

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUIMICA



**EMPLEO DE LA QUIMICA COMPUTACIONAL EN LA RELACION
COMPORTAMIENTO-ESTRUCTURA MOLECULAR DE ADITIVOS ANTIDESGASTE
EN UN SISTEMA BINARIO COMPUESTO POR BASE LUBRICANTE Y ADITIVO**

Trabajo Especial de Grado
Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela,
por la Br. Gleisy Atars, para
optar al título de Licenciado en
Química

Caracas, mayo, 2012

Yo Héctor Franco, Profesor, Investigador del Laboratorio de Química Teórica y Computacional (LQTC), de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela (UCV), Certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“Empleo de la Química Computacional en la relación comportamiento-estructura molecular de aditivos antidesgaste en un sistema binario compuesto por base lubricante y aditivo”

Que presenta la Br. Gleisy Atars, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Química Teórica y Computacional (LQTC) de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela (UCV), bajo mi dirección, durante los años 2011 y 2012, y con esta fecha autorizo su presentación.

Caracas, mayo de 2012

Dr. Héctor Franco

Los abajo firmantes, asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado:

“Empleo de la Química Computacional en la relación comportamiento-estructura molecular de aditivos antidesgaste en un sistema binario compuesto por base lubricante y aditivo”

Presentado por la Br. Gleisy Atars, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dr. Héctor Franco

Dr. Edgardo Leal

Dr. Emilio Squittieri

Resumen

Los complejos de 8-hidroxiquinolina con ciertos metales de transición (Zn, Co, Cu y Mn) han sido usados como aditivos en lubricantes para mitigar la fricción y el desgaste. El objetivo de este trabajo fue establecer una correlación semi-cuantitativa, entre parámetros antidesgaste experimentales con algunas propiedades moleculares que describen la densidad electrónica de las moléculas bajo el análisis teórico de átomos en moléculas (AiM); considerando los efectos de la presión externa a la que éstos son sometidas en condiciones prácticas. Esta presión, proveniente del entorno químico, incide sobre la estructura. La mayor influencia fue supuesta en el centro metálico del complejo y fue estimada usando el teorema del virial atómico.

El nivel de teoría se estableció con cálculos “single point full electron” de energía usando la teoría del funcional de densidad (DFT), conducidos con el paquete de programas de Gaussian 09M, usándose el funcional híbrido B3LYP y el conjunto base 6-311+G (d,p). Las coordenadas atómicas iniciales de los compuestos corresponden a su estructura cristalina. Entre las propiedades halladas por medio de la aplicación de AiM se encuentran: densidad electrónica, su laplaciano y energía cinética electrónica dentro de la esfera de coordinación.

Como resultado principal se encontró una correlación semi-cuantitativa entre las propiedades moleculares calculadas para cada compuesto de 8-hidroxiquinolina y sus bondades antidesgaste obtenidas experimentalmente por otros autores. Se describe un modelo que resume las relaciones del comportamiento de datos teóricos computacionales con datos empíricos. Este modelo podría ser empleado como estrategia piloto en el diseño de formulaciones industriales.

Palabras clave: complejos 8-hidroxiquinolina, tribología, teoría de Bader

Agradecimientos

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas IVIC

A mi tutor, Dr. Héctor Franco por su afecto y dedicación para la culminación de este trabajo especial de grado.

Dr. Emilio Squitieri por sus sabios aportes y consejos.

Al Profesor Edgardo Leal por sus correcciones, aliento y enseñarme los principios de la paciencia.

Dr. Anibal Sierraalta por su asesoría en el plano técnico.

Dr. Vladimiro Mujica por su desinteresada colaboración.

Dra. Milagros Avendaño y al Dr. Luis Puerta por su colaboración afectuosa para este logro.

Índice general

1	Introducción	1
2	Marco teórico	3
2.1	El trabajo de Sulek et al.	8
2.2	Teoría de Bader: Átomos en Moléculas (AiM)	9
2.3	Algunas consideraciones sobre la teoría AiM	10
2.4	Propiedades moleculares en un análisis Bader	12
2.4.1	La densidad electrónica	12
2.4.2	El gradiente	13
2.4.3	El átomo en la teoría AiM	13
2.4.4	Laplaciano	14
2.4.5	Energías	15
2.5	Ecuación de Bader et al. de átomos bajo presión	16
3	Objetivos	20
3.1	Objetivo general	20
3.2	Objetivos específicos	20
4	Metodología de cálculo	21
5	Resultados	22
5.1	Criterios de aceptación de datos	22
5.2	Datos experimentales	22
5.3	Propiedades de los compuestos 8HQ-M sometidos a los efectos de la presión externa	24
5.3.1	Errores del cálculo AiM	24
5.3.2	Orbitales HOMO	24
5.3.3	Laplaciano	25
5.3.4	Energías	28
5.3.5	Relación directa de las propiedades moleculares con huella de desgaste experimentales	30

Índice general

6	Análisis	34
6.1	Consideraciones acerca de los modos de cálculo	34
6.2	Comportamiento cualitativo de las propiedades de los compuestos 8HQ-M cuando son sometidos a los efectos de la presión externa	39
6.3.1	Nivel energético del Orbital HOMO	40
6.3.2	Propiedades en los puntos críticos de enlace metal-ligando	41
6.3.3	Propiedades en el intervalo de presiones usado en los experimentos de Sulek	42
7	Conclusiones	44
8	Referencias	45
9	Anexos	47

Índice de figuras

Figura 1	Imágenes de estructura molecular de los compuestos 8HQM construidas con el software Gauss view a partir de sus estructuras cristalinas	4
Figura 2	Diseño de la estructura interna de una maquina de pruebas de 4 bolas	5
Figura 3	Ecuaciones de Hertz	6

Índice de gráficos

Gráfico 1	Datos de desgaste experimental permitido de los compuestos 8HQM	23
Gráfico 2	Energías negativas de los Orbitales HOMO para los compuestos 8HQM	25
Gráfico 3	Variación del promedio del laplaciano en los puntos críticos nitrógeno- metal de los compuestos 8HQM al incrementar la presión en su entorno químico	26
Gráfico 4	Variación del promedio del laplaciano en los puntos críticos oxígeno- metal de los compuestos 8HQM al incrementar la presión en su entorno químico	27
Gráfico 5	Promedio de (G/ρ) en los puntos críticos nitrógeno- metal de los compuestos 8HQM al incrementar la presión en su entorno químico	28
Gráfico 6	Promedio de (G/ρ) en los puntos críticos oxígeno- metal de los compuestos 8HQM al incrementar la presión en su entorno químico	29
Gráfico 7	Diámetro de huella de desgaste experimental vs Cociente G/ρ para los compuestos 8HQM a la presión de 8,116 GPa	33
Gráfico 8	Variación del nivel negativo orbital HOMO para el compuesto 8HQZn bajo influencia de presión externa, empleándose diferentes funcionales	37
Gráfico 9	Variación del nivel negativo orbital HOMO para el compuesto 8HQ-Cu bajo influencia de presión externa, empleándose diferentes funcionales	38

Índice de tablas

Tabla 1	Resultados de Sulek ⁽³⁾ . Diámetro de la huella de desgaste (mm) en las esferas a diferentes magnitudes de la fuerza aplicada	8
Tabla 2	Virial de superficie dividido por volumen atómico $((-1/3) V_s/\Omega)$ vs % de reducción de enlace	30
Tabla 3	Relación de presiones con % reducción de enlace	31
Tabla 4	Promedio de (G/ρ) en los puntos críticos nitrógeno- metal para los compuestos 8HQM al incrementar la presión de su entorno químico vs diámetro de huella de desgaste	32
Tabla 5	Promedio de (G/ρ) en los puntos críticos oxígeno- metal para los compuestos 8HQM al incrementar la presión de su entorno químico vs diámetro de huella de desgaste	32
Tabla 6	Semejanzas y diferencias entre los funcionales B3LYP, CAM-B3LYP y B3PW91	35

Índice de anexos

Anexo 1	Calculo de las presiones aplicadas en el experimento de Sulek por medio de las ecuaciones de Hertz	47
Anexo 2	Ecuación de Bader- Austen	48
Anexo 3	Software desarrollado con código para realizar AiM	58
Anexo 4	Tablas de la variación en la longitud de enlaces metal-ligando realizadas sobre las estructuras de los compuestos 8HQM, para simular los efectos de presión externa	61
Anexo 5	Valores de energía total para todos los sistemas propuestos en el anexo 4	62

Lista de abreviaturas

8HQM	Compuestos de 8-hidroxiquinolina un metal de transición, el cual puede ser: (Zn, Co, Cu ó Mn)
AiM	Teoría de átomos en moléculas de R. Bader
ρ	Densidad electrónica
cp	Critical point (punto crítico de enlace)
G/ρ	Cociente energía cinética entre densidad electrónica
h	Constante de plank entre 2π

1. Introducción

La tribología por aproximadamente 50 años ha sido el tratado de la fricción, el desgaste y la lubricación. Estudia los procesos físicos, químicos, mecánicos y de evolución dinámica de materiales que se establecen cuando dos superficies entran en contacto bajo movimiento relativo ⁽¹⁾.

Para proteger del desgaste las piezas móviles en dispositivos y máquinas, se añaden aditivos químicos a la fórmula de los lubricantes terminados ⁽²⁾. En 2003 Sulek ⁽³⁾ publica determinaciones experimentales de las propiedades antidesgaste de ciertos complejos organometálicos de la 8-hidroxiquinolina (8HQ-M) con los metales de transición: Zn, Co, Cu y Mn, obtenidos a partir de ensayos tribológicos, realizados con una máquina de pruebas, cuatro bolas.

En esta publicación se sugiere que los complejos metálicos de 8-hidroxiquinolina, al ser sometidos a presión externa durante un ensayo tribológico, sufren descomposición química, provocando una dispersión de partículas metálicas en el medio lubricante, que luego son adheridas a la superficie tribológica. Ello es propuesto en base a la presencia de partículas metálicas, provenientes de los aditivos, en dicha superficie. Adicionalmente, indica que tal presencia logra incrementar las bondades antidesgaste del lubricante ⁽³⁾. Esto despierta interés, porque insinúa que las bondades antidesgaste de un aditivo están directamente relacionadas con sus propiedades moleculares. Así, si se lograra desarrollar un modelo que relacione propiedades moleculares de aditivos con su acción antidesgaste, se podría quizás establecer con menos carácter empírico ⁽⁴⁾, metodologías industriales para la formulación de lubricantes.

Es conveniente señalar que la presión externa aplicada sobre piezas tribológicas, logra modificar electrónicamente y físicamente la estructura molecular de los complejos de transición. Fe de ello, la otorgan los trabajos de Grey ⁽⁵⁾ que muestran cómo este fenómeno logra alterar los espectros electrónicos de los metales de transición por cambios como: distorsiones estructurales, modificaciones en el estado electrónico del

compuesto de coordinación, variaciones en el campo de ligandos causadas por cambios en las transiciones electrónicas y variaciones en los procesos de emisión.

Para estudiar las propiedades químicas de aditivos antidesgaste, recurrimos al empleo de la química computacional como herramienta de cálculo y sugerimos por primera vez, el empleo de la teoría de Átomos en Moléculas de R. Bader, que permite recuperar los significados físico y químico, perdidos dentro de los cálculos cuánticos ⁽⁶⁾. Se obtendrían propiedades químicas con significado físico y se les relacionarían cualitativamente con las propiedades antidesgaste publicadas por Sulek en 2003.

En base a lo anterior, aplicamos la química computacional al estudio de un sistema tribológico, situándonos en la rama de la tribología molecular. Esta es definida por Franco ⁽²⁾ como la fisicoquímica en sistemas tribológicos. Se hace énfasis en la naturaleza molecular de los elementos que los conforman, concepto que se apoya en principios básicos de tribología, química, mecánica, cuántica, mecánica estadística, ingeniería y, por supuesto, elementos de química computacional.

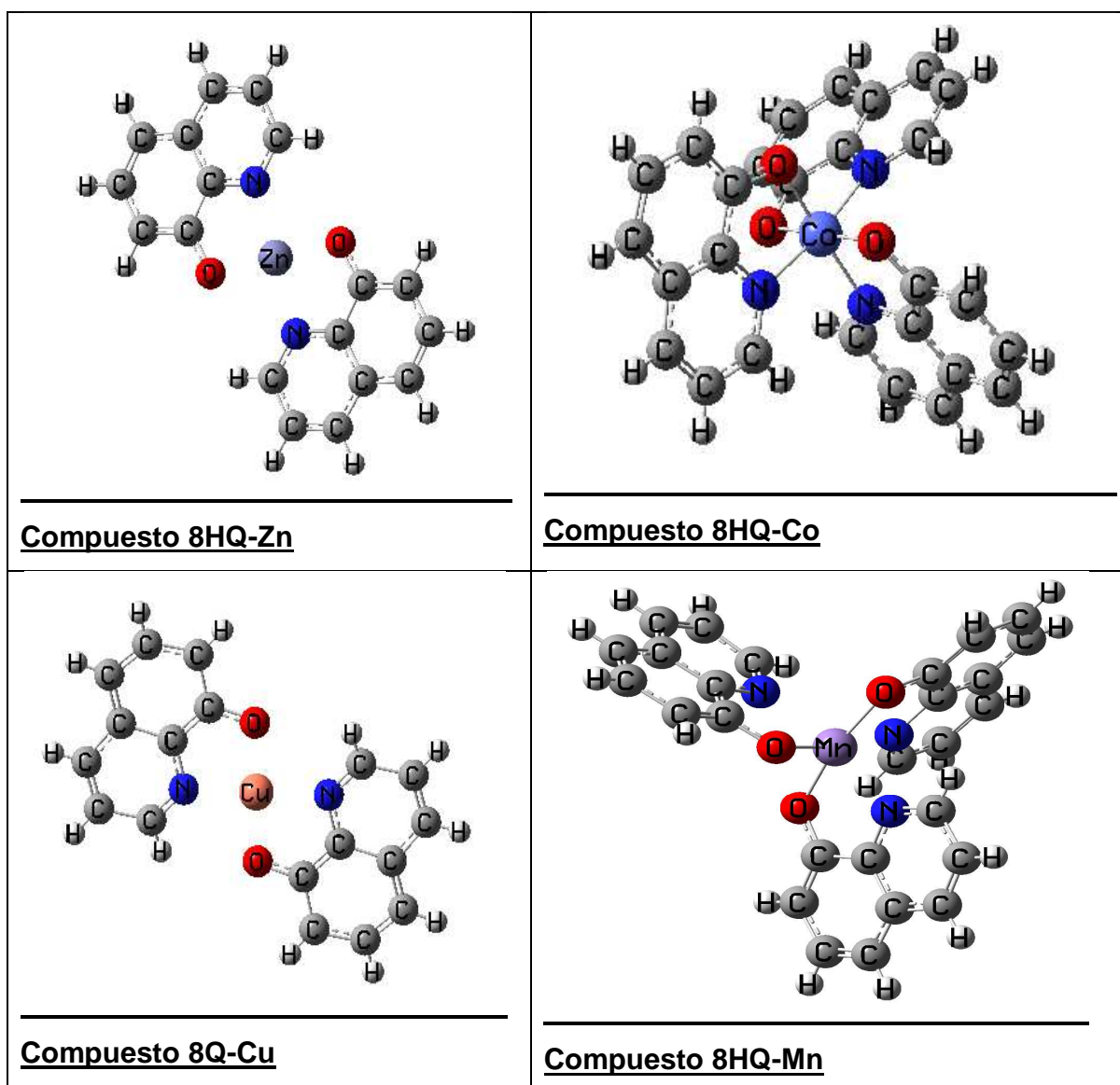
2. Marco teórico

La tribología es valorada por los grandes beneficios económicos aportados a la industria, con un bajo costo relativo de inversión. Este punto de vista fue introducido en 1964 por Jost ^(1,7) en un informe dirigido al gobierno británico, señalando la importancia de la lubricación en equipos industriales. Hoy día esta área es sumamente amplia, abordando retos en campos como: la nanociencia (nanotribología), bioingeniería, seguimiento y control tribológico del movimiento de las placas terrestres. Afirma Jost ⁽⁷⁾ que el despliegue de la tribología podría hacer posible evitar el “stick slip” de las placas tectónicas, sustituyéndolo por un ligero movimiento continuo, evitándose posiblemente los terremotos.

El estudio de un sistema tribológico sencillo comprende: fricción, desgaste y lubricación ⁽⁸⁾. Cada uno de estos conceptos implica la aplicación de muchas ciencias, pero es de nuestro interés principal, el último de ellos.

La lubricación trae como objetivo formar un colchón o película que mantenga separadas las piezas en contacto durante su movimiento relativo. Esto se logra añadiendo un lubricante, el cual puede ser líquido, sólido o gaseoso ⁽⁹⁾ con 1 a 3 % p/p en paquetes de aditivos, producidos comercialmente, que incluyen compuestos con diversas funciones ⁽¹⁰⁾. Centraremos nuestra atención en los lubricantes líquidos sencillos, de un aceite con sólo un aditivo organometálico, ya que, es el modelo representativo de aquellos empleados por Sulek en su publicación de 2003. Sulek utiliza complejos de 8-hidroxiquinolina con metales de transición como aditivos antidesgaste. Nosotros, en este estudio, centraremos interés en aquellos cuyos centros metálicos son: Zn, Co, Cu y Mn (figura 1).

