

# Capítulo 7

## Propiedades de los puntos críticos de enlace

En este capítulo se desarrolla un estudio comparativo de las propiedades de los puntos críticos de enlace según las topologías de la densidad electrónica y el potencial electrostático en un conjunto grande de interacciones interatómicas de diferente tipo. Los cálculos de propiedades topológicas se realizaron con NewProp (Souhassou y Blessing, 1999; Souhassou, 1999) y Valokius para la densidad electrónica y Valokius para el potencial electrostático.

### 7.1. El conjunto de interacciones

La existencia de relaciones fenomenológicas entre las propiedades del punto crítico y la distancia H $\cdots$ O en enlaces de hidrógeno, así como la relación entre estas propiedades y la energía de la interacción, es un resultado que permite avanzar en la comprensión sobre cómo interaccionan los átomos y las moléculas (Espinosa y Molins, 2000). Si bien la relación entre topología del punto crítico y distancia de enlace fue observada primero en puentes de hidrógeno, recientemente ha sido posible extender ésta a todo el rango de distancias para la interacción F–H, incluyendo las distancias cortas correspondientes a enlaces covalentes (Espinosa *et al.*, 2002). Todos estos resultados sugieren que también podrían existir relaciones similares entre las propiedades topológicas en los puntos críticos de la densidad electrónica y la distancia de enlace para otras interacciones.

Por otro lado, si bien los puntos críticos del potencial electrostático en el exterior de la molécula están relacionados con la reactividad de ésta, en el interior muestran un comportamiento análogo al de la densidad electrónica, con puntos críticos de enlace, de anillo y de jaula similares a los observados en la topología de esta función escalar. Es posible que las propiedades de enlace también se reflejen sobre el potencial electrostático de forma análoga a lo que sucede con la densidad electrónica, lo que podría dar lugar a dependencias con la distancia de enlace similares a las observadas en los enlaces de hidrógeno.

Para analizar estas posibilidades se tomó un conjunto de interacciones interatómicas de diferente tipo y se estudió la relación entre propiedades topológicas y distancia interatómica para la densidad electrónica y el potencial electrostático. El conjunto seleccionado comprende todas las interacciones interatómicas presentes en los tres sistemas utilizados en el capítulo anterior.

El LAP es similar al LHP y presenta los mismos tipos de interacción mientras que en

	LHP	LAP	TCNQ	Total
P-O	8	4	0	12
S-C	0	0	3	3
C-O	2	2	0	4
C-N	5	5	1	11
C-C	4	4	7	15
O-H	5	4	0	9
N-H	5	8	0	13
C-H	5	7	3	15
O...H	12	12	0	24
Total				106

Tabla 7.1: Interacciones presentes en el LHP, el LAP y el BTDMTTF-TCNQ clasificadas según los tipos de átomo que intervienen en la interacción.

el BTDMTTF-TCNQ aparecen tipos de interacción que no están presentes en los otros dos cristales, como varios enlaces C-S o un triple enlace  $C\equiv N$  muy corto. Los diferentes tipos de interacciones interatómicas presentes en los tres sistemas están en la Tabla 7.1.

## 7.2. La posición de los puntos críticos

Representando la distancia desde el punto crítico a la posición de los átomos ( $d_X$ ) en función de la distancia de enlace ( $d_{XY}$ ) se observa que existen dependencias lineales entre ambas distancias que vienen dadas principalmente por el tipo de interacción. En la Figura 7.1 aparecen pares de líneas, en principio uno por cada tipo de interacción, que no dependen del modelo de pseudoátomos. Las dependencias son más claras en el caso del potencial electrostático, donde aparecen varios pares de líneas, uno entre las distancias 0,9–1,1 Å correspondiente a los enlaces X-H ( $X=C,N,O$ ) covalentes, otro a distancias 1,4–2,3 Å formado por los enlaces de hidrógeno, un tercero en el rango 1,5–1,9 Å para los enlaces P-O y S-C y finalmente una línea entre 1,1–1,6 Å correspondiente a  $d_X = 0,5d_{XY}$  para las interacciones C-X ( $X=C,N,O$ ). En la densidad electrónica la situación es más compleja ya que algunos tipos de interacción que en el potencial electrostático se agrupan en una misma línea, como los enlaces C-X ( $X=C,N,O$ ) se sitúan en líneas separadas.

Ésto permite ajustar la evolución de las distancias  $d_X$  a líneas de la forma  $d_X = ad_{XY} + b$  y de establecer relaciones entre las posiciones de los puntos críticos de la densidad electrónica y el potencial electrostático. Los coeficientes que definen cada uno de los pares de líneas no son completamente independientes, ya que la suma de las distancias del punto crítico a cada uno de los dos núcleos enlazados debe ser aproximadamente igual a la distancia de enlace, es decir,  $d_X + d_Y \approx d_{XY}$ , lo que implica que la suma de las pendientes de ambas rectas debe ser próxima a la unidad ( $a_X + a_Y \approx 1$ ) y sus coeficientes  $b$  deben cumplir  $b_X \approx -b_Y$ .

La relación entre ambas topologías es posible teniendo en cuenta que dos distancias  $d_X$  y  $d'_X$  que dependen linealmente de  $d_{XY}$  se relacionan entre ellas a través de los coeficientes  $a$ ,  $b$ ,  $a'$  y  $b'$  según:

$$d'_X = \frac{a'}{a}d_X + \left(b' - \frac{a'}{a}b\right) \quad (7.1)$$

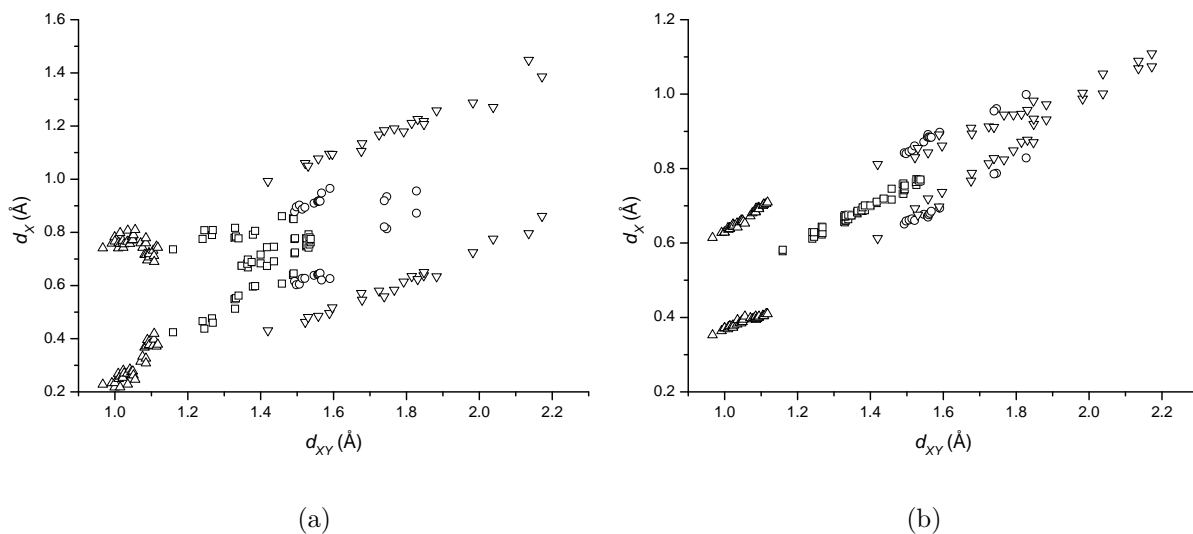


Figura 7.1: Distancia desde el punto crítico a la posición atómica en función de la distancia de enlace para las topologías (a) de la densidad electrónica y (b) del potencial electrostático en ( $\square$ ) los enlaces C–X ( $X=C,N,O$ ), ( $\circ$ ) los enlaces P–O y S–C, ( $\triangle$ ) los enlaces X–H ( $H=C,N,O$ ) y ( $\nabla$ ) los enlaces de hidrógeno.

La Figura 7.1 muestra que interacciones en principio diferentes parecen encontrarse sobre la misma línea. Para explorar mejor la relación entre posición del punto crítico y distancia de enlace es necesario analizar cada tipo de interacción por separado, ajustando las correspondientes rectas a la evolución de los puntos críticos (Tabla 7.2). En general, se observa cómo los puntos críticos del potencial están más cerca del centro mientras que los de la densidad se sitúan más cerca del átomo menos electronegativo, aunque la relación entre ambas topologías es diferente para cada tipo de interacción (Figura 7.2).

En los enlaces de hidrógeno se prescindió de las dos interacciones con distancia de enlace más larga (2,381 y 2,564 Å, no representadas en las figuras), ya que la posición del punto crítico se apartaba de la recta formada por los enlaces de hidrógeno en la densidad electrónica mientras que en el potencial electrostático no se consiguió localizar los puntos críticos. A distancias tan grandes la interacción entre el hidrógeno y el oxígeno es puramente electrostática (Espinosa *et al.*, 1998) por lo que estas interacciones no son verdaderos enlaces de hidrógeno y las propiedades topológicas de sus puntos críticos no se ajustan bien al comportamiento exponencial para este tipo de interacción.

En los enlaces covalentes X–H ( $X=C,N,O$ ) la dependencia lineal es muy clara en el caso del potencial (Figura 7.2(b)), sin que se aprecien diferencias según el átomo al que se encuentra enlazado el hidrógeno. Los puntos críticos de la densidad electrónica no se ajustan claramente a una recta, lo que es debido en parte a una mayor dispersión de puntos y a que la posición del punto crítico depende del átomo al que se encuentra enlazado el hidrógeno, algo que parece no suceder en el potencial electrostático. Por este motivo el correspondiente ajuste de mínimos cuadrados no está presente en la Tabla 7.2. Tal como se muestra en la Tabla 5.10 para el caso

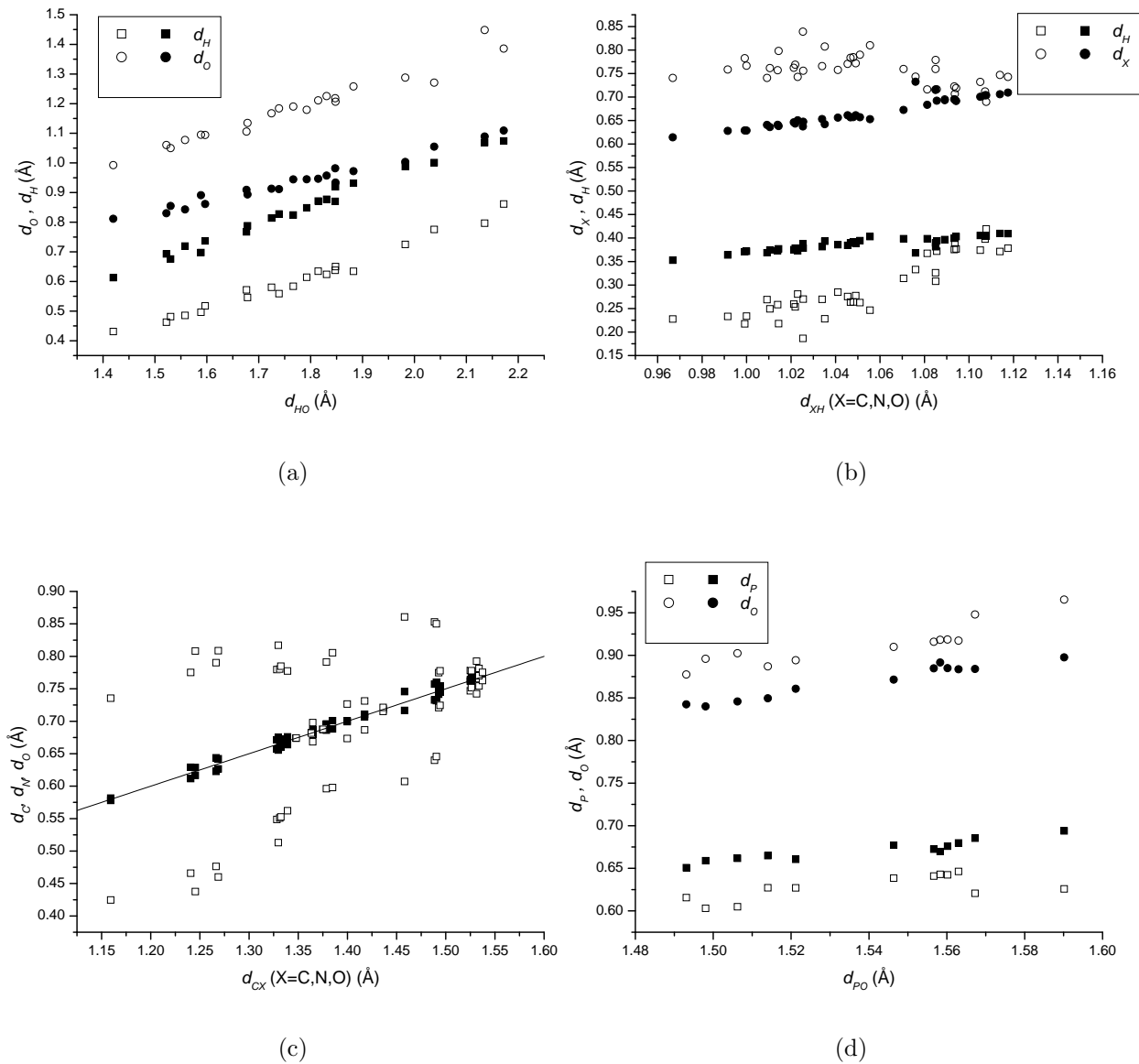


Figura 7.2: Distancia desde el punto crítico a la posición atómica en función de la distancia de enlace para (a) las interacciones  $H \cdots O$  en los enlaces de hidrógeno, (b) los enlaces  $X-H$  ( $X=C,N,O$ ), (c) los enlaces  $C-X$  ( $X=C,N,O$ ) y (d) los enlaces  $P-O$ . Los símbolos claros corresponden a los puntos críticos de densidad electrónica y los oscuros a los de potencial electrostático.

		Densidad electrónica			Potencial electrostático		
		$a$	$b$	$R$	$a$	$b$	$R$
H...O	$d_H$	0,54(2)	-0,35(4)	0,986	0,63(2)	-0,28(2)	0,994
	$d_O$	0,49(2)	0,39(4)	0,980	0,39(2)	0,24(3)	0,985
X-H (X=C,N,O)	$d_X$				0,67(2)	-0,04(2)	0,986
	$d_H$				0,34(2)	0,03(2)	0,943
C-X (X=C,N,O)	$d_C$ $d_X$				0,503(8)	-0,00(1)	0,992
C-C	$d_C$	0,51(4)	-0,01(6)	0,909			
C-N	$d_C$	0,74(6)	-0,45(8)	0,959			
	$d_N$	0,29(6)	0,41(8)	0,817			
P-O	$d_P$	0,3(1)	0,2(2)	0,662	0,36(4)	0,11(7)	0,938
	$d_P$ (LHP)	0,40(2)	0,02(3)	0,992			
	$d_P$ (LAP)	0,250(3)	0,228(5)	0,9998			
	$d_O$	0,7(1)	-0,2(2)	0,892	0,65(4)	-0,13(7)	0,979
	$d_O$ (LHP)	0,62(2)	-0,04(4)	0,996			
	$d_O$ (LAP)	0,752(3)	-0,230(5)	0,99998			

Tabla 7.2: Coeficientes  $a$  y  $b$  y factor de correlación  $R$  en las dependencias lineales  $d_X = ad_{XY} + b$ .

del LHP, la posición del punto crítico está más cerca del hidrógeno contra más electronegativo es su átomo enlazado.

En el caso de enlaces del tipo C-X (X=C,N,O) el punto crítico del potencial electrostático tiende a situarse en el centro del enlace, por lo que, tal como puede apreciarse en la Figura 7.2(c), las distancias  $d_X$  se sitúan a lo largo de la línea  $d_X = 0,5d_{XY}$ , representada en la figura. En el caso de la densidad cada una de las interacciones muestra un comportamiento claramente diferenciado. Así, mientras los enlaces C-C se sitúan también sobre la recta  $d_X = 0,5d_{XY}$ , los enlaces C-N forman dos rectas, una inferior para  $d_C$  y otra superior para  $d_N$ . En cuanto a los cuatro enlaces C-O que aparecen alrededor de  $d_{CX} = 1,25 \text{ \AA}$ , el rango de distancias es tan pequeño y la dispersión tan grande que no se puede apreciar si existe una recta para este tipo de interacción.

En los enlaces P-O las dos dependencias lineales para el potencial electrostático están bien definidas, sin que aparezcan puntos fuera de la recta. En la densidad electrónica, por el contrario, las cuatro interacciones del LAP y las ocho del LHP muestran comportamientos ligeramente diferentes, apareciendo un par de rectas para cada uno de estos conjuntos. Ésto es evidente al calcular los parámetros  $a$  y  $b$  para el LHP y el LAP por separado y conjuntamente. La baja calidad del afinamiento conjunto para los 12 enlaces P-O contrasta con el buen comportamiento de los dos sistemas por separado. Estas diferencias parecen relacionadas con el modelo de pseudoátomos, ya que la densidad electrónica alrededor de los átomos de la segunda fila de la tabla periódica es muy sensible a la calidad de los factores de estructura y a la estrategia seguida para obtener la densidad electrónica (Pérès *et al.*, 1999). El que esta discrepancia no esté presente en la topología del potencial electrostático puede deberse a que la contribución de la capa de valencia al valor total de la función escalar es menos importante en el potencial que en la densidad, por lo que el potencial sería menos sensible a posibles errores en la descripción de la densidad electrónica de la capa de valencia.

