferencia de medio electrón utilizando el programa computacional deMon2k en el conjunto S-17, variando la densidad auxiliar, manteniendo fijos la base orbital 6-311++G** y el funcional PBE0. Energías en eV.

<i>Molécula</i>	<i>Dirección de transferencia</i>	<i>GEN-A2</i>	<i>GEN-A2*</i>	<i>GEN-A2**</i>
<i>NaCl</i>	Cl → Na	-2.21	-2.21	-2.21
<i>NaF</i>	F → Na	-2.49	-2.50	-2.51
<i>LiCl</i>	Cl → Li	-1.91	-1.90	-1.90
<i>LiF</i>	F → Li	-1.03	-1.03	-1.03
<i>NaH</i>	H → Na	-0.88	-0.89	-0.89
<i>LiH</i>	H → Li	-0.57	-0.57	-0.57
<i>SiO</i>	O → Si	-0.84	-0.84	-0.84
<i>NP</i>	N → P	-0.73	-0.73	-0.73
<i>HF</i>	F → H	-1.63	-1.63	-1.63
<i>CS</i>	C → S	-0.76	-0.76	-0.76
<i>HB</i>	B → H	-0.63	-0.62	-0.62
<i>AlF</i>	F → Al	-0.94	-0.94	-0.94
<i>HCl</i>	H → Cl	-1.32	-1.31	-1.30
<i>FCI</i>	F → Cl	-1.68	-1.67	-1.67
<i>BF</i>	B → F	-0.99	-0.99	-0.99
<i>NaLi</i>	Na → Li	-0.32	-0.32	-0.32
<i>CO</i>	C → O	-1.01	-1.01	-1.01

Tabla 10. Transferencia de medio electrón utilizando el programa computacional deMon2k en el conjunto S-17, variando la densidad auxiliar, manteniendo fijos la base orbital 6-311++G** y el funcional PBE0. Energías en eV.

<i>Molécula</i>	<i>Dirección de transferencia</i>	<i>GEN-A2</i>	<i>GEN-A2*</i>	<i>GEN-A2**</i>
<i>NaCl</i>	Na → Cl	-0.97	-0.98	-0.98
<i>NaF</i>	Na → F	-0.98	-0.98	-0.99
<i>LiCl</i>	Li → Cl	-1.22	-1.22	-1.22
<i>LiF</i>	Li → F	-3.53	-3.52	-3.52
<i>NaH</i>	Na → H	-0.53	-0.53	-0.53
<i>LiH</i>	Li → H	-0.93	-0.94	-0.94
<i>SiO</i>	Si → O	-0.76	-0.76	-0.76
<i>NP</i>	P → N	-0.72	-0.72	-0.72
<i>HF</i>	H → F	-2.17	-2.15	-2.15
<i>CS</i>	S → C	-0.73	-0.73	-0.73
<i>HB</i>	H → B	-0.68	-0.68	-0.68
<i>AlF</i>	Al → F	-0.86	-0.86	-0.86
<i>HCl</i>	Cl → H	-1.53	-1.51	-1.50
<i>FCI</i>	Cl → F	-1.82	-1.82	-1.82
<i>BF</i>	F → B	-0.93	-0.93	-0.93
<i>NaLi</i>	Li → Na	-0.33	-0.33	-0.33
<i>CO</i>	O → C	-0.93	-0.94	-0.94

La variación de la base auxiliar es mínima, por lo que la metodología no depende de la base auxiliar utilizada como parámetro y es muy consistente durante la variación del dipolo.

5.4. Variación del programa computacional

En este caso, se comprobó previamente que la metodología la restricción en las componentes puede reproducir la metodología con la restricción de la magnitud del momento dipolar, con lo cual se utilizó la implementación realizada en NWChem [92] en la magnitud del momento dipolar (NWChem no hace uso de una densidad auxiliar) y la implementación en deMon2k en las componentes. Como se puede observar en la Tabla 11, la implementación con la magnitud del momento dipolar sólo varía sobre el valor del signo que tiene la componente en el estado base, por lo cual solo hay transferencia de medio electrón en una dirección, ya que el cambio de valor en la componente es complicado de realizar.

Tabla 11. Transferencia de medio electrón utilizando el programa computacional deMon2k en conjunto de 17 moléculas variando el programa computacional, manteniendo fijos la base orbital 6-311++G** y el funcional PBE0, en el caso de deMon2k se usó la base auxiliar

<i>Molécula</i>	<i>Dirección de Transferencia</i>	<i>NWChem</i>	<i>deMon2k</i>
<i>NaCl</i>	Na → Cl	-2.21	-2.21
<i>NaF</i>	Na → F	NC*	-2.50
<i>LiCl</i>	Li → Cl	-1.90	-1.90
<i>LiF</i>	Li → F	-1.99	-3.52 ^a
<i>NaH</i>	Na → H	-0.89	-0.89
<i>LiH</i>	Li → H	-0.94	-0.94
<i>SiO</i>	Si → O	-0.84	-0.84
<i>NP</i>	P → N	-0.73	-0.73
<i>HF</i>	H → F	-2.15	-2.15
<i>CS</i>	S → C	-0.73	-0.73
<i>HB</i>	H → B	-0.68	-0.68
<i>AlF</i>	Al → F	-0.94	-0.94
<i>HCl</i>	Cl → H	-1.50	-1.51
<i>FCI</i>	Cl → F	-1.82	-1.82
<i>BF</i>	F → B	-0.93	-0.93
<i>NaLi</i>	Li → Na	-0.33	-0.33
<i>CO</i>	O → C	-0.94	-0.94

^a Valor convergido a otro estado.

Como se puede observar la metodología por componentes no presenta dependencia en la variación de la densidad auxiliar y orbital, ya que presentan prácticamente los mismos valores usando los mismos parámetros computacionales.

Un ejemplo ilustrativo para mostrar el control de una componente presentado, es cuando la única componente cartesiana diferente de cero en el estado base es μ_z con un valor de 0.040 u.a., para el cual se calculó la energía y las cargas atómicas de Hirshfeld y las cargas atómicas con el análisis de población ADCH α -I [93]; se moduló el valor de la componente μ_z en un intervalo $-2.0 \leq \mu_z \leq 2.0$, como se muestra en la Figura 4, en donde la molécula de monóxido de carbono posicionada con un átomo en el origen y el otro átomo, de manera que la molécula se extienda sobre una componente cartesiana.

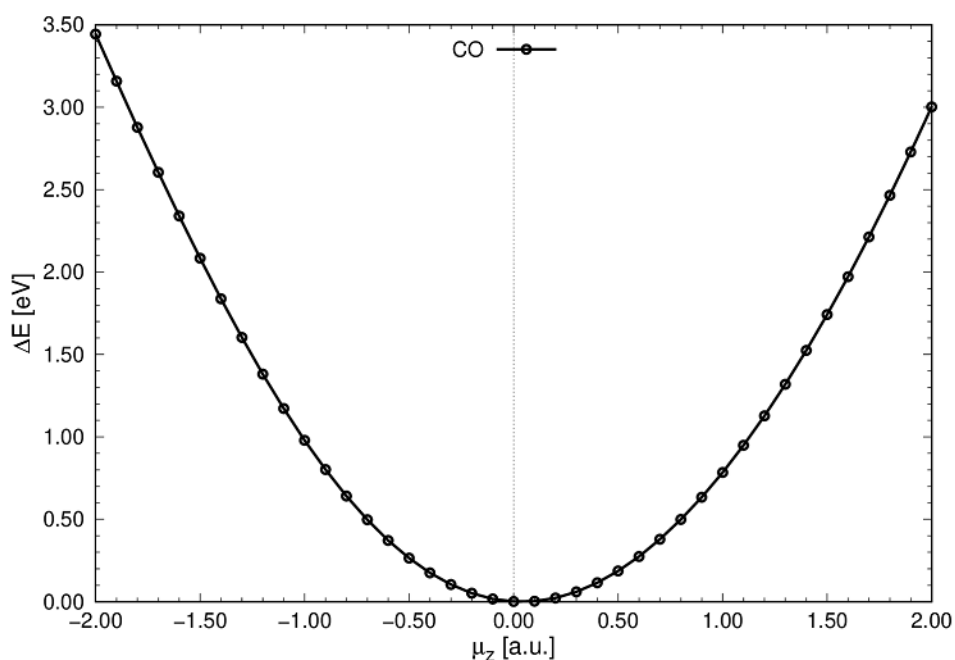


Figura 4. Diferencias de energía en una molécula de CO, ΔE , con respecto a los valores de μ_z . Usando como punto de referencia el estado base de la molécula de CO.