Figura 1. Modelos moleculares de los compuestos 8HQM, construidas con el software Gauss view a partir de sus estructuras cristalinas

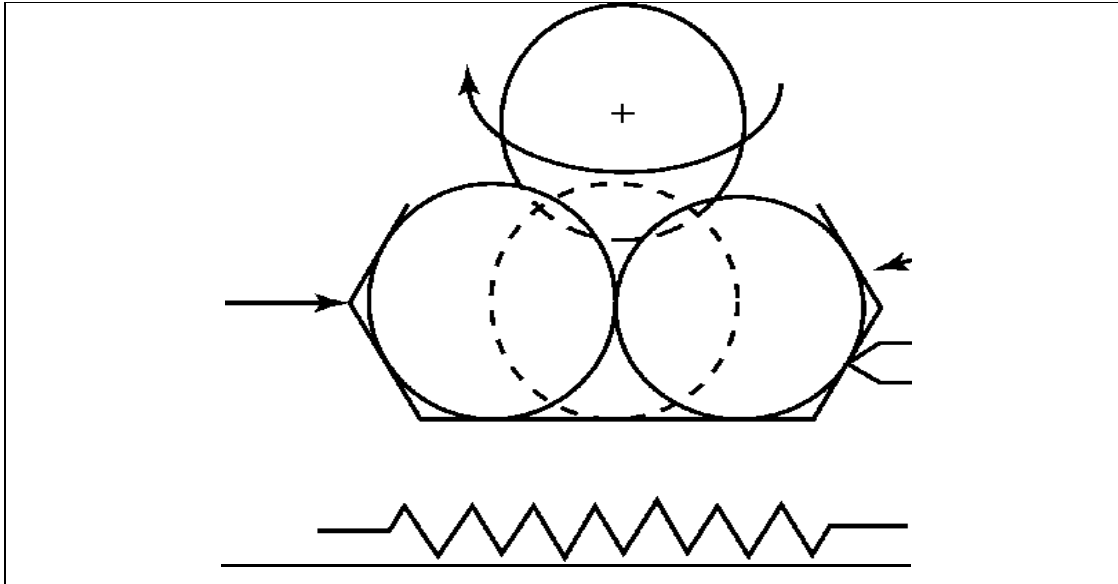


La 8-hidroxiquinolina es un agente quelatante ampliamente usado en el análisis químico. Cuando su grupo -OH es desprotonado, el anión resultante 8-quinolinato, actúa como un ligando bidentado fuerte, capaz de unirse a iones metálicos. Este poder quelatante confiere cierto carácter antidesgaste a los aditivos ⁽¹¹⁾.

Para acceder a los datos experimentales de la acción antidesgaste de estos aditivos, Sulek utilizó una máquina de pruebas de cuatro bolas. Su montaje como equipo de ensayo de pruebas tribológicas (figura 2) consiste en tres esferas de acero dispuestas, como base trípode, sobre la cual gira una cuarta esfera, sumergidas en el lubricante. La velocidad angular, temperatura y presión externa son elegidas por el experimentador. Durante la evolución del ensayo en la máquina de pruebas cuatro bolas, el sistema tribológico es comprimido bajo una presión externa que suministra el experimentador.

Figura 2. Diseño de la estructura interna de una maquina de pruebas de 4 bolas





Dada la geometría tetraédrica del sistema, el valor de la presión que se aplica no iguala a la presión ejercida sobre el lubricante en contacto tribológico. Para conocer su valor se hace uso de las ecuaciones de Hertz (figura 3) desarrolladas para la mecánica de contactos entre cuerpos con curvaturas o esfericidades ⁽¹²⁾.

Figura 3. Ecuaciones de Hertz

De la ecuación de Hertz para el equipo de 4 bolas:

$$P_o = \frac{1}{\pi} \sqrt[3]{\frac{6FE^{*2}}{R^2}} \quad ; \quad \frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} ;$$

donde para nuestro sistema $R_1=R_2$ y $E_1=E_2$

$$\frac{1}{R} = \frac{4}{D} \rightarrow \frac{1}{R^2} = \frac{16}{D^2} \quad ; \quad \frac{1}{E^*} = \frac{1-v_1^2}{E_1} + \frac{1-v_2^2}{E_2} \rightarrow \frac{1}{E^*} = \frac{2(1-v^2)}{E}$$

$$P_o = \frac{1}{\pi} \sqrt[3]{\frac{6FE^{*2}}{4(1-v^2)^2} * \frac{16}{D^2}} = \frac{1}{\pi} \sqrt[3]{\frac{24FE^{*2}}{D^2(1-v^2)^2}}$$

$$P_o = \frac{1}{\pi} \sqrt[3]{\frac{24FE^{*2}}{[D(1-v^2)]^2}}$$

Donde:

ν = relación de Poisson : 0,3

E= módulo de elasticidad: 210 Gpa

Diámetro de las esferas: 1/2 pulgadas; 1 pulgada= 0,0254 m

$R_1 = R_2 = 1/4$ pulgada= 0,00635 m

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{1}{0,00635} + \frac{1}{0,00635}; R=0,003175 \text{ m}, D=2R_i=0,00635 \text{ m}; i=1;2$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{2(1-\nu^2)}{E} = \frac{2(1-0,3^2)}{210} = \frac{1,82}{210}; E^* = 115,38$$

Aplicar presión externa sobre compuestos organometálicos introduce perturbación electrónica y estructural (5). Es por ello que si se ha de realizar un estudio teórico sobre el comportamiento de aditivos organometálicos en pruebas tribológicas, es indispensable considerar los efectos que la presión externa ejerce sobre ellos.

Relacionar los conceptos de estructura a la escala de los átomos y presiones macroscópicas es tan engorroso como relacionar los conceptos de observables y no observables. Para lograr esta unión nos apoyamos en los conceptos expuestos por *R. Bader y M. Austen* (13).

La acción de la presión que actúa in situ sobre la superficie de un sistema atómico, es definida y determinable por medio del teorema del virial (13). Las ecuaciones de movimiento, así como de estructura, son determinadas por el principio de acción estacionaria (13). La presión con origen cuántico es determinada mediante el virial resultante del momento del flujo electrónico a través de la superficie del sistema. Bader demuestra que el valor esperado del producto volumen-presión es proporcional al virial de superficie, a través de una ecuación sencilla: la ecuación de Bader-Austen cuando la energía potencial se hace poco contribuyente (Anexo 1. Muestra una descripción del desarrollo de esta ecuación).

Ecuación de Bader-Austen:

$$\begin{aligned} & (\text{volumen del átomo}) * (\text{presión en la superficie atómica}) \\ &= -\frac{1}{3}(\text{virial de superficie atómico}) \end{aligned}$$

Por medio de la ecuación de Bader podemos relacionar la presión mecánica externa aplicada con el virial atómico de superficie. Esto se traduce en relacionar un observable físico como la presión con una propiedad molecular como el virial de superficie, permitiéndonos en nuestra investigación establecer el puente entre propiedades moleculares de aditivos, encontradas a través de cálculo computacional, con propiedades antidesgaste de los mismos, halladas de fuente experimental y publicadas por Sulek ⁽³⁾ en este caso.

2.1. El trabajo de Sulek et al.

Para investigar la influencia de ciertos complejos organometálicos usados como aditivos para lubricantes en procesos disipativos de fricción, Sulek ⁽³⁾ consideró una serie de complejos 8-hidroxiquinolinatos de iones, de varios metales de transición (8HQ-M). Para prepararlos, realizó la quelatación de los iones metálicos con hidroxiquinolina en medio alcohólico y luego los añadió en una relación 1:25 a una grasa usualmente utilizada para la fabricación de jabones en su país. Los metales usados son: Zn, Co, Cu y Mn. Luego evaluó la eficiencia de este lubricante empleando una máquina de pruebas de cuatro bolas T-02 diseñada en el instituto de Tecnología de Radom, en la cual se someten las piezas en un intervalo de fuerzas entre 0 y 7200 N. Al finalizar cada prueba, las bolas son lavadas en una extracción de nafta bajo ultrasonido y son examinadas con un microscopio de rayos X para estimar el grado de desgaste.

Sus resultados:

Tabla 1. Resultados de Sulek ⁽³⁾. Diámetro de la huella de desgaste (mm) en las esferas a diferentes magnitudes de la fuerza aplicada.

Lubricante	Pruebas			
	1000 N	2000 N	3000 N	4000 N
Base	0,9	2,5	2,9	-----
Zn	0,8	2,8	3,5	-----
Mn	0,7	2,5	3,5	-----
Cu	0,9	1,5	2,4	2,8
Co	0,8	3,0	3,5	-----

Según Sulek, los compuestos 8HQ-M hacen decrecer significativamente el desgaste al incrementar la carga mecánica aplicada. Al incrementar la presión las moléculas de 8HQ-M se descomponen liberando el ion metálico. Este, forma una monocapa sobre la superficie, que protege del desgaste ⁽³⁾. Adicionalmente, propone como hipótesis de trabajo que el mecanismo de acción de los aditivos se basa en que durante el proceso de fricción, por acción de las fuerzas externas (temperatura o presión), los electrones libres de la banda de conducción presente, son emitidos, afectándose el mecanismo de reacción entre el aditivo y la superficie tribológica del metal.

Al seguir la teoría de los radicales negativos de Kajdas ^(14,15, 16), Sulek propone que el aditivo interactúa con los electrones térmicos y se convierte en una forma aniónica-radial que puede reaccionar aún más, reduciendo el ion y formar una monocapa metálica sobre la superficie ⁽¹⁶⁾. Esta hipótesis es igual para los aditivos a base de dialquilditiofosfatos metálicos ^(16, 17,18). Es natural imaginar que es necesario degradar el complejo de 8-HQM para liberar los iones que forman la monocapa. Por ello nuestro

estudio está dirigido a la influencia de la presión como fuerza motriz externa sobre el centro metálico de los complejos 8HQM.

2.2. Teoría de Bader: Átomos en Moléculas (AiM)

La distribución espacial de la densidad electrónica en el átomo y su flujo son manifestaciones físicas de las fuerzas operativas en la materia y ellas determinan la forma real de la misma en el espacio. La distribución de la densidad electrónica refleja y recupera el sentido físico de los conceptos de: átomo, enlace, estructura, que proveen un entendimiento de las propiedades eléctricas y magnéticas de la materia ⁽⁶⁾.

La regla de la teoría de átomos en moléculas (AiM) es obtenida de las definiciones de Dirac sobre el principio de acción estacionaria, donde describe la materia a partir de sistemas abiertos definidos por la topología de la densidad electrónica. En este tipo de sistemas la mecánica cuántica describe las propiedades dinámicas ⁽⁶⁾.

La clave de AiM está en poder definir átomos y grupos funcionales dentro de los sistemas moleculares, como subsistemas cuánticos abiertos, es decir, subsistemas del sistema global en los que se verifican todas las leyes de la mecánica cuántica. Definimos un procedimiento para obtener cargas atómicas: primero se calcula una función de onda aproximada para el sistema (o molécula) y a partir de ésta, se calcula la densidad de probabilidad electrónica $\rho_{(x,y,z)}$. Se imagina un boceto del gráfico de todas las superficies de contorno de ρ constante (superficies isodensas). Entonces, se dibujan las líneas (llamadas camino de gradiente) a través del espacio tridimensional, de modo que cada punto está sobre una línea dada, que es perpendicular a la superficie isodensa. Se obtiene que la mayor parte de tales caminos de gradiente parten del infinito y finalizan en cada núcleo. Definimos la región tridimensional del espacio Ω_A como la perteneciente al átomo A en la molécula, es decir la región que

contiene todos los caminos de gradiente que finalizan en el núcleo del átomo A. La carga AiM del átomo A se define como:

$$D_a = \int_{\Omega_a} \rho(r) dv + Z_a, \text{ (ecuación 1)}$$

donde Z_a es el número atómico y la integración se extiende a la región Ω_A (19).

Para realizar este análisis, existen varios paquetes de software (20): AIMPAC, AIM2000, Gaussian, Morphy, XAIM, TOPOND, ABINIT, WIFN2k, Promolden (anexo 3). En esta investigación utilizamos el programa promolden V1: un código diseñado por el grupo de química computacional de la Universidad de Oviedo, España (20).

2.3. Algunas consideraciones sobre la teoría AiM

De acuerdo con AiM, una molécula puede ser dividida en sus volúmenes atómicos, de manera tal que el flujo del gradiente de la densidad electrónica a través de las superficies interatómicas se anula en cada punto de tales superficies. Dentro de estos volúmenes, se puede mostrar que los subsistemas atómicos obedecen el teorema del virial al igual que otros teoremas atómicos muy útiles, que relacionan magnitudes dinámicas (anexo 2). También ciertas propiedades como: carga atómica, momento dipolar atómico, energías cinéticas y potencial, son obtenidas de integraciones sobre los volúmenes atómicos y definiciones cuánticas.

El cálculo rápido y preciso de los volúmenes atómicos, y de sus extensiones es el principal obstáculo para conocer las propiedades de los átomos en moléculas. Los cálculos implican una transformación de coordenadas distorsionadas, en el que la

integración se hace ilimitada. A pesar de la relativa simplicidad de este esquema, en la práctica esto suele ser computacionalmente muy costoso ⁽²¹⁾.

Para evaluar estas integrales de volumen se han diseñado varios algoritmos (así como programas para hacer AiM). Todos han sido fuertemente criticados ya que en algunos casos, conducen a integraciones con errores inaceptables, dejando una no merecida mala fama a AiM ⁽⁶⁾.

En las moléculas con metales de transición, los algoritmos clásicos de integración a través de representaciones explícitas de las superficies interatómicas que delimitan el átomo, sufren de la presencia de regiones donde la densidad de carga es muy plana. Este fenómeno es causado por puntos críticos de anillo y conduce a errores inaceptables. Por esto, Popelier ⁽²²⁾ propone mejorar el algoritmo de integración mediante la introducción de un procedimiento que puede encontrar un límite atómico sin necesidad de la superficie interatómica explícita. Este algoritmo híbrido permitiría una integración precisa, más eficiente y sólo está disponible en el software morphy⁽²³⁾.

Para poder realizarse un análisis Bader en un sistema de interés, es necesario tener previamente una función de onda que le describa. Debido a las ventajas que ofrece la teoría del funcional de densidad DFT, es comúnmente el método de cálculo elegido con su funcional B3LYP, muy popular entre los químicos computacionales. Sin embargo, Gill ⁽²⁴⁾ afirma que este funcional está lejos de ser adecuado porque su precisión depende de la correlación electrónica en el funcional de intercambio que se emplea y conduce a funciones de onda que conllevan a interpretaciones erradas de la física en los sistemas.

2.4. Propiedades moleculares en un análisis Bader

2.4.1. La densidad electrónica

Es gratificante saber que de la función de onda es posible determinar toda la información que se puede conocer acerca del sistema cuántico, pero desafortunadamente no puede ser observada directamente. Por ello, el análisis introducido por Bader permite una topología para la densidad electrónica (distribución de carga $\rho(\mathbf{r})$). Esta última resulta en la probabilidad por unidad de volumen para encontrar un electrón, desarrollada de un riguroso cálculo matemático, multiplicada por el número total de electrones (N) . La topología es la manera de realizar la partición del sistema molecular en los subsistemas atómicos de acuerdo con las propiedades de su densidad electrónica.

Las características topológicas de la distribución de carga o también llamada densidad electrónica se encuentran en el espacio, en sus puntos críticos (cp, critical points). En estos puntos, el gradiente de ρ se iguala a cero: $\nabla \rho = 0$. El comportamiento de ρ alrededor de un cp es obtenido por expansión de series de Taylor para ρ , reteniendo sólo los términos de las segundas derivadas. La colección de sólo las 9 segundas derivadas de ρ , en la matriz Hessiana, puede ser diagonalizada a un conjunto de tres eigenvalores asociados a sus respectivos eigenvectores, cuyas orientaciones corresponden con las curvaturas principales que caracterizan la posición espacial del cp. Los cambios en las propiedades y degeneración de un cp en la distribución de densidad electrónica, denotan los cambios estructurales del átomo en su ambiente químico (25) .

Los puntos críticos de enlace metal-ligando para los compuestos 8HQM serán los únicos considerados en el desarrollo de este trabajo ya que son los límites espaciales del volumen efectivo del átomo central en el quelato.

2.4.2. El gradiente

El gradiente es un operador diferencial aplicable a la densidad de carga molecular.

$$\nabla = i \frac{\partial}{\partial x} + j \frac{\partial}{\partial y} + k \frac{\partial}{\partial z} \quad (\text{ecuación 2})$$

Los caminos del gradiente se representan como un contorno de líneas que se originan en el infinito y terminan en el centro de un núcleo o muy cerca de él. Se relacionan con la energía potencial ya que se dibujan a partir del potencial electrostático que se genera debido a la separación de las cargas. La colección de todas estas líneas, es en esencia, el contenido del campo del vector gradiente ⁽⁶⁾.