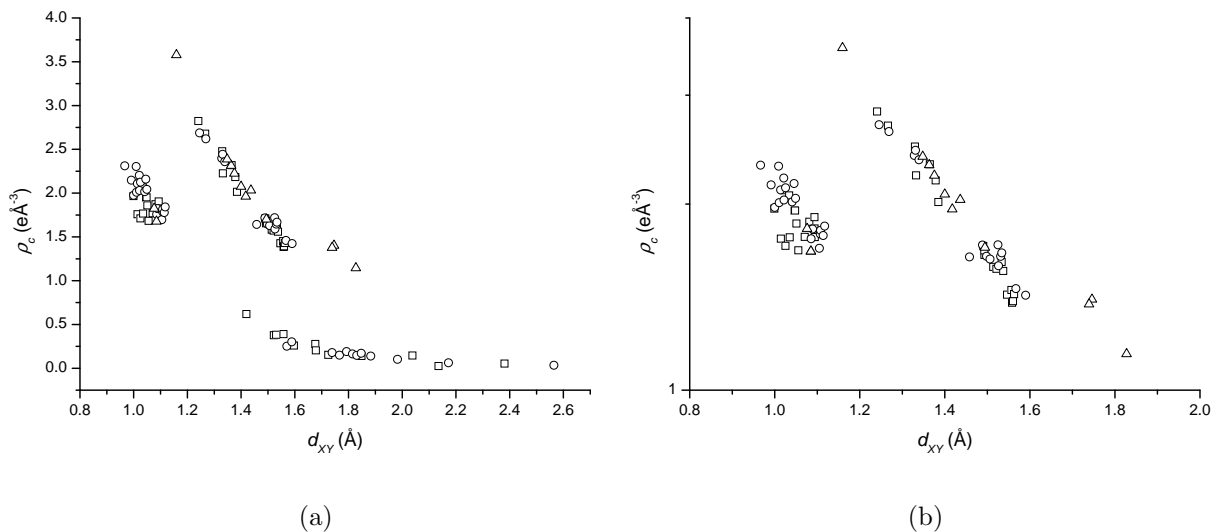


Figura 7.3:  $\rho_c$  en función de la distancia para el conjunto de 106 interacciones interatómicas en (a) escala normal y (b) escala logarítmica. Las interacciones  $O \cdots H$  se han dejado fuera de la gráfica en (b). ( $\square$ ) corresponde al LHP ( $\circ$ ) al LAP y ( $\Delta$ ) al BTDMTTF-TCNQ.

## 7.3. Los puntos de enlace en la densidad electrónica

### 7.3.1. Las propiedades topológicas

Representando  $\rho_c$  en función de la distancia de enlace (Figura 7.3(a)) se observa cómo las interacciones se agrupan en tres familias claramente diferenciadas en función exclusivamente del tipo de interacción. La concentración de puntos en la región  $1,0 - 1,1 \text{ \AA}$  corresponde a los enlaces  $X-H$  ( $X=C,N,O$ ) covalentes, mientras que las interacciones  $H \cdots O$  se agrupan en una exponencial que se corresponde a la dependencia empírica observada por Espinosa *et al.* (1999b).

El comportamiento de las interacciones  $X-H$  y  $H \cdots O$  es el esperado por los estudios realizados sobre la topología en el enlace de hidrógeno y en el sistema  $F \cdots H$ . Resulta sin embargo sorprendente el comportamiento de todas las otras interacciones, que sugiere una única dependencia exponencial similar a la observada en el enlace de hidrógeno común para los enlaces  $C-C$ ,  $C-N$ ,  $C-O$  y  $P-O$ . La representación logarítmica (Figura 7.3(b)) confirma esta dependencia, ya que se observa cómo, independientemente del sistema y del tipo de interacción, los valores de  $\rho_c$  se distribuyen a lo largo de una única línea. Los únicos puntos que no parecen acordes con este comportamiento son las tres interacciones  $S-C$ , que son los tres puntos que quedan por encima de esta línea en la gráfica, lo que podría deberse a un problema en el modelo de pseudoátomos.

Al ajustar funciones del tipo  $\rho_c = ae^{-bd_{xy}}$  a la evolución de estas magnitudes se obtienen unos factores de correlación excelentes (Tabla 7.3). Tan sólo en los enlaces  $X-H$  ( $X=C,N,O$ ) el resultado del ajuste no es bueno debido a que, en el reducido rango de distancias de enlace, la dispersión de los valores es muy grande. Como el análisis de la densidad electrónica ha demostrado que las interacciones  $P-O$  son cualitativamente muy diferentes a las  $C-X$  ( $X=C,N,O$ ) se

	$a$	$b$	$R$
H...O	65(25)	3,3(2)	0,961
X-H (X=C,N,O)	11(3)	1,6(3)	0,696
X-Y (X,Y=P,C,N,O)	40(3)	2,11(5)	0,986
C-X (X=C,N,O)	36(4)	2,04(7)	0,982
P-O	35(13)	2,0(3)	0,930

Tabla 7.3: Coeficientes  $a$  y  $b$  que definen las exponenciales de  $\rho_c$  en función de la distancia de enlace.

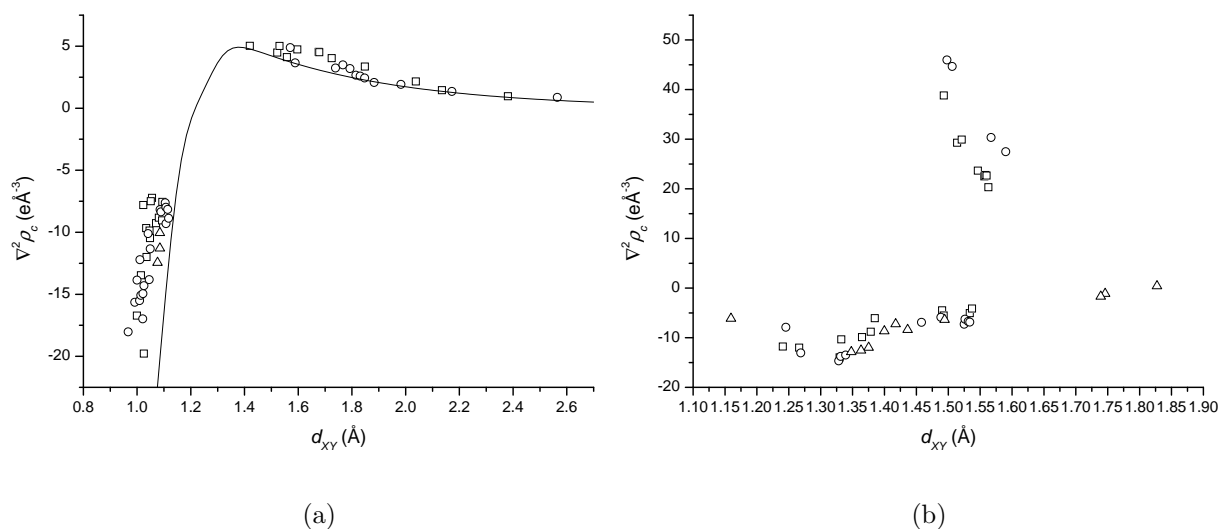


Figura 7.4:  $\nabla^2\rho_c$  en función de la distancia para (a) las interacciones X-H (X=C,N,O) y O...H y (b) el resto de interacciones. La línea continua en (a) es la dependencia observada a partir de la densidad *ab initio* en un conjunto de 79 sistemas X-F...H-Y (Espinosa *et al.*, 2002). Los símbolos están definidos como en la Figura 7.3.

han calculado por separado los parámetros  $a$  y  $b$  para ambos conjuntos de interacciones. Los valores obtenidos coinciden entre ellos y con el del conjunto total, confirmando que efectivamente la dependencia es la misma para ambos tipos de interacción.

La uniformidad observada para  $\rho_c$  se rompe en parte en el laplaciano (Figura 7.4(a)). Al igual que en  $\rho_c$  los enlaces X-H (X=C,N,O) aparecen agrupados y las interacciones O...H se distribuyen a lo largo de una exponencial. Comparando con la dependencia entre  $\nabla^2\rho_c$  y la distancia de enlace observada en los sistemas del tipo X-F...H-Y (Espinosa *et al.*, 2002), representada en la misma gráfica, se observa que el conjunto de los enlaces con hidrógeno sigue un comportamiento similar al de estas interacciones. Los enlaces de hidrógeno se sitúan muy cerca de la línea para F...H mientras que los enlaces C-H, N-H y O-H parecen seguir una única exponencial creciente que no coincide con la de F-H.

En el estudio de las interacciones F-H se utilizaron densidades *ab initio*, que tienden a presentar valores de  $\nabla^2\rho_c$  más negativos que en los modelos de pseudoátomos para los enlaces X-H covalentes. Tras obtener la densidad electrónica del LAP por cálculos *ab initio* equivalentes a los AB1, AB2 y AB3 del LHP, se compararon los valores *ab initio* de  $\nabla^2\rho_c$

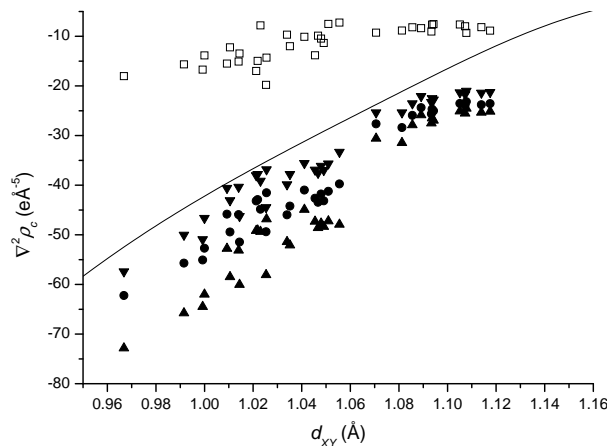


Figura 7.5:  $\nabla^2\rho_c$  en función de la distancia de enlace para las interacciones X–H. Los puntos corresponden al afinamiento XCnb ( $\square$ ) y a los cálculos *ab initio* según AB1 ( $\bullet$ ), AB2 ( $\blacktriangle$ ) y AB3 ( $\blacktriangledown$ ). La línea es la misma que en Figura 7.4(a).

para todos los enlaces X–H ( $X=C,N,O$ ) en estos dos sistemas con la dependencia observada en F–H, observándose un mejor acuerdo con estos valores que con los obtenidos a partir de los modelos multipolares (Figura 7.5). Teniendo en cuenta las discrepancias observadas entre diferentes métodos *ab initio* y que ninguno de los tres métodos de cálculo en el LHP y el LAP coincide con el utilizado para analizar la interacción F–H, podría ser que las cinco dependencias presentes en la Figura 7.5 sean la misma, o que existan relaciones muy similares para cada una de las interacciones F–H, O–H, N–H y C–H, todas ellas muy próximas.

El resto de interacciones muestra comportamientos dispares. En la Figura 7.4(b) los enlaces C–X ( $X=C,N,O$ ) corresponden a la serie de puntos con  $\nabla^2\rho_c$  negativo en el rango de distancias 1,10–1,55 Å. Para estas interacciones no se observa una correlación clara entre el laplaciano en el punto crítico y la distancia de enlace, aunque si se prescinde de los cinco enlaces con  $d_{XY}$  más pequeño, es decir, de los cuatro enlaces C–O y el enlace  $C\equiv N$ , se observa que el laplaciano crece con la distancia siguiendo un comportamiento similar al observado para los enlaces X–H ( $X=C,N,O$ ) covalentes.

La dependencia con el modelo en la posición del punto crítico de los enlaces P–O del LHP y el LAP se extiende también al laplaciano. Así, los enlaces P–O, que en la Figura 7.4(b) corresponden a los puntos en el rango 1,45–1,60 Å con laplaciano positivo, forman una curva para el LHP y otra para el LAP. A pesar de esta discrepancia, se observa una dependencia decreciente de  $\nabla^2\rho_c$  con la distancia similar a los enlaces de hidrógeno lo que, junto al valor positivo de  $\nabla^2\rho_c$ , parece relacionado con el carácter de capas cerradas de ambos tipos de interacción.

Finalmente, los enlaces S–C, que en la gráfica son los tres puntos en el rango 1,70–1,85 Å, forman un grupo aparte con valores de  $\nabla^2\rho_c$  próximos a cero. Resulta difícil afirmar si esta interacción pertenece o no a alguno de los dos grupos formados por el resto de enlaces sin hidrógeno o si en esta interacción predomina el carácter de capas cerradas o compartidas.

A pesar de las discrepancias observadas entre interacciones similares, la Figura 7.4 muestra claramente cómo las interacciones donde no interviene el hidrógeno forman dos grupos, uno para los enlaces C–X ( $X=C,N,O$ ) y otro para los enlaces P–O. La separación entre los dos



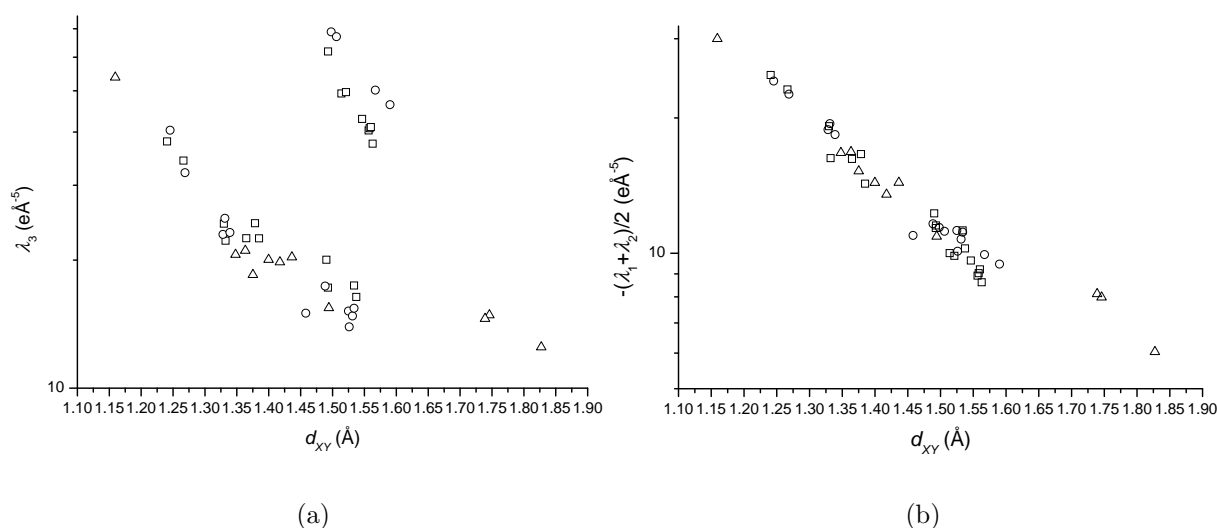


Figura 7.6: (a)  $\lambda_3$  y (b)  $-(\lambda_1 + \lambda_2)/2$  en escala logarítmica en función de la distancia de enlace para las interacciones donde no interviene el hidrógeno. Los símbolos están definidos como en la Figura 7.3

grupos se debe al comportamiento de  $\lambda_3$  ya que las curvaturas negativas presentan una dependencia con la distancia similar a la observada en  $\rho_c$ , tal como puede apreciarse en la Figura 7.6. En el caso de  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  todas las interacciones X–Y (X,Y=P,C,N,O) se sitúan sobre una misma exponencial, mientras que los tres enlaces S–C muestran el mismo comportamiento que en  $\rho_c$ , situándose ligeramente por encima de la curva. La curvatura  $\lambda_3$  reproduce los comportamientos observados en el laplaciano, tanto en la separación de las interacciones en dos tipos como en las discrepancias entre interacciones del mismo tipo. Así, se observan dos líneas en el rango 1,45–1,60 Å con valores altos de  $\lambda_3$  para los enlaces P–O, una para el LHP y la otra para el LAP. El conjunto de puntos en el rango 1,30–1,55 Å forma aproximadamente una recta, si bien la dispersión es muy grande, de la que se separan los cuatro enlaces C–O y el enlace C≡N, situados en el rango 1,10–1,25 Å. Finalmente, los tres enlaces S–C, que corresponden a las distancias de interacción más largas, no pertenecen de una manera clara a uno de los dos grupos.

Ajustando la evolución de las curvaturas a exponenciales del tipo  $\lambda_i = ae^{-bd_{XY}}$  se aprecia que el ajuste es excelente, con factores de acuerdo próximos a la unidad especialmente para las curvaturas negativas (Tabla 7.4). La peor calidad del ajuste para  $\lambda_3$  parece debida a que la curvatura positiva es muy sensible a la calidad del modelo de pseudoátomos. Las interacciones C–X (X=C,N,O) y P–O tienen claramente la misma dependencia con la distancia para las curvaturas negativas mientras que muestran un comportamiento diferente para  $\lambda_3$ . Los valores inferiores del coeficiente de correlación corresponden a los enlaces X–H (X=C,N,O) debido al reducido rango de distancias, y a P–O a causa del diferente comportamiento del LHP y el LAP.