Este comportamiento similar a una parábola se repite en cada una de las moléculas diatómicas estudiadas en el conjunto S-17.

Además, se muestran las cargas atómicas de Hirshfeld y ADCH α -I para el átomo de C en la molécula de CO como función de μ_z , Figura 5.

El análisis de población ADCH α -I es un método que calcula las cargas que reproducen las componentes del momento dipolar, en este caso μ_z . Como se puede observar en la Figura 5, los cambios en el momento dipolar producen cambios en las cargas atómicas de Hirshfeld y ADCH α -I.

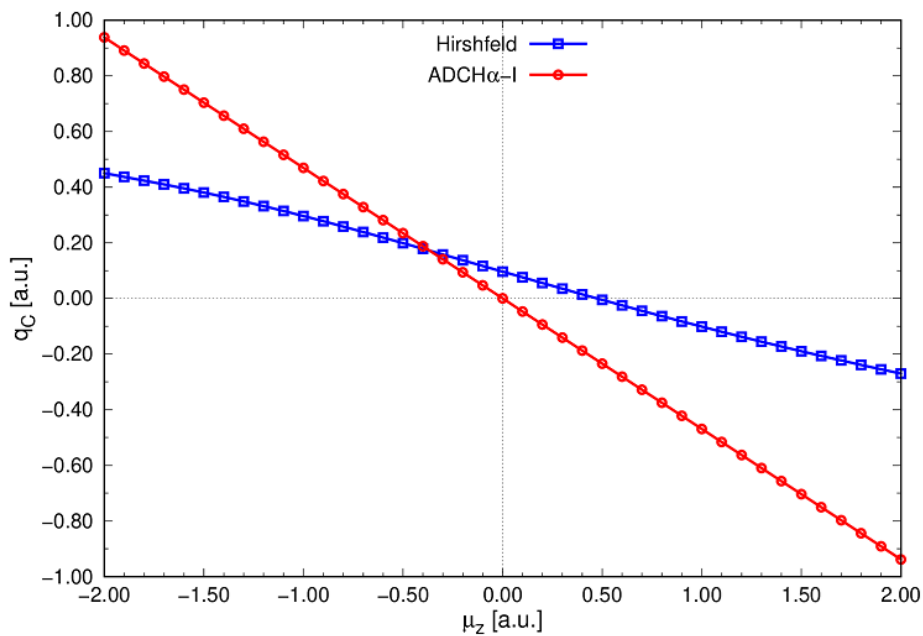


Figura 5. Cargas atómicas de los análisis de población de Hirshfeld y ADCH α -I para el átomo C de la molécula CO como función de μ_z .

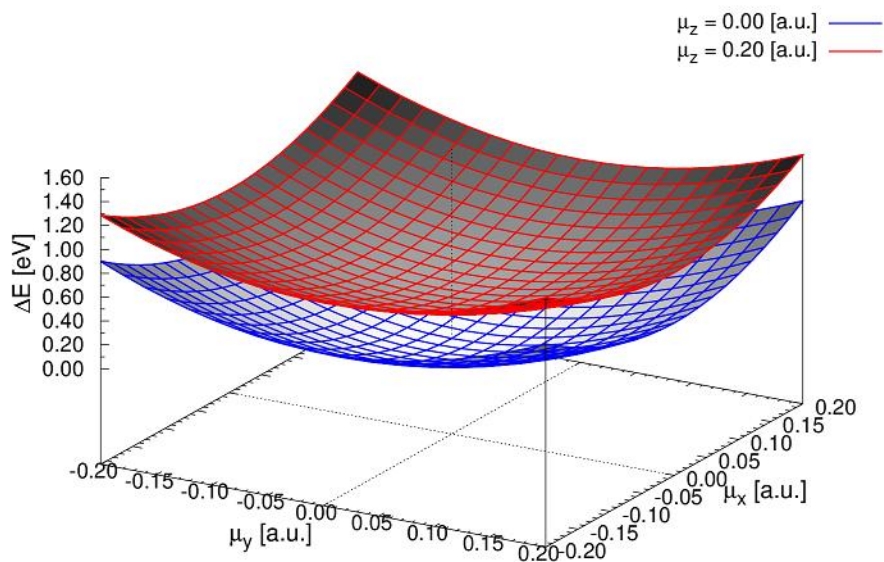


Figura 6. Diferencias de energía, ΔE , al variar las componentes del dipolo μ_x y μ_y en un átomo de neón y mantener el valor de μ_z con valores de 0.00 y 0.20. Usando como punto de referencia el estado basal.

También se validó el comportamiento superficial variando el valor de las tres componentes del dipolo para un átomo de neón, Figura 6; este comportamiento de superficie se mantiene en los complejos.

6. Resultados

Una vez validada la sensibilidad de la metodología al cambio de los parámetros, se realizó el cálculo de la energía de interacción y la energía de transferencia de carga con las metodologías CC-DFT y CD-DFT restringiendo una sola componente. Ecuación (1.1), para la energía de interacción; Ecuación (1.19) y Ecuación (1.28), para la transferencia de carga con las cargas y el dipolo restringidos respectivamente, para el conjunto S-17.

Los cálculos se muestran en la Tabla 12, estos se realizaron con el programa computacional deMon2k utilizando la base auxiliar GEN-A2*, el funcional PBE0, la base def2-QZVP y la función de dispersión D3, entre paréntesis están los valores de la energía de interacción sin la energía de dispersión, en el caso de la transferencia de carga no se encuentran los valores, ya que la dispersión se cancela en la diferencia. Todos los cálculos se realizaron con una malla fina de tolerancia de 1.0×10^{-6} .

Tabla 12. Valor de la energía de interacción (EI) y el valor de la energía asociada al proceso de transferencia de carga con (CC-DFT) usando Hirshfeld como análisis de población, y (CD-DFT). Energías en kcal/mol.

<i>Molécula</i>	<i>EI</i>	<i>CC-DFT</i>	<i>CD-DFT</i>
<i>NaCl</i>	93.33(93.79)	-66.59	-42.57
<i>NaF</i>	106.30(106.45)	-102.63	-51.11
<i>LiCl</i>	108.96(109.36)	-66.25	-40.94
<i>LiF</i>	131.10(131.23)	-114.12	-87.55
<i>NaH</i>	40.93(41.07)	-32.68	-20.85
<i>HLi</i>	52.75(52.87)	-42.75	-25.27
<i>SiO</i>	281.89(282.26)	-39.17	-13.50
<i>NP</i>	208.42(208.87)	-15.13	-10.93
<i>HF</i>	136.74(136.79)	-33.61	-24.58
<i>CS</i>	256.07(256.60)	-2.00	-4.84
<i>HB</i>	80.55(80.70)	-2.91	-4.90
<i>AlF</i>	156.73(157.00)	-40.44	-2.54
<i>HCl</i>	104.99(105.16)	-7.23	-3.70
<i>ClF</i>	61.19(61.40)	-3.26	-1.62
<i>BF</i>	179.64(179.81)	-2.88	-2.53
<i>NaLi</i>	17.12(17.52)	-0.03	-0.02
<i>CO</i>	369.61(369.83)	-2.80	-0.02

Como se puede observar, para las moléculas diatómicas la dispersión es despreciable, ya que se mantienen los mismos valores de la energía de interacción. Para la mayoría de los casos, la metodología CC-DFT tiene valores mayores a CD-DFT, hay valores donde se puede observar la sobreestimación de la transferencia de carga, como en el caso de la molécula NaF, en el cual el valor de es muy cercano a la energía de interacción.