2.4.3. El átomo en la teoría AiM

El núcleo es un atractor de una multitud de líneas de gradiente. Como ya se ha dicho, estas líneas se originan en el infinito y terminan cerca del núcleo después de atravesar una región del espacio que llamaremos cavidad o cuenca atómica (atomic basin), construida recolectando las particiones naturales del campo del vector gradiente en la molécula, dentro del átomo. Esto hace posible considerar a los átomos como objetos físicos individuales que se pueden tocar (con las manos), en un sentido figurado ⁽⁶⁾, pero que ciertamente responden a leyes físicas.

Con un conocimiento del tamaño de la cavidad atómica se pueden notar las fronteras entre átomos. A la distancia entre el núcleo y un punto crítico de enlace, es topológicamente definida la superficie interatómica (IAS). Como expectativa de límite, ésta no contiene ninguna línea de gradiente de las que son atraídas hacia un núcleo. Estrictamente hablando, la IAS es un objeto independiente que separa dos átomos vecinos. En consecuencia, las propiedades atómicas simples como volumen y población electrónica, podrán ser expresables en función de la integral volumétrica sobre la cavidad atómica ⁽⁶⁾. En este esquema conceptual, el volumen atómico queda


definido como un espacio limitado por una superficie envolvente de flujo del gradiente de la distribución de carga $\rho(r)$, igual a cero ⁽⁶⁾.

2.4.4. Laplaciano

En términos matemáticos el laplaciano es un segundo operador diferencial con la estructura de la ecuación 3. En química, este operador es usado para describir la densidad electrónica de las moléculas con una extraordinaria riqueza de información ⁽⁶⁾.

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad ; \quad \nabla^2 = \nabla \cdot \nabla \quad (\text{ecuación 3})$$

La densidad electrónica no es sólo una función escalar que esconde una riqueza de información química. A pesar de que la comprensión de su significado práctico no es sencilla, su Laplaciano por ejemplo apoya los modelos de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia y agujeros de Fermi, redefiniendo la acidez en términos del balance entre densidades de energía cinética y potencial. Al atender al principio de complementariedad, usado en el estudio de ataques nucleofílicos y electrofílicos, así como en la predicción de complejos de van der Waals, predice los sitios preferidos de protonación; de ahí la complementariedad del principio de Lewis y el Laplaciano ⁽⁶⁾.

Las imágenes de representaciones topológicas en 3D del Laplaciano permiten observar regiones de acumulación y de fuga de carga que coinciden con las de ataques nucleofílicos y electrofílicos respectivamente. Ya que el Laplaciano es construido de las segundas derivadas de  con respecto a la posición, topológicamente revela la estructura más profunda de la distribución de carga en la densidad electrónica.

El significado del laplaciano se puede enfocar a partir de su relación con el gradiente de la densidad según el teorema de la divergencia ⁽²⁷⁾. Cuando nos referimos al valor del

laplaciano para un punto particular, debe tenerse en cuenta que su magnitud determina que tan fuerte es el efecto de concentración o agotamiento en la densidad electrónica, particularmente dramático muy cerca de un núcleo. En algunos puntos la densidad electrónica es muy alta pero agotada a nivel local. Si el Laplaciano de la densidad electrónica es negativo señala un punto donde la densidad electrónica está localmente concentrada. Un valor positivo es entonces un punto con densidad disminuida.

Así, un valor negativo de $\nabla^2 \rho$ indica que al comprimir el sistema molecular la densidad electrónica se acumula y uno positivo, indica que ésta se disipa. Pero si nos referimos a la integral del laplaciano para una cuenca atómica, ésta señala el margen de error de nuestros cálculos, ya que teóricamente debe ser igual a cero.

Algunos investigadores señalan que el Laplaciano también muestra las predicciones del modelo del orbital frontera para la reactividad química. En muchos casos la predicción de la concentración de la carga local según el Laplaciano en el sitio de actividad nucleofílica, coincide con la correspondiente propiedad HOMO (Bader and MacDougall, 1985) ⁽⁶⁾.

2.4.5. Energías

La marca de nacimiento de AiM propone la partición molecular de la densidad electrónica, al generar porciones especiales de espacio real con una única y bien definida energía cinética ⁽⁶⁾. Existen al menos dos formas de definir la densidad de energía cinética. Ambas se derivan de la aplicación del operador de energía cinética a la densidad electrónica (anexo 2). Sus dos expresiones, correspondientes al promedio atómico de la energía cinética y densidad de energía cinética, se muestran a continuación:

$$K(\Omega) = -\frac{\hbar^2}{4m} N \int_{\Omega} dr \int d\tau' [\psi \nabla^2 \psi^* + \psi^* \nabla^2 \psi]$$

(ecuación 4)

Densidad K(r)

(ecuación 5)

$$G(\Omega) = \frac{\hbar^2}{2m} N \int_{\Omega} dr \int d\tau' \nabla \psi^* \nabla \psi \quad (\text{ecuación 6})$$

Densidad G(r)

(ecuación 7)

Para un sistema total o sistema cuántico abierto, tal como lo son los centros metálicos de los compuestos 8HQ-M aquí estudiados, las densidades K y G deben dar un idéntico valor para la energía cinética total (6) . Ya que: $\iiint \nabla^2 \rho(r) dv = 0$

(ecuación 8)

2.5 Ecuación de Bader et al. de átomos bajo presión

El teorema del virial ha jugado un papel determinante en el desarrollo de la mecánica cuántica molecular, al brindar herramientas que conectan puntos de vista energéticos con conceptos clásicos de fuerzas, junto a interpretaciones particularmente claras. Sin embargo, la correspondencia entre la teoría clásica del virial y la cuántica, demanda una propiedad entendida como la equivalencia cuántica de todas las fuerzas, cuyo

término en la teoría clásica del virial es $3p\Omega$ (donde p es la presión cuántica), siendo Ω el volumen del sistema. Varias publicaciones tratan de demostrar que las contribuciones de la superficie son de hecho iguales al término $3p\Omega$, y además que esta presión es equivalente a la presión termodinámica del sistema ⁽²⁶⁾.

A partir del conjunto de teoremas atómicos que incluyen la influencia de las fuerzas atómicas de Pauli con las derivaciones de las partes cinéticas de los campos de fuerza mecanocuánticos, Bader y Austen ⁽¹³⁾ proponen una expresión para las presiones, en subsistemas, sin las contribuciones de la energía potencial. Esta expresión es equivalente a la propuesta por Liberman ⁽²⁶⁾ para sistemas completos. No escapa de las críticas a pesar de ser relativamente fácil de emplear ya que puede ser la mejor aproximación de resultados en algunas circunstancias por estar soportada sobre el teorema del virial.

La integración de $p(r)$ escalar, en una cuenca atómica, está definida por el producto $p\Omega$:

$$3p\Omega = V(\Omega) \quad ; \quad V_{(\Omega)} = V_{b(\Omega)} + V_{s(\Omega)} \quad (\text{ecuación 10})$$

Esta definición satisface todos los requerimientos microscópicos y macroscópicos. Independiente, el promedio de las presiones es una magnitud del origen, por tanto, no necesita ser elegida arbitrariamente. En sistemas libres, ésta adopta la forma del virial de superficie del campo de fuerzas completo, teniendo sólo las contribuciones de las interacciones que se establecen en los linderos de los subsistemas.

Si consideramos la partición de un sistema molecular completo en un conjunto de

cuenca atómicas Ω_i , tal que es el volumen total, el producto global $3p\Omega$ es recuperado por la adición de las contribuciones de cada subsistema en forma tal que:

$$\input data-bbox="344 795 588 851" type="text" \quad (\text{ecuación 11})$$

Esta ecuación provee una partición de la presión macroscópica dentro del átomo o de los grupos contribuyentes, involucrando las energías cinéticas y potencial de los campos de fuerza microscópicos. Bader y Austen presentan las presiones que contienen sólo la energía cinética de los campos de fuerza mediante una ecuación sencilla (un desarrollo amplio de esta ecuación se encuentra en el anexo 2):

$$3p\Omega = -V_s(\Omega) = \iint_S \vec{r} \cdot \vec{\sigma}(r) \cdot \vec{n} \, ds \quad (\text{ecuación 12})$$

Para Pendas ⁽²⁵⁾, el uso de una escala energética de electrones, a fin de estudiar situaciones de tensión donde el virial depende del sistema nuclear, no puede pasarse por alto. No es un procedimiento consistente. Ya que en la ecuación de Bader-Austen se define el producto $p\Omega$ íntimamente apareado al teorema del virial y no claramente independiente del origen. Esto significa que si un cambio en la cuenca y superficie del virial se aplica a moléculas enteras, la expresión de Bader-Austen da un valor de presión total igual a cero, independientemente del estado real de presión de la molécula, y no es capaz de recuperar el virial de Slater sobrante. Otro problema señalado, deriva de la ignorancia de los términos de energía potencial en la definición de las presiones atómicas que se plantean en los sistemas de densidad constante e isotrópica como los gases homogéneos de electrones. Adicionalmente las presiones calculadas mediante la ecuación de Bader para cristales no se anulan en condiciones de equilibrio, violando la definición termodinámica de presión. A pesar de estas limitaciones la ecuación de presiones de Bader no es difícil de usar y es quizás la mejor herramienta que tenemos para poder establecer un puente que relacione las propiedades moleculares de los compuestos 8HQM con sus bondades antidesgaste.

Para los compuestos 8HQM, pudiéramos suponer que la contribución de la energía potencial del átomo central es despreciable y bajo la situación de esfuerzo bajo la presión externa, que no es natural, los efectos de interacción en sus linderos (superficie atómica) es la que predomina. Bajo esta aproximación, las interacciones en la superficie

del átomo son responsables de su incremento en la energía cinética. Como se espera, la energía potencial se autoajusta de acuerdo con el teorema del virial atómico.

3. Objetivos

3.1. Objetivo general:

Aplicar la química computacional como herramienta para relacionar cualitativamente propiedades moleculares de aditivos antidesgaste con sus bondades antidesgaste.

3.2 Objetivos específicos

Se estudia la variación, con la presión, de la estructura electrónica y se exploran posibles correlaciones entre ésta y la acción antidesgaste del aditivo. Dado que el régimen de lubricación considerado es el límite a extrema presión, se toman en cuenta los siguientes aspectos:

- Evaluar, mediante estudios de propiedades moleculares, los siguientes aditivos: complejos de la 8-hidroxiquinolina con los metales de transición Cu, Zn, Mn y Co.
- Comparar cualitativamente las propiedades moleculares de los compuestos 8HQM con su acción antidesgaste dentro de un lubricante terminado sencillo, compuesto por una mezcla binaria de base lubricante y aditivo antidesgaste.
- Correlacionar, datos teóricos de propiedades moleculares de los compuestos 8HQM con datos experimentales de desempeño antidesgaste ya publicados, empleando la ecuación Bader-Austen.

4. Metodología de cálculo

Para definir nuestra metodología de cálculo consideramos un proceso tribológico ideal ⁽¹⁾ donde ocurre una adsorción física del aditivo sobre el sustrato en el siguiente proceso nanoscópico: $A+S \rightarrow A:S$; cuando el complejo organometálico al ser sometido a la presión externa se descompone, dejando libre el átomo de metal y éste se adhiere a la superficie, protegiéndola del desgaste ^(1, 16).

Es una suposición, que al aplicar presión externa sobre un complejo 8HQM, los primeros enlaces en modificarse serán los de la esfera de coordinación del metal, ya que son considerados los más lábiles ⁽¹¹⁾. Para simular esto teóricamente, sobre la estructura cristalina de los compuestos, se realiza una disminución de la longitud de enlace metal-ligando a manera isomórfica.

Se obtienen las propiedades moleculares en la esfera de coordinación del metal y de los puntos críticos de enlace de la esfera, en archivos .out, mediante análisis topológico AiM. Se utiliza el programa promolden v.1.0, al que se le suministra el archivo .wfn de función de onda que describe al sistema. Este archivo es proveniente de un cálculo de estructura electrónica tipo "single point full electron" bajo el método DFT al emplear el programa Gaussian 09, el funcional híbrido B3LYP (Backe-3-Lee-Yang-Parr) junto con la base 6-311+G (d,p) (para incluir funciones difusas y de polarización). Las coordenadas iniciales de cada compuesto corresponden con su estructura cristalina y son modificadas con reducir isomórficamente la longitud de enlace en la esfera metálica para simular los efectos de la presión externa (anexo 4).

Nota: a modo adicional se calculan los compuestos 8HQCu y 8HQZn bajo la misma metodología de cálculo pero variando el funcional (CAM-B3LYP y B3PW91). Esto se realiza para estimar un nivel de consistencia de los datos obtenidos con el funcional

B3LYP. No forma parte de los resultados como tal y sólo se usa en los análisis de resultados.

5. Resultados

5.1. Criterios de aceptación de datos

El criterio aplicado para la aceptación de datos fue que los sistemas propuestos (anexo 4) cumplieran con el teorema del virial en sus respectivos pozos de energía potencial. Para aplicarlo simplemente:

- Revisamos en el archivo .wfn, que el valor promedio del virial entre la energía cinética sea prácticamente igual a 2. Así cumplimos con el teorema del virial $(-\langle V \rangle / E = 2)$ (19).
- Revisamos que el valor de la energía total, para la molécula, sea negativo (anexo 5).

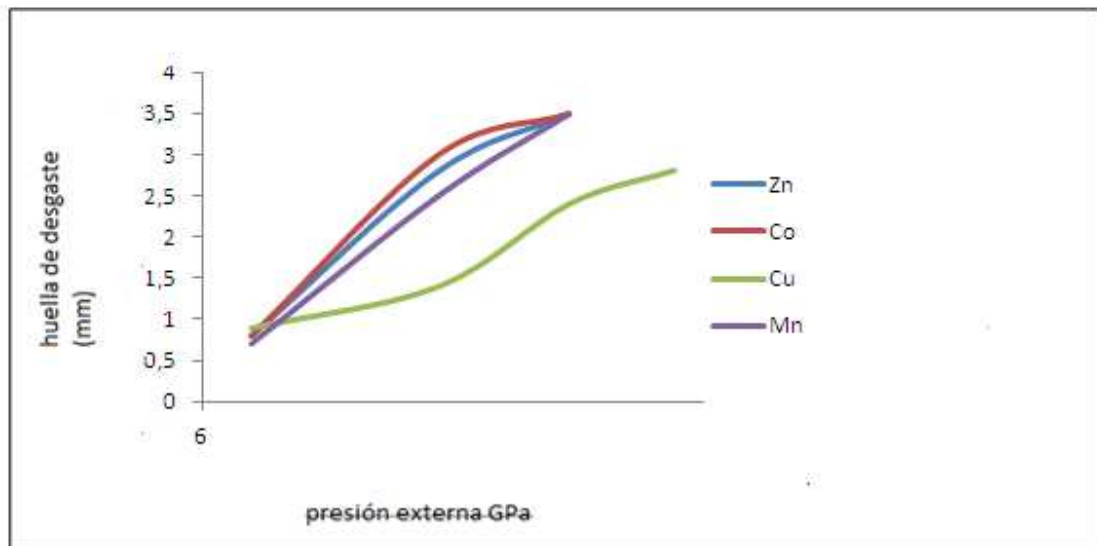
Todos los sistemas propuestos y sujetos a las condiciones impuestas para completar este trabajo (anexo 4) cumplen con estos dos requisitos, indicando que las moléculas pudieran existir, bajo las condiciones simuladas, en sus pozos de potencial.

5.2. Datos experimentales

El gráfico 1, corresponde a la variación de la huella de desgaste (publicada por Sulek) de los compuestos 8HQM cuando son sometidos a diversas magnitudes de la presión externa (valores de presión hallados mediante la ecuación de Hertz, tabla 1). Los intervalos de fuerza utilizados por Sulek (3) en sus ensayos, comprenden de 0 a

4000 N (tabla 1, marco teórico). Al emplear las ecuaciones de Hertz (figura 3) y hacer las consideraciones propuestas en la metodología de cálculo, se obtiene el siguiente intervalo de presiones que se ejercerían sobre los aditivos:

Gráfico 1. Datos de desgaste experimental permitido de los compuestos 8HQM



Presión (GPa)	cinc	cobalto	cobre	Manganeso
6,441	0,8	0,8	0,9	0,7
8,116	2,8	3,0	1,4	2,5
9,290	3,5	3,5	2,4	3,5
10,225			2,8	

El gráfico 1 corresponde a la variación del diámetro de la huella de desgaste permitida por los compuestos 8HQM, respecto al incremento de presión externa. Cualitativamente de 0 a 6,5 Gpa, los compuestos con los metales Zn, Co y Mn, ofrecen una protección antidesgaste de magnitud similar y mayor a la que se obtiene en el caso del Cu. Existe una marcada diferencia antes de alcanzar 7 Gpa al invertirse la situación. El complejo de Cu resulta comportarse como el aditivo con significativo mayor poder antidesgaste que sus homólogos. Al considerar las alturas de las curvas de la gráfica 1, deducimos que los compuestos con menor pendiente permiten un menor desgaste, lo que significa que son mejores aditivos. Para los compuestos 8HQM el orden de mejor aditivo se atribuye a: $Cu > Mn > Zn > Co$

5.3. Propiedades de los compuestos 8HQ-M sometidos a los efectos de la presión externa

5.3.1. Errores del cálculo AiM

Dentro de un análisis de AiM, se muestra el valor de la integral del laplaciano para toda la molécula, este valor es una medida de la magnitud del error del cálculo, debido a que por definición, este valor debe ser de magnitud igual a cero.