En los enlaces de hidrógeno se observa que las curvaturas muestran la misma dependencia con la distancia de enlace que la observada en las interacciones F···H (Figura 7.7). Además, las curvaturas negativas muestran también un buen acuerdo con la curva para las distancias

		$a$	$b$	$R$
H...O	$\lambda_3$	$7(2) \cdot 10^2$	2,8(2)	0,950
	$(\lambda_1 + \lambda_2)/2$	$-35(18) \cdot 10^2$	4,7(3)	0,931
X-H (X=C,N,O)	$\lambda_3$	$15(8) \cdot 10^2$	5,8(5)	0,791
	$(\lambda_1 + \lambda_2)/2$	$-10(4) \cdot 10^2$	5,8(4)	0,893
C-X (X=C,N,O)	$\lambda_3$	$31(9) \cdot 10^2$	3,6(2)	0,899
	$(\lambda_1 + \lambda_2)/2$	$-9(1) \cdot 10^2$	2,94(9)	0,972
P-O	$\lambda_3$	$3(6) \cdot 10^5$	5,7(13)	0,659
	$(\lambda_1 + \lambda_2)/2$	$-6(5) \cdot 10^2$	2,7(5)	0,710
X-Y (X,Y=P,C,N,O)	$(\lambda_1 + \lambda_2)/2$	$-940(90)$	2,96(7)	0,977

Tabla 7.4: Coeficientes  $a$  y  $b$  que definen las exponenciales de  $\lambda_3$  y  $(\lambda_1 + \lambda_2)/2$  en función de la distancia de enlace.

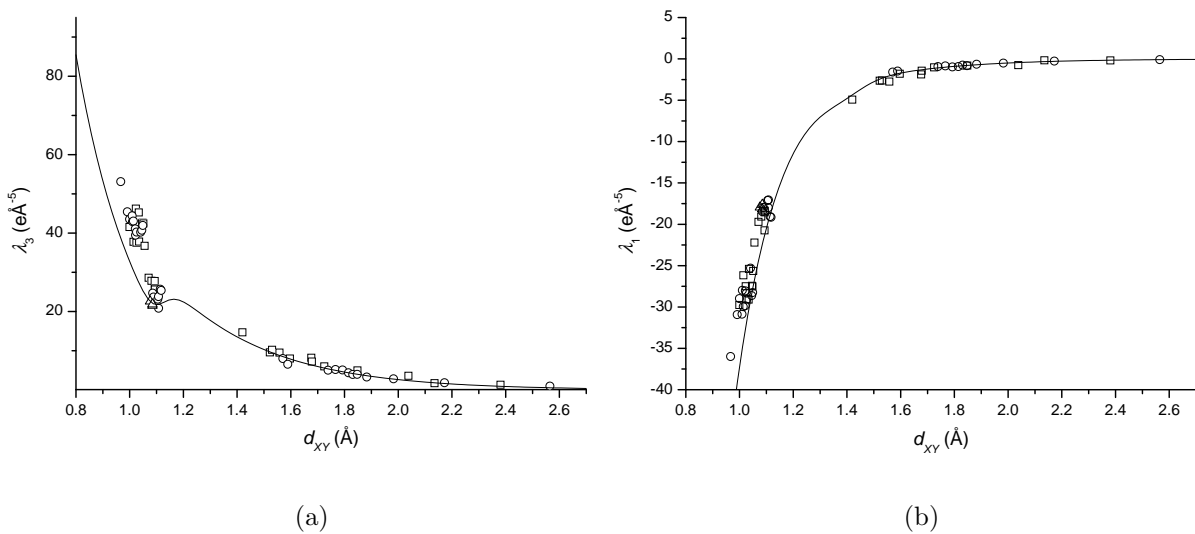


Figura 7.7: (a)  $\lambda_3$  y (b)  $\lambda_1$  en función de la distancia de enlace para las interacciones donde interviene el hidrógeno. Los símbolos están definidos como en la Figura 7.3 y las líneas corresponden a la interacción F...H (Espinosa *et al.*, 2002).

de enlace covalente que mejora para la densidad *ab initio* (Figura 7.8). Para  $\lambda_3$  en los enlaces covalentes X-H se observa el mismo efecto que en el laplaciano, aunque en este caso la densidad *ab initio* se desvía considerablemente de la curva para F-H. No es posible saber con certeza si ésto es debido a la diferente metodología utilizada para obtener la curva F-H o si la curva para estas interacciones es notablemente diferente a la de las interacciones O-H, N-H y C-H.

En el resto de interacciones la evolución de las propiedades topológicas con la distancia de enlace sugiere un comportamiento similar al de las interacciones X-H (X=C,N,O). Además, se observa que interacciones en principio diferentes como es el caso de C-O, C-C y C-N tienen prácticamente el mismo comportamiento por lo que se pueden tratar en conjunto como si se tratase de una familia de interacciones similares. Las discrepancias observadas entre miembros de una misma familia parecen más relacionadas con la calidad de los modelos de pseudoátomos que a diferencias en el tipo de interacción. Las dependencias observadas para el laplaciano y

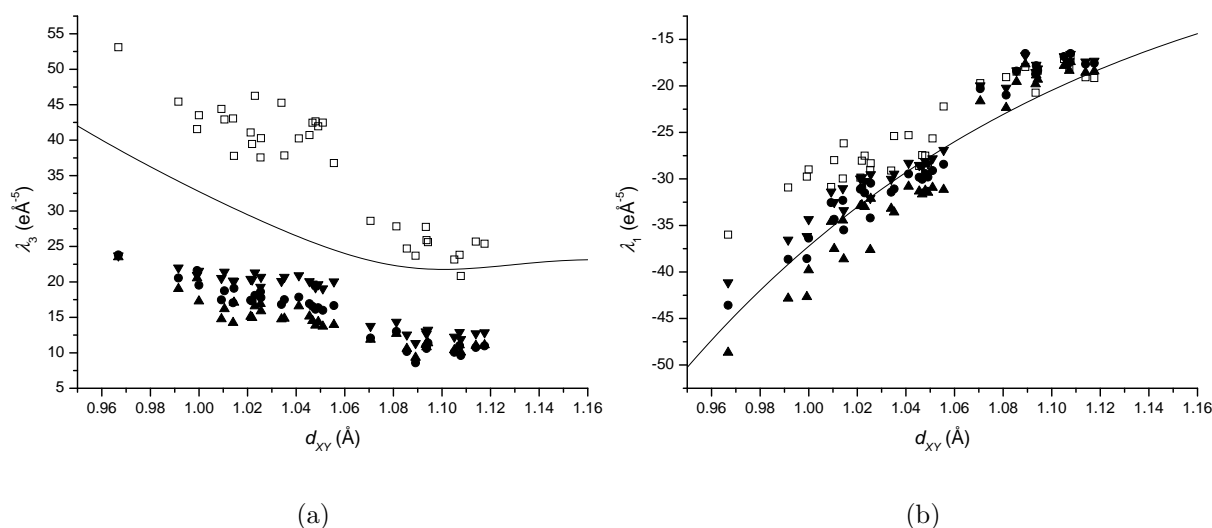


Figura 7.8: (a)  $\lambda_3$  y (b)  $\lambda_1$  en función de la distancia de enlace para las interacciones X–H (X=C,N,O). Los símbolos están definidos como en la Figura 5.10 y las líneas son las mismas que en la Figura 7.7.

sus curvaturas sugieren una clasificación en tres familias de las interacciones del conjunto:

- Interacciones H–X, con X=O, C, N, incluyendo tanto enlaces covalentes como enlaces de hidrógeno.
- Interacciones C–X, con X=O, C, N.
- Interacciones P–O.

Para cada una de estas familias existiría una dependencia de las propiedades topológicas en el punto crítico con la distancia de enlace similar a la observada para las interacciones  $F \cdots H$ . Los enlaces  $F \cdots H$  parecen pertenecer a la familia H–X (X=C,N,O), ya que las diferencias observadas entre estas interacciones y la familia H–X parecen debidas al diferente método utilizado para obtener la densidad electrónica en ambos casos. Las interacciones S–C no pueden ser asignadas con claridad a la familia C–X (X=C,N,O) o a la P–O, ya que forman un grupo aislado que bien podría situarse sobre las curvas correspondientes a cualquiera de estas dos familias. Podría incluso suceder que ambas familias fuesen indistinguibles en las distancias de las interacciones S–C.

### 7.3.2. Las densidades de energía local

En el caso de los puentes de hidrógeno, se ha conseguido relacionar las dependencias entre las propiedades topológicas en el punto crítico y la distancia de enlace con la energía de la interacción (Espinosa *et al.*, 1998, 1999a). Ésto fue posible utilizando el funcional del Abramov (Abramov, 1997), que permite estimar la densidad de energía cinética a partir de la densidad

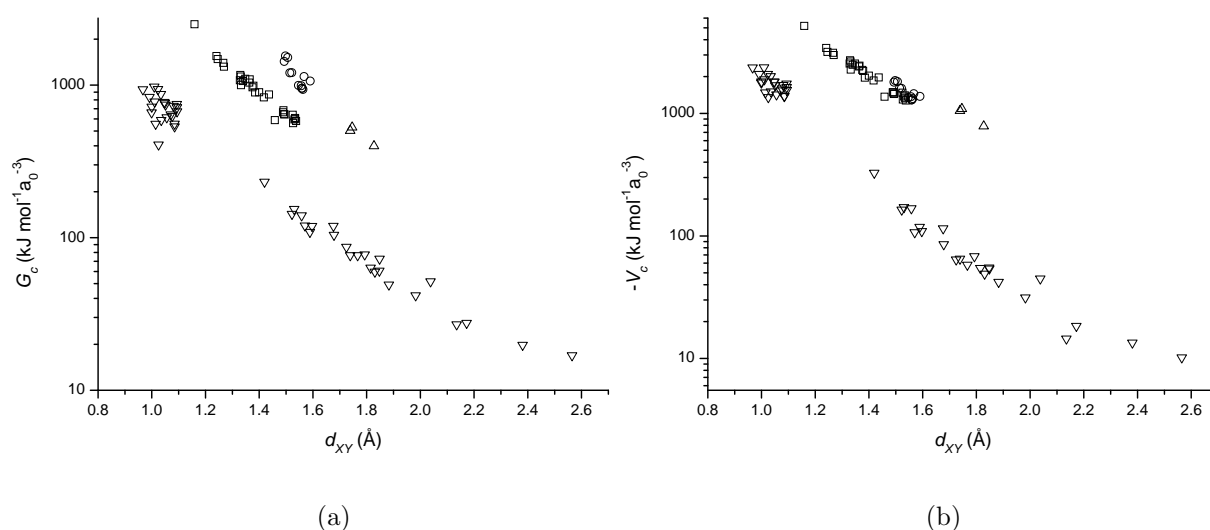


Figura 7.9: (a)  $G_c$  y (b)  $V_c$  en función de la distancia de enlace para ( $\square$ ) los enlaces C–X ( $X=C,N,O$ ), ( $\circ$ ) los enlaces P–O, ( $\Delta$ ) los enlaces S–C y ( $\nabla$ ) los enlaces de hidrógeno y los enlaces X–H ( $X=C,N,O$ ).

electrónica. La estimación proporcionada por el funcional es especialmente buena para interacciones de capas cerradas, pero también proporciona una aproximación razonable para las interacciones de capas compartidas.

Por este motivo, se utilizó la expresión (3.3) para calcular  $G_c$  en todas las interacciones interatómicas del LHP, el LAP y el BTDMTTF-TCNQ. Además, se calculó la densidad de energía potencial  $V_c$  mediante (3.4). El resultado de este cálculo muestra que en el rango de las interacciones de capas compartidas se observan relaciones entre la energía en el punto crítico y la distancia de enlace similares a las presentes en las interacciones de capas cerradas (Figura 7.9).

Al representar  $G_c$  y  $V_c$  en función de la distancia de enlace aparece una clara dependencia exponencial para las interacciones C–X ( $X=C,N,O$ ). Las interacciones P–O parecen presentar una distribución similar, si bien el reducido rango de distancias de enlace y el diferente comportamiento de los sistemas LHP y LAP impide establecer esta dependencia con la misma seguridad que en el caso C–X ( $X=C,N,O$ ). En los enlaces covalentes X–H ( $X=C,N,O$ ) no se observa una línea definida ya que la dispersión de valores sobre el reducido rango de distancias de enlace es muy grande. Además, los valores de  $G_c$  y  $V_c$  no son fiables para estas interacciones ya que debido a la corta distancia de enlace el punto crítico se encuentra próximo a un núcleo atómico, cerca de una región donde el funcional de Abramov deja de ser válido.

Los coeficientes que definen las exponenciales que relacionan  $G_c$  y  $V_c$  con la distancia de enlace fueron calculados por mínimos cuadrados para los enlaces de hidrógeno, los enlaces C–X ( $X=C,N,O$ ) y los enlaces P–O. Al igual que en Espinosa *et al.* (1998) se ajustó la evolución de las densidades de energía a funciones exponenciales del tipo  $y = ae^{-bd_{XY}}$ , obteniéndose los parámetros de la Tabla 7.5.

Aunque el acuerdo entre la dependencia observada en Espinosa *et al.* (1998) para  $G_c$  y el conjunto de enlaces de hidrógeno del LHP y el LAP es excelente, aparece una discrepan-

		$a$	$b$	$R$
H...O	$G_c$	$12(2) \cdot 10^3$	2,73(9)	
Espinosa <i>et al.</i> (1998)	$V_c$	$-50(1) \cdot 10^3$	3,6(1)	
H...O	$G_c$	$12(3) \cdot 10^3$	2,9(2)	0,979
LHP y LAP	$V_c$	$-2(1) \cdot 10^5$	4,7(3)	0,971
H...O	$G_c$	$7(2) \cdot 10^3$	2,5(1)	0,979
LHP y LAP*	$V_c$	$-40(20) \cdot 10^3$	3,6(3)	0,966
C-X (X=C,N,O)	$G_c$	$1,9(4) \cdot 10^3$	3,8(2)	0,976
LHP, LAP y TCNQ	$V_c$	$-2,9(5) \cdot 10^5$	3,6(1)	0,982
C-X (X=C,N,O)	$G_c$	$86(13) \cdot 10^3$	3,3(1)	0,985
LHP, LAP y TCNQ**	$V_c$	$-18(3) \cdot 10^5$	3,2(1)	0,982
P-O	$G_c$	$5(7) \cdot 10^6$	5,4(2)	0,861
LHP y LAP	$V_c$	$-0,9(8) \cdot 10^6$	4,2(6)	0,909
X-Y (X,Y=P,C,N,O)**	$V_c$	$-19(3) \cdot 10^5$	3,2(1)	0,972

Tabla 7.5: Coeficientes  $a$  y  $b$  que definen las exponenciales de  $G_c$  y  $V_c$  en función de la distancia. En \* el puente de hidrógeno más fuerte del LHP fue eliminado. En \*\* se omitió el enlace C $\equiv$ N del TCNQ.

cia importante entre ambos conjuntos al comparar  $V_c$ . El acuerdo se consigue eliminando la interacción intermolecular más fuerte del conjunto, que es el enlace H13...O12 del LHP. La distancia de enlace para esta interacción (1,420(1) Å) está fuera del rango de distancias de las interacciones utilizadas para obtener las relaciones empíricas de Espinosa *et al.* (1998), que está comprendido entre 1,56 y 1,97 Å, y se encuentra en una región donde, según el estudio de las interacciones F...H, comienza la transición del puente de hidrógeno al enlace covalente. En los enlaces F...H se observa que los efectos de la transición comienzan a una distancia de enlace más larga para  $V_c$  que para  $G_c$ , lo que explicaría el que la discrepancia sólo sea apreciable para  $V_c$ .

En la familia C-X (X=C,N,O) el ajuste a una exponencial es excelente tanto para  $G_c$  como para  $V_c$ , aunque los parámetros que definen las curvas son significativamente diferentes si se incluye o no el triple enlace C $\equiv$ N del TCNQ, que es la interacción con  $d_{XY}$  más pequeña y que en la Figura 7.9 aparece desplazada de la línea donde se sitúan el resto de interacciones de la misma familia. Este comportamiento puede deberse, al igual que en los enlaces covalentes X-H, a la reducida distancia de enlace, que sitúa el punto crítico cerca de los núcleos. Las interacciones P-O se sitúan sobre la misma curva que la obtenida en  $V_c$  para la familia C-X (X=C,N,O) cuando se omite el enlace C $\equiv$ N, lo que parece indicar que ambas familias podrían presentar la misma dependencia para esta magnitud. Este resultado debe tomarse con reservas ya que el coeficiente de  $b$  calculado únicamente para las interacciones P-O no coincide con el que se obtiene ajustando una única curva a ambas familias de interacciones, si bien esto podría deberse al reducido rango de distancias de enlace en la familia P-O.

En el caso de los enlaces de hidrógeno es conocida también la existencia de relaciones de proporcionalidad entre  $G_c$  y  $\lambda_3$  por un lado y  $V_c$  y  $(\lambda_1 + \lambda_2)$  por el otro, lo que permite relacionar las curvaturas con las componentes de la energía electrónica en el punto crítico. En las familias C-X (X=C,N,O) y P-O estas relaciones de proporcionalidad también están presentes (Figura 7.10), aunque en este caso la dispersión de los valores alrededor de la recta  $y = mx$  es mayor que para los enlaces de hidrógeno. Las constantes de proporcionalidad (Tabla

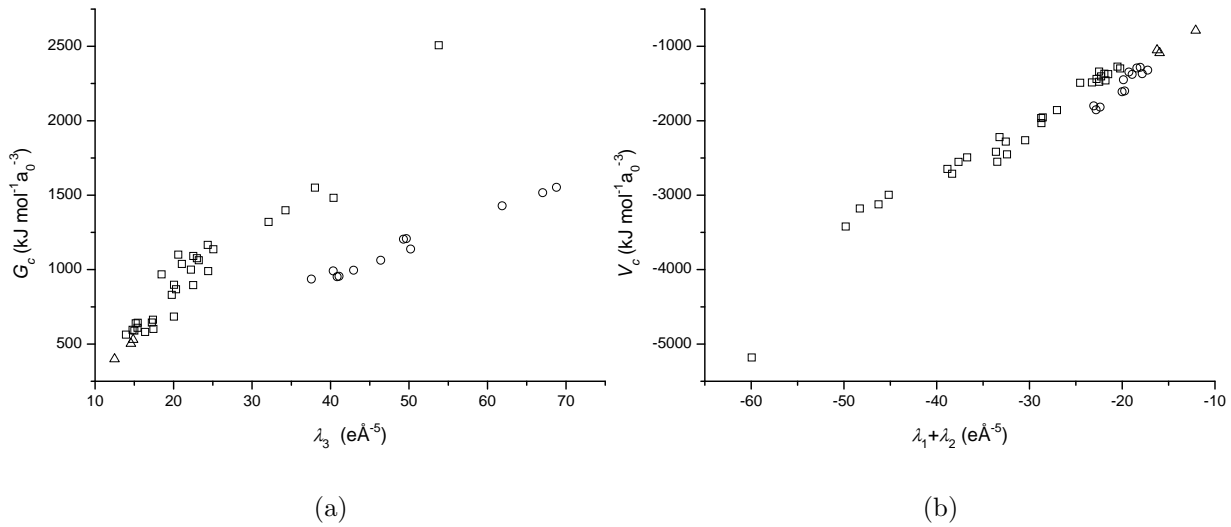


Figura 7.10: (a)  $G_c$  en función de  $\lambda_3$  y (b) en función de  $(\lambda_1 + \lambda_2)$  para los enlaces ( $\square$ ) C-X ( $X=C,N,O$ ), ( $\circ$ ) P-O y ( $\triangle$ ) S-C.