Una vez validada la metodología para las moléculas diatómicas se extendió el estudio a las tres componentes, esto es, en moléculas tridimensionales (complejos no covalentes), para esto se nombraron tres conjuntos de complejos. El S-31 propuesto por Truhlar [10, 94, 95], que es ampliamente utilizado en el estudio de complejos no covalentes, el cual contiene un total de 31 complejos con diferentes tipos de interacciones moleculares predominantes; el S-6, el cual fue estudiado por Martin Head Gordon utilizando ALMO-EDA para complejos no covalentes (Tablas 13 y 14); y el S-14 [96], un tercer conjunto de complejos de enlaces de halógenos en los cuales se compara con el modelo de Townes-Dailey para aproximar la transferencia de carga en los complejos (Tablas 15).

Los cálculos para los conjuntos S-31 y S-6 se muestran en la Tabla 13 y Tabla 14 y 15 respectivamente. Estos se realizaron con el programa computacional deMon2k utilizando la base auxiliar GEN-A2*, el funcional PBE0 y la base def2-QZVP y la función de dispersión D3, entre paréntesis están los valores de la energía de interacción sin la energía de dispersión.

En la Tabla 14 se encuentran exclusivamente los valores de la energía de interacción comparados con otras metodologías EDA, mientras que, en la Tabla 15 se encuentran los valores de la energía de transferencia de carga, comparando las metodologías C-DFT, contra distintas metodologías para transferencia de carga EDA

Para los primeros dos conjuntos, S-31 y S-6, se calcularon las energías de interacción, Ecuación (1.1), las energías de transferencia de carga con las metodologías de Hirshfeld y la basada en fragmentos moleculares, Ecuación (1.19), y la restricción del momento dipolar, Ecuación (1.28).

Tabla 13. Valor de la energía de interacción (EI) y el valor de la energía asociada al proceso de transferencia de carga con la metodología CC-DFT usando Hirshfeld como análisis de población, también con CC-DFT^{FBH} para fragmentos moleculares y CD-DFT restringiendo las tres componentes, para el conjunto S-31. Energías en kcal/mol.

Complejo	Data-base	EI	CC-DFT	CC-DFT ^{FBH}	CD-DFT
<i>NH₃-NH₃</i>	HB6/04	-3.43(-2.96)	-7.99	-0.36	-0.39
<i>HF-HF</i>	HB6/04	-4.85(-4.66)	-18.32	-1.00	-0.92
<i>H₂O-H₂O</i>	HB6/04	-5.30(-4.96)	-13.87	-0.91	-0.90
<i>NH₃-H₂O</i>	HB6/04	-7.10(-6.64)	-17.51	-1.20	-1.27
<i>HCONH₂-HCONH₂</i>	HB6/04	-16.71(-15.22)	-0.00	-0.00	-0.00
<i>HCOOH-HCOOH</i>	HB6/04	-19.74(-18.38)	-0.00	-0.00	-0.00
<i>C₂H₄-F₂</i>	CT7/04	-1.70(-1.33)	-0.40	-0.50	-0.28
<i>NH₃-F₂</i>	CT7/04	-2.82(-2.58)	-3.26	-1.03	-0.91
<i>C₂H₂-CIF</i>	CT7/04	-5.81(-4.86)	-1.84	-1.57	-1.41
<i>HCN-CIF</i>	CT7/04	-5.52(-4.92)	-4.24	-1.14	-1.25
<i>NH₃-Cl₂</i>	CT7/04	-6.87(-6.16)	-7.10	-2.75	-2.58
<i>H₂O-CIF</i>	CT7/04	-6.50(-5.98)	-6.54	-2.17	-1.85
<i>NH₃-CIF</i>	CT7/04	-16.07(-15.30)	-18.51	-8.52	-8.15
<i>H₂S-H₂S</i>	DI6/04	-2.13(-1.42)	-5.73	-0.26	-0.23
<i>HCl-HCl</i>	DI6/04	-2.32(-1.73)	-8.71	-0.47	-0.37
<i>H₂S-HCl</i>	DI6/04	-4.29(-3.53)	-12.37	-0.99	-0.85
<i>CH₃Cl-HCl</i>	DI6/04	-3.97(-2.94)	-4.21	-0.61	-0.40
<i>HCN-CH₃SH</i>	DI6/04	-4.39(-3.40)	-8.94	-0.48	-0.47
<i>CH₃SH-HCl</i>	DI6/04	-6.12(-4.90)	-7.87	-1.39	-0.94
<i>He-Ne</i>	WI7/05	-0.08(-0.05)	-1.10	-0.00	-0.00
<i>He-Ar</i>	WI7/05	-0.11(-0.05)	-8.00	-0.00	-0.00
<i>Ne-Ne</i>	WI7/05	-0.12(-0.07)	-0.00	-0.00	-0.00
<i>Ne-Ar</i>	WI7/05	-0.17(-0.07)	-0.00	-0.00	-0.00
<i>CH₄-Ne</i>	WI7/05	-0.21(-0.06)	-1.91	-0.00	-0.00
<i>Ne-C₆H₆</i>	WI7/05	-0.42(0.04)	-0.98	-0.00	-0.00
<i>CH₄-CH₄</i>	WI7/05	-0.60(0.03)	-0.00	-0.00	-0.00
<i>C₂H₂-C₂H₂</i>	PPS5/05	-1.62(-0.96)	-0.00	-0.00	-0.00
<i>C₂H₄-C₂H₄</i>	PPS5/05	-1.56(-0.32)	-0.00	-0.00	-0.00
<i>C₆H₆- C₆H₆ en sandwich</i>	PPS5/05	-1.86(1.40)	-0.00	-0.00	-0.00
<i>C₆H₆- C₆H₆ en T</i>	PPS5/05	-2.80(-0.46)	-3.44	-0.13	-0.09
<i>C₆H₆- C₆H₆ en paralelo</i>	PPS5/05	-2.80(0.90)	-0.00	-0.00	-0.00

Tabla 14. Valor de la energía de interacción (EI) además de las energías reportadas con metodología de análisis de descomposición de energía EDA los cuales vienen denotados con un superíndice EDA en el funcional y la función de dispersión reportada[28]. Energías en kcal/mol.

<i>Complejo</i>	<i>Energías de Interacción[28]</i>			
	DFT	ω B97M-V ^{EDA}	B97M-V ^{EDA}	B3LYP-D3(0) ^{EDA}
<i>H₂O-H₂O</i>	-5.30(-4.95)	-4.96 ^a	-5.01 ^a	-5.26 ^a
<i>C₆H₆- C₆H₆ en paralelo</i>	-2.78(-0.25)	-2.71 ^a	-2.38 ^a	-2.77 ^a
<i>C₆H₆- C₆H₆ en T</i>	-2.65(1.83)	-2.87 ^a	-2.61 ^a	-2.39 ^a
<i>Adenina-Timina(WC)</i>	-17.29(-14.53)	-15.94 ^a	N/A	N/A
<i>Adenina-Timina (Stack)</i>	-10.42(-2.07)	-12.24 ^a	N/A	N/A
<i>Guanina-Citosina(WC)</i>	-32.24(-29.02)	-31.24 ^a	N/A	N/A

^a Energías de interacción reportadas con metodología de análisis de descomposición de energía EDA[28].