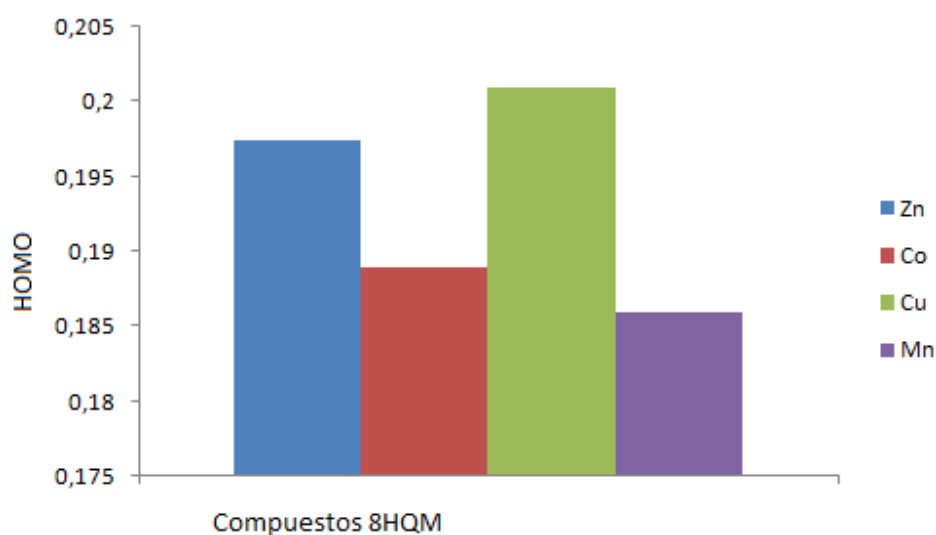
En nuestros cálculos, los valores de la integral del laplaciano para las moléculas de 8HQM sometidos a presión externa fueron de un valor considerablemente constante; 6,6; 6,6; 6,5; 5,6 y 26,7 para Zn, Co, Cu y Mn respectivamente. Destacándose que los resultados del compuesto 8HQMn son los que poseen mayor grado de incertidumbre.

5.3.2. Orbitales HOMO

Como parámetro de reactividad de los compuestos 8HQM, evaluamos la variación del nivel orbital HOMO para cada compuesto sometido a efectos de presión externa.

Los valores negativos del nivel HOMO para los compuestos 8HQM sometidos a presión externa son valores de magnitud constante, sus valores corresponden a: 0,1975; 0,189; 0,201; 0,186 para Zn; Co; Cu y Mn respectivamente

Gráfico 2. Energías negativas de los Orbitales HOMO para los compuestos 8HQM



El

orden de magnitudes corresponde a: $Cu > Zn > Co > Mn$

5.3.3. Laplaciano

Como se señala en el punto 5.2 y en el marco teórico, el laplaciano cuando es evaluado sobre la esfera metálica de los compuestos 8HQM, da una

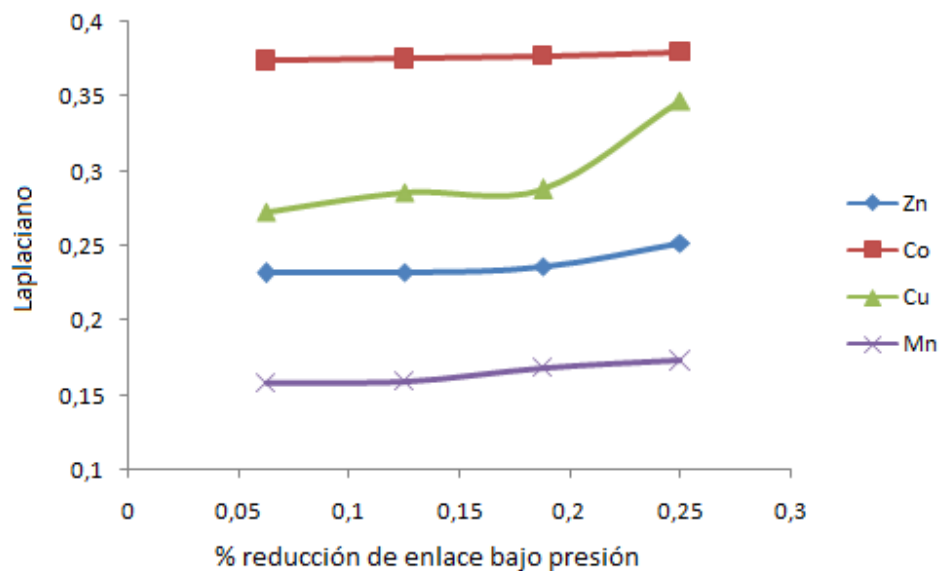
medida del error en nuestros cálculos computacionales; pero este operador, evaluado en un punto, como es el caso de los puntos críticos de enlace metal-ligando, otorga información acerca del comportamiento de la densidad electrónica. Como se señala en el marco teórico : Cuándo nos referimos al valor del laplaciano para un punto particular, debe tenerse en cuenta que su magnitud determina que tan fuerte es el efecto de concentración o agotamiento en la densidad de electrones. También otorga una medida del balance entre la energía cinética y energía potencial, mediante el virial local (13).

$$V_{(r)} = V_{b(r)} + V_{s(r)} ; G_{(r)} > 0 ; V_{(r)} < 0$$

$$\left(\frac{h^2}{4m}\right) \nabla^2 \rho_{(r)} = 2G_{(r)} + V_{(r)}$$

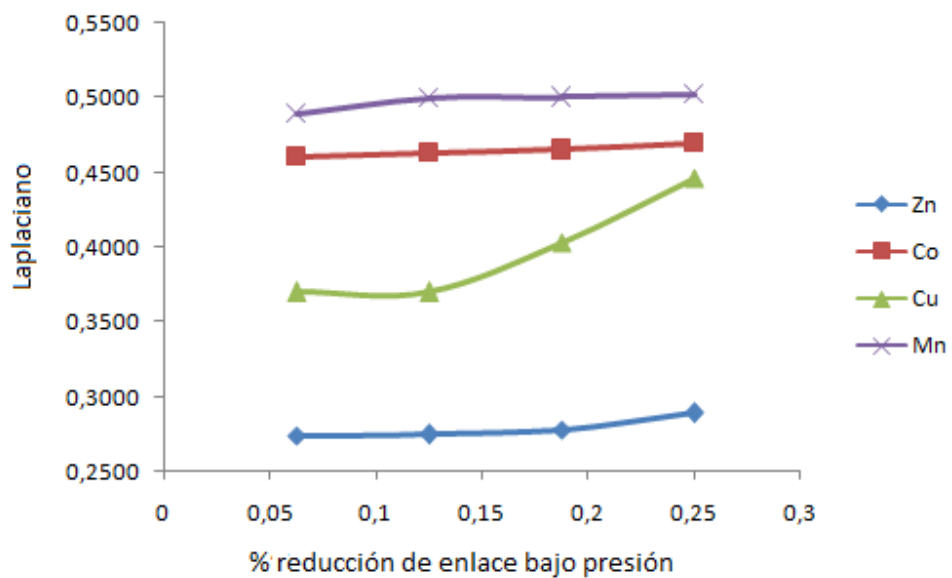
- Los gráficos 3 y 4 corresponden a la variación del valor del laplaciano para los puntos críticos en los compuestos 8HQM, sometidos a presión externa.

Gráfico 3. Variación del promedio del laplaciano en los puntos críticos nitrógeno- metal de los compuestos 8HQM al incrementar la presión en su entorno químico.



% reducción de enlace	Laplaciano de la densidad electrónica Zn	Laplaciano de la densidad electrónica Co	Laplaciano de la densidad electrónica Cu	Laplaciano de la densidad electrónica Mn
0,0625	0,2318	0,3738	0,2728	0,1583
0,125	0,2326	0,3752	0,2857	0,1593
0,1875	0,2359	0,3767	0,2877	0,1683
0,25	0,2521	0,3793	0,34733	0,1727

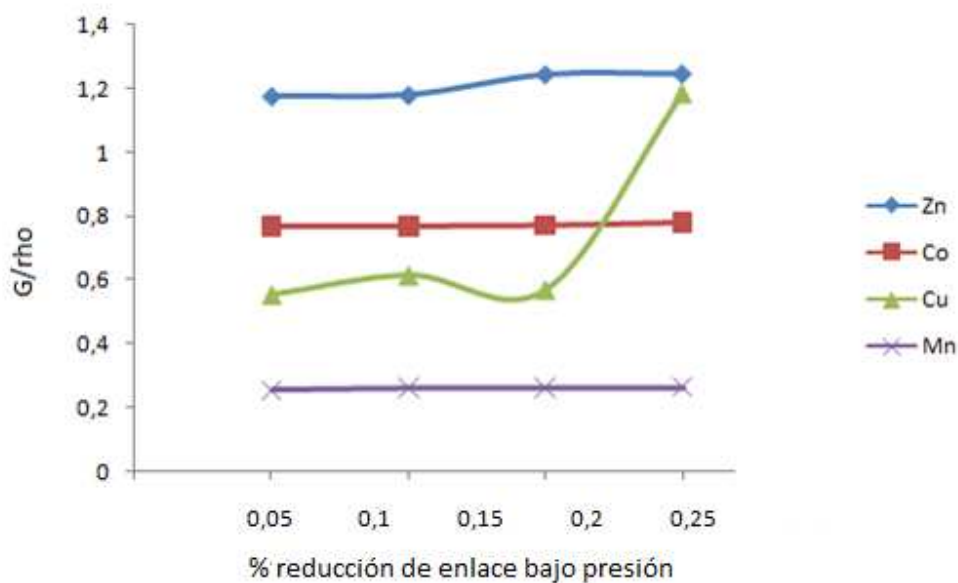
Gráfico 4. Variación del promedio del laplaciano en los puntos críticos oxígeno- metal de los compuestos 8HQM al incrementar la presión en su entorno químico.



% reducción de enlace	Laplaciano de la densidad electrónica Zn	Laplaciano de la densidad electrónica Co	Laplaciano de la densidad electrónica Cu	Laplaciano de la densidad electrónica Mn
0,0625	0,2738	0,4607	0,3699	0,4894
0,125	0,2745	0,4628	0,3699	0,5000
0,1875	0,2782	0,4652	0,4031	0,5003
0,25	0,2891	0,4694	0,4465	0,5027

5.3.4. Energías

Gráfico 5. Promedio de (G/ρ) en los puntos críticos nitrógeno- metal de los compuestos 8HQM al incrementar la presión en su entorno químico



% reducción de enlace	(G/ρ) Zn	(G/ρ) Co	(G/ρ) Cu	(G/ρ) Mn
0,0625	1,1766	0,767	0,55403	0,2547
0,125	1,1801	0,768	0,6145	0,2637
0,1875	1,2453	0,7713	0,5698	0,2637
0,25	1,2476	0,78178	1,18625	0,2646

Ecuaciones de las curvas del gráfico 5:

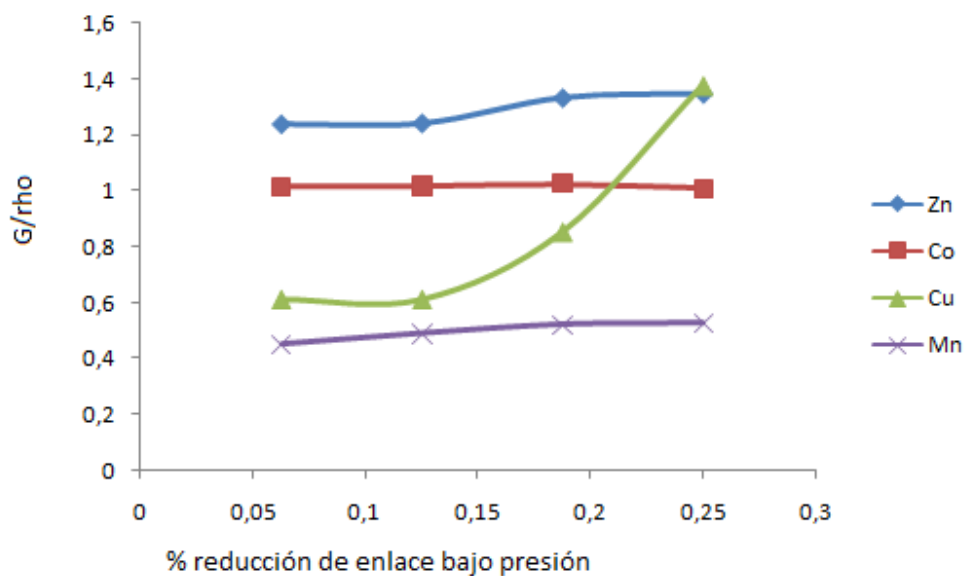
Zn; $y = 0,445x + 1,142$

Co; $y = 0,076x + 0,760$

Cu; $y = 35,58x^2 - 8,156x + 0,963$

Mn; $y = 0,047x + 0,254$

Gráfico 6. Promedio de (G/ρ) en los puntos críticos oxígeno- metal de los compuestos 8HQM al incrementar la presión en su entorno químico



% reducción de enlace	(G/ρ) Zn	(G/ρ) Co	(G/ρ) Cu	(G/ρ) Mn
0,0625	1,2403	1,0152	0,61398	0,4548
0,125	1,2433	1,0177	0,614	0,4923
0,1875	1,3321	1,0261	0,855	0,5225
0,25	1,3466	1,00733	1,37815	0,5273

Ecuaciones de las curvas del grafico 6:

Zn; $y = 0,652x + 1,188$

Co; $y = -0,024x + 1,020$

Cu; $y = 33,48x^2 - 6,409x + 0,885$

Mn; $y = 0,396x + 0,437$

5.3.5. Relación directa de las propiedades moleculares con huella de desgaste experimentales

En este punto intentamos encontrar una representación directa (una gráfica) que relacione parámetros calculados (cociente G/ρ) con parámetros experimentales (huella de desgaste). Para ello seguimos los siguientes pasos:

Paso1. Hallar un valor estimado de % de reducción de enlace para cada una de las presiones (Gpa) del grafico 1.

Tabla 2. Virial de superficie dividido por el volumen atómico $((-1/3) V_s/\Omega)$ vs % de reducción de enlace

% reducción de enlace	Zn $((-1/3) V_s/\Omega)$	Co $((-1/3) V_s/\Omega)$	Cu $((-1/3) V_s/\Omega)$	Mn $((-1/3) V_s/\Omega)$
0	0,0024623	0,01831943	0,00079016	0,00647
0,0625	0,00384557	0,04358257	0,00739705	0,00647
0,125	0,00668741	0,05057219	0,00745287	0,00647
0,185	0,01391624	0,05062449	0,0077092	0,00647
0,25	0,01486275	0,0542684	0,0077673	0,00647

Si graficamos los datos de la tabla 2 a manera de colocar: eje $x = ((-1/3) V_s/V)$ y eje $Y =$ % reducción de enlace, obtenemos curvas que se describen con las siguientes ecuaciones:

$$\text{Zn: } y = -1057x^2 + 35,36x - 0,069$$

$$\text{Co: } y = 422,6x^2 - 24,04x + 0,299$$

$$\text{Cu: } y = 58230x^2 - 464,7x + 0,330$$

$$\text{Mn: } y = 8,319x + 0,070$$

En el gráfico 1 se muestra el valor de la presión (GPa) ejercida sobre cada compuesto 8HQM para permitir un determinado diámetro de huella de desgaste. Haciendo uso de la ecuación de Bader-Austen ($\Omega \cdot p = -1/3Vs$), podríamos considerar que cada valor de p (GPa) del gráfico 1 tiene un valor ($-1/3 Vs/ \Omega$) que con la ayuda de las ecuaciones de la tabla 2, establecer una relación de huella de desgaste con % de reducción de enlace. Las presiones del gráfico 1 se encuentran en GPa y las ecuaciones de la tabla 2 están calculadas en (Hartree/Ao³) por lo que es necesario realizar un cambio de unidades antes de usar estas ecuaciones.

$$1 \text{ Hb} = 4,35 \times 10^{-18} \text{ Jouls.}$$

$$1 \text{ Ao} = 5,29 \times 10^{-11} \text{ mts}; \text{Ao}^3 = 1,48 \times 10^{-31} \text{ mts}^3$$

$$\text{Ejemplo: } 6,411 \text{ GPa} * \frac{1 \times 10^9 \text{ Pa}}{1 \text{ GPa}} * \frac{1 \text{ joule/m}^3}{1 \text{ Pa}} * \frac{1 \text{ Hb}}{4,35 \times 10^{-18} \text{ Jouls}} * \frac{1,48 \times 10^{-31} \text{ mts}}{1 \text{ Ao}^3} = 2,181 \times 10^{-13} \text{ Hb/Ao}^3$$

Tabla 3. Relación de presiones con % reducción de enlace

Presión (GPa)	Presión (Hartree/ao ³)	Zn % reducción de enlace	Co % reducción de enlace	Cu % reducción de enlace	Mn % reducción de enlace
6,441	$2,18121 \times 10^{-13}$	0,069	0,299	0,33	0,07
8,116	$2,76131 \times 10^{-13}$	0,069	0,299	0,33	0,07
9,29	$3,16074 \times 10^{-13}$	0,069	0,299	0,33	0,07
10,225	$3,47885 \times 10^{-13}$	0,069	0,299	0,33	0,07

- La tabla 3 nos muestra que para el intervalo de presión en (GPa) en el que se realizan los experimentos de Sulek, la variación de los porcentajes de reducción de enlace por efectos de la presión en los compuestos de 8HQM, es tan pequeña que la consideramos una constante.