		$m$	$R$
H $\cdots$ O	$G_c = m\lambda_3$	15,3(1)	0,98
Espinosa <i>et al.</i> (1998)	$V_c = m(\lambda_1 + \lambda_2)$	35,1(7)	0,95
H $\cdots$ O	$G_c = m\lambda_3$	15,1(1)	0,997
LHP y LAP	$V_c = m(\lambda_1 + \lambda_2)$	33,4(4)	0,996
C-X ( $X=C,N,O$ )	$G_c = m\lambda_3$	42,8(8)	0,962
LHP, LAP y TCNQ	$V_c = m(\lambda_1 + \lambda_2)$	70,0(1)	0,975
P-O	$G_c = m\lambda_3$	23,3(2)	0,991
LHP y LAP	$V_c = m(\lambda_1 + \lambda_2)$	76,5(13)	0,945

Tabla 7.6: Constantes de proporcionalidad entre densidades de energía en el punto crítico y las curvaturas.  $m$  es la constante de proporcionalidad y  $R$  el factor de correlación.

7.6) son diferentes para cada familia, siendo en los tres casos la constante que relaciona  $G_c$  y  $\lambda_3$  menor que la observada entre  $V_c$  y  $(\lambda_1 + \lambda_2)$ . La constante entre  $V_c$  y  $(\lambda_1 + \lambda_2)$  para los enlaces de hidrógeno del LHP y el LAP es ligeramente más pequeña que la de Espinosa *et al.* (1998), sin que eliminar la interacción H13 $\cdots$ O12 produzca un mejor acuerdo entre ambos conjuntos de datos. Las tres familias parecen presentar por tanto comportamientos análogos, independientemente de su carácter de capas cerradas o compartidas.

Si dos magnitudes  $y_1$  e  $y_2$  varían con la distancia de enlace según leyes exponenciales de la forma  $y_1 = a_1 e^{-b_1 d_{XY}}$  y  $y_2 = a_2 e^{-b_2 d_{XY}}$ , es fácil demostrar eliminando  $d_{XY}$  entre las dos expresiones que existe una relación entre ambas magnitudes de la forma:

$$\left(\frac{y_1}{a_1}\right)^{b_2} = \left(\frac{y_2}{a_2}\right)^{b_1} \quad (7.2)$$

Cuando  $b_1 = b_2$  estas magnitudes son proporcionales, que es lo que sucede entre  $G_c$  y  $\lambda_3$

	Fórmula (7.3)		Mínimos cuadrados		
	$a$	$b$	$a$	$b$	$R$
O...H	6(4)	0.62(6)	4.2(4)	0.69(2)	0.991
P-O	0.1(9)	1.3(2)	0.07(3)	1.33(7)	0.987
C-X (X=C,N,O)	0.4(3)	1.06(6)	0.24(3)	1.08(2)	0.996
C-C			0.54(8)	0.97(2)	0.997

Tabla 7.7: Coeficientes  $a$  y  $b$  para relaciones del tipo  $G_c = aV_c^b$  obtenidas a partir de (7.3) y por un ajuste de mínimos cuadrados.

para los tres conjuntos de interacciones, tal como puede apreciarse comparando los coeficientes  $b$  en las Tablas 7.4 y 7.9. La proporcionalidad entre  $V_c$  y  $(\lambda_1 + \lambda_2)$  es clara para los enlaces de hidrógeno pero no así para el resto de interacciones, donde la esperada coincidencia en los valores de  $b$  no se observa. Para C-X (X=C,N,O) la proporcionalidad sólo existe si se prescinde del enlace C≡N.

En las interacciones P-O, o bien al menos uno de los coeficientes  $b$  de las exponenciales para la energía potencial y las curvaturas negativas es erróneo, o bien la proporcionalidad entre estas dos magnitudes es ficticia. Los coeficientes  $b$  podrían estar mal determinados por el reducido rango de distancias de interacción para estos enlaces aunque también podría suceder que, si el rango de valores de  $(\lambda_1 + \lambda_2)$  fuese mayor, lo que aparenta ser una recta mostraría ser una curva. El comportamiento conjunto de las familias P-O y C-X (X=C,N,O), que sugiere que la evolución de  $V_c$  y  $(\lambda_1 + \lambda_2)$  con la distancia es la misma para ambas familias, apunta a una indeterminación en  $b$  como causa más probable de esta incoherencia.

Aplicando la fórmula (7.2) a  $G_c$  y  $V_c$  se obtiene la siguiente relación entre estas dos magnitudes:

$$G_c = a_G a_V^{-\frac{b_G}{b_V}} V_c^{\frac{b_G}{b_V}} \quad (7.3)$$

donde  $a_G$ ,  $b_G$ ,  $a_V$  y  $b_V$  son los coeficientes que definen las dependencias exponenciales de  $G_c$  y  $V_c$  con la distancia de enlace. Suponiendo una relación del tipo  $G_c = aV_c^b$  entre  $G_c$  y  $V_c$  y calculando los coeficientes  $a$  y  $b$  bien sea a partir de (7.3) o mediante un ajuste de mínimos cuadrados (Tabla 7.7) se observa que en los enlaces de hidrógeno  $b$  es menor que la unidad mientras que en los enlaces C-X (X=C,N,O) es aproximadamente igual a la unidad y en los enlaces P-O es mayor a la unidad, lo que refleja comportamientos cualitativamente diferentes.

En los puentes de hidrógeno  $b_V$  es mayor que  $b_G$ , por lo que  $G_c$  aumenta más despacio que  $V_c$  al acercarse el hidrógeno al oxígeno.  $V_c$  y  $G_c$  tienen unidades de presión, por lo que  $V_c$  se interpreta como la presión de los átomos sobre los electrones del enlace y  $G_c$  como la reacción de éstos, es decir, como la presión que ejercen los electrones en el enlace sobre los átomos. Cuando la distancia de enlace disminuye la presión sobre los electrones aumenta por lo que  $V_c$  crece, a lo que los electrones responden aumentando su energía cinética  $G_c$ . Al ser  $b_V$  mayor que  $b_G$  la presión sobre los electrones crece proporcionalmente más rápido que la reacción de éstos al reducirse la distancia de enlace, por lo que la contribución de la energía cinética a la energía electrónica total disminuye (Figura 7.11(a)).

Este comportamiento no se observa en las familias C-X (X=C,N,O) y P-O (Figuras 7.11(b) y 7.11(c) respectivamente). En el primer caso  $b_V$  y  $b_G$  son prácticamente iguales, por lo que la respuesta de los electrones parece ser proporcional al aumento de presión sobre ellos. En

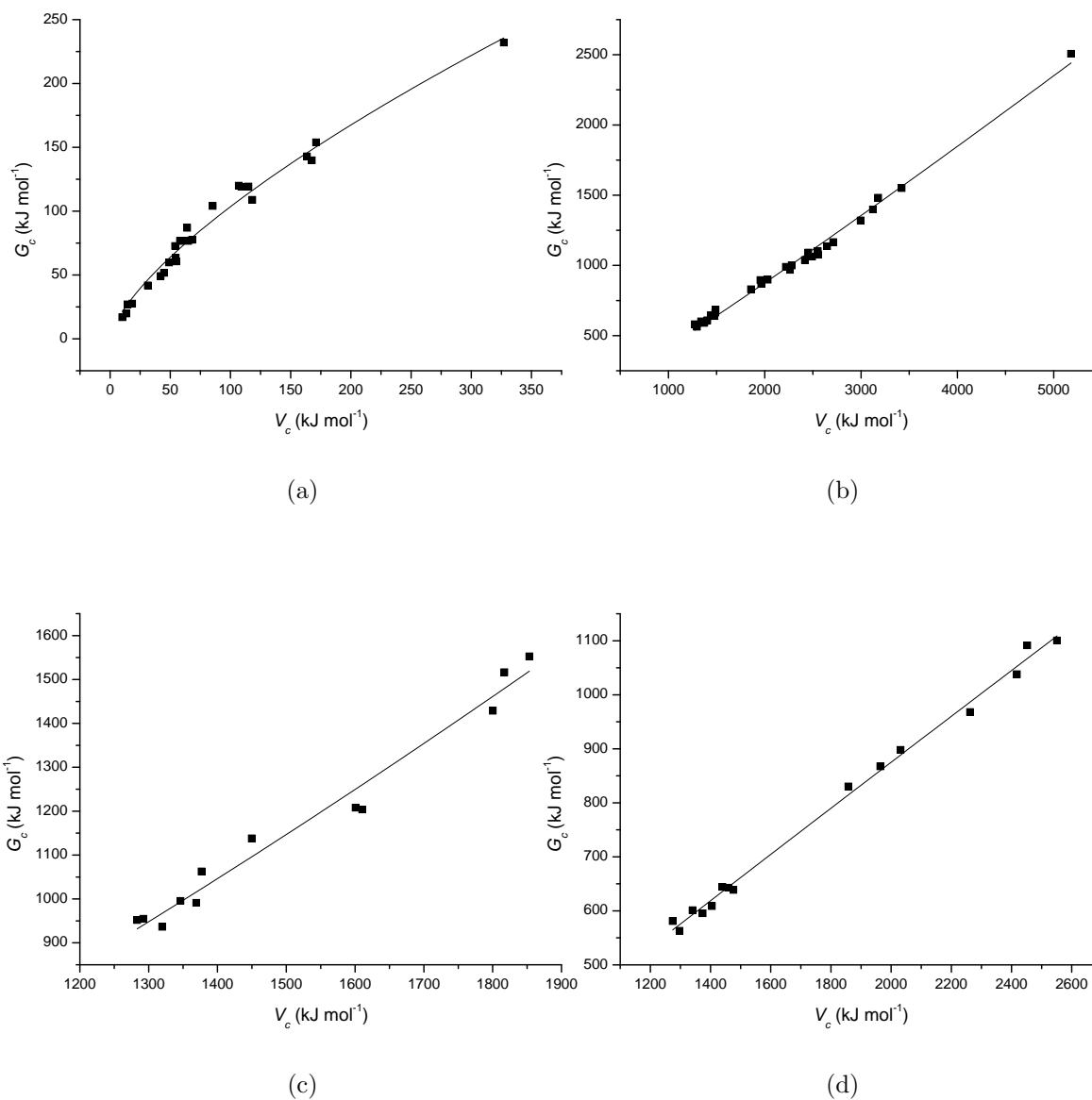


Figura 7.11:  $G_c$  en función de  $V_c$  para (a) los enlaces de hidrógeno, (b) los enlaces C-X (X=C,N,O), (c) los enlaces P-O y (d) los enlaces C-C). Las líneas corresponden al ajuste por mínimos cuadrados de funciones del tipo  $G_c = aV_c^b$ .



el caso de los enlaces P–O la situación es inversa ya que  $b_G$  es mayor que  $b_V$ , por lo que la respuesta de los electrones es más fuerte que el aumento de presión sobre ellos.

El origen de estas diferencias podría deberse a que se trata de tipos de interacción distintas. Un enlace de hidrógeno es una interacción de capas cerradas principalmente electrostática entre dos átomos alejados, por lo que la densidad electrónica entre los átomos es pequeña. A medida que la distancia de enlace es más corta, los electrones están cada vez más localizados, lo que se refleja en un aumento de la energía potencial en el punto crítico. Debido a la reducida densidad electrónica en la región de enlace, la repulsión entre electrones es poco importante por lo que la energía potencial crece más rápido que la energía cinética.

El enlace P–O presenta propiedades que lo identifican también como una interacción de capas cerradas, si bien el valor de  $\rho_c$  es grande en comparación a los enlaces de hidrógeno, por lo que la superposición entre los orbitales de los átomos que interaccionan es importante. Al haber una concentración alta de electrones en la región del enlace una reducción en la distancia interatómica produce un aumento fuerte de la repulsión entre electrones, con lo que se evita un aumento en la localización electrónica y el carácter de capas cerradas de la interacción se conserva.

Según esta interpretación, cuando en una interacción de capas cerradas se cumple  $b_V > b_G$  la reducción en la distancia interatómica prepara la transición a una interacción de capas compartidas, mientras que cuando  $b_G > b_V$  el enlace conserva su carácter de capas cerradas a pesar del aumento de la presión sobre los electrones. En una interacción de capas compartidas, como es el caso de los enlaces covalentes de la familia C–X (X=C,N,O), no aparece ninguna de las dos tendencias, sino que el aumento de la energía cinética como resultado de la repulsión es proporcional al aumento de la energía potencial, lo que parece indicar que el sistema se encuentra en un régimen estable donde la distribución de la energía no varía con la distancia. El coeficiente  $b$  ligeramente superior a la unidad se debe a la presencia de enlaces más o menos polares, como el C–N o el C–O, lo que da a estas interacciones un ligero carácter iónico y lo aproxima a la situación en los enlaces P–O. Si se ajusta una curva  $G_c = aV_c^b$  únicamente a las interacciones C–C se obtiene un coeficiente  $b$  prácticamente igual a la unidad, mostrando que  $G_c$  y  $V_c$  son proporcionales para este tipo de interacción (Figura 7.11(d)).

## 7.4. Los puntos de enlace en el potencial electrostático

Representando las propiedades topológicas de los puntos críticos del potencial electrostático en función de la distancia se observan dependencias similares a las presentes en la densidad electrónica (Figura 7.12) tanto para el laplaciano del potencial  $\nabla^2 V_c$  como para sus curvaturas  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  y  $\gamma_3$ . En las curvaturas la separación de las interacciones en tres familias es más evidente que en la densidad electrónica, como puede apreciarse en la distribución de los puntos a lo largo de las exponenciales.

La dependencia exponencial de las curvaturas es muy clara y la dispersión de los valores muy pequeña (Tabla 7.8). No aparece ninguna relación evidente entre las curvaturas del potencial y sus análogas para la densidad electrónica, si bien es notable que el coeficiente  $b$  de  $\gamma_3$  es más pequeño que el de  $\lambda_3$  para los cuatro tipos de interacción considerados. Una diferencia cualitativa importante es el comportamiento de las curvaturas negativas para las interacciones C–X (X=C,N,O) y P–O, que forman una única curva en la densidad electrónica mientras que en el potencial aparece una exponencial para cada una de las dos familias, si bien ambas curvas

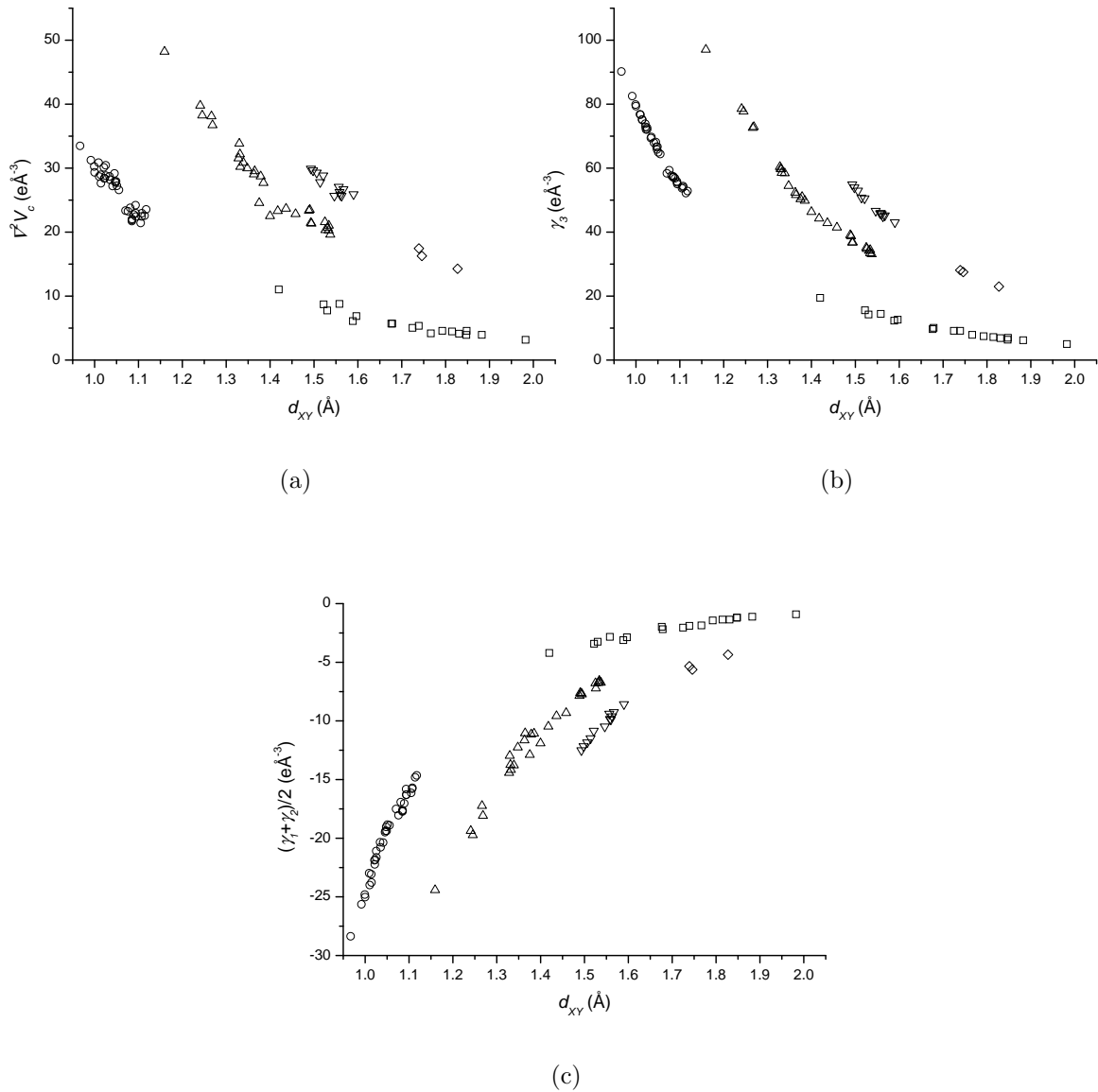


Figura 7.12: Propiedades topológicas en los puntos críticos del potencial electrostático. Las propiedades representadas son (a)  $\nabla^2 V_c$ , (b)  $\gamma_3$  y (c)  $(\gamma_1 + \gamma_2)/2$ . ( $\square$ ) corresponde a  $H \cdots O$ , ( $\circ$ ) a  $X-H$  ( $X=C,N,O$ ), ( $\Delta$ ) a  $C-X$  ( $X=C,N,O$ ), ( $\nabla$ ) a  $P-O$  y ( $\diamond$ ) a  $S-C$ .