Tabla 15. Valor de la energía asociada al proceso de transferencia de carga con la metodología CC-DFT usando Hirshfeld como análisis de población, también con CC-DFT^{FBH} para fragmentos moleculares, y CD-DFT restringiendo las tres componentes, para el conjunto S-6, además de las energías reportadas con metodología de análisis de descomposición de energía EDA los cuales vienen denotados con un superíndice EDA en el funcional y la función de dispersión reportada[28]. Energías en kcal/mol.

<i>Complejo</i>	<i>Energía de Transferencia de Carga</i>					
	CC-DFT	CC-DFT ^{FBH}	CD-DFT	ω B97M-V ^{ALMO-EDA}	B97M-V ^{EDA}	B3LYP-D3(0) ^{EDA}
<i>H₂O-H₂O</i>	-14.53	-0.95	-0.93	-1.85 ^a	-2.07 ^a	-2.10 ^a
<i>C₆H₆- C₆H₆ en paralelo</i>	-1.46	-0.16	-0.11	-0.59 ^a	-0.78 ^a	-0.74 ^a
<i>C₆H₆- C₆H₆ en T</i>	-0.00	-0.00	-0.00	-0.77 ^a	-0.96 ^a	-1.00 ^a
<i>Adenina-Timina (WC)</i>	-0.67	-0.34	-0.07	-8.05 ^a	N/A	N/A
<i>Adenina-Timina (Stack)</i>	-0.35	-0.06	-0.07	-1.84 ^a	N/A	N/A
<i>Guanina-Citosina (WC)</i>	-4.81	-0.39	-0.54	-10.90 ^a	N/A	N/A

^a Energías de transferencia de carga reportadas con metodología de análisis de descomposición de energía EDA[28].

Como se puede observar con respecto a las energías de interacción, cuando las moléculas son de mayor extensión, estas necesitan una corrección por la energía de dispersión, ya que en algunos casos presenta energías negativas, en el caso de la metodología de CC-DFT con Hirshfeld para el conjunto S-31 presenta energías que rebasan la energía de interacción, lo cual es una sobreestimación de la misma; las metodologías CC-DFT^{FBH} y CD-DFT presentan

valores muy cercanos, tanto en la energía como en el valor de los dipolo como se observa gráficamente en la Figura 7 y en la Figuras 8.

Para el conjunto S-14 se calcularon las energías de interacción, Ecuación (1.1), las energías de transferencia de carga con las metodologías de Hirshfeld y la basada en fragmentos moleculares, Ecuación (1.19), y la restricción del momento dipolar, Ecuación (1.28).

Los cálculos se muestran en la Tabla 16, estos se realizaron con el programa computacional deMon2k utilizando la base auxiliar GEN-A2*, el funcional PBE0 y la base def2-QZVP y la función de dispersión D3 para los complejos que contienen I se utilizó la base con todos los electrones AQZP.

Tabla 16. Valor de la energía asociada al proceso de transferencia de carga con la metodología CC-DFT usando Hirshfeld como análisis de población, también con CC-DFT^{FBH} para fragmentos moleculares, CD-DFT restringiendo las tres componentes y la energía de interacción (EI), para el conjunto S-14. Energías en kcal/mol.

<i>Complejo</i>	<i>EI</i>	<i>CC-DFT</i>	<i>CC-DFT^{FBH}</i>	<i>CD-DFT</i>
<i>BrCl-C₂H₂</i>	-4.59	-1.25	-1.07	-0.89
<i>BrCl-C₂H₄</i>	-6.29	-1.35	-1.71	-1.58
<i>BrCl-H₂O</i>	-4.90	-4.95	-1.32	-1.15
<i>BrCl-H₂S</i>	-6.37	-6.35	-2.25	-1.84
<i>BrCl-N₂</i>	-1.45	-0.66	-0.11	-0.10
<i>BrCl-NH₃</i>	-11.53	-12.99	-5.60	-5.31
<i>BrCl-PH₃</i>	-9.57	-8.13	-3.28	-3.40
<i>ICl-C₂H₂</i>	-6.03	-1.98	-1.50	-1.31
<i>ICl-C₂H₄</i>	-8.15	-1.98	-2.09	-2.17
<i>ICl-H₂O</i>	-6.58	-6.61	-2.26	-1.70
<i>ICl-H₂S</i>	-8.09	-8.52	-3.01	-2.49
<i>ICl-N₂</i>	-1.84	-1.05	-0.17	-0.16
<i>ICl-NH₃</i>	-14.10	-11.68	-6.94	-6.01
<i>ICl-PH₃</i>	-12.47	-10.04	-3.78	-4.47

En la Tabla 16 se puede observar que las tendencias de los otros conjuntos se conservan, y también otras se remarcan, como la sobreestimación de la transferencia al usar CC-DFT con el análisis de población de Hirshfeld, ni la metodología FBH, ni CD-DFT rebasan las energías de interacción y tienen valores similares. Para estos 14 complejos de enlaces con halógenos existen estimaciones experimentales de la transferencia de carga intermolecular [96]. Estas

estimaciones experimentales son obtenidas de los cambios en las constantes del acoplamiento cuadrupolar nuclear usando el modelo de Townes-Dailey.

Comúnmente, el cálculo teórico para la transferencia de carga entre dos complejos se obtiene con un análisis de población. El cálculo de la transferencia de carga en este trabajo se realizó por medio de la siguiente integral:

$$\delta_{CT} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} |\rho^{CTF}(\mathbf{r}) - \rho_{Complejo}^{GS}(\mathbf{r})| \quad (1.42)$$

Esta integral es un medio del valor absoluto de la diferencia de las densidades electrónicas. La integral toma en cuenta tanto los cambios positivos (incremento) $\rho^{CTF}(\mathbf{r}) - \rho_{Complejo}^{GS}(\mathbf{r}) > 0$, como los negativos (reducción) $\rho^{CTF}(\mathbf{r}) - \rho_{Complejo}^{GS}(\mathbf{r}) < 0$. La magnitud de la integral de los cambios positivos es igual a la magnitud de la integral de los cambios negativos. Esta ecuación es una estimación de la transferencia de carga involucrada en el proceso de ir del estado libre de transferencia de carga al estado basal del sistema. En la Tabla 17 se presentan los valores de las pendientes de los ajustes lineales (con valores de ordenadas al origen, prácticamente, igual a cero) de los valores de transferencia de carga teóricos respecto de los experimentales. Una pendiente con valor cercano a 1.0 indica un buen acuerdo entre la teoría y el experimento, mientras que una pendiente con valor mucho mayor a 1.0 indica una sobreestimación con respecto a la estimación experimental.

Tabla 17. Pendientes de la transferencia de carga calculadas para la metodología CC-DFT usando Hirshfeld como análisis de población, también con CC-DFT^{FBH} para fragmentos moleculares y CD-DFT. Además de sus valores de referencia CC-DFT^a, CC-DFT^{FBH} ^b[96].

<i>Pendiente de rectas de la transferencia de carga</i>	
CC-DFT	1.54
CC-DFT ^{FBH}	1.01
CD-DFT	1.14
CC-DFT	1.86 ^a
CC-DFT ^{FBH}	1.05 ^b

^a Pendiente de recta ajustada para la transferencia de carga utilizando Hirshfeld como análisis de población. Valor reportado en referencia [96].