- Nota: Con los valores del % de reducción de enlace, calculados en la tabla 3 y las ecuaciones de los gráficos 5 y 6, podemos relacionar huella de desgaste (obtenida experimentalmente) con el promedio de (G/ρ) en los puntos críticos metal-ligando de los compuestos 8HQM.

Paso2. Evaluar el % de reducción estimado para cada compuesto (tabla 3) según las ecuaciones obtenidas de los gráficos 5 y 6.

Tabla 4. Promedio de (G/ρ) en los puntos críticos nitrógeno- metal para los compuestos 8HQM al incrementar la presión de su entorno químico vs diámetro de huella de desgaste

Presión externa	Zn		Co		Cu		Mn	
	Huella de desgaste (mm)	(G/ ρ)	Huella de desgaste (mm)	(G/ ρ)	Huella de desgaste (mm)	(G/ ρ)	Huella de desgaste (mm)	(G/ ρ)
6,441	0,8	1,172	0,8	0,782	0,9	2,146	0,7	0,257
8,116	2,8	1,172	3,0	0,782	1,5	2,146	2,5	0,257
9,29	3,5	1,172	3,5	0,782	2,4	2,146	3,5	0,257
10,225					2,8	2,146		

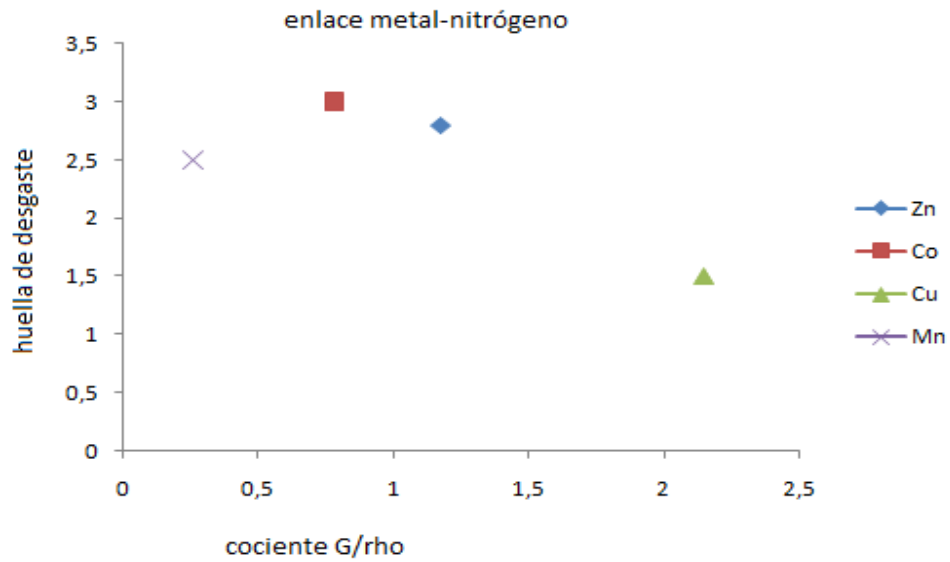
Tabla 5. Promedio de (G/ρ) en los puntos críticos oxígeno- metal para los compuestos 8HQM al incrementar la presión de su entorno químico vs diámetro de huella de desgaste

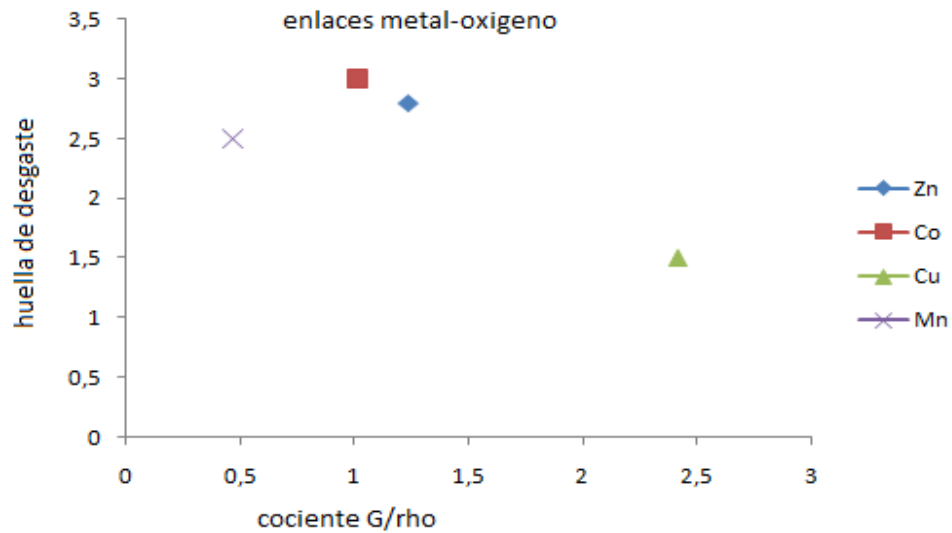
Presión externa	Zn		Co		Cu		Mn	
	Huella de desgaste (mm)	(G/ ρ)	Huella de desgaste (mm)	(G/ ρ)	Huella de desgaste (mm)	(G/ ρ)	Huella de desgaste (mm)	(G/ ρ)
6,441	0,8	1,233	0,8	1,013	0,9	2,416	0,7	0,465
8,116	2,8	1,233	3,0	1,013	1,5	2,416	2,5	0,465

9,29	3,5	1,233	3,5	1,013	2,4	2,416	3,5	0,465
10,225					2,8	2,416		

Para los intervalos de presión (GPa) en los trabajos de Sulek, las reducciones de enlace son prácticamente constantes, lo que se traduciría en valores de (G/p) constantes.

Gráfico 7. Diámetro de huella de desgaste experimental vs Cociente G/p para los compuestos 8HQM a la presión de 8,116 GPa





6. Análisis

6.1 Consideraciones acerca de los modos de cálculo

El funcional propuesto en la metodología de cálculo es el B3LYP. Este funcional al igual que muchos otros funcionales, no es perfecto y su imperfección radica en sus fallos para incluir la correlación electrónica. En vista de que nuestros datos son de origen teórico, es difícil decir con seguridad en qué grado son resultados correctos si no se tiene formas directas de comprobación. Una alternativa para hacer frente a este inconveniente, es evaluar estos mismos sistemas, con el mismo método de cálculo: base y tipo de cálculo, mediante el empleo de diferentes funcionales y comparar las tendencias de datos. Si bien ningún funcional permitirá obtener resultados con un

margen cero de error (señalable con la integral nula del laplaciano), en rasgos generales, los conjuntos de datos deben comportarse a manera similar sin importar el funcional que sea usado.

Debido al costo computacional y al tiempo necesario para analizar cada sistema, no sería adecuado evaluar todos los funcionales para todas las situaciones. Un funcional híbrido como B3LYP se compone de dos partes: una a la que se contribuye la correlación electrónica y la otra, por intercambio. En el caso de B3LYP, su ineficiencia se atribuye a fallos en ambas contribuciones, por tanto, para observar la posible influencia de esto, elegimos un funcional con diferente correlación electrónica (CAM-B3LYP) y otro funcional con diferente introducción del intercambio (B3PW91); a fin de observar si existe variación en el comportamiento físico descrito del sistema debido a las imperfecciones de B3LYP.

Estructuras de los funcionales usados, contribuciones originales según el método Hartree-Fock:

(HF) Hartree-Fock : $E_{HF} = V + \langle hP \rangle + 1/2 \langle PJ(P) \rangle - 1/2 \langle PK(P) \rangle$

A todo funcional se le adicionan dos nuevos términos que corresponden al tipo de correlación del funcional:

$$E_{KS} = V + \langle hP \rangle + 1/2 \langle PJ(P) \rangle + E_X[P] + E_C[P]$$

Donde $E_X[P]$ es el funcional de intercambio y $E_C[P]$ el de correlación:

B3LYP es un funcional híbrido combinación de:

- LYP: funcional de correlación de Lee, Yang y Parr, que incluye simultáneamente los términos locales y no locales de correlación electrónica.

- B: que incluye un intercambio de Slater con correcciones que involucran al gradiente de la densidad electrónica.

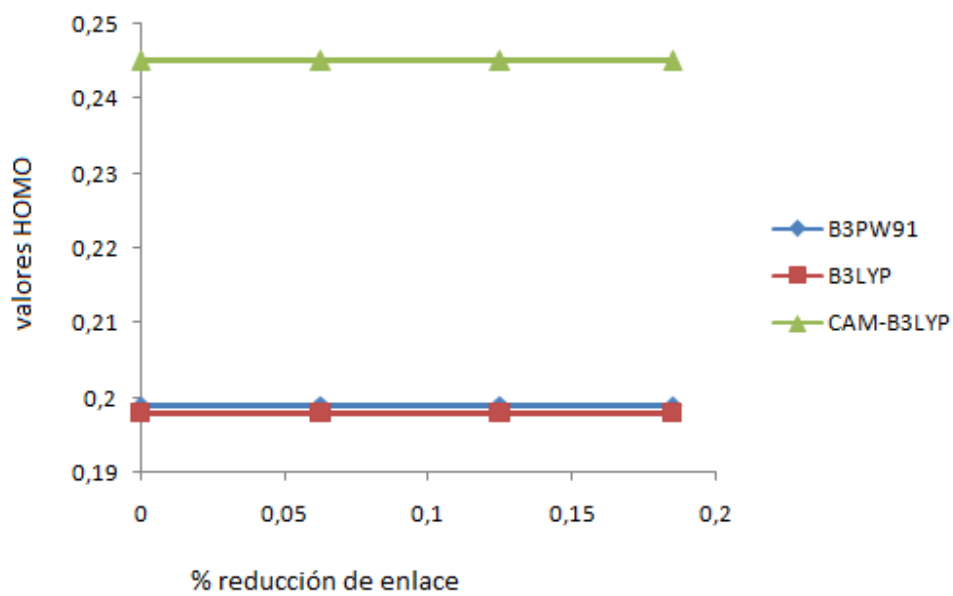
Tabla 6. Semejanzas y diferencias entre los funcionales B3LYP, CAM-B3LYP y B3PW91

Semejanzas con B3LYP	Funcional	Diferencias con B3LYP
Comparten el funcional B	B3PW91	Pw91: es un funcional de correlación con correcciones de gradiente. Además es funcional de intercambio con las componentes de Perdew y Wang
	B3LYP	
	CAM-B3LYP	es una versión corregida de B3lyp, donde se utiliza el método de atenuación coulóbica en su descripción

Para evaluar la influencia, del cambio del tipo del funcional usado en nuestros resultados, es necesario incluirlo dentro de nuestra metodología de cálculo. Para ello, no usamos la misma cantidad de sistemas evaluados en B3LYP. Esto sería laborioso, así que calculamos la mitad. Tenemos cuatro compuestos en nuestro estudio: 8HQCu, 8HQCo, 8HQMn y 8HQZn; tomamos 8HQZn y 8HQCu por ser los de menor número de átomos en su estructura molecular, lo que significa un ahorro en tiempo y recursos computacionales. De igual manera (como se explicó en el punto 5.1 del criterio de aceptación de datos), estos nuevos cálculos deberían describir moléculas que permanezcan en su pozo de potencial y cumplan con el teorema del virial ⁽¹⁹⁾.

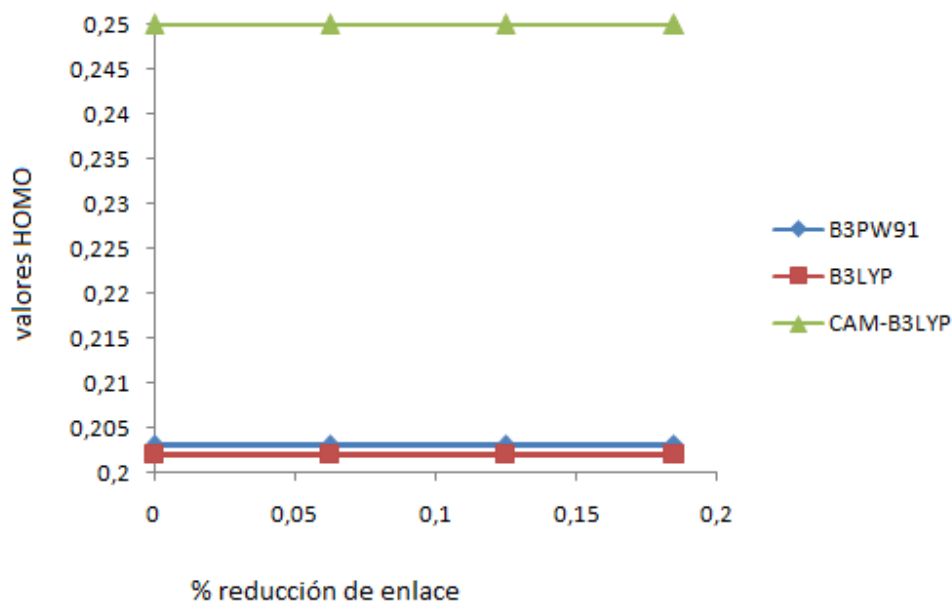
Al variar el tipo de funcional usado en nuestra metodología de cálculo, lo que cambia es la descripción de la densidad electrónica. Para observar la magnitud de las variaciones contemplamos, las diferencias entre las gráficas: Valor negativo de la energía HOMO vs % REDUCCIÓN DE ENLACE, evaluadas con los diferentes funcionales:

Gráfico 8. Variación del nivel negativo orbital HOMO para el compuesto 8HQZn bajo influencia de presión externa, empleándose diferentes funcionales



% reducción de enlace	HOMO B3PW91	HOMO B3LYP	HOMO CAM-B3LYP
0	0,199	0,198	0,245
0,0625	0,199	0,198	0,245
0,125	0,199	0,198	0,245
0,185	0,199	0,198	0,245

Grafico 9. Variación del nivel negativo orbital HOMO para el compuesto 8HQCu bajo influencia de presión externa, empleándose diferentes funcionales



% reducción de enlace	HOMO B3PW91	HOMO B3LYP	HOMO CAM-B3LYP
0	0,203	0,202	0,250
0,0625	0,203	0,202	0,250
0,125	0,203	0,202	0,250
0,185	0,203	0,202	0,250

Los gráficos 8 y 9, muestran la variación del nivel orbital HOMO (eje y) respecto al % de reducción de enlace (eje x), calculados con distintos funcionales.

Respecto a la variación de las energías Homo: para los casos de los funcionales B3PW91 y B3LYP, los valores del Homo para los intervalos evaluados son tan similares

que en los gráficos, las líneas se observan prácticamente superpuestas. El funcional CAM-B3LYP proporciona valores de magnitud ligeramente mayor en ambos compuestos (8HQZn y 8HQCu), pero el comportamiento de la variación de estos valores con respecto a la presión externa es idéntico al observado en los datos obtenidos con los funcionales B3LYP y B3PW91. Ello indica que para los compuestos 8HQM evaluados, en los intervalos de reducción de enlace propuestos, las características generales de los resultados no son significativamente diferentes con variar la fórmula de la física escondida en los funcionales. Las variaciones que se podrían producir en los cálculos de correlación electrónica repercuten en las dependencias con la presión y nuestro funcional B3LYP proporciona resultados únicos significativos.

Respecto a la variación del diámetro de huella de desgaste: los valores de las huellas de desgaste resultan ser significativamente diferentes, (gráfico 1). Esto señala que si se aplica una fuerza externa de magnitud “n” sobre los compuestos el tipo de funcional usado, variará la magnitud de la longitud de compresión de enlace metal-ligando estimada. Pero esto no es considerablemente importante. Para obtener los resultados de la variación de la huella de desgaste son utilizados los datos del valor de la integral de volumen. Esta integral es reconocida por muchos investigadores ⁽²¹⁻²⁴⁾ como imperfecta. Además, el % (porcentaje) de compresión de magnitud de enlace es sólo un estimado teórico sin ningún tipo de interpretación exacta y directa, siendo de importancia el comportamiento de otras propiedades moleculares como el: laplaciano en puntos críticos, el cociente energía cinética/ densidad electrónica y el nivel de energía HOMO.

6.3. Comportamiento cualitativo de las propiedades de los compuestos 8HQ-M cuando son sometidos a los efectos de la presión externa

Está entre nuestras referencias del marco teórico ⁽⁵⁾ que los metales de transición modifican su estructura de densidad electrónica cuando son sometidos a una presión externa, promoviéndose la modificación de sus propiedades químicas. Pero la magnitud de modificación de éstas en relación a la presión externa aplicada, dependerá de la naturaleza de los compuestos. En donde se encuentren dichos metales de transición.