		$a$	$b$	$R$
H...O	$\nabla^2 V_c$	230(60)	2,2(1)	0,965
	$\gamma_3$	650(60)	2,48(5)	0,996
	$(\gamma_1 + \gamma_2)/2$	-250(50)	2,8(1)	0,984
X-H (X=C,N,O)	$\nabla^2 V_c$	660(150)	3,1(2)	0,922
	$\gamma_3$	$35(2) \cdot 10^2$	3,80(6)	0,995
	$(\gamma_1 + \gamma_2)/2$	$-18(2) \cdot 10^2$	4,3(1)	0,987
C-X (X=C,N,O)	$\nabla^2 V_c$	690(60)	2,30(6)	0,990
	$\gamma_3$	$29(2) \cdot 10^2$	2,92(5)	0,997
	$(\gamma_1 + \gamma_2)/2$	$-17(2) \cdot 10^2$	3,62(9)	0,993
P-O	$\nabla^2 V_c$	390(150)	1,7(2)	0,909
	$\gamma_3$	$27(4) \cdot 10^2$	2,6(1)	0,992
	$(\gamma_1 + \gamma_2)/2$	$-3(1) \cdot 10^2$	3,8(2)	0,987
P-O y S-C *	$\gamma_3$	$28(2) \cdot 10^2$	2,65(4)	0,998
	$(\gamma_1 + \gamma_2)/2$	$-16(3) \cdot 10^2$	3,3(1)	0,989
C-X (X=C,N,O) y S-C*	$\gamma_3$	$22(3) \cdot 10^2$	2,70(9)	0,970
	$(\gamma_1 + \gamma_2)/2$	$-12(2) \cdot 10^2$	3,4(1)	0,969

Tabla 7.8: Coeficientes  $a$  y  $b$  que definen las exponenciales de  $\nabla^2 V_c$  y  $\gamma_3$  y  $(\gamma_1 + \gamma_2)/2$  en función de la distancia de enlace  $d_{XY}$ . Las curvas marcadas con \* están representadas en la Figura 7.13.

parecen tener el mismo exponente. Además, las curvaturas negativas tienen, para todos los tipos de interacción, un exponente mayor que la positiva en el caso del potencial electrostático, algo que no sucede en la densidad electrónica.

Hay que notar que, si bien el ajuste del laplaciano del potencial a una exponencial es excelente para todas las interacciones, parece más razonable suponer que esta magnitud es en realidad la suma de las exponenciales asociadas a las curvaturas. Los parámetros que definen estas exponenciales garantizan que los valores de  $\nabla^2 V_c$  sean positivos en todo el rango de distancias, ya que  $\gamma_3$  es siempre superior a  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , lo que no sucede en la densidad electrónica.

Al igual que en la topología de la densidad electrónica,  $\nabla^2 V_c$  para las interacciones S-C se sitúa entre las curvas asociadas a C-X (X=C,N,O) y P-O, sin que parezca clara su pertenencia a una de las dos familias. En las curvaturas del potencial, donde la dispersión de valores es muy pequeña, las interacciones S-C y P-O parecen situarse sobre la misma curva. Ésto puede apreciarse representando las curvas ajustadas a los conjuntos de datos P-O y S-C por un lado y C-X (X=C,N,O) por el otro, ya que mientras en el primer caso el ajuste es excelente, en el segundo las interacciones S-C quedan fuera de la curva (Figura 7.13). Según este criterio S-C formaría parte de la misma familia que P-O.

Es interesante notar cómo, tanto para el laplaciano del potencial como para sus curvaturas, los parámetros que definen las exponenciales tienden a ordenarse de tal forma que la familia C-X (X=C,N,O) se sitúa entre los enlaces covalentes con hidrógeno y los enlaces P-O. La ordenación es evidente por ejemplo para los coeficientes  $b$  de  $\nabla^2 V_c$  y  $\gamma_3$ , mientras que en otros casos, como los coeficientes  $a$ , la ordenación no es clara debido al error del parámetro. Esta ordenación sugiere una dependencia de los parámetros  $a$  y  $b$  con propiedades de los átomos que forman el enlace de tal forma que contra más grandes son los átomos que interaccionan más pequeños son los coeficientes. Suponiendo que las interacciones P-O y S-C pertenecen a

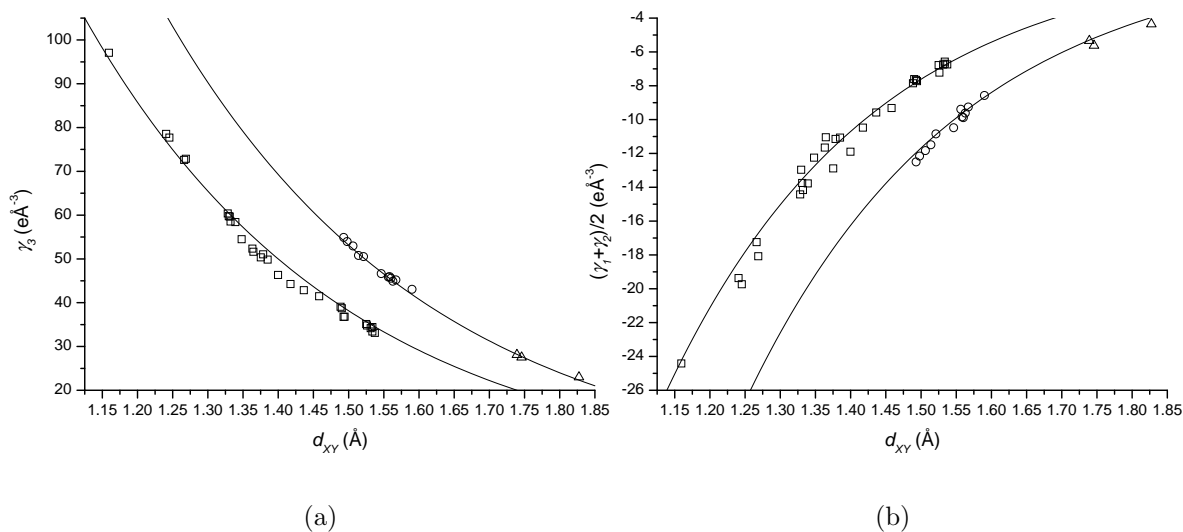


Figura 7.13: (a)  $\gamma_3$  y (b)  $(\gamma_1 + \gamma_2)/2$  en función de la distancia de enlace para las interacciones (□) X–H (X=C,N,O), (○) P–O y (Δ) S–C. Las curvas representadas corresponden a los ajustes marcados con \* en la Tabla 7.8.

la misma familia, se puede proponer como criterio para clasificar las interacciones la línea de la tabla periódica a la que pertenecen los átomos enlazados, aunque esta hipótesis debería ser verificada con un análisis de más tipos de interacción.

Para explorar mejor la relación entre ambas topologías, se calcularon las curvaturas del potencial electrostático en la posición del punto crítico de la densidad electrónica (Figura 7.14), observándose diferencias importantes respecto al comportamiento de las curvaturas en el punto crítico del potencial. En el punto crítico de la densidad se observa la misma agrupación de interacciones que en el potencial, si bien la dispersión de los valores es mucho mayor y la dependencia exponencial no es tan evidente. El comportamiento de las curvaturas del potencial en los puntos críticos de la densidad presenta características observadas en la topología de la densidad electrónica que no estaban presentes en los puntos críticos del potencial. Así, los enlaces P–O forman dos curvas, una para el LHP y otra para el LAP, y los enlaces S–C y P–O no parecen pertenecer a la misma familia de interacciones.

En el estudio de la topología de la densidad electrónica se observa cómo la densidad electrónica en los puntos críticos de enlace presenta, para cada familia de interacciones, una dependencia exponencial con la distancia de enlace. El análisis de la topología del potencial electrostático muestra que la densidad electrónica, al ser proporcional al laplaciano del potencial electrostático según la ecuación de Poisson, debería corresponder a la suma de las exponenciales asociadas a las curvaturas de  $\nabla^2 V_c$ . La dependencia de  $\rho_c$  en función de la distancia de enlace se puede expresar de dos formas, bien como una única exponencial o como la suma de las exponenciales que definen las curvaturas del potencial. Ambas dependencias serán la misma si los coeficientes  $b$  de las exponenciales para la densidad y las curvaturas del potencial coinciden, algo que no sucede para ninguna de las familias de interacciones (Tabla 7.9).

Como se puede apreciar en la Figura 7.15, tanto las curvas ajustadas directamente a la

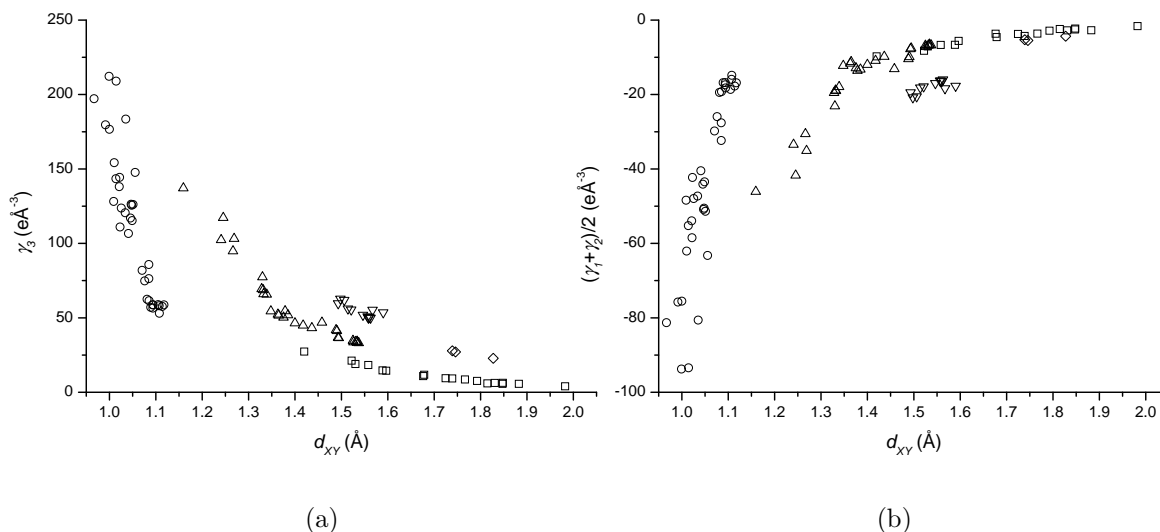


Figura 7.14: (a)  $\gamma_3$  y (b)  $(\gamma_1 + \gamma_2)/2$  en el punto crítico de la densidad electrónica en función de la distancia de enlace. Los símbolos están definidos como en la Figura 7.12.

		$a$	$b$	$R$
H...O	$\gamma_3$	$43(7) \cdot 10^2$	3,5(1)	0,994
	$(\gamma_1 + \gamma_2)/2$	$-9(2) \cdot 10^2$	3,2(2)	0,982
X-H (X=C,N,O)	$\gamma_3$	$1,6(14) \cdot 10^6$	9,2(8)	0,894
	$(\gamma_1 + \gamma_2)/2$	$-3,4(42) \cdot 10^6$	10,8(12)	0,861
C-X (X=C,N,O)	$\gamma_3$	$18(4) \cdot 10^3$	4,2(2)	0,973
	$(\gamma_1 + \gamma_2)/2$	$-34(14) \cdot 10^3$	5,6(3)	0,953
P-O (LHP)	$\gamma_3$	$27(3) \cdot 10^2$	2,54(7)	0,997
	$(\gamma_1 + \gamma_2)/2$	$-9(2) \cdot 10^2$	2,6(1)	0,992
P-O (LAP)	$\gamma_3$	870(70)	1,76(5)	0,999
	$(\gamma_1 + \gamma_2)/2$	-300(10)	1,77(3)	0,9996

Tabla 7.9: Coeficientes  $a$  y  $b$  que definen las exponenciales de  $\gamma_3$  y  $(\gamma_1 + \gamma_2)/2$  en la posición del punto crítico de la densidad electrónica en función de la distancia de enlace  $d_{XY}$ .

densidad en el punto crítico como las calculadas a partir de las curvaturas del potencial reproducen aproximadamente el comportamiento de cada grupo de interacciones en el rango de distancias correspondiente. La suma de curvaturas no parece ajustarse tan bien a los puntos experimentales como la exponencial única, debido posiblemente a los errores en los parámetros producidos por la dispersión de valores. Tan sólo en la región de los enlaces C-X (X=C,N,O) con distancia más corta se observa una discrepancia significativa entre ambas curvas ya que  $\rho_c$  según las curvaturas del potencial presenta un máximo en esta zona, lo que también podría tener su origen en los errores de los parámetros de las exponenciales de las curvaturas.

El hecho de que la representación de la topología del potencial y de la densidad sean igualmente adecuadas para describir  $\rho_c$  plantea la cuestión de cuál es la verdadera dependencia entre esta magnitud y la distancia de enlace. Según la topología del potencial, la coincidencia

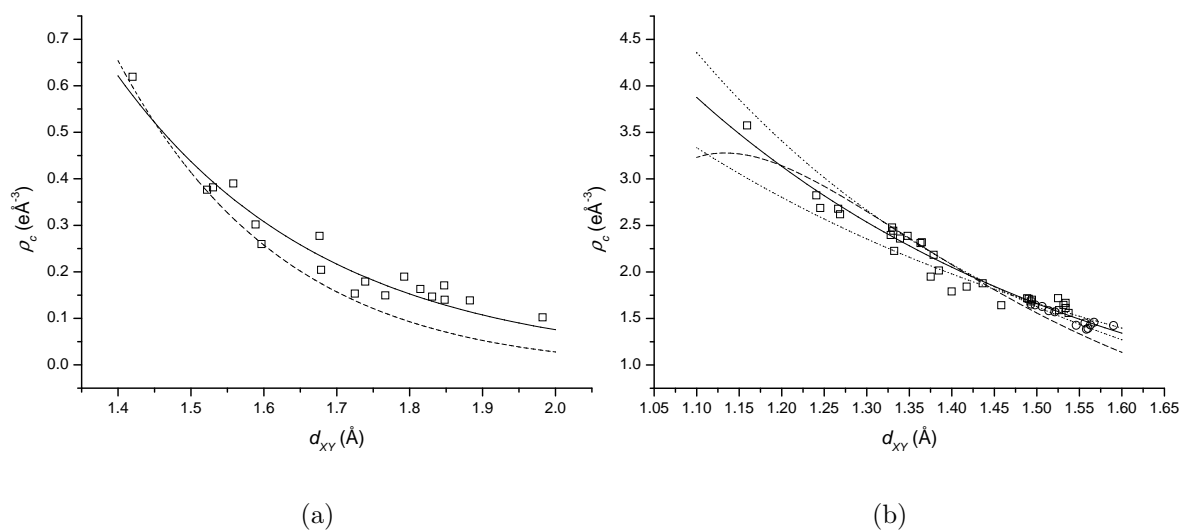


Figura 7.15:  $\rho_c$  en el punto crítico de la densidad en función de  $d_{XY}$  para (a) los enlaces de hidrógeno y (b) los enlaces ( $\square$ ) C–X (X=C,N,O) y ( $\circ$ ) P–O. La línea continua es la exponencial ajustada a los valores representados mientras que las otras curvas están calculadas a partir de la suma de las exponenciales para  $\gamma_3$  y  $(\gamma_1 + \gamma_2)/2$ . En (a) la línea discontinua corresponde a los puentes de hidrógeno. En (b) la línea discontinua corresponde a los enlaces C–X (X=C,N,O) y las punteadas a los enlaces P–O del LHP y el LAP.

entre las curvas para C–X (X=C,N,O) y P–O es casual, ya que la dependencia para ambas interacciones es en principio diferente. La topología de la densidad parece sugerir por el contrario que existe una única curva para las dos familias de interacciones.