^b Pendiente de recta ajustada para la transferencia de carga utilizando FBH como análisis de población. Valor reportado en referencia [96].

En la Tabla 17 se usaron los valores la energía de transferencia de carga con las metodologías de Hirshfeld y la basada en fragmentos moleculares usando la Ecuación (1.19), y la energía de transferencia de carga con la restricción del momento dipolar utilizando la Ecuación (1.28). Además de reportar sus valores de referencia con un estudio de J. Řezáč y Aurelien de la Lande [97]. Cada pendiente es el promedio de los complejos de BrCl y ICl presentados en la Tabla 16.

Como se puede observar las pendientes de las metodologías presentan una buena coincidencia con la estimación experimental.

Del mismo modo, como parte del análisis, se obtuvo el coeficiente de correlación, R^2 , entre los valores de energías de transferencia de carga de los tres conjuntos. El coeficiente para las metodologías CD-DFT y CC-DFT usando Hirshfeld como análisis de población es de, 0.846. En tanto que, para las metodologías CD-DFT y FBH es de 0.981.

Esto se puede observar en la Figura 7, donde se presentan los valores para todos los complejos estudiados de las metodologías CC-DFT usando Hirshfeld como análisis de población, FBH y CD-DFT, con respecto a la metodología implementada CD-DFT

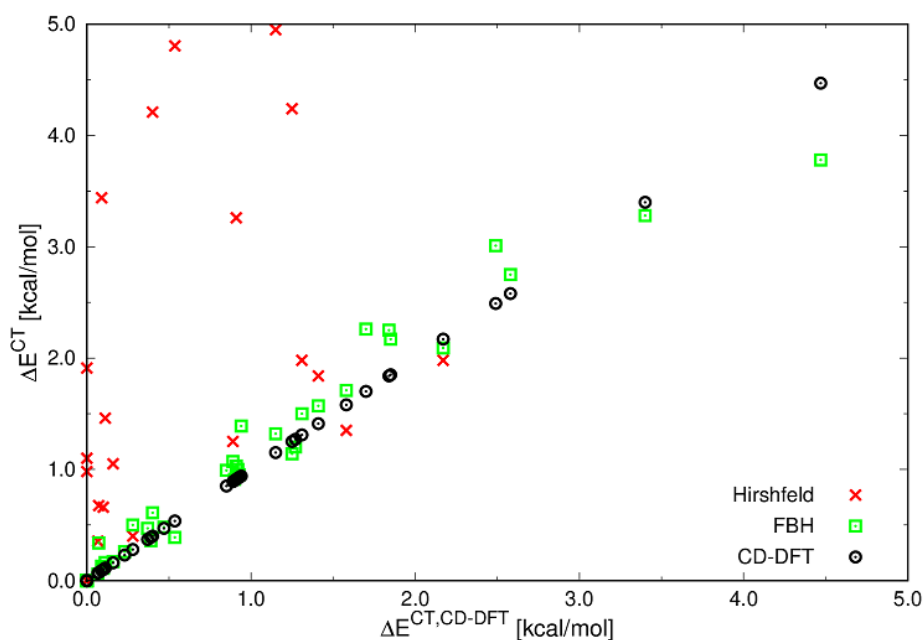


Figura 7. Energía asociada al proceso de transferencia de carga, ΔE^{CT} , con las metodologías de Hirshfeld, FBH y CD-DFT con respecto a la metodología CD-DFT para los conjuntos S-6, S-31 y S-14. Diferencias de energía en kcal/mol.

Claramente se puede observar una correlación muy grande entre la metodología FBH, que es uno de los métodos más confiables y la metodología CD-DFT, con la diferencia de que la metodología implementada en el trabajo no presenta una partición espacial.

Igualmente, como parte del análisis se obtuvo el coeficiente de correlación para los momentos dipolares, R^2 , entre los valores de los tres conjuntos. El coeficiente para para las metodologías CD-DFT y CC-DFT usando Hirshfeld como análisis de población es de 0.837. En cambio, para las metodologías CD-DFT y FBH es de 0.934.

Nuevamente, se aprecia en la Figura 8, donde se presentan los valores del momento dipolar para todos los complejos estudiados de las metodologías CC-DFT usando Hirshfeld como análisis de población, FBH y CD-DFT, con respecto a la metodología implementada CD-DFT.

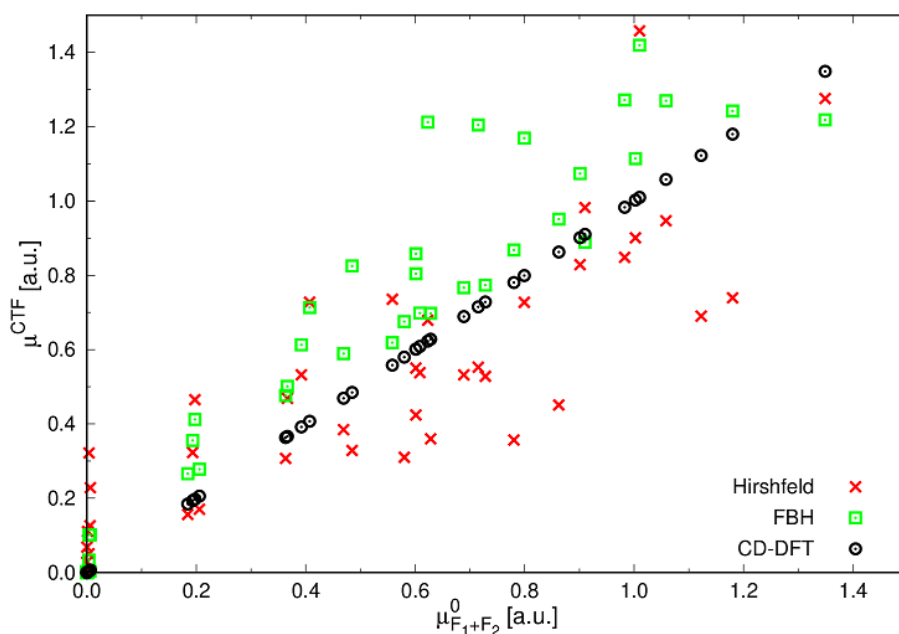


Figura 8. Magnitud del momento dipolar para complejos libres de transferencia de carga, μ^{CTF} , con las metodologías de Hirshfeld, FBH y CD-DFT ($\mu_{F_1+F_2}^0$) con respecto a la metodología CD-DFT ($\mu_{F_1+F_2}^0$) para los conjuntos S-6, S-31 y S-14.

En las Figuras 7 y 8, se puede observar una línea recta generada con puntos negros, como punto de referencia, la cual presenta la metodología implementada CD-DFT, la dispersión de los otros puntos presenta la correlación de las otras metodologías FBH y CC-DFT con la metodología implementada. Como se puede observar las tendencias se conservan en ambas figuras en relación con el valor de los coeficientes de correlación, sin embargo, se puede observar

que en la metodología CC-DFT usando Hirshfeld como análisis de población, mientras que sobreestima el valor de transferencia de carga, subestima el valor del momento dipolar.

7. Conclusiones

Se desarrolló una metodología que controla las componentes del momento dipolar de una forma variacional y no-empírica, la cual forma parte de CD-DFT.

Se elaboró una metodología para medir transferencia de carga en complejos no covalentes, en la cual se controlan las componentes del momento dipolar de una forma no-empírica, además de la no dependencia del funcional y una base como parámetros para predecir los cambios deseados en el momento dipolar. La transferencia de carga estudiada con esta nueva metodología es definida como: observable y unidireccional.