Para los modelos de compuestos de 8HQM, sometidos a efectos de presión, las propiedades: nivel HOMO, laplaciano y G/ρ , los dos últimos para los puntos críticos de enlace, fueron estimadas empleando el método DFT con el funcional B3LYP como herramientas de cálculo.

6.3.1. Nivel energético del Orbital HOMO

El nivel energético del orbital HOMO es un cierto como un estimado de la magnitud de reactividad de un compuesto. El gráfico 2 muestra que el orden de reactividad se constituye $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co}$. Este orden es parecido al de la capacidad antidesgaste de los compuestos 8HQM en el gráfico 1. Parece ser que para los compuestos 8HQM, mientras mayor sea la magnitud del HOMO, mayor será su capacidad antidesgaste.

El complejo de Mn es el único compuesto que no cumple con la afirmación anterior, pero esto podría deberse a un error del método de cálculo. Recordemos que para el caso del Mn, sus resultados adolecen de mayor incertidumbre ($\nabla^2\rho d\tau = \text{valores relativos grandes}$) (punto 5.3.1. Errores del cálculo AiM) por lo cual a groso modo, podríamos considerar que la diferencia entre cada uno de los compuestos de 8HQM estudiados, radica en la naturaleza del metal (Zn, Co, Cu, Mn). Suponiendo que los cambios energéticos en los compuestos 8HQM cuando son sometidos a presión

externa, se determinen primariamente por el cambio de energía en el OM más alto ocupado, podría usarse la magnitud del nivel HOMO como criterio de clasificación triboquímica de los compuestos 8HQM, en un pool de metales para indicar cuál de ellos podría desempeñar un mejor efecto antidesgaste.

Bader y Austen ⁽¹³⁾ publican un estudio de comportamiento de moléculas de hidrógeno sometidas a presión externa con un cálculo MP2. Muestran que los orbitales HOMO incrementan su nivel de energía a medida que se incrementa la presión externa. Para los compuestos 8HQM estudiados en el intervalo estudiado no se observa variaciones en el valor del nivel HOMO. Suponiendo valores constantes, esto quizás sea un fallo del funcional DFT. Si se empleara MP2 quizás podría observarse la variación de energía HOMO al incrementar la presión externa y observarse el orden correcto en la capacidad antidesgaste de estos metales (gráfico 1).

6.3.2 Propiedades en los puntos críticos de enlace metal-ligando

Como es señalado en el marco teórico y en los resultados, el valor del laplaciano sobre un punto, otorga información acerca del grado localización de la densidad electrónica. Para el caso de los puntos críticos de enlace metal-ligando, interpretamos valores negativos, como el acercamiento de la densidad electrónica hacia los enlaces haciendo más disponible el intercambio de energía con sus vecinos. Contrariamente, valores positivos del laplaciano indicarían que la densidad electrónica se aleja de los enlaces metal-ligando, desvaneciendo el enlace al facilitar al proceso de ruptura y separación del quelato. Como muestran los gráficos 3 y 4, en todos los compuestos de 8HQM sin importar que el enlace sea metal-oxígeno u metal-nitrógeno, el valor del laplaciano incrementa a medida que se incrementa la presión externa. Ello señala que el enlace metal-ligando se desvanece al favorecer la ruptura del quelato. Esta es una confirmación de las observaciones de Sulek donde los aditivos 8HQM se descomponen

bajo efecto de la presión externa depositándose el ion metálico sobre la superficie de la pieza tribológica.

Respecto a las variaciones del cociente de la energía cinética entre la densidad electrónica (G/ρ) en los puntos críticos, los gráficos 5 y 6 muestran un incremento de estos cocientes como respuesta a la presión externa. Esto concuerda con las conclusiones de los gráficos 3 y 4, ya que al incrementar la presión, los enlaces se desvanecen disminuyendo la magnitud de la densidad electrónica sobre sus puntos críticos y la energía cinética se incrementa en respuesta a la energía aplicada sobre el sistema, haciendo que los cocientes (G/ρ) sean mayores.

Podríamos considerar los gráficos 6 y 7 como descriptores del comportamiento antidesgaste de los compuestos 8HQM. El gráfico 1 muestra que a bajas presiones el complejo de cobre permite mayor diámetro de huella de desgaste que los complejos de Zn y Co, pero al incrementar ligeramente la presión, este se despliega convirtiéndose en el mejor aditivo. Comportamiento similar ocurre con los gráficos de (G/ρ), a muy bajos valores de % de reducción de enlace Zn y Co poseen un mayor valor de (G/ρ), pero al incrementar el % de reducción de enlace (lo que sería la presión) el Cobre incrementa drásticamente su valor (G/ρ). Estos comportamientos son lo suficientemente similares como para considerarse homólogos, por lo cual el parámetro (G/ρ) evaluado en los puntos críticos de enlace, puede ser capaz de modelar el comportamiento antidesgaste de un aditivo de 8HQM cuando es sometido bajo presión externa.

Además la diferencia de pendientes de las curvas del mismo elemento en los gráficos 5 y 6 es similar, lo que muestra que los efectos de fenómenos aquí explicados son mucho más grandes que las posibles diferencias por la naturaleza del enlace oxígeno-metal o nitrógeno-metal.

6.3.3 Propiedades en el intervalo de presiones usado en los experimentos de Sulek

De acuerdo con la hipótesis de Sulek, para que los aditivos 8HQM puedan ejercer sus bondades antidesgaste, los metales necesitan separarse del quelato desvaneciéndose su enlace metal ligando como consecuencia directa a la presión externa aplicada. Un enlace que se desvanece implica la disminución de densidad electrónica (ρ cada vez más pequeña) y una energía cinética que se incrementa a medida que se incrementa la presión (G cada vez más grande). El cociente de un número cada vez más grande entre un número cada vez más pequeño será un número cada vez más grande. Por esto, mientras más grande es el valor del cociente G/ρ (evaluado en el vacío) mayor debería ser la capacidad antidesgaste esperable del compuesto.

En el gráfico 7 el cociente G/ρ para los enlaces metal ligando parecen mostrar cierta relación respecto al orden antidesgaste. Para ambos enlaces (metal-nitrógeno y metal-oxígeno) el orden de G/ρ corresponde a $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co}$, el mismo orden mostrado para la energía HOMO en el gráfico 2. Esto pareciera mostrar que los parámetros HOMO y cociente G/ρ permitieran clasificar los compuestos de 8HQM de acuerdo a sus bondades antidesgaste, con la salvedad del caso Mn, el cual con mayor error de cálculo, parece marcar diferencias no despreciables.

7 **Conclusiones**

En todos los compuestos 8HQM, al aplicar la presión externa, ocurre un interesante fenómeno en conjunto y simultáneo: los enlaces metal-ligado se desvanecen; al disminuir su densidad electrónica en los puntos críticos e incrementar la energía cinética electrónica, haciendo las moléculas de 8HQM más propensas a separarse liberando el metal de su centro, que será adherido a la superficie tribológica formando una monocapa protectora contra el desgaste. Esta descripción teórica parece concordar con la hipótesis expuesta por Sulek, según la cual es la liberación del metal (producto de una degradación del enlace metal-ligando por efecto de la presión) la que propicia la protección de las piezas tribológicas.

La naturaleza química del metal marca la diferencia entre los compuestos 8HQM. Aquellos compuestos con mayor energía del orbital HOMO son los que proporcionaran mayor protección a la pieza tribológica, ya que sus metales serán liberados con mayor celeridad que sus homólogos menos reactivos. Este parámetro molecular entre otros (evaluados en condiciones de vacío) pueden ser

empleados dentro del diseño de formulaciones de lubricantes para clasificar, en orden de beneficios, un grupo de compuestos 8HQM.

El cociente G/ρ y el nivel energético HOMO parecen ser parámetros moleculares adecuados para correlacionar estructuras con comportamiento en aditivos antidesgaste del tipo 8HQM.

8 Referencias

1. C. Cabrera, H. Franco, Tribología una ciencia de nuestro tiempo, Visión tecnológica, 2, 13, 43-50, (1993).
2. H. Franco, Tribología apoyo a la tecnología, Visión tecnológica, 4, 2, 127-138, (1997).
3. M.W. Sulek, A. Bocho-Janiniszewska, Antifricction and Antiwear Properties of Copper, Zinc and Manganese 8-hydroxyquinolines in lithium grease. Materials Science, 9,68,72, (2003).
4. Aubry, J.M.; Schorsch. Formulation, Techniques de l'Ingénieur, Doc. J2-110 (1999).

Se puede encontrar una copia traducida al español y gratuita en

<http://www.firp.ula.ve/site/es/cuadernos-firp-gratuitos>, cuaderno S011A

5. J. Grey, I. Butler, Effects of high external pressures on the electronic spectra of coordination compounds, Coordination Chemistry Reviews, 219-221, (2001).
6. P. Popelier, Atoms in Molecules An Introduction, Prentice-Hall, (2000).

7. Fitch, J. Interview with Luminary Professor H. Peter Jost – The Man who Gave Birth to the Word “Tribology”. Machinery Lubrication (2005)

Este artículo se puede descargar gratis en el siguiente enlace:

<http://www.machinerylubrication.com/Read/834/tribology-jost>

8. J.E. Pope, Soluciones prácticas para el ingeniero mecánico, McGraw-Hill profesional, (2000).
9. <http://www.compean.com/materiales/desgaste.pdf>. visitada 28/11/10
10. H. Franco, Lubricantes y bases, Universidad Simón Bolívar, Venezuela, Escuela de Ingeniería de Materiales, (2002).
11. J. Murgich, H. Franco, A density Functional theory Study of the Topology of the Charge Density of Complexes of 8-Hydroxyquinoline with Mn(III), Fe(III), and Co(III), The Journal of Physical Chemistry, (2009)
12. http://es.wikipedia.org/wiki/Mec%C3%A1nica_de_contacto visitada: 19/3/12 a las 8:30 pm
13. Bader, R. F. W.; Austen, M. A. Properties of atoms in molecules: Atoms under pressure. J. Chem. Phys., 107, 11. (1997), 4271-4285.
14. Kajdas, C. J. Fodor, Tribology. Trans. 31,476, (1988).
15. Kadjas, C. Lubri, Sci. 6 (1994)
16. M.W. Sulek, A. Bocho-Janiszewska. The effect of metal 8-hydroxyquinolates as lubricant additives on the friction process, Tribology Letters, 15, 301-307, (2003).
17. Ozimina, D., Zagadnienia Eksploatacji Maszyn 104,521, (1995).
18. Ozimina, D., Tribologia, 5-6, 807, (1997).
19. I. Levine, Química Cuántica, Prentice-Hall, (2001).
20. A.M. Pendás, Análisis de la densidad electrónica, Universidad de Oviedo, (2005).
21. E. Sanville, S.D. Kenny, R. Smith, G. Henkelman, Improved Grid-Based Algorithm for Bader Charge Allocation, InterScience, (2006)
22. Rafat, M.; Devereux, M.; Popelier, P.L.A.; Rendering of quantum topological atoms, Journal of Molecular Graphics and Modelling 24 (2005) 111-120.

23. Popelier, P.; Morphy, A Program for an Automated "Atoms in Molecules" Analysis, Computer Physics Communications 93 (1996) 212-240.
24. <http://chemistry.anu.edu.au/rsc/physical-and-theoretical-chemistry/theoretical-quantum-chemistry/dft-on-transition-metal-clusters/> visitada 19/3/12 a las 9:04 pm
25. Bader, R.; Atoms in Molecules- A Quantum Theory, Oxford University Press, Oxford, (1990).
26. Pendas, A. M. Stress, virial, and pressure in the theory of atoms in molecules. Journal of Chemical physics, (2002) 117, 3.
27. Contreras, J.; Tesis doctoral europea: Chemical bonding in crystalline solids. Implementation and development of the topological analysis of ELF in the solid state. Universidad de Oviedo (2008).
28. Solomons, G.; Química Orgánica. Limusa Wiley, segunda edición (2004).

9 Anexos

Anexo 1. Cálculo de las presiones aplicadas en el experimento de Sulek por medio de las ecuaciones de Hertz.



Ajustándonos a la geometría del equipo de 4 bolas
Empleamos las ecuaciones trigonométricas correspondientes, resultándonos:

$$P_o = \frac{1}{\pi} \sqrt[3]{\frac{24F \cos\beta E^*{}^2}{[D(1-\nu^2)]^2}} ; \text{ donde } \cos\beta = 30 \text{ grados}$$

$$P_o = \frac{1}{3,1416} \sqrt[3]{\frac{24 * (0) * (0,8660254) * (115,38^2)}{[0,00635 * (1 - (0,3^2))]^2}} = 0$$

$$P_{1000} = \frac{1}{3,1416} \sqrt{\frac{24*(1000)*(0,8660254)*(115,38^2)}{[0,00635*(1-(0,3^2))]^2}} = 6441,29$$

A partir de esta ecuación y los datos de la tabla 1, hallamos los resultados de la tabla 2

Fuerza (Nw)	Presión (GPa)
0	0
1000	6,441
2000	8,116
3000	9,290
4000	10,225

Anexo 2. Ecuación de Bader- Austen

Consideramos un sistema en el estado Ψ , entonces el valor promedio del observable G asociado al operador \hat{G} es calculable de la forma:

$$\int \Psi^* \hat{G} \Psi d\tau = \bar{G}$$

Cuando se cumple: $\hat{H} \hat{G} = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$; $\hat{H} \hat{G} = i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t}$

De modo que: $\frac{d}{dt} \int \Psi^* \hat{G} \Psi d\tau = \int \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \hat{G} \Psi + \Psi^* \frac{\partial \hat{G}}{\partial t} \Psi + \Psi^* \hat{G} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) d\tau$

$$\frac{d}{dt} \hat{G} = \frac{d}{dt} \int \Psi^* \hat{G} \Psi d\tau = \int \left(-\frac{1}{i\hbar} \hat{H} \Psi^* \hat{G} \Psi + \Psi^* \frac{\partial \hat{G}}{\partial t} \Psi + \Psi^* \hat{G} \left[\frac{1}{i\hbar} \hat{H} \right] \Psi \right) d\tau$$

$$= \int \left(\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Psi^* \hat{G} \Psi - \frac{i}{\hbar} \Psi^* \hat{G} \hat{H} \Psi + \Psi^* \frac{\partial \hat{G}}{\partial t} \Psi \right) d\tau \quad \text{(ecuación 4.1)}$$

En paralelo tenemos : $P = \Psi^* \Psi$

$$\frac{d}{dt}P = \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi + \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hat{H}\Psi^*}{i\hbar} \Psi + \Psi^* \frac{\hat{H}\Psi}{i\hbar} = \frac{i}{\hbar} (\hat{H}\Psi^* \Psi - \Psi^* \hat{H}\Psi)$$

Hacemos la integración para obtener la norma N

$$\frac{d}{dt} \int P d\tau = \frac{d}{dt} N = \frac{i}{\hbar} \int (\hat{H}\Psi^* \Psi - \Psi^* \hat{H}\Psi) d\tau = 0 \quad \text{puesto que la norma se conserva}$$

$$\text{Así (hermiticidad)} \quad \int \hat{H}\Psi^* \Psi d\tau = \int \Psi^* \hat{H}\Psi d\tau \quad \text{(ecuación 4.2)}$$

Con esto, la ecuación 4.1 se escribe:

$$\frac{d}{dt} \hat{G} = \int \frac{i}{\hbar} [\Psi^* \hat{H} \hat{G} \Psi - \Psi^* \hat{G} \hat{H} \Psi] + \int \Psi^* \frac{\partial \hat{G}}{\partial t} \Psi d\tau$$

Finalmente:

$$\frac{d}{dt} \bar{G} = \frac{i}{\hbar} \int \Psi^* [\hat{H}, \hat{G}] \Psi + \int \Psi^* \frac{\partial \hat{G}}{\partial t} \Psi d\tau \quad \text{(ecuación 4.3)}$$

La variación temporal de la densidad del observable G es:

$$\frac{d}{dt} \rho_G = \frac{d}{dt} \Psi^* \hat{G} \Psi = \frac{i}{\hbar} \Psi^* [\hat{H}, \hat{G}] \Psi + \Psi^* \frac{\partial \hat{G}}{\partial t} \Psi \quad \text{(ecuación 4.4)}$$

Al ocuparnos del termino $\Psi^* [\hat{H}, \hat{G}] \Psi$ entonces : $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}$

$$\begin{aligned} \Psi^* [\hat{H}, \hat{G}] \Psi &= \Psi^* \hat{H} \hat{G} \Psi - \Psi^* \hat{G} \hat{H} \Psi \\ &= \Psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 (\hat{G} \Psi) + \Psi^* V (\hat{G} \Psi) - \Psi^* \hat{G} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 \Psi - \Psi^* \hat{G} V \Psi \end{aligned}$$

Restamos y sumamos: $\hat{H}\Psi^*(\hat{G}\Psi) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi^* + V\Psi^* \right) (\hat{G}\Psi)$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi^* (\hat{G}\Psi) + V\Psi^* (\hat{G}\Psi)$$