La situación en  $\rho_c$  es común a muchas de las magnitudes analizadas en este capítulo. Por un lado,  $\rho_c$  muestra una dependencia exponencial y por otro puede ser derivada a partir de otras magnitudes que también muestran dependencia exponencial, por lo que  $\rho_c$  se puede expresar tanto por una exponencial como por una combinación lineal de funciones de este tipo. Resulta muy difícil saber, de entre todas las magnitudes analizadas, cuáles son las que presentan una genuina dependencia exponencial definida por unos parámetros que puedan ser relacionados con las propiedades de los átomos enlazados. La escasa dispersión de valores en algunas de las dependencias, como es el caso de  $\gamma_3$  y  $(\gamma_1 + \gamma_2)/2$  en el punto crítico del potencial electrostático indican que posiblemente sean éstas las magnitudes a partir de las cuales sea posible derivar la dependencia con la distancia de enlace del resto de magnitudes.

## Bibliografía

- Abramov, Y. A. (1997) *Acta Cryst.* **A53**, 264–272.
- Espinosa, E., Alkorta, I., Elguero, J., Molins, E. (2002) *J. Chem. Phys.* **117**, 5529–5542.
- Espinosa, E., Lecomte, C., Molins, E. (1999a) *Chem. Phys. Lett.* **300**, 745–748.
- Espinosa, E., Molins, E. (2000) *J. Chem. Phys.* **113**, 5686–5694.

- Espinosa, E., Molins, E., Lecomte, C. (1998) *Chem. Phys. Lett.* **285**, 170–173.
- Espinosa, E., Souhassou, M., Lachekar, H., Lecomte, C. (1999b) *Acta Cryst.* **B55**, 563–572.
- Pérès, N., Boukhris, A., Souhassou, M., Gavoille, G., Lecomte, C. (1999) *Acta Cryst.* **A55**, 1038–1048.
- Souhassou, M. (1999) *NewProp: Computer Program to Calculate the Topological Properties of Electron Density*. CNRS ESA 7036, Université Henri Poincaré, Nancy.
- Souhassou, M., Blessing, R. H. (1999) *J. Appl. Cryst.* **32**, 210–217.

# Conclusiones



En la primera parte de este trabajo, la densidad electrónica del fosfato de L-histidina ácido fosfórico ha sido obtenida a partir de factores de estructura de rayos X y neutrones utilizando el método  $X-(X+N)$ . El modelo de la densidad electrónica obtenido cumple los criterios de calidad utilizados normalmente, es decir, una buena estadística en los afinamientos de mínimos cuadrados, unos mapas residuales prácticamente planos en todo el espacio y una prueba del enlace rígido que refleja una buena deconvolución entre las contribuciones de la vibración térmica y la densidad estática a los factores de estructura. Además, el análisis de la densidad de deformación muestra un buen acuerdo entre esta densidad y otras densidades electrónicas obtenidas por un procedimiento similar.

Los criterios de calidad utilizados no permitieron sin embargo detectar un problema en el tratamiento de los hidrógenos durante los afinamientos de mínimos cuadrados. En el caso del LHP, la estrategia habitual consistente en extender el desarrollo multipolar hasta el término cuadrupolar para los hidrógenos produce un problema de exceso de parámetros. Los parámetros que describen la densidad electrónica alrededor de estos átomos están pobremente determinados, por lo que las propiedades topológicas de los puntos críticos de los enlaces de hidrógeno no se ajustan a la curva empírica esperada en este tipo de interacciones.

El problema se corrige truncando el desarrollo multipolar para los hidrógenos en el término dipolar. Este resultado muestra la necesidad de prestar especial atención al tratamiento de los hidrógenos, especialmente cuando se dispone de datos de neutrones, ya que una mala determinación de la densidad electrónica alrededor de estos átomos tiene escaso impacto en los parámetros estadísticos y la prueba del enlace rígido no es aplicable a los hidrógenos. En los cristales que presentan enlaces de hidrógeno, el análisis de las propiedades topológicas de los puntos críticos de enlace puede ser una herramienta útil para verificar la calidad del modelo alrededor de los hidrógenos.

El uso de métodos *ab initio* para calcular la densidad electrónica complementa el modelo obtenido para la distribución electrónica en el cristal, representado por el modelo de pseudoátomos. Utilizando conjuntamente ambos tipos de información ha sido posible caracterizar todas las interacciones interatómicas en el LHP. Hay que destacar el análisis de las interacciones P-O en el fosfato y el ácido fosfórico, donde se ha mostrado que el carácter iónico predomina sobre el covalente y que no existe ninguna diferencia cualitativa entre los enlaces P=O y P-O(H). En el LHP aparecen también enlaces de hidrógeno con distancias entre donador y aceptor muy cortas, que en otros sistemas dan lugar a interacciones de capas compartidas. En el caso del LHP sin embargo todos los contactos intermoleculares son interacciones de capas cerradas, si bien pueden ser muy fuertes en algunos casos. Los métodos *ab initio* también son útiles para comparar densidades electrónicas de diferentes cristales, ya que en este caso pueden aparecer diferencias debidas a factores experimentales que se superponen a los efectos que se pretenden observar. En el caso de la histidina del LHP la comparación conjunta de densidades de pseudoátomos y *ab initio* ha permitido hacer una estimación del efecto de la protonación sobre los enlaces de la molécula.

La comparación con métodos *ab initio* permite también estimar el efecto del entorno cristalino sobre la densidad electrónica de las moléculas. La densidad electrónica de una molécula en el cristal, expresada por un modelo de pseudoátomos, y en el vacío, resultado de un cálculo *ab initio*, presentan discrepancias provocadas por el diferente método utilizado en cada caso para obtener la densidad electrónica. Estas discrepancias, que se observan al comparar las propiedades topológicas en los puntos críticos de enlace, la integración sobre los volúmenes atómicos o el potencial electrostático generado por las moléculas individuales, enmascaran el

efecto del entorno cristalino por lo que deben ser tomadas en consideración al estimar este último.

A pesar de este inconveniente ha sido posible estimar las transferencias de carga entre moléculas y grupos funcionales debidas a las interacciones intermoleculares y los cambios en el momento dipolar inducidos por el entorno cristalino. Debido a la cantidad y fuerza de los enlaces de hidrógeno en el LHP las transferencias de carga son importantes, especialmente entre el fosfato y el ácido fosfórico. Los cambios inducidos en el momento dipolar se producen a lo largo de la única dirección cristalográfica en la cual los momentos dipolares no se cancelan por la simetría del cristal y afectan principalmente al ácido fosfórico y al fosfato. Los cambios de momento dipolar en la histidina están principalmente relacionados con la configuración de la molécula, ya que el momento dipolar es más grande con la geometría en el cristal que con la geometría en el vacío, conocida esta última por cálculos *ab initio*.

Los momentos dipolares de las moléculas de histidina prácticamente se cancelan entre ellos debido a la simetría del cristal, lo que en principio no favorece las posibles propiedades ópticas no lineales de estos cristales. El análisis del potencial electrostático muestra cómo el fosfato y el ácido fosfórico forman láminas sobre las que aparecen bandas electrófilas y nucleófilas a las que se unen las moléculas de histidina por enlaces de hidrógeno, disponiendo sus momentos dipolares de forma paralela a las bandas.

En la segunda parte de este trabajo se ha profundizado en el análisis topológico de la densidad electrónica y el potencial electrostático en tres cristales, entre ellos el LHP, con el objetivo de extraer conclusiones generales que faciliten el análisis de estas magnitudes en cualquier sistema.

El comportamiento de las líneas de campo eléctrico en el interior de la molécula es similar al de las líneas de gradiente de densidad electrónica. En las regiones exteriores por el contrario el potencial electrostático muestra un comportamiento muy complejo, revelando una topología mucho más rica que la observada en la densidad electrónica cuyo análisis puede ser útil en el estudio de reactividades moleculares.

En el potencial electrostático se pueden asociar las posiciones atómicas y los mínimos de potencial a los puntos electrófilos y nucleófilos con los que interaccionan las cargas en el entorno de la molécula, que son atraídas hacia estos puntos o repelidas por ellos según su signo. El comportamiento de las líneas de campo eléctrico permite además una partición completa del espacio en volúmenes, cada uno de los cuales está formado por las líneas de campo que tienen el mismo principio y el mismo final. Las zonas de influencia o dominios de los puntos nucleófilos y electrófilos están formadas por uno o más de estos volúmenes o subdominios.

Otros elementos importantes que se observan al analizar las líneas de campo eléctrico son las superficies de flujo cero y las trayectorias especiales. Las primeras forman las fronteras de los subdominios, por lo que indican las fronteras de las zonas de influencia de los puntos electrófilos y nucleófilos, permitiendo saber si existe un límite a la zona de influencia de estos puntos y, en caso de existir, a qué distancia de la molécula se encuentra. Las trayectorias son líneas formadas por la intersección de varias superficies de flujo cero e indican, en el caso de un entorno desfavorable a un ataque electrófilo o nucleófilo, cuál es el camino sobre el cual este ataque es menos desfavorable. Cuando un punto electrófilo o nucleófilo presenta una zona de influencia finita y cerrada por una superficie de flujo cero, aparece una de estas trayectorias que indica cuál es el camino menos difícil que debe seguir un nucleófilo o electrófilo respectivamente para alcanzar esta zona de influencia.

Las superficies de flujo cero y las trayectorias especiales están en contacto con puntos silla, por lo que localizando los puntos críticos es posible deducir, además de qué puntos electrófilos y nucleófilos aparecen en el entorno de la molécula, cuál es la localización aproximada de las superficies de flujo cero y las trayectorias especiales. Todos estos elementos hacen del análisis topológico del potencial electrostático una herramienta útil para estudiar cómo es la interacción electrostática de una molécula con su entorno, ampliando las posibilidades del potencial electrostático en el estudio de las reactividades moleculares.

Al analizar la evolución con la distancia de enlace de las propiedades de los puntos críticos de la densidad electrónica y el potencial electrostático en todas las interacciones presentes en los tres cristales se observa cómo aparecen, para cada tipo de interacción, dependencias exponenciales similares a las ya conocidas en los enlaces de hidrógeno.

En general, las propiedades topológicas derivadas del potencial electrostático muestran una dispersión menor de los valores a lo largo de las exponenciales que la observada en las curvaturas de la densidad electrónica. Es especialmente remarcable el buen comportamiento de las curvaturas del potencial electrostático, donde la dependencia exponencial está claramente definida mientras que en las curvaturas de la densidad la dependencia exponencial no está en algunos casos bien definida por causas relacionadas con la calidad de los modelos de pseudoátomos. Este buen comportamiento puede ser debido a que el potencial electrostático es poco sensible a la aportación de la densidad de deformación, por lo que los posibles errores en el modelo de pseudoátomos serían menos visibles sobre la topología del potencial que sobre los puntos críticos de la densidad electrónica.

A pesar de que la aplicación del funcional de Abramov a interacciones de capas compartidas es menos fiable que en las capas cerradas, la estimación cualitativa proporcionada por este potencial muestra que las densidades de energía cinética y potencial locales en los enlaces también presentan, en las interacciones de capas compartidas o en los enlaces casi iónicos, dependencias exponenciales con la distancia de enlace similares a las observadas para los enlaces de hidrógeno. También aparecen relaciones de proporcionalidad entre las curvaturas de la densidad electrónica en el punto crítico y las densidades de energía locales análogas a las observadas para los enlaces de hidrógeno, si bien los coeficientes de proporcionalidad son diferentes. La única diferencia cualitativa importante se observa en la dependencia entre las componentes cinética y potencial de la energía electrónica. Los diferentes comportamientos observados parecen relacionado con el tipo de interacción.

Las dependencias exponenciales observadas sugieren que el comportamiento de la interacción F-H puede extenderse a cualquier par de elementos químicos. Así, las propiedades topológicas en los puntos críticos de la densidad y el potencial mostrarían, para la interacción entre cualquier par de elementos químicos, una variación continua con la distancia de enlace en la que aparecerían diversos regímenes correspondientes a los diferentes tipos de enlace entre esos dos elementos. En el conjunto de interacciones estudiado se observa cómo interacciones entre pares de elementos diferentes siguen exactamente las mismas dependencias, lo que sugiere una clasificación de los pares de elementos en familias. En el conjunto de interacciones sólo aparecen tres familias, una de ellas formada por un solo miembro, por lo que la cantidad de información disponible para establecer un criterio de clasificación es insuficiente. Aun así, los resultados obtenidos apuntan como un posible criterio de clasificación la línea de la tabla periódica de los elementos que interaccionan.

Al analizar las topologías de la densidad electrónica y el potencial electrostático hay que tener en cuenta que no todas las propiedades topológicas son independientes, sino que existen

relaciones entre ellas. Algunas propiedades presentarán por tanto verdaderas dependencias exponenciales con la distancia de enlace mientras que en otras el comportamiento exponencial será sólo aparente. Sin un conocimiento más profundo de la relación entre las propiedades de la interacción y la forma de la densidad electrónica resulta imposible afirmar cuáles son las propiedades topológicas independientes a partir de las cuales es posible construir todas las demás.

El conjunto de datos considerado es insuficiente para demostrar la veracidad del esquema que se acaba de apuntar, aunque sí que demuestra la existencia de comportamientos de la morfología de la densidad electrónica y el potencial electrostático en la región de enlace poco conocidos, lo que justifica un estudio más extenso con más tipos de interacción y rangos de distancias de enlace más amplios.

# Apéndices

# Apéndice A

## Topología en el modelo de Hansen-Coppens

### A.1. Consideraciones geométricas

En el modelo de Hansen-Coppens, una magnitud física expresada por una función  $f(\mathbf{r})$  definida en un sistema de coordenadas cartesianas se expresa como la superposición de las contribuciones de los pseudoátomos, cada una de las cuales viene dada por una función  $f_\alpha(\mathbf{r})$ , definida a su vez en un sistema de coordenadas esféricas asociado al átomo. Para calcular el valor de  $f(\mathbf{r})$  hay que tener en cuenta las reglas de conversión entre los diferentes sistemas de coordenadas por lo que, si  $f(\mathbf{r})$  es una función escalar, esta función se expresa como:

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^N f_\alpha(\mathbf{R}_\alpha^\top \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha)) \quad (\text{A.1})$$

En esta expresión  $\mathbf{R}_\alpha$  es la matriz de rotación que pasa del sistema de coordenadas atómico al sistema en el que está definida  $f(\mathbf{r})$ . Antes de aplicar la función  $f_\alpha(\mathbf{r})$  hay que convertir su argumento a coordenadas esféricas, lo que requiere aplicar las siguientes reglas de conversión:

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \theta &= \arccos\left(\frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}\right) \\ \varphi &= \arcsen\left(\frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}}\right) = \arccos\left(\frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}}\right) \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

En el caso de magnitudes obtenidas por derivación de una función escalar, como puede ser el gradiente o la hessiana, hay que tener en cuenta que el operador  $\nabla$  está definido en un sistema de coordenadas local que, en coordenadas esféricas, depende de la posición. Así, la magnitud vectorial o tensorial debe ser convertida del sistema local al sistema atómico antes de aplicar la rotación  $\mathbf{R}_\alpha$ . El gradiente total se expresa por tanto como:

$$\nabla f(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^N \mathbf{R}_\alpha \cdot \mathbf{S} \cdot \nabla f_\alpha(\mathbf{R}_\alpha^\top \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha)) \quad (\text{A.3})$$

La matriz  $\mathbf{S}$  transforma del sistema local al sistema atómico. En un sistema de coordenadas esféricas es:

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \varphi & \cos \theta \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi & \cos \theta \sin \varphi & \cos \varphi \\ \cos \theta & -\sin \theta & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

De forma análoga, la hessiana total se define como:

$$\nabla \nabla f(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^N \mathbf{R}_{\alpha}^{\top} \cdot \mathbf{S}^{\top} \cdot \nabla \nabla f_{\alpha}(\mathbf{R}_{\alpha}^{\top} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha})) \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{R}_{\alpha} \quad (\text{A.5})$$

Las fórmulas (A.1), (A.3) y (A.5) expresan la función  $f(\mathbf{r})$  y sus derivadas en función de las contribuciones atómicas  $f_{\alpha}(\mathbf{r})$ . Para poder aplicar estas expresiones es necesario saber cómo aplicar los operadores  $\nabla$  y  $\nabla \nabla$  a  $f_{\alpha}(\mathbf{r})$ . El gradiente  $\nabla f_{\alpha}(\mathbf{r})$  en coordenadas esféricas toma la forma de un vector de componentes  $(f_{\alpha,r}(\mathbf{r}) f_{\alpha,\theta}(\mathbf{r}) f_{\alpha,\varphi}(\mathbf{r}))$  dadas por:

$$\begin{aligned} f_{\alpha,r}(\mathbf{r}) &= \frac{\partial f_{\alpha}(\mathbf{r})}{\partial r} \\ f_{\alpha,\theta}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{r} \frac{\partial f_{\alpha}(\mathbf{r})}{\partial \theta} \\ f_{\alpha,\varphi}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial f_{\alpha}(\mathbf{r})}{\partial \varphi} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