Se han presentado estudios de sensibilidad, primeramente, en el conjunto S-17, donde se demostró que, si se tiene una base suficientemente grande, el método es independiente de la base auxiliar, el funcional y el programa computacional utilizados como parámetros en el cálculo.

La metodología CD-DFT en los conjuntos S-31, S-6 y S-14 muestra valores que conservan las mismas tendencias del conjunto S-17 y nos da valores considerablemente parecidos a FBH, como se observan en las Figuras 7 y 8, debemos considerar que FBH es una de las metodologías mejor elaboradas para medir la transferencia de carga. FBH y CD-DFT siempre respetan la cota de la energía de interacción, esto no es siempre es cierto para CC-DFT con Hirshfeld.

El conjunto S-6 muestra valores con CD-DFT comparados con otras metodologías EDA; los valores con el dímero de agua no cambian mucho con respecto a la energía de interacción, pero la metodología propuesta CD-DFT presenta valores menores a ALMO-EDA y muy similares a los de CC-DFT con fragmentos moleculares. Uno de los ejemplos más resaltantes es el benceno en paralelo, ya que los bencenos están colocados geométricamente de tal manera que no hay transferencia de carga como se manifiesta en las metodologías CC-DFT con fragmentos moleculares y CD-DFT, mientras que ALMO-EDA presenta un valor bastante alto. Estos valores que presenta la metodología ALMO-EDA en varias ocasiones rebasan la cota de la energía de interacción, lo cual puede ser considerado como una sobreestimación a partir de la metodología CD-DFT o CC-DFT.

Las pendientes de rectas ajustadas para la transferencia de carga con Hirshfeld, FBH y CD-DFT con respecto a la estimación experimental reflejan un acercamiento relativamente bueno entre la teoría y el experimento.

Por lo que anterior, se puede concluir que CD-DFT es una metodología que parte de un observable como lo es el momento dipolar, lo cual nos da una base experimental con cual comparar. Además de que no presenta una partición específica del espacio, como lo hacen las metodologías existentes de CC-DFT, y presenta valores cercanos al nivel de teoría CC-DFT con fragmentos moleculares, el cual es un método muy refinado para medir la transferencia de carga. Haciéndola una propuesta viable y sólida para transferencia de carga, resolviendo el problema de generar una partición arbitraria, tomando como referencia un observable. Así mismo de ser un método versátil, ya que este simula un campo eléctrico, lo cual deja campo abierto a diferentes implementaciones.

8. Perspectivas

Como se explicó en las conclusiones, CD-DFT simula un campo eléctrico. En diferentes modelos de solvente implícito se tiene como base la teoría de solvatación continua, la cual simula la solvatación por medio de un campo eléctrico inducido [98], es posible que por medio de la metodología CD-DFT se pueda simular éste campo inducido y generar un modelo de solvatación.

Aplicar la metodología al cálculo de los estados diabáticos de la teoría de transferencia electrónica de Marcus, para determinar los parámetros cinéticos[3, 99], ya que, esta se basa en la descripción de transferencia de electrones entre dos sistemas separados por una barrera de energía. Esta descripción se podría analizar por medio de la energía potencial obtenida de los cálculos con la metodología CD-DFT en la transferencia de carga.

Como se mencionó, el dipolo es parte de la expansión multipolar del potencial electrostático, con lo cual, existen término de mayor orden, los cuales pueden estudiarse.

9. Trabajos derivados

Publicación: “*Constrained dipole moment density functional theory for the calculation of the charge-transfer energy in non-covalent complexes*”.

Eduardo Zúñiga Rivera, Javier Carmona Espíndola y José Luis Gázquez Mateos

The Journal of Chemical Physics, vol. 162, no. 12, 2025.

Póster: “Teoría de Funcionales de la Densidad con Restricciones en una Componente del Dipolo”.

Eduardo Zúñiga Rivera, Javier Carmona Espíndola y José Luis Gázquez Mateos

XX Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica

Noviembre 17-19, 2022. Cuernavaca, Morelos.

Póster: “Transferencia de carga imponiendo restricciones en las componentes del momento dipolar”.

Eduardo Zúñiga Rivera, Javier Carmona Espíndola y José Luis Gázquez Mateos

XXI Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica

Noviembre 17-19, 2022. Pachuca, Hidalgo.

Póster: “*Charge Transfer Imposing Restrictions on the Components of the Dipole Moment*”.

Eduardo Zúñiga Rivera, Javier Carmona Espíndola y José Luis Gázquez Mateos

20th International Conference on Density Functional Theory and its Applications

Agosto 17-19, 2024. Paris, France.

Presentación: “*Charge Transfer in Constrained Density Functional Theory*”

Eduardo Zúñiga Rivera

ECOS meeting 2023

Abril 24-25, 2024. CINVESTAV, CDMX.

Presentación: “Transferencia de carga en la teoría de funcionales de la densidad con restricciones (CDFT)”

Eduardo Zúñiga Rivera

Ciclo de Seminarios del Trimestre 24-P

Agosto 16, 2024. Iztapalapa, CDMX.

Presentación: “Transferencia de carga en la teoría de funcionales de la densidad con restricciones (CDFT)”

Eduardo Zúñiga Rivera

Ciclo de Seminarios 24-O

Noviembre 21, 2024. Iztapalapa, CDMX.

10. Referencias

- [1] Q. Wu and T. Van Voorhis, "Direct optimization method to study constrained systems within density-functional theory," *Physical Review A*, vol. 72, no. 2, p. 024502, 2005.
- [2] Q. Wu and W. Yang, "A direct optimization method for calculating density functionals and exchange–correlation potentials from electron densities," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, no. 6, pp. 2498-2509, 2003.
- [3] Q. Wu and T. Van Voorhis, "Constrained density functional theory and its application in long-range electron transfer," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 2, no. 3, pp. 765-774, 2006.
- [4] Q. Wu, P. W. Ayers, and Y. Zhang, "Density-based energy decomposition analysis for intermolecular interactions with variationally determined intermediate state energies," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 131, no. 16, 2009.
- [5] E. Zúñiga-Rivera, J. Carmona-Espíndola, and J. L. Gázquez, "Constrained dipole moment density functional theory for the calculation of the charge-transfer energy in non-covalent complexes," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 162, no. 12, 2025.
- [6] J. D. Van der Waals, *Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeistofoestand*. Sijthoff, 1873.
- [7] F. London, "Über einige eigenschaften und anwendungen der molekularkräfte," *Z. Phys. Chem. Abt.*, pp. 222-251, 1930.
- [8] P. Hobza and K. Müller-Dethlefs, *Non-covalent interactions: theory and experiment*. Royal Society of Chemistry, 2010.
- [9] P. A. Kollman, "Noncovalent interactions," *Accounts of Chemical Research*, vol. 10, no. 10, pp. 365-371, 1977.
- [10] Y. Zhao and D. G. Truhlar, "Density functionals for noncovalent interaction energies of biological importance," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 3, no. 1, pp. 289-300, 2007.
- [11] P. Hauseux, T.-T. Nguyen, A. Ambrosetti, K. S. Ruiz, S. P. Bordas, and A. Tkatchenko, "From quantum to continuum mechanics in the delamination of atomically-thin layers from substrates," *Nature Communications*, vol. 11, no. 1, p. 1651, 2020.
- [12] K. Morokuma, "Molecular orbital studies of hydrogen bonds. III. C=O...H-O hydrogen bond in H₂CO...H₂O and H₂CO...2H₂O," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 55, no. 3, pp. 1236-1244, 1971.
- [13] T. Ziegler and A. Rauk, "On the calculation of bonding energies by the Hartree Fock Slater method: I. The transition state method," *Theoretica chimica acta*, vol. 46, pp. 1-10, 1977.
- [14] Y. Mochizuki, K. Fukuzawa, A. Kato, S. Tanaka, K. Kitaura, and T. Nakano, "A configuration analysis for fragment interaction," *Chemical Physics Letters*, vol. 410, no. 4-6, pp. 247-253, 2005.
- [15] D. G. Fedorov and K. Kitaura, "Pair interaction energy decomposition analysis," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 28, no. 1, pp. 222-237, 2007.
- [16] M. P. Mitoraj, A. Michalak, and T. Ziegler, "A combined charge and energy decomposition scheme for bond analysis," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 5, no. 4, pp. 962-975, 2009.
- [17] F. M. Bickelhaupt and E. J. Baerends, "Kohn-Sham density functional theory: predicting and understanding chemistry," *Reviews in Computational Chemistry*, pp. 1-86, 2000.
- [18] C. Fonseca Guerra, H. Zijlstra, G. Paragi, and F. M. Bickelhaupt, "Telomere structure and stability: covalency in hydrogen bonds, not resonance assistance, causes cooperativity in guanine quartets," *Chemistry—A European Journal*, vol. 17, no. 45, pp. 12612-12622, 2011.