Entonces:

$$\begin{aligned} \Psi^* [\hat{H}, \hat{G}] \Psi &= \Psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 \hat{G} \Psi + \Psi^* V \hat{G} \Psi + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi^* \hat{G} \Psi - V \Psi^* \hat{G} \Psi \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi^* \hat{G} \Psi + V \Psi^* \hat{G} \Psi - \Psi^* \hat{G} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 \Psi - \Psi^* \hat{G} V \Psi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\hbar^2}{2m} (\hat{G}\Psi\nabla^2\Psi^* - \Psi^*\nabla^2\hat{G}\Psi) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \right) \Psi^* \hat{G}\Psi - \Psi^* \hat{G} \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \right) \Psi \right] \\
&= \frac{\hbar^2}{2m} (\hat{G}\Psi\nabla^2\Psi^* - \Psi^*\nabla^2\hat{G}\Psi) + \hat{H}\Psi^* \hat{G}\Psi - \Psi^* \hat{G} \hat{H}\Psi
\end{aligned}$$

El ultimo término:

$$\begin{aligned}
\hat{H}\Psi^* \hat{G}\Psi - \Psi^* \hat{G} \hat{H}\Psi &= -i\hbar \frac{\partial\Psi^*}{\partial t} \hat{G}\Psi - \Psi^* \hat{G} (i\hbar) \frac{\partial\Psi}{\partial t} \\
&= -i\hbar \left(\frac{\partial\Psi^*}{\partial t} \hat{G}\Psi + \Psi^* \frac{\partial\hat{G}\Psi}{\partial t} \right)
\end{aligned}$$

$$\Psi^* [\hat{H}, \hat{G}] \Psi = \frac{\hbar^2}{2m} (\hat{G}\Psi\nabla^2\Psi^* - \Psi^*\nabla^2\hat{G}\Psi) - i\hbar \left(\frac{\partial\Psi^*}{\partial t} \hat{G}\Psi + \Psi^* \frac{\partial\hat{G}\Psi}{\partial t} \right)$$

$$\frac{i}{\hbar} \Psi^* [\hat{H}, \hat{G}] \Psi = \frac{i\hbar}{2m} (\hat{G}\Psi\nabla^2\Psi^* - \Psi^*\nabla^2\hat{G}\Psi) + \frac{\partial\Psi^*}{\partial t} \hat{G}\Psi + \Psi^* \frac{\partial\hat{G}\Psi}{\partial t}$$

Así:

$$\frac{d\rho_G}{dt} = \frac{i}{\hbar} \Psi^* [\hat{H}, \hat{G}] \Psi - \frac{i\hbar}{2m} (\hat{G}\Psi\nabla^2\Psi^* - \Psi^*\nabla^2\hat{G}\Psi)$$

Escribimos:

$$\frac{d}{dt} \rho_G = \frac{d}{dt} \Psi^* \hat{G}\Psi = \frac{i}{\hbar} \Psi^* [\hat{H}, \hat{G}] \Psi + \frac{i\hbar}{2m} (\Psi^*\nabla^2\hat{G}\Psi - \hat{G}\Psi\nabla^2\Psi^*) \quad \text{(ecuación 4.5.a)}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{i}{\hbar} \Psi^* [\hat{H}, \hat{G}] \Psi - \frac{\hbar}{i2m} (\Psi^* \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \hat{G}\Psi - \hat{G}\Psi \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \Psi^*) \\
&= \frac{i}{\hbar} \Psi^* [\hat{H}, \hat{G}] \Psi - \vec{\nabla} \cdot \left[\frac{\hbar}{i2m} (\nabla^* \vec{\nabla} \hat{G}\Psi - \hat{G}\Psi \vec{\nabla} \Psi^*) \right]
\end{aligned}$$

$$\frac{d\rho_G}{dt} = \frac{i}{\hbar} \Psi^* [\hat{H}, \hat{G}] \Psi - \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_G \quad ; \quad \vec{J}_G = \frac{\hbar}{i2m} (\Psi^* \vec{\nabla} \hat{G}\Psi - \hat{G}\Psi \vec{\nabla} \Psi^*) \quad \text{(ecuación 4.5.b)}$$

En donde hemos introducido la densidad de corriente molecular \vec{J}_G con unidades de

velocidad/volumen.

Hacemos pausa para deducciones adicionales necesarias:

(I) * Del teorema de la divergencia de Gauss:

La divergencia de un vector $\text{div } \vec{V} = \vec{\nabla} \cdot \vec{V}$ y tenemos...

$$\iiint_{\Omega} \vec{\nabla} \cdot \vec{V} dv = \iint_S \vec{V} \cdot \vec{n} ds ;$$

$\Omega =$ volumen ; $S =$ superficie envolvente; $\vec{n} =$ vector normal a la superficie

Si f y g son campos escalares, escribimos...

$$\vec{\nabla} \cdot f\vec{\nabla}g = \vec{\nabla}f \cdot \vec{\nabla}g + f\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}g = \vec{\nabla}f \cdot \vec{\nabla}g + f\nabla^2g$$

Similarmente... $\vec{\nabla} \cdot g\vec{\nabla}f = \vec{\nabla}g \cdot \vec{\nabla}f + g\nabla^2f$

Hacemos la resta:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot f\vec{\nabla}g - \vec{\nabla} \cdot g\vec{\nabla}f &= \vec{\nabla}f \cdot \vec{\nabla}g + f\nabla^2g - \overbrace{\vec{\nabla}g \cdot \vec{\nabla}f}^{\vec{\nabla}f \cdot \vec{\nabla}g} - g\nabla^2f \\ \vec{\nabla} \cdot (f\vec{\nabla}g - g\vec{\nabla}f) &= f\nabla^2g - g\nabla^2f \end{aligned}$$

Entonces

$$\text{div}(f\vec{\nabla}g - g\vec{\nabla}f) = f\nabla^2g - g\nabla^2f$$

Y finalmente tenemos el teorema de divergencia de Gauss

$$\iiint_{\Omega} (f\nabla^2g - g\nabla^2f) dv = \iint_S (f\vec{\nabla}g - g\vec{\nabla}f) \cdot \vec{n} ds \quad (\text{ecuación 4.6})$$

(II) * De la densidad de energía cinética:

Sabemos que el operador de energía cinética tiene la forma

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

Aplicamos el operador \hat{T} a la densidad electrónica:

$$\begin{aligned} \hat{T}\psi^*\psi &= -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}(\psi^*\psi) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla}\psi^*\psi + \psi^*\vec{\nabla}\psi) \\ &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) (\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}\psi^*\psi + \vec{\nabla}\psi^* \cdot \vec{\nabla}\psi + \vec{\nabla}\psi^* \cdot \vec{\nabla}\psi + \psi^*\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}\psi) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2\psi^*\psi + 2\vec{\nabla}\psi^* \cdot \vec{\nabla}\psi + \psi^*\nabla^2\psi) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} (\psi\nabla^2\psi^* + \psi^*\nabla^2\psi + 2\vec{\nabla}\psi^* \cdot \vec{\nabla}\psi) \end{aligned}$$

entonces:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\psi^*\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} (\psi^*\nabla^2\psi + \psi\nabla^2\psi^*) - \frac{\hbar^2}{m} \vec{\nabla}\psi^* \cdot \vec{\nabla}\psi$$

$$[\hat{V}, \hat{P}_g]f = -ih \left(V \frac{\partial}{\partial g} - \frac{\partial}{\partial g} V \right) f = -ih \left(V \frac{\partial}{\partial g} f - \frac{\partial V}{\partial g} f - \frac{V \partial}{\partial g} f \right) = -ih \left(-\frac{\partial V}{\partial g} \right) f$$

Entonces: $[\hat{V}, \hat{P}_g] = ih \frac{\partial V}{\partial g}$

Así: $[\hat{H}, \hat{P}] = [\hat{V}, \hat{P}_x] \hat{i} + [\hat{V}, \hat{P}_y] \hat{j} + [\hat{V}, \hat{P}_z] \hat{k} = ih \frac{\partial V}{\partial x} \hat{i} + ih \frac{\partial V}{\partial y} \hat{j} + ih \frac{\partial V}{\partial z} \hat{k}$
 $= ih \left(\frac{\partial}{\partial x} \hat{i} + ih \frac{\partial V}{\partial y} \hat{j} + ih \frac{\partial V}{\partial z} \hat{k} \right) V$

Así: $[\hat{H}, \hat{P}] = ih \nabla \hat{V}$ (ecuación 4.9)

(III)(C) El conmutador $[\hat{H}, \hat{r} \cdot \hat{P}]$

$$[\hat{H}, \hat{r} \cdot \hat{P}] = [\hat{H}, \hat{x} \cdot \hat{P}_x] + [\hat{H}, \hat{y} \cdot \hat{P}_y] + [\hat{H}, \hat{z} \cdot \hat{P}_z]$$

Escribimos para cualquier coordenada cartesiana:

$$[\hat{H}, \hat{g} \hat{P}_g] = \left[\frac{1}{2m} (\hat{P}_x^2 + \hat{P}_y^2 + \hat{P}_z^2) + V(x,y,z), \hat{g} \hat{P}_g \right]$$

$$= \frac{1}{2m} [\hat{P}_x^2, \hat{g} \hat{P}_g] + \frac{1}{2m} [\hat{P}_y^2, \hat{g} \hat{P}_g] + \frac{1}{2m} [\hat{P}_z^2, \hat{g} \hat{P}_g] + [\hat{V}, \hat{g} \hat{P}_g]$$

En donde $g \neq x, y, z$ el conmutador es cero. Así sobrevive un solo término con el factor

$$1/2m. \text{ Así: } [\hat{H}, \hat{g} \hat{P}_g] = \frac{1}{2m} [\hat{P}^2, \hat{g} \hat{P}_g] + [\hat{V}, \hat{g} \hat{P}_g]$$

Hay que resolver en dos partes: (parte 1) y (parte 2)

(Parte 1)

$$\frac{1}{2m} [\hat{P}_g^2, \hat{g} \hat{P}_g] = \frac{1}{2m} (\hat{P}_g^2 (\hat{g} \hat{P}_g) - \hat{g} \hat{P}_g \hat{P}_g^2)$$

Aplicamos a una función:

$$\frac{1}{2m} [\hat{P}_g^2, \hat{g} \hat{P}_g] f = \frac{1}{2m} \left[(-ih)^2 \frac{\partial^2}{\partial g^2} \left(g(-ih) \frac{\partial}{\partial g} f \right) - g(-ih) \frac{\partial}{\partial g} (-ih)^2 \frac{\partial^2}{\partial g^2} f \right]$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2m}(-ih)^3 \left[\frac{\partial}{\partial g} \left(\frac{\partial}{\partial g} f + g \frac{\partial^2}{\partial g^2} f \right) - g \frac{\partial^3}{\partial g^3} f \right] \\
&= \frac{1}{2m}(-ih)^3 \left[\frac{\partial^2}{\partial g^2} f + \frac{\partial^2}{\partial g^2} f + g \frac{\partial^3}{\partial g^3} f - g \frac{\partial^3}{\partial g^3} f \right] = \frac{1}{m}(-ih)(-ih)^2 \frac{\partial^2}{\partial g^2} f \\
&= -i \frac{\hbar}{m} \widehat{P}_g^2 f
\end{aligned}$$

Entonces: $\frac{1}{2m} [\widehat{P}_g^2, \widehat{P}_g] = -i \frac{\hbar}{m} \widehat{P}_g^2$

(Paso2)

$$[\widehat{V}, \widehat{P}_g] = V_{(x,y,z)} g(-ih) \frac{\partial}{\partial g} - g(-ih) \frac{\partial}{\partial g} V_{(x,y,z)}$$

Aplicamos a una función:

$$[\widehat{V}, \widehat{P}_g]f = V g(-ih) \frac{\partial}{\partial g} f - g(-ih) \frac{\partial}{\partial g} [Vf] = -ih \left(V g \frac{\partial f}{\partial g} - g \frac{\partial V}{\partial g} f - g \frac{\partial f}{\partial g} V \right) = ih g \frac{\partial V}{\partial g} f$$

Entonces: $[\widehat{V}, \widehat{P}_g] = ih g \frac{\partial V}{\partial g}$ al combinar (paso 1) y (paso 2)

$$[\widehat{H}, \widehat{P}_g] = \frac{1}{2m} [\widehat{P}_g^2, \widehat{P}_g] + [\widehat{V}, \widehat{P}_g] = ih \left(-\frac{1}{m} \widehat{P}_g^2 + g \frac{\partial V}{\partial g} \right)$$

Entonces finalmente:

$$\begin{aligned}
[\widehat{H}, \widehat{\mathbf{r}} \cdot \widehat{\mathbf{P}}] &= [\widehat{H}, \widehat{x} \widehat{P}_x] + [\widehat{H}, \widehat{y} \widehat{P}_y] + [\widehat{H}, \widehat{z} \widehat{P}_z] \\
&= ih \left(-2\widehat{T}_x + x \frac{\partial V}{\partial x} \right) + ih \left(-2\widehat{T}_y + y \frac{\partial V}{\partial y} \right) + ih \left(-2\widehat{T}_z + z \frac{\partial V}{\partial z} \right) \\
&= -ih2 \left(\frac{\widehat{T}_x + \widehat{T}_y + \widehat{T}_z}{\widehat{\mathbf{T}}} \right) + ih \left(x \frac{\partial V}{\partial x} + y \frac{\partial V}{\partial y} + z \frac{\partial V}{\partial z} \right)
\end{aligned}$$

$[\widehat{H}, \widehat{\mathbf{r}} \cdot \widehat{\mathbf{P}}] = ih(-2\widehat{\mathbf{T}} + \widehat{\mathbf{r}} \cdot \nabla V)$ (ecuación 4.10)

Los teoremas Atómicos

Los diferentes teoremas atómicos emergen de la ecuación 4.5, combinada con la ecuación 4.6 del teorema de la divergencia de Gauss, Así tenemos:

$$(ecuación 4.5) \frac{d}{dt} \rho_G = \frac{i}{\hbar} \Psi^* [\hat{H}, \hat{G}] \Psi + \frac{i\hbar}{2m} (\Psi^* \nabla^2 \hat{G} \Psi - \hat{G} \Psi \nabla^2 \Psi^*)$$

$$(ecuación 4.6) \iiint_{\Omega} (f \nabla^2 g - g \nabla^2 f) dv = \iint_S (f \vec{\nabla} g - g \vec{\nabla} f) \cdot \vec{n} ds$$

Hacemos la integración en un volumen Ω arbitrario (pudiendo ser todo el espacio) sobre todas, menos tres coordenadas ($N \int d\tau'$) y luego, la integración en estas tres $\iiint_{\Omega} dv$:

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \rho_G d\tau' = \frac{i}{\hbar} \int \Psi^* [\hat{H}, \hat{G}] \Psi d\tau' + \frac{i\hbar}{2m} \int (\Psi^* \nabla^2 \hat{G} \Psi - \hat{G} \Psi \nabla^2 \Psi^*) d\tau$$

$$\iiint_{\Omega} \frac{d}{dt} \rho_G(\vec{r}) dv = \frac{i}{\hbar} \iiint_{\Omega} \left\{ N \int \Psi^* [\hat{H}, \hat{G}] \Psi d\tau' \right\} dv + \frac{i\hbar}{2m} \iiint_{\Omega} \left\{ N \int (\Psi^* \nabla^2 \hat{G} \Psi - \hat{G} \Psi \nabla^2 \Psi^*) d\tau' \right\} dv$$

Usamos la ecuación 4.6 para entonces obtener:

$$\begin{aligned} & \iiint_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ N \int \Psi^* \hat{G} \Psi d\tau' \right\} dv \\ &= \frac{i}{\hbar} \iiint_{\Omega} \left\{ N \int \Psi^* [\hat{H}, \hat{G}] \Psi d\tau' \right\} dv + \frac{1}{2} \frac{i\hbar}{m} \iint_S \left\{ N \int (\Psi^* \vec{\nabla} \hat{G} \Psi - \hat{G} \Psi \vec{\nabla} \Psi^*) d\tau' \right\} \cdot \vec{n} ds \end{aligned}$$

Para lograr valores reales, ya que el operador $[\hat{H}, \hat{G}]$ no necesariamente es hermítico, se promedia sumando la compleja conjugada a la ecuación:

$$\begin{aligned} & \left(\iiint_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ N \int \Psi^* \hat{G} \Psi d\tau' \right\} dv + \iiint_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ N \int \Psi (\hat{G} \Psi)^* d\tau' \right\} \right) \frac{1}{2} = \left(\frac{i}{\hbar} \iiint_{\Omega} \left\{ N \int \Psi^* [\hat{H}, \hat{G}] \Psi d\tau' \right\} dv - \right. \\ & \left. \frac{i}{\hbar} \iiint_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ N \int \Psi ([\hat{H}, \hat{G}] \Psi)^* d\tau' \right\} dv \right) \frac{1}{2} + \frac{1}{4} \frac{i\hbar}{m} \iint_S \left\{ N \int (\Psi^* \vec{\nabla} (\hat{G} \Psi) - (\hat{G} \Psi) \vec{\nabla} \Psi^*) d\tau' \right\} \cdot \vec{n} ds - \\ & \frac{1}{4} \frac{i\hbar}{m} \iint_S \left\{ N \int (\Psi \vec{\nabla} (\hat{G} \Psi)^* - (\hat{G} \Psi)^* \vec{\nabla} \Psi) d\tau' \right\} \cdot \vec{n} ds \quad (\text{ecuación 4.11}) \end{aligned}$$