En el caso de la hessiana de  $f_{\alpha}(\mathbf{r})$ , ésta toma la forma:

$$\nabla \nabla f_{\alpha}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} f_{\alpha,rr}(\mathbf{r}) & f_{\alpha,r\theta}(\mathbf{r}) & f_{\alpha,r\varphi}(\mathbf{r}) \\ f_{\alpha,r\theta}(\mathbf{r}) & f_{\alpha,\theta\theta}(\mathbf{r}) & f_{\alpha,\theta\varphi}(\mathbf{r}) \\ f_{\alpha,r\varphi}(\mathbf{r}) & f_{\alpha,\theta\varphi}(\mathbf{r}) & f_{\alpha,\varphi\varphi}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (\text{A.7})$$

siendo las componentes de la matriz:

$$\begin{aligned} f_{\alpha,rr}(\mathbf{r}) &= \frac{\partial^2 f_{\alpha}(\mathbf{r})}{\partial r^2} \\ f_{r\theta,\alpha}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{r} \frac{\partial^2 f_{\alpha}(\mathbf{r})}{\partial r \partial \theta} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial f_{\alpha}(\mathbf{r})}{\partial \theta} \\ f_{\alpha,r\varphi}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial^2 f_{\alpha}(\mathbf{r})}{\partial r \partial \varphi} - \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial f_{\alpha}(\mathbf{r})}{\partial \varphi} \\ f_{\alpha,\theta\theta}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 f_{\alpha}(\mathbf{r})}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial f_{\alpha}(\mathbf{r})}{\partial r} \\ f_{\alpha,\theta\varphi}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 f_{\alpha}(\mathbf{r})}{\partial \theta \partial \varphi} - \frac{\cos \theta}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial f_{\alpha}(\mathbf{r})}{\partial \varphi} \\ f_{\alpha,\varphi\varphi}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 f_{\alpha}(\mathbf{r})}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial f_{\alpha}(\mathbf{r})}{\partial r} + \frac{\cos \theta}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial f_{\alpha}(\mathbf{r})}{\partial \theta} \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Las fórmulas (A.6) y (A.8) expresan el gradiente y la hessiana en función de las derivadas parciales de las  $f_{\alpha}(\mathbf{r})$ . Para conocer la forma de estas parciales hay que tener en cuenta que en el modelo de Hansen-Coppens, las funciones  $f_{\alpha}(\mathbf{r})$  se expresan como sumas de la forma:

	$m = 0$	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$
$l = 0$	$4\pi$				
$l = 1$	$2\pi$	$\frac{1}{\pi}$			
$l = 2$	$\frac{3\sqrt{3}}{4\pi}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$		
$l = 3$	$\frac{20}{13\pi}$	$\frac{2}{\frac{3}{4}\pi + \frac{42}{5} - 3 \arcsen \frac{1}{\sqrt{5}}}$	$\frac{1}{15}$	$\frac{4}{45\pi}$	
$l = 4$	$\frac{1225}{4\pi\sqrt{30}(A+B)+3(B-A)}$	$\frac{147}{256\sqrt{7+98}}$	$\frac{49}{272\sqrt{7+392}}$	$\frac{1}{84}$	$\frac{1}{224}$

Tabla A.1: Factores de normalización  $n_{lm}$ . Para  $l = 4$  y  $m = 0$   $A = \sqrt{525 + 70\sqrt{30}}$  y  $B = \sqrt{525 - 70\sqrt{30}}$ .

$$f_\alpha(\mathbf{r}) = g_\alpha(r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l P_{lm} n_{lm} h_{\alpha,lm}(r) P_l^m(\cos\theta) \Phi_m(\varphi) \quad (\text{A.9})$$

donde el producto  $n_{lm} P_l^m(\cos\theta) \Phi_m(\varphi)$  equivale a los armónicos esféricos  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  de la fórmula (2.12). Los factores de normalización  $n_{lm}$ , calculados según (2.14), están representados en la Tabla A.1. Las derivadas parciales de  $f_\alpha(\mathbf{r})$  necesarias para calcular el gradiente y la hessiana se pueden obtener a partir de las derivadas primeras y segundas de las funciones  $g_\alpha(r)$ ,  $h_{\alpha,lm}(r)$ ,  $P_l^m(\cos\theta)$  y  $\Phi_m(\varphi)$ , cada una de las cuales sólo depende de una de las coordenadas esféricas. Las dos primeras de estas funciones, que son respectivamente el término esférico y la función radial, dependen de la magnitud que se quiera calcular, mientras que las dos siguientes corresponden a la definición de los armónicos esféricos reales utilizados el modelo de Hansen-Coppens.

$P_l^m(\cos\theta)$  son las funciones asociadas de Legendre, que se definen como:

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m P_l(x)}{dx^m} \quad (\text{A.10})$$

donde los  $P_l(x)$  son los polinomios de Legendre, que se pueden obtener para cualquier valor de  $l$  sabiendo que  $P_0(x) = 1$  y  $P_1(x) = x$  y utilizando la siguiente relación de recurrencia:

$$P_l(x) = \frac{1}{l+1} ((2l+1)xP_{l-1}(x) - lP_{l-2}(x)) \quad (\text{A.11})$$

Cuando  $m = 0$ ,  $P_l^0 = P_l$ . Para calcular los  $P_l^m$  con  $m > 0$  se puede utilizar otra relación de recurrencia:

$$\frac{d^m}{dx^m} P_l(x) = (l+m-1) \frac{d^{m-1}}{dx^{m-1}} P_{l-1}(x) + x \frac{d^m}{dx^m} P_{l-1}(x) \quad (\text{A.12})$$

Las derivadas de  $P_l^m(\cos\theta)$  se pueden obtener con las expresiones:

$$\frac{dP_l^m(\cos\theta)}{d\theta} = m \frac{\cos\theta}{\sin\theta} P_l^m(\cos\theta) + P_l^{m+1}(\cos\theta) \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{d^2 P_l^m(\cos\theta)}{d\theta^2} = m \frac{m \cos^2\theta - 1}{\sin^2\theta} P_l^m(\cos\theta) + \frac{(2m-1) \cos\theta}{\sin\theta} P_l^{m+1}(\cos\theta) + P_l^{m+2}(\cos\theta) \quad (\text{A.14})$$



Las funciones  $\Phi_m(\varphi)$  se definen como:

$$\Phi_m(\varphi) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos m\varphi & m > 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} & m = 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{\pi}} \operatorname{sen} m\varphi & m < 0 \end{cases} \quad (\text{A.15})$$

Las derivadas correspondientes vienen dadas por:

$$\frac{d\Phi(\varphi)}{d\varphi} = \begin{cases} -\frac{1}{\sqrt{\pi}} \operatorname{sen} m\varphi & m > 0 \\ 0 & m = 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos m\varphi & m < 0 \end{cases} \quad (\text{A.16})$$

$$\frac{d^2\Phi_m(\varphi)}{d\varphi^2} = \begin{cases} -\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos m\varphi & m > 0 \\ 0 & m = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \operatorname{sen} m\varphi & m < 0 \end{cases} \quad (\text{A.17})$$

Las expresiones de esta sección permiten calcular, a partir de las contribuciones de los pseudoátomos, el valor de una magnitud, de su gradiente y de su hessiana en cualquier punto del espacio. Para este cálculo es necesario conocer las funciones  $g_\alpha(r)$  y  $h_{\alpha,lm}(r)$  asociadas a la magnitud que se desea calcular.

## A.2. La densidad electrónica

En el caso de la densidad electrónica, la función  $g(r)$  está definida por:

$$g(r) = \rho_{int}(r) + P_v \kappa^3 \rho_{val}(\kappa r) \quad (\text{A.18})$$

Las correspondientes derivadas son:

$$\frac{dg(r)}{dr} = \frac{d\rho_{int}(r)}{dr} + P_v \kappa^4 \frac{d\rho_{val}(\kappa r)}{d(\kappa r)} \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{d^2g(r)}{dr^2} = \frac{d^2\rho_{int}(r)}{dr^2} + P_v \kappa^5 \frac{d^2\rho_{val}(\kappa r)}{d(\kappa r)^2} \quad (\text{A.20})$$

Las funciones  $\rho_{int}(r)$  y  $\rho_{val}(r)$  se expresan normalmente como una suma de orbitales atómicos de la forma:

$$\rho(r) = \sum_i p_i \phi_i(r)^2 \quad (\text{A.21})$$

donde  $p_i$  son las poblaciones de los orbitales. Los orbitales se expresan a su vez como una combinación lineal de funciones de Slater de la forma:

$$\phi_i(r) = \sum_j \frac{1}{\sqrt{4\pi}} c_{i,j} r^{n_{i,j}-1} e^{-\alpha_{i,j} r} \quad (\text{A.22})$$

Las funciones  $\rho(r)$  pueden expresarse como:

$$\rho(r) = \sum_i \sum_j \sum_k \frac{p_i}{4\pi} c_{i,j} c_{i,k} r^{n_{i,j}+n_{i,k}-2} e^{-(\alpha_{i,j}+\alpha_{i,k})r} = \sum_i \sum_j \sum_k \frac{p_i}{4\pi} c_{i,jk} r^{n_{i,jk}-2} e^{-\alpha_{i,jk}r} \quad (\text{A.23})$$

Las correspondientes derivadas son:

$$\frac{d\rho(r)}{dr} = \sum_i \sum_j \sum_k \frac{p_i}{4\pi} c_{i,jk} \left( (n_{i,jk} - 2) r^{n_{i,jk}-3} - \alpha_{i,jk} r^{n_{i,jk}-2} \right) e^{-\alpha_{i,jk}r} \quad (\text{A.24})$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2\rho(r)}{dr^2} &= \sum_i \sum_j \sum_k \frac{p_i}{4\pi} c_{i,jk} \\ &\left( (n_{i,jk} - 3)(n_{i,jk} - 2) r^{n_{i,jk}-4} - 2\alpha_{i,jk} (n_{i,jk} - 2) r^{n_{i,jk}-3} + \alpha_{i,jk}^2 r^{n_{i,jk}-2} \right) e^{-\alpha_{i,jk}r} \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

La función  $h_{lm}(r)$  para la densidad electrónica es una función de Slater de la forma:

$$h_{lm}(r) = \kappa'^3 c_l (\kappa' r)^{n_l} e^{-\alpha_l \kappa' r} \quad (\text{A.26})$$

Las derivadas correspondientes de esta función son:

$$\frac{dh_{lm}(r)}{dr} = \kappa'^4 c_l \left( n_l (\kappa' r)^{n_l-1} - \alpha_l (\kappa' r)^{n_l} \right) e^{-\alpha_l \kappa' r} \quad (\text{A.27})$$

$$\frac{d^2h_{lm}(r)}{dr^2} = \kappa'^5 c_l \left( n_l (n_l - 1) (\kappa' r)^{n_l-2} - 2\alpha_l (\kappa' r)^{n_l-1} + \alpha_l^2 (\kappa' r)^{n_l} \right) e^{-\alpha_l \kappa' r} \quad (\text{A.28})$$

### A.3. El potencial electrostático

En este caso el tratamiento es más complejo, ya que  $g(r)$  y  $h_{lm}(r)$  incluyen integrales. Así, la función  $g(r)$  se define como:

$$g(r) = \frac{Z}{r} - \int \frac{\rho_{int}(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - P_v \int \kappa^3 \frac{\rho_{val}(\kappa r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (\text{A.29})$$

Es posible transformar las integrales de volumen en integrales simples, con lo que esta expresión se convierte en:

$$\begin{aligned} g(r) &= \frac{Z}{r} - \frac{4\pi}{r} \int_0^r \rho_{int}(r') r'^2 dr' + 4\pi \int_0^r \rho_{int}(r') r' dr' - 4\pi \int_0^\infty \rho_{int}(r') r' dr' - \\ &\frac{4\pi P_v}{r} \int_0^{\kappa r} \rho_{val}(r') r'^2 dr' + 4\pi P_v \kappa \int_0^{\kappa r} \rho_{val}(r') r' dr' - 4\pi P_v \kappa \int_0^\infty \rho_{val}(r') r' dr' \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

El tratamiento de  $g(r)$  es más fácil definiendo una constante y una función:

$$g_0 = 4\pi \int_0^\infty \rho(r') r' dr' \quad g_1(r, s) = 4\pi \int_0^r \rho(r') r'^s dr' \quad (\text{A.31})$$

Utilizando estas definiciones  $g(r)$  se puede escribir como:

$$g(r) = \frac{1}{r} (Z - g_{1,int}(r, 2) - P_v g_{1,val}(\kappa r, 2)) + g_{1,int}(r, 1) + P_v \kappa g_{1,val}(\kappa r, 1) - g_{0,int} - P_v \kappa g_{0,val} \quad (\text{A.32})$$

Teniendo en cuenta que  $\rho_{int}(r)$  y  $\rho_{val}(r)$  son combinaciones lineales de funciones de Slater del tipo (A.23), las integrales definidas por  $g_0$  y  $g_1(r, s)$  pueden resolverse utilizando:

$$\int_0^r x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha} \left( \frac{1}{\alpha^n} - e^{-\alpha r} \sum_{m=0}^n \frac{r^{n-m}}{(n-m)! \alpha^m} \right) \quad (\text{A.33})$$

$$\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}} \quad (\text{A.34})$$

Tras resolver las integrales,  $g_0$  y  $g_1(r, s)$  se expresa en forma de sumas:

$$g_0 = \sum_i \sum_j \sum_k p_i c_{i,jk} \frac{(n_{i,jk} - 3)!}{\alpha_{i,jk}^{n_{i,jk} - 2}} \quad (\text{A.35})$$

$$g_1(r, s) = \sum_i \sum_j \sum_k p_i \frac{c_{i,jk}}{\alpha_{i,jk}} (n_{i,jk} - 2 + s)! \left( \frac{1}{\alpha_{i,jk}^{n_{i,jk} - 2 + s}} - e^{-\alpha_{i,jk} r} \sum_{m=0}^{n_{i,jk} - 2 + s} \frac{r^{n_{i,jk} - 2 + s - m}}{(n_{i,jk} - 2 + s - m)! \alpha_{i,jk}^m} \right) \quad (\text{A.36})$$

La derivada de  $g(r)$  se obtiene a partir de (A.32):

$$\frac{dg(r)}{dr} = -\frac{1}{r^2} (Z - g_{1,int}(r, 2) - P_v g_{1,val}(\kappa r, 2)) - \frac{1}{r} \left( \frac{dg_{1,int}(r, 2)}{dr} + P_v \kappa \frac{dg_{1,val}(\kappa r, 2)}{d(\kappa r)} \right) + \frac{dg_{1,int}(r, 1)}{dr} + P_v \kappa^2 \frac{dg_{1,val}(\kappa r, 1)}{d(\kappa r)} \quad (\text{A.37})$$

El cálculo de la derivada de  $g_1(r, s)$  es sencillo teniendo en cuenta que:

$$\frac{d}{dr} \int_0^r x^n e^{-\alpha x} dx = r^n e^{-\alpha r} \quad (\text{A.38})$$

A partir de aquí, se obtiene que la derivada de  $g_1(r, s)$  es:

$$\frac{dg_1(r, s)}{dr} = 4\pi \rho(r) r^s \quad (\text{A.39})$$

Aplicando esta relación a (A.37) se obtiene:

$$\frac{dg(r)}{dr} = -\frac{1}{r^2} (Z - g_{1,int}(r, 2) - P_v g_{1,val}(\kappa r, 2)) \quad (\text{A.40})$$

Derivando esta expresión se calcula la segunda derivada de  $g(r)$  como:

$$\frac{d^2 g(r)}{dr^2} = \frac{2}{r^3} (Z - g_{1,int}(r, 2) - P_v g_{1,val}(\kappa r, 2)) + 4\pi \rho_{int}(r) + 4\pi P_v \kappa^3 \rho_{val}(\kappa r) \quad (\text{A.41})$$

Las funciones  $h_{lm}(r)$  para el potencial electrostático se definen como:

$$h_{lm}(r) = -4\pi \frac{\kappa'}{2l+1} \left( \frac{1}{(\kappa' r)^{l+1}} \int_0^{\kappa' r} r'^{l+2} R_{nl}(r') dr' + (\kappa' r)^l \int_{\kappa' r}^{\infty} \frac{1}{r'^{l-1}} R_{nl}(r') dr' \right) \quad (\text{A.42})$$

donde  $R_{nl}(r)$  son las funciones de Slater definidas en (2.13) y (A.26). Al igual que en  $g(r)$ , el tratamiento es más sencillo definiendo una constante y una función:

$$h_{0,lm} = \int_0^{\infty} R_{nl}(r') r'^{-l+1} dr' = \frac{(n_l - l + s)!}{\alpha_l^{n_l - l + 2}} \quad (\text{A.43})$$

$$h_{1,lm}(r, s) = \int_0^r R_{nl}(r') r'^s dr' = \frac{(n_l + s)!}{\alpha_l} \left( \frac{1}{\alpha_l^{n_l + s}} - e^{-\alpha_l r} \sum_{m=0}^{n_l + s} \frac{r^{n_l + s - m}}{(n_l + s - m)! \alpha_l^m} \right) \quad (\text{A.44})$$

Con estas definiciones  $h_{lm}(r)$  se expresa como:

$$h_{lm}(r) = -4\pi \frac{\kappa'}{2l+1} \left( \frac{1}{(\kappa' r)^{l+1}} h_{1,lm}(\kappa' r, l+2) - (\kappa' r)^l h_{1,lm}(\kappa' r, -l+1) + (\kappa' r)^l h_{0,lm} \right) \quad (\text{A.45})$$

Las derivadas de  $h_{lm}(r)$  se calculan aplicando:

$$\frac{dh_{1,lm}(\kappa' r, s)}{dr} = \kappa' (\kappa' r)^s R_{nl}(\kappa' r) \quad (\text{A.46})$$

En el cálculo de la derivada de  $h_{lm}(r)$ , los términos con derivada de  $h_{1,lm}(r, s)$  se cancelan, obteniéndose:

$$\frac{dh_{lm}(r)}{dr} = 4\pi \frac{\kappa'^2}{2l+1} \left( \frac{l+1}{(\kappa' r)^{l+2}} h_{1,lm}(\kappa' r, l+2) + l (\kappa' r)^{l-1} h_{1,lm}(\kappa' r, -l+1) - l (\kappa' r)^{l-1} h_{0,lm} \right) \quad (\text{A.47})$$

De forma análoga, la segunda derivada es:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 h_{lm}(r)}{dr^2} = 4\pi \frac{\kappa'^3}{2l+1} \left( -\frac{(l+1)(l+2)}{(\kappa' r)^{l+3}} h_{1,lm}(\kappa' r, l+2) + \right. \\ \left. l(l-1)(\kappa' r)^{l-2} h_{1,lm}(\kappa' r, -l+1) - l(l-1)(\kappa' r)^{l-2} h_{0,lm} \right) + 4\pi \kappa'^3 R_{nl}(\kappa' r) \quad (\text{A.48}) \end{aligned}$$

# Apéndice B

## Tablas

Tabla B.1: Coordenadas fraccionarias en el LHP según el modelo XCnb.