- [19] W. J. Stevens and W. H. Fink, "Frozen fragment reduced variational space analysis of hydrogen bonding interactions. Application to the water dimer," *Chemical physics letters*, vol. 139, no. 1, pp. 15-22, 1987.
- [20] P. S. Bagus, K. Hermann, and C. W. Bauschlicher Jr, "A new analysis of charge transfer and polarization for ligand–metal bonding: Model studies of Al₄CO and Al₄NH₃," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 80, no. 9, pp. 4378-4386, 1984.
- [21] Y. Mo, J. Gao, and S. D. Peyerimhoff, "Energy decomposition analysis of intermolecular interactions using a block-localized wave function approach," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 13, pp. 5530-5538, 2000.
- [22] P. Reinhardt, J.-P. Piquemal, and A. Savin, "Fragment-Localized Kohn–Sham Orbitals via a Singles Configuration-Interaction Procedure and Application to Local Properties and Intermolecular Energy Decomposition Analysis," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 4, no. 12, pp. 2020-2029, 2008.
- [23] P. De Silva and J. Korchowiec, "Energy partitioning scheme based on self-consistent method for subsystems: Populational space approach," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 32, no. 6, pp. 1054-1064, 2011.
- [24] P. R. Horn, E. J. Sundstrom, T. A. Baker, and M. Head-Gordon, "Unrestricted absolutely localized molecular orbitals for energy decomposition analysis: Theory and applications to intermolecular interactions involving radicals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, no. 13, 2013.
- [25] P. Su and H. Li, "Energy decomposition analysis of covalent bonds and intermolecular interactions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 131, no. 1, 2009.
- [26] P. Su, Z. Jiang, Z. Chen, and W. Wu, "Energy decomposition scheme based on the generalized Kohn–Sham scheme," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 118, no. 13, pp. 2531-2542, 2014.
- [27] D. Fang, J.-P. Piquemal, S. Liu, and G. A. Cisneros, "DFT-steric-based energy decomposition analysis of intermolecular interactions," *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 133, pp. 1-14, 2014.
- [28] P. R. Horn, Y. Mao, and M. Head-Gordon, "Probing non-covalent interactions with a second generation energy decomposition analysis using absolutely localized molecular orbitals," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 33, pp. 23067-23079, 2016.
- [29] K. Kitaura and K. Morokuma, "A new energy decomposition scheme for molecular interactions within the Hartree–Fock approximation," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 10, no. 2, pp. 325-340, 1976.
- [30] R. Z. Khaliullin, E. A. Cobar, R. C. Lochan, A. T. Bell, and M. Head-Gordon, "Unravelling the origin of intermolecular interactions using absolutely localized molecular orbitals," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, no. 36, pp. 8753-8765, 2007.
- [31] R. J. Azar and M. Head-Gordon, "An energy decomposition analysis for intermolecular interactions from an absolutely localized molecular orbital reference at the coupled-cluster singles and doubles level," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 136, no. 2, 2012.
- [32] J. Thirman and M. Head-Gordon, "An energy decomposition analysis for second-order Møller–Plesset perturbation theory based on absolutely localized molecular orbitals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 143, no. 8, 2015.
- [33] E. D. Glendening and A. Streitwieser, "Natural energy decomposition analysis: An energy partitioning procedure for molecular interactions with application to weak hydrogen bonding, strong ionic, and moderate donor–acceptor interactions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 100, no. 4, pp. 2900-2909, 1994.

- [34] W. Chen and M. S. Gordon, "Energy decomposition analyses for many-body interaction and applications to water complexes," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 34, pp. 14316-14328, 1996.
- [35] G. K. Schenter and E. D. Glendening, "Natural energy decomposition analysis: The linear response electrical self energy," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 43, pp. 17152-17156, 1996.
- [36] Y. Mo, P. Bao, and J. Gao, "Energy decomposition analysis based on a block-localized wavefunction and multistate density functional theory," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, no. 15, pp. 6760-6775, 2011.
- [37] S. N. Steinmann, C. Corminboeuf, W. Wu, and Y. Mo, "Dispersion-corrected energy decomposition analysis for intermolecular interactions based on the BLW and dDXDM methods," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, no. 21, pp. 5467-5477, 2011.
- [38] Q. Wu, "Variational nature of the frozen density energy in density-based energy decomposition analysis and its application to torsional potentials," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 140, no. 24, 2014.
- [39] A. J. Misquitta, B. Jeziorski, and K. Szalewicz, "Dispersion energy from density-functional theory description of monomers," *Physical Review Letters*, vol. 91, no. 3, p. 033201, 2003.
- [40] P. S. Żuchowski, R. Podeszwa, R. Moszyński, B. Jeziorski, and K. Szalewicz, "Symmetry-adapted perturbation theory utilizing density functional description of monomers for high-spin open-shell complexes," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 129, no. 8, 2008.
- [41] R. S. Mulliken, "Molecular compounds and their spectra. II," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 74, no. 3, pp. 811-824, 1952.
- [42] A. J. Stone, "Computation of charge-transfer energies by perturbation theory," *Chemical physics letters*, vol. 211, no. 1, pp. 101-109, 1993.
- [43] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [44] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [45] S. F. Boys, "Electronic wave functions-I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 200, no. 1063, pp. 542-554, 1950.
- [46] C. C. J. Roothaan, "New developments in molecular orbital theory," *Reviews of modern physics*, vol. 23, no. 2, p. 69, 1951.
- [47] R. S. Mulliken, "Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 23, no. 10, pp. 1833-1840, 1955.
- [48] R. S. Mulliken, "Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. II. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 23, no. 10, pp. 1841-1846, 1955, doi: 10.1063/1.1740589.
- [49] R. Mulliken, "Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. III. Effects of hybridization on overlap and gross AO populations," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 23, no. 12, pp. 2338-2342, 1955.
- [50] R. Mulliken, "Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. IV. Bonding and antibonding in LCAO and valence-bond theories," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 23, no. 12, pp. 2343-2346, 1955.
- [51] P. O. Löwdin, "On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 18, no. 3, pp. 365-375, 1950.