Para el caso del teorema del virial, usamos la ecuación 4.10 para $[\hat{H}, \hat{G}]$ con $\hat{G} = \hat{r} \cdot \hat{P}$

Así: $\hat{G} = \hat{r} \cdot \hat{P} = -ih \vec{r} \cdot \vec{\nabla}$ Ahora sustituimos en la expresión del promedio:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left(-ih \iiint_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ N \int \Psi^* \vec{r} \cdot \vec{\nabla} \Psi d\tau' \right\} dv + ih \iiint_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ N \int \Psi \vec{r} \cdot \vec{\nabla} \Psi^* d\tau' \right\} dv \right) \\ &= \frac{i}{h} \iiint_{\Omega} \left\{ N \int \Psi^* (ih) (-2\hat{T} + \vec{r} \cdot \vec{\nabla} V) \Psi d\tau' \right\} dv * \frac{1}{2} \\ & - \frac{i}{h} \iiint_{\Omega} \left\{ N \int \Psi (-ih) (-2\hat{T} + \vec{r} \cdot \vec{\nabla} V) \Psi^* d\tau' \right\} dv * \frac{1}{2} \\ & + \frac{1}{4} \frac{ih}{m} \iint_S \left\{ N \int [\Psi^* \vec{\nabla} (-ih) \vec{r} \cdot \vec{\nabla} \Psi - (-ih) \vec{r} \cdot \vec{\nabla} \Psi \vec{\nabla} \Psi^*] d\tau' \right\} \cdot \vec{n} ds \\ & - \frac{1}{4} \frac{ih}{m} \iint_S \left\{ N \int [\Psi \vec{\nabla} (ih) \vec{r} \cdot \vec{\nabla} \Psi^* - (ih) \vec{r} \cdot \vec{\nabla} \Psi^* \vec{\nabla} \Psi] d\tau' \right\} \cdot \vec{n} ds \end{aligned}$$

Podemos escribir entonces... multiplicando y dividiendo por "i"

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \frac{h}{i} \iiint_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ N \int (\Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^*) d\tau' \right\} \cdot \vec{r} dv \\ &= -2R_e \left(\iiint_{\Omega} \left\{ N \int \Psi^* (-2\hat{T} + \vec{r} \cdot \vec{\nabla} V) \Psi d\tau' \right\} dv \right) * \frac{1}{2} \\ & + \frac{1}{4} \frac{(ih)^2}{m} \iint_S \left\{ N \int \left(\begin{aligned} & -\Psi^* \vec{\nabla} \cdot \vec{r} \cdot \vec{\nabla} \Psi + \vec{r} \cdot \vec{\nabla} \Psi \vec{\nabla} \Psi^* - \Psi \vec{\nabla} \cdot \vec{r} \cdot \vec{\nabla} \Psi^* \\ & + \vec{r} \cdot \vec{\nabla} \Psi^* \vec{\nabla} \Psi \end{aligned} \right) d\tau' \right\} \cdot \vec{n} ds \end{aligned}$$

Para proseguir hacemos varias definiciones:

Energía cinética en el volumen Ω : $T_{(\Omega)} = \iiint_{\Omega} \{ N \int \Psi^* \hat{T} \Psi d\tau' \} dv$

Virial del volumen Ω : $V_b(\Omega) = \iiint_{\Omega} \{ N \int \Psi^* (-\vec{r} \cdot \vec{\nabla} V) \Psi d\tau' \} dv$

Y consideramos la relación $\vec{\nabla}(\vec{r} \cdot \vec{\nabla} \Psi) = \vec{\nabla} \Psi + \vec{r} \cdot \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \Psi$

Además de introducir la densidad del $^{\circ}$ tensor de esfuerzo $\vec{\sigma}(\vec{r})$, definido como:

$$\vec{\sigma}_{(\vec{r})} = \frac{1}{4} \frac{h^2}{m} \left\{ N \int (-\vec{\nabla}\Psi\vec{\nabla}\Psi^* + \Psi^*\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}\Psi - \vec{\nabla}\Psi^*\vec{\nabla}\Psi + \Psi\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}\Psi^*) d\tau' \right\}$$

... con unidades de: energía/volumen o presión.

Proseguimos...

$$\begin{aligned} \frac{h}{2i} \iiint_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ N \int (\Psi^*\vec{\nabla}\Psi - \Psi\vec{\nabla}\Psi^*) d\tau' \right\} \cdot \vec{r} dv &= 2T_{(\Omega)} + V_{b(\Omega)} \\ &- \frac{1}{4} \frac{h^2}{m} \iint_S \left\{ N \int \left(\begin{array}{c} -\Psi^*\vec{r} \cdot \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}\Psi + \vec{r} \cdot \vec{\nabla}\Psi\vec{\nabla}\Psi^* - \Psi\vec{r} \cdot \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}\Psi \\ + \vec{r} \cdot \vec{\nabla}\Psi^*\vec{\nabla}\Psi \end{array} \right) d\tau' \right\} \cdot \vec{n} ds \\ &- \frac{1}{4} \frac{h^2}{m} \iint_S \left\{ N \int (-\Psi^*\vec{\nabla}\Psi - \Psi\vec{\nabla}\Psi^*) d\tau' \right\} \cdot \vec{n} ds = 2T_{(\Omega)} + V_{b(\Omega)} \\ &+ \frac{1}{4} \frac{h^2}{m} \iint_S \left\{ N \int \vec{r} \cdot (\Psi^*\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}\Psi - \vec{\nabla}\Psi\vec{\nabla}\Psi^* + \Psi\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}\Psi^* - \vec{\nabla}\Psi^*\vec{\nabla}\Psi) d\tau' \right\} \cdot \vec{n} ds \\ &+ \frac{1}{4} \frac{h^2}{m} \iint_S \vec{\nabla} \rho_{(\vec{r})} \cdot \vec{n} ds \end{aligned}$$

Podemos seguidamente escribir:

$$\begin{aligned} m \iiint_{\Omega} \vec{r} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{h}{2mi} \left\{ N \int (\Psi^*\vec{\nabla}\Psi - \Psi\vec{\nabla}\Psi^*) d\tau' \right\} \right] dv &= 2T_{(\Omega)} + \frac{V_{b(\Omega)}}{\iiint_{\Omega} \{ N \int \Psi^* (-\vec{r} \cdot \vec{\nabla} v) \Psi d\tau' \} dv} + \\ \iint_S \vec{r} \cdot \frac{h^2}{4m} \left\{ N \int (\Psi\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}\Psi^* - \vec{\nabla}\Psi^*\vec{\nabla}\Psi + \Psi^*\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}\Psi - \vec{\nabla}\Psi\vec{\nabla}\Psi^*) d\tau' \right\} \cdot \vec{n} ds &+ \frac{1}{4} \frac{h^2}{m} \iint_S \vec{\nabla} \rho_{(\vec{r})} \cdot \vec{n} ds \end{aligned}$$

La última integral se anula cuando Ω es el volumen de la cuenca atómica según AiM

Finalmente tenemos

$$m \iiint_{\Omega} \vec{r} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{h}{2mi} \left\{ N \int \Psi^*\vec{\nabla}\Psi - \Psi\vec{\nabla}\Psi^* d\tau' \right\} \right] dv = 2T_{(\Omega)} + V_{b(\Omega)} + \underbrace{\iint_S \vec{r} \cdot \vec{\sigma}_{(\vec{r})} \cdot \vec{n} ds}_{V_S(\Omega)}$$

$$m \iiint_{\Omega} \vec{r} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \overline{J(\vec{r})} dv = 2T(\Omega) + Vb(\Omega) + V_S(\Omega) \text{ (ecuación 4.12.a)}$$

La expresión del teorema del virial atómico ya que el volumen Ω es la cuenca de un átomo, expresarse de la forma:

$$m \iiint_{\Omega} \vec{r} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \vec{J}(\vec{r}) dv = 2T(\Omega) + \iiint_{\Omega} \{ N \int \Psi^* (-\vec{r} \cdot \nabla V) \Psi d\tau' \} dv + \iint_S \vec{r} \cdot \overleftarrow{\sigma}(\vec{r}) \cdot \vec{n} ds$$

(ecuación 4.12.b)

La ecuación Bader-Austen emerge entonces como la reacción entre el término del virial de superficie y la presión ejercida sobre el átomo a consecuencia de su entorno químico (13, 24,25). Ella es responsable de la forma:

$$3p\Omega = -V_S(\Omega) = \iint_S \vec{r} \cdot \overleftarrow{\sigma}(\vec{r}) \cdot \vec{n} ds \quad (\text{ecuación 4.13})$$

Donde p es la presión aplicada sobre la superficie atómica S .

En el caso de un sistema en estado estacionario $\frac{\partial}{\partial t} \overline{J(r)} = 0$ se obtiene la expresión del teorema del virial atómico.

$$2T(\Omega) = -V_b(\Omega) - V_S(\Omega) \quad (\text{ecuación 4.14})$$

Anexo 3. Software desarrollado con código para realizar AiM

AIMPAC La mayor parte de los códigos proceden de la adaptación del trabajo original de Bader y colaboradores. El conjunto de programas que estos autores diseñaron nunca se ha transformado en un paquete de propósito general. Más bien constituye una cadena de programas que realizan tareas específicas y a la que habitualmente se denomina AIMPAC.

AIMPAC está escrito en FORTRAN77 y puede compilarse con facilidad en cualquier workstation o PC. La salida gráfica está acoplada a la librería PGPLOT. (astro.caltech.edu/~tjp/pgplot), pudiéndose generar con ella archivos postscript de alta calidad. Está disponible en www.chemistry.mcmaster.ca/aimpac.

AIM2000 Friedrich Biegler-König, uno de los autores originales de los algoritmos de integración en coordenadas naturales que se encuentran en AIMPAC ha programado, en colaboración con J.Schönbohm y D. Bayles, una nueva versión de los algoritmos originales, integrando todos los componentes en un único código que aúna el cálculo y la salida gráficas utilizando librerías de VISUAL C++. El código se denomina AIM2000, es comercial y sólo se distribuye el binario para WIN**. Dada la adscripción de sus autores, este programa es compatible con AIMPAC, leyendo el archivo anteriormente descrito. Está disponible en www.aim2000.de.

GAUSSIAN Todas las versiones recientes de GAUSSIAN incorporan un módulo escrito por Jerzy Cioslowski que realiza un análisis QTAM. Se invoca con la directriz AIM. Muchos usuarios de GAUSSIAN han encontrado problemas de distintos tipos al usar esta opción. La mayor parte de las veces son determinados por la incapacidad de los algoritmos programados para satisfacer las relaciones de Euler-Poincarè. En estos casos se suele recurrir a la escritura de un archivo .WFN y a la robustez de AIMPAC.

MORPHY ⁽²⁴⁾, Paul Popelier, otro de los autores siempre relacionados con la Química Computacional, además de uno de sus grandes defensores en los últimos años, ha programado otra variación de los algoritmos originales en MORPHY, caracterizada por su habilidad y rapidez. Utiliza relaciones de recurrencia muy estables para obtener múltiples derivadas de ρ . Las primeras versiones son de libre acceso, y están accesibles en la librería CPC. El resto son comerciales, disponibles en morphych.umist.ac.uk

TOPOND, ABINIT, WIEN2K Son una selección de los códigos que pueden utilizarse en el estudio del estado sólido. TOPOND es una interfaz QTAM al código CRYSTAL, que realiza cálculos periódicos con bases gaussianas, tanto en el marco Hartree-Fock como

en el de la Teoría de los Funcionales de la Densidad. Ha sido escrito por Carlo Gatti, y necesita de una licencia CRYSTAL. Puede obtenerse en www.crystal.unito.it.

ABINIT es un programa de propósito general para el cálculo de la estructura electrónica de sólidos mediante el uso de pseudopotenciales en un marco DFT. Es gratuito (abinit.org) y contiene utilidades para reconstruir la densidad completa y analizarla.

WIEN2K o iniciativa del grupo de Viena, liderado por Peter Blaha, es el equivalente a ABINIT utilizando ondas planas aumentadas (FLAPW). Es considerado uno de los métodos más precisos para la simulación de propiedades en sólidos. No es comercial, pero se requiere el pago de una cuota de mantenimiento. J. Sofo y J. Fuhr han diseñado un módulo de análisis QTAM. Está disponible en www.wien2k.at.

PROMOLDEN es un código diseñado en la Universidad de Oviedo. Aún no es de libre distribución, pues todavía se encuentra en fase de producción. Pretende ser una alternativa genérica a AIMPAC. En la actualidad permite realizar: análisis topológicos automáticos de algunas densidades escalares, tanto en el espacio de coordenadas como en el de momentos; generar rejillas bi- y tridimensionales de una gran cantidad de observables; integrar en cuencas atómicas mediante varias cuadraturas, etc. Lee archivos tipo función de onda .WFN

Anexo 4. Tablas de la variación en la longitud de enlaces metal-ligando realizadas sobre las estructuras de los compuestos 8HQM, para simular los efectos de presión externa

compuesto	Enlace M-N1	Enlace M-O1	Enlace M-N2	Enlace M-O2	Enlace M-N3	Enlace M-O3
Cinc 0%	2,09809	2,06640	2,09809	2,06640		
Cinc 0,0625%	1,9669593	1,93725	1,9669593	1,93725		
Cinc 0,125%	1,8358287	1,8081	1,8358287	1,8081		
Cinc 0,185%	1,7099433	1,684116	1,7099433	1,684116		
Cinc 0,25%	1,5735675	1,5498	1,5735675	1,5498		
Cobalto 0%	1,93408	1,88652	1,91913	1,90924	1,93103	1,90328
Cobalto 0,0625%	1,8132	1,7686125	1,7991843	1,7899125	1,8103406	1,784325
Cobalto 0,125%	1,69232	1,650705	1,6792387	1,670585	1,6896512	1,66537
Cobalto 0,185%	1,5762752	1,5375138	1,5640909	1,5560306	1,5737894	1,5511732
Cobalto 0,25%	1,45056	1,41489	1,4393475	1,43193	1,4482725	1,42746
Cobre 0%	1,98391	1,95141	1,98391	1,95141		
Cobre 0,0625%	1,8599156	1,829446875	1,8599156	1,82944688		
Cobre 0,125%	1,7359212	1,70748375	1,73592125	1,70748375		
Cobre 0,185%	1,6168866	1,59039915	1,61688665	1,59039915		
Cobre 0,25%	1,4879325	1,4635575	1,4879325	1,4635575		
Manganeso 0%	2,20944	1,91679	2,03775	1,91114	2,24379	1,89734
Manganeso 0,0625%	2,07135	1,796990625	1,91039063	1,79169375	2,10355313	1,77875625
Manganeso 0,125%	1,93326	1,67719125	1,78303125	1,6722475	1,96331625	1,6601725
Manganeso 0,185%	1,8006936	1,56218385	1,66076625	1,5575791	1,82868885	1,5463321
Manganeso 0,25%	1,65708	1,4375925	1,5283125	1,433355	1,6828425	1,423005

Anexo 5. Valores de energía total para todos los sistemas propuestos en el anexo 4

Compuesto y situación	Energía total (unidades atómicas)	Compuesto y situación	Energía total (unidades atómicas)
Cinc 0% B3LYP	-2733	Cobre 0% B3LYP	-2594
Cinc 0,0625% B3LYP	-2733	Cobre 0,0625% B3LYP	-2594
Cinc 0,125% B3LYP	-2733	Cobre 0,125% B3LYP	-2594
Cinc 0,185% B3LYP	-2733	Cobre 0,185% B3LYP	-2594
Cinc 0,25% B3LYP	-2733	Cobre 0,25% B3LYP	-2594
Cobalto 0% B3LYP	-2812	Manganeso 0% B3LYP	-2581
Cobalto 0,0625% B3LYP	-2812	Manganeso 0,0625% B3LYP	-2581
Cobalto 0,125% B3LYP	-2812	Manganeso 0,125% B3LYP	-2581
Cobalto 0,185% B3LYP	-2812	Manganeso 0,185% B3LYP	-2581
Cobalto 0,25% B3LYP	-2812	Manganeso 0,25% B3LYP	-2581
Cinc 0% B3PW91	-2732	Cobre 0% B3PW91	-2593
Cinc 0,0625% B3PW91	-2732	Cobre 0,0625% B3PW91	-2593
Cinc 0,125% B3PW91	-2732	Cobre 0,125% B3PW91	-2593
Cinc 0,185% B3PW91	-2732	Cobre 0,185% B3PW91	-2593
Cinc 0,25% B3PW91	-2732	Cobre 0,25% B3PW91	-2593
Cinc 0% CAM-B3LYP	-2732	Cobre 0% CAM-B3LYP	-2593
Cinc 0,0625% CAM-B3LYP	-2732	Cobre 0,0625% CAM-B3LYP	-2593

Cinc 0,125% CAM-B3LYP	-2732	Cobre 0,125% CAM-B3LYP	-2593
Cinc 0,185% CAM- B3LYP	-2732	Cobre 0,185% CAM- B3LYP	-2593
Cinc 0,25% CAM-B3LYP	-2732	Cobre 0,25% CAM-B3LYP	-2593