- [52] F. L. Hirshfeld, "Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities," *Theoretica Chimica Acta*, vol. 44, no. 2, pp. 129-138, 1977.
- [53] C. Fonseca Guerra, J. W. Handgraaf, E. J. Baerends, and F. M. Bickelhaupt, "Voronoi deformation density (VDD) charges: Assessment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold, and VDD methods for charge analysis," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 25, no. 2, pp. 189-210, 2004.
- [54] G. Voronoi, "Nouvelles applications des paramètres continus à la théorie des formes quadratiques. Deuxième mémoire. Recherches sur les paralléloèdres primitifs," *Journal für die reine und angewandte Mathematik (Crelles Journal)*, vol. 1908, no. 134, pp. 198-287, 1908, doi: doi:10.1515/crll.1908.134.198.
- [55] R. F. Bader and P. Beddall, "Virial field relationship for molecular charge distributions and the spatial partitioning of molecular properties," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 56, no. 7, pp. 3320-3329, 1972.
- [56] J. Rezac and A. de la Lande, "Robust, basis-set independent method for the evaluation of charge-transfer energy in noncovalent complexes," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 11, no. 2, pp. 528-537, 2015.
- [57] F. L. Hirshfeld, "Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities," *Theoretica Chimica Acta*, vol. 44, pp. 129-138, 1977.
- [58] J. Carmona-Espíndola and J. L. Gázquez, "Study of a smooth interpolation between Hirshfeld and iterative Hirshfeld population analyses," *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1229, p. 114335, 2023.
- [59] A. de la Lande, F. Cailliez, and D. R. Salahub, "Electron transfer reactions in enzymes: seven things that might break down in vanilla marcus theory and how to fix them if they do," 2016.
- [60] J. Carmona-Espíndola, A. Flores, J. Ireta, and J. L. Gázquez, "Charge-transfer energy through the dipole moment," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 161, no. 23, 2024.
- [61] J. Carmona-Espíndola, E. Núñez-Rojas, V. García-Melgarejo, J. L. Gázquez, and J. Alejandro, "Constrained dipole moment density functional theory for charge distributions in force fields for the study of molecular fluids," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 152, no. 12, 2020.
- [62] D. Hait and M. Head-Gordon, "How accurate is density functional theory at predicting dipole moments? An assessment using a new database of 200 benchmark values," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 14, no. 4, pp. 1969-1981, 2018.
- [63] T. H. Dunning Jr, "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 90, no. 2, pp. 1007-1023, 1989.
- [64] R. A. Kendall, T. H. Dunning, and R. J. Harrison, "Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 96, no. 9, pp. 6796-6806, 1992.
- [65] B. P. Prascher, D. E. Woon, K. A. Peterson, T. H. Dunning, and A. K. Wilson, "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. VII. Valence, core-valence, and scalar relativistic basis sets for Li, Be, Na, and Mg," *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 128, pp. 69-82, 2011.
- [66] D. E. Woon and T. H. Dunning Jr, "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 2, pp. 1358-1371, 1993.
- [67] J. D. Dill and J. A. Pople, "Self-consistent molecular orbital methods. XV. Extended Gaussian-type basis sets for lithium, beryllium, and boron," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 62, no. 7, pp. 2921-2923, 1975.

- [68] R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople, "Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 54, no. 2, pp. 724-728, 1971.
- [69] M. M. Francl *et al.*, "Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 77, no. 7, pp. 3654-3665, 1982.
- [70] M. Caricato, M. J. Frisch, and J. Hiscocks, *Gaussian 09: I/Ops Reference*. Gaussian Wallingford, CT, USA, 2009.
- [71] M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, and W. J. Hehre, "Self-consistent molecular-orbital methods. 22. Small split-valence basis sets for second-row elements," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 104, no. 10, pp. 2797-2803, 1982.
- [72] W. J. Hehre, R. Ditchfield, and J. A. Pople, "Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 56, no. 5, pp. 2257-2261, 1972.
- [73] G. W. Spitznagel, T. Clark, P. von Ragué Schleyer, and W. J. Hehre, "An evaluation of the performance of diffuse function-augmented basis sets for second row elements, Na-Cl," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 8, no. 8, pp. 1109-1116, 1987.
- [74] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, "Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 72, no. 1, pp. 650-654, 1980.
- [75] A. McLean and G. Chandler, "Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, $Z=11-18$," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 72, no. 10, pp. 5639-5648, 1980.
- [76] D. Rappoport and F. Furche, "Property-optimized Gaussian basis sets for molecular response calculations," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 133, no. 13, 2010.
- [77] F. Weigend and R. Ahlrichs, "Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 7, no. 18, pp. 3297-3305, 2005.
- [78] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, "Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 105, no. 22, pp. 9982-9985, 1996.
- [79] C. Adamo and V. Barone, "Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 110, no. 13, pp. 6158-6170, 1999.
- [80] P. Calaminici, F. Janetzko, A. M. Köster, R. Mejia-Olvera, and B. Zuniga-Gutierrez, "Density functional theory optimized basis sets for gradient corrected functionals: 3d transition metal systems," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 126, no. 4, 2007.
- [81] P. Calaminici, R. Flores-Moreno, and A. M. Köster, "A density functional study of structures and vibrations of Ta3O and Ta3O-," *Computing Letters*, vol. 1, no. 4, pp. 164-171, 2005.
- [82] A. Köster *et al.*, "deMon2k, Version 6, The deMon developers," *Mexico City*, 2011.
- [83] J. P. Perdew and K. Schmidt, "Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy," in *AIP Conference Proceedings*, 2001, vol. 577, no. 1: American Institute of Physics, pp. 1-20.
- [84] P. A. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas atom," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1930, vol. 26, no. 3: Cambridge University Press, pp. 376-385.

- [85] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis," *Canadian Journal of Physics*, vol. 58, no. 8, pp. 1200-1211, 1980.
- [86] A. D. Becke, "A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 2, pp. 1372-1377, 1993.
- [87] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch, "Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, no. 45, pp. 11623-11627, 1994.
- [88] J. Carmona-Espíndola, J. L. Gázquez, A. Vela, and S. Trickey, "Generalized gradient approximation exchange energy functional with correct asymptotic behavior of the corresponding potential," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 142, no. 5, 2015.
- [89] J. Carmona-Espíndola, J. L. Gázquez, A. Vela, and S. Trickey, "Generalized gradient approximation exchange energy functional with near-best semilocal performance," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 15, no. 1, pp. 303-310, 2018.
- [90] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, and G. E. Scuseria, "Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, no. 22, 2006.
- [91] J. Sun, A. Ruzsinszky, and J. P. Perdew, "Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional," *Physical Review Letters*, vol. 115, no. 3, p. 036402, 2015.
- [92] E. Apra *et al.*, "NWChem: Past, present, and future," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 152, no. 18, 2020.
- [93] J. Carmona-Espíndola *et al.*, "ADCHa-I population analysis and constrained dipole moment density functional theory in force fields for molecular simulations," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 161, no. 14, 2024.
- [94] Y. Zhao and D. G. Truhlar, "Assessment of model chemistries for noncovalent interactions," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 2, no. 4, pp. 1009-1018, 2006.
- [95] Y. Zhao and D. G. Truhlar, "Exploring the limit of accuracy of the global hybrid meta density functional for main-group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 4, no. 11, pp. 1849-1868, 2008.
- [96] J. Řezáč and A. de la Lande, "On the role of charge transfer in halogen bonding," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 1, pp. 791-803, 2017.
- [97] S. a. Rybak, B. Jeziorski, and K. Szalewicz, "Many-body symmetry-adapted perturbation theory of intermolecular interactions. H₂O and HF dimers," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 95, no. 9, pp. 6576-6601, 1991.
- [98] J. M. Herbert, "Dielectric continuum methods for quantum chemistry," *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, vol. 11, no. 4, p. e1519, 2021.
- [99] A. de la Lande and D. R. Salahub, "Derivation of interpretative models for long range electron transfer from constrained density functional theory," *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 943, no. 1-3, pp. 115-120, 2010.