	$x$	$y$	$z$
P1	0,59358(1)	0,11024	0,99219(1)
O11	0,50173(11)	0,12322(12)	0,81092(8)
O12	0,54507(18)	0,22535(15)	1,09314(11)
O13	0,57481(15)	-0,04667(13)	1,06090(11)
O14	0,77206(12)	0,13179(15)	1,01964(10)
P2	0,55073(1)	0,30673(2)	0,47281(1)
O21	0,37494(10)	0,31407(15)	0,41429(9)
O22	0,63148(12)	0,28966(15)	0,65963(9)
O23	0,61058(17)	0,17180(17)	0,39774(12)
O24	0,62877(14)	0,45233(17)	0,43880(14)
O1	1,01111(7)	-0,14931(10)	1,66654(8)
O2	1,06381(5)	-0,39509(9)	1,67636(6)
C1	1,00044(5)	-0,27568(7)	1,60425(5)
N1	0,78907(6)	-0,16054(8)	1,37653(6)
C2	0,90073(6)	-0,28962(7)	1,42229(5)
C3	1,00732(6)	-0,28797(7)	1,32030(6)
C4	0,92041(6)	-0,31912(7)	1,14370(6)
N5	0,87126(6)	-0,46174(8)	1,08468(6)
C6	0,79673(7)	-0,45530(9)	0,92369(7)
N7	0,79620(6)	-0,31350(9)	0,87647(7)
C8	0,87200(6)	-0,22617(8)	1,01148(7)
H1A	0,71168	-0,16639	1,25868
H1B	0,72498	-0,15613	1,45448
H1C	0,85112	-0,06144	1,38709
H2	0,83196	-0,39323	1,40279
H3A	1,10086	-0,37114	1,37066
H3B	1,06511	-0,17862	1,33285
H5	0,89557	-0,55830	1,15823
H6	0,74445	-0,54844	0,94370

	$x$	$y$	$z$
H7	0,73684	-0,27114	0,75906
H8	0,88249	-0,10711	1,00286
H13	0,52050	-0,13804	0,98513
H14	0,84269	0,12835	1,14189
H22	0,58000	0,21872	0,71778
H23	0,58763	0,18674	0,27693
H24	0,57110	0,50685	0,33507

Tabla B.2: Parámetros térmicos en el LHP según el modelo XCnb en  $\text{Å}^2 \cdot 10^5$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
P1	356(1)	220(1)	164(1)	28(2)	139(2)	35(2)
O11	434(5)	339(6)	191(3)	-52(10)	87(7)	50(8)
O12	932(9)	413(7)	301(5)	626(14)	526(12)	101(10)
O13	690(8)	274(5)	317(5)	-243(11)	69(10)	155(9)
O14	384(6)	627(8)	313(5)	-219(12)	148(9)	69(10)
P2	294(1)	350(1)	190(1)	-76(2)	165(2)	11(2)
O21	301(5)	525(6)	307(4)	-160(11)	183(7)	-236(10)
O22	472(6)	546(7)	196(4)	-301(11)	135(8)	68(9)
O23	722(9)	548(8)	344(6)	451(14)	475(12)	74(11)
O24	456(7)	531(8)	489(7)	-318(12)	93(11)	425(12)
O1	768(7)	292(6)	314(5)	137(9)	-175(9)	-220(9)
O2	499(5)	301(5)	267(4)	180(8)	30(7)	1(9)
C1	328(4)	259(5)	203(4)	8(7)	66(6)	-53(7)
N1	289(4)	357(5)	244(4)	55(8)	131(7)	70(7)
C2	281(4)	270(4)	196(4)	-78(7)	98(7)	-20(7)
C3	289(4)	370(5)	256(4)	-45(8)	164(7)	-68(8)
C4	330(4)	293(5)	210(4)	92(7)	161(6)	41(7)
N5	519(5)	280(5)	228(4)	63(7)	102(8)	45(8)
C6	529(6)	411(6)	242(4)	44(9)	81(8)	-66(9)
N7	409(5)	475(6)	226(4)	198(8)	148(7)	181(9)
C8	431(5)	314(5)	322(5)	135(8)	289(7)	175(8)
H1A	739	1057	567	562	30	-75
H1B	707	902	699	186	692	175
H1C	773	543	993	-140	596	231
H2	698	572	711	-480	371	-24
H3A	692	970	693	564	302	136
H3B	879	758	819	-699	672	-227
H5	1131	491	658	60	396	231
H6	1274	770	719	-313	237	-665

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
H7	861	982	500	195	332	443
H8	1298	457	997	-50	853	218
H13	847	725	664	-108	473	67
H14	705	847	686	-211	358	-43
H22	792	699	580	-179	481	101
H23	1115	883	645	407	855	-76
H24	840	781	666	-164	284	295

Tabla B.3: Parámetros multipolares para la distribución electrónica del LHP según el modelo XCnb. Los parámetros  $P_{lm}$  están multiplicados por  $10^2$ .

	$\kappa$	$P_v$	$P_{1-1}$	$P_{10}$	$P_{1+1}$	$P_{2-2}$	$P_{2-1}$	$P_{20}$	$P_{2+1}$	$P_{2+2}$	
P1	1,068(6)	4,11(9)		5(5)	4(3)		-3(4)		9(4)		
P2	1,068(6)	3,70(8)		27(5)			8(4)				
			$P_{3-3}$	$P_{3-2}$	$P_{3-1}$	$P_{30}$	$P_{3+1}$	$P_{3+2}$	$P_{3+3}$		
P1				1(4)		-5(5)		67(4)			
P2			2(3)			18(3)			-19(3)		
			$P_{4-4}$	$P_{4-3}$	$P_{4-2}$	$P_{4-1}$	$P_{40}$	$P_{4+1}$	$P_{4+2}$	$P_{4+3}$	$P_{4+4}$
P1			-10(3)		6(3)		-12(3)		-3(3)		11(3)
P2				2(3)			18(3)			-19(3)	
	$\kappa$	$P_v$	$P_{1-1}$	$P_{10}$	$P_{1+1}$	$P_{2-2}$	$P_{2-1}$	$P_{20}$	$P_{2+1}$	$P_{2+2}$	
O11	0,960(3)	6,75(4)	-2(2)	5(2)	-3(1)	1(2)	1(2)	3(2)	0(1)	3(1)	
O12	0,960(3)	6,81(5)	2(2)	3(3)	0(2)	-4(2)	-2(2)	-3(2)	0(2)	2(2)	
O13	0,967(2)	6,75(5)	-2(2)	1(2)	5(2)	0(2)	3(2)	0(2)	-4(2)	3(2)	
O14	0,967(2)	6,69(4)	-2(2)	-1(2)	0(2)	2(2)	1(2)	-2(2)	1(2)	-2(2)	
O21	0,960(3)	6,65(5)	5(2)	-3(2)	-1(1)	3(2)	1(2)	-4(1)	-1(1)	-4(1)	
O22	0,967(2)	6,56(4)	0(2)	1(2)	-6(1)	-9(1)	-2(2)	-2(2)	2(2)	-3(1)	
O23	0,967(2)	6,52(5)	1(2)	3(2)	2(2)	-4(2)	-1(2)	3(2)	-3(2)	2(2)	
O24	0,967(2)	6,62(5)	0(3)	2(2)	3(2)	-7(2)	1(2)	3(2)	4(2)	5(2)	
O1	0,978(3)	6,46(5)	-1(2)		-1(2)	-1(2)		-6(2)		0(2)	
O2	0,978(3)	6,58(6)	0(1)		-2(2)	4(1)		-5(2)		-2(2)	
C1	1,044(10)	3,77(10)	2(4)		-2(2)	-2(2)		-26(2)		-8(2)	
N1	0,981(7)	5,62(12)	0(2)	2(2)	-5(2)	-3(2)	0(2)	3(2)	2(2)	-2(2)	
C2	1,030(7)	3,91(9)	-8(3)	-4(2)	1(2)	6(2)	6(2)	5(2)	4(2)	4(2)	
C3	1,030(7)	4,06(10)	-5(2)	0(3)	-3(2)	4(2)	0(2)	5(2)	0(2)	-4(2)	
C4	1,033(9)	3,98(9)	-4(3)		5(3)	2(2)		-15(2)		8(2)	
N5	0,990(5)	5,45(8)	-3(2)		-2(2)	7(2)		-9(2)		-5(2)	
C6	1,033(8)	3,89(10)	-5(3)		0(3)	7(3)		-16(3)		-2(2)	
N7	0,990(5)	5,40(9)	3(2)		-2(2)	3(2)		-7(2)		-5(2)	
C8	1,033(8)	4,30(10)	-5(3)		2(3)	13(2)		-17(2)		7(2)	

	$P_{3-3}$	$P_{3-2}$	$P_{3-1}$	$P_{30}$	$P_{3+1}$	$P_{3+2}$	$P_{3+3}$
O11	2(1)	0(1)	-3(1)	2(2)	-3(1)	0(1)	-2(1)
O12	0(2)	7(2)	-1(2)	-2(2)	5(2)	-2(2)	5(2)
O13	2(2)	6(2)	6(2)	2(2)	-6(2)	1(2)	-1(2)
O14	3(2)	10(2)	1(2)	2(2)	-3(2)	3(2)	2(2)
O21	-2(2)	3(2)	-2(2)	4(1)	-3(1)	1(1)	-3(1)
O22	-3(1)	-1(2)	-3(2)	1(2)	3(2)	-2(2)	13(1)
O23	-2(2)	-2(2)	2(2)	0(2)	1(2)	-3(2)	7(2)
O24	1(2)	3(2)	7(2)	0(2)	5(2)	1(2)	6(2)
O1	-1(1)		-1(1)		7(2)		3(1)
O2	0(1)		0(1)		0(1)		5(1)
C1	4(3)		-2(3)		2(2)		31(3)
N1	4(2)	0(2)	18(2)	-3(2)	-13(2)	-5(2)	17(2)
C2	-6(2)	0(2)	-30(2)	4(2)	-15(2)	1(2)	19(2)
C3	-1(2)	-2(2)	-20(2)	1(3)	-15(2)	0(2)	20(2)
C4	13(3)		4(2)		3(2)		21(3)
N5	-6(2)		0(2)		3(1)		19(2)
C6	-10(3)		2(2)		-2(3)		23(3)
N7	-9(2)		2(2)		1(2)		24(2)
C8	-10(3)		-1(2)		6(2)		29(3)

	$\kappa$	$P_v$	$P_{1-1}$	$P_{10}$	$P_{1+1}$
H1A	1,43(6)	0,61(5)	-5(3)	6(3)	8(2)
H1B	1,43(6)	0,50(4)	-6(3)	-1(2)	13(3)
H1C	1,43(6)	0,55(5)	0(3)	0(2)	12(2)
H2	1,30(4)	0,79(5)	0(3)	6(2)	17(3)
H3A	1,30(4)	0,76(5)	3(2)	0(3)	15(3)
H3B	1,30(4)	0,80(6)	-1(3)	-4(3)	18(3)
H5	1,42(7)	0,51(5)	3(3)		8(3)
H6	1,34(7)	0,69(7)	0(3)		21(3)
H7	1,42(7)	0,50(4)	-2(3)		14(3)
H8	1,34(7)	0,61(7)	2(3)		6(4)
H13	1,20(3)	0,66(4)	-2(2)	-5(2)	8(3)
H14	1,20(3)	0,63(4)	4(2)	2(3)	11(2)
H22	1,20(3)	0,52(4)	-3(2)	-2(3)	9(3)
H23	1,20(3)	0,61(4)	4(3)	5(2)	10(2)
H24	1,20(3)	0,66(4)	6(2)	0(2)	16(3)

Tabla B.4: Propiedades topológicas de los puntos críticos del potencial electrostático en el LHP, el LAP y el BTDMTTF-TCNQ.

X-Y	$d_{XY}$ (Å)	$d_X$ (Å)	$d_Y$ (Å)	$\nabla^2 V_c$ (eÅ <sup>-3</sup> )	$\gamma_1$ (eÅ <sup>-3</sup> )	$\gamma_2$ (eÅ <sup>-3</sup> )	$\gamma_3$ (eÅ <sup>-3</sup> )
Fosfato de L-histidina ácido fosfórico							
O11-P1	1,266	0,665	0,809	27,80	50,77	-11,65	-11,32
O12-P1	1,270	0,661	0,804	28,84	50,53	-11,22	-10,47
O13-P1	1,557	0,672	0,885	27,07	45,85	-9,76	-9,02



X-Y	$d_{XY}$ (Å)	$d_X$ (Å)	$d_Y$ (Å)	$\nabla^2 V_c$ (eÅ <sup>-3</sup> )	$\gamma_1$ (eÅ <sup>-3</sup> )	$\gamma_2$ (eÅ <sup>-3</sup> )	$\gamma_3$ (eÅ <sup>-3</sup> )
O14-P1	1,563	0,680	0,884	25,66	44,89	-10,09	-9,14
O21-P2	1,493	0,651	0,842	29,90	54,91	-12,79	-12,22
O22-P2	1,546	0,677	0,871	25,67	46,63	-10,98	-9,99
O23-P2	1,560	0,676	0,885	25,83	45,60	-10,39	-9,37
O24-P2	1,558	0,670	0,892	26,26	45,94	-10,42	-9,26
O1-C1	1,241	0,612	0,629	39,79	78,53	-19,61	-19,14
O2-C1	1,266	0,623	0,644	38,12	72,60	-17,45	-17,03
C1-C2	1,534	0,766	0,769	20,26	33,41	-7,21	-5,94
N1-C2	1,490	0,732	0,760	23,50	38,72	-7,81	-7,41
C3-C2	1,537	0,767	0,770	19,63	33,10	-6,82	-6,66
C4-C3	1,493	0,742	0,752	21,45	36,76	-7,80	-7,51
N5-C4	1,385	0,688	0,701	27,70	49,84	-11,85	-10,29
N5-C6	1,332	0,661	0,672	30,21	58,54	-14,92	-13,41
N7-C6	1,330	0,656	0,675	33,84	59,77	-13,92	-12,02
N7-C8	1,379	0,686	0,696	28,73	51,03	-11,95	-10,35
C8-C4	1,365	0,680	0,686	29,53	51,63	-12,06	-10,03
H13-O13	1,056	0,403	0,653	26,58	64,39	-19,08	-18,72
H14-O14	1,035	0,393	0,642	28,18	69,74	-21,31	-20,25
H22-O22	1,025	0,388	0,637	30,44	72,64	-21,69	-20,51
H23-O23	1,014	0,377	0,638	27,63	75,19	-24,41	-23,15
H24-O24	0,999	0,371	0,629	30,25	79,87	-25,45	-24,17
H1A-N1	1,023	0,373	0,650	28,42	72,09	-22,17	-21,51
H1B-N1	1,047	0,390	0,657	27,89	66,66	-20,35	-18,42
H1C-N1	1,034	0,382	0,653	28,71	69,41	-21,45	-19,25
H2-C2	1,093	0,400	0,695	24,20	55,82	-16,78	-14,84
H3A-C3	1,094	0,403	0,692	22,44	55,04	-17,07	-15,53
H3B-C3	1,094	0,400	0,694	22,96	55,54	-17,00	-15,58
H5-N5	1,051	0,395	0,657	27,24	64,94	-19,32	-18,38
H6-C6	1,081	0,399	0,683	23,80	57,65	-17,25	-16,60
H7-N7	1,048	0,392	0,657	27,75	65,83	-19,76	-18,32
H8-C8	1,071	0,399	0,672	23,36	58,38	-17,98	-17,05
H13-O12	1,420	0,613	0,812	11,03	19,43	-4,38	-4,03
H14-O2	1,530	0,676	0,855	7,74	14,24	-3,31	-3,19
H22-O11	1,522	0,693	0,830	8,71	15,56	-3,69	-3,17
H23-O12	1,558	0,719	0,843	8,77	14,44	-2,98	-2,69
H24-O11	1,597	0,737	0,861	6,87	12,61	-3,02	-2,72
O13-H1A	2,038	1,001	1,055	3,60	4,72	-0,71	-0,41
H1B-O21	1,725	0,814	0,913	5,03	9,12	-2,28	-1,82
H1C-O2	1,848	0,919	0,934	4,58	6,94	-1,26	-1,11
H5-O1	1,676	0,767	0,909	5,70	9,65	-2,08	-1,87
H7-O21	1,679	0,788	0,894	5,69	10,07	-2,39	-1,99
O22-H6	2,135	1,069	1,089	2,06	3,45	-0,81	-0,58

X-Y	$d_{XY}$ (Å)	$d_X$ (Å)	$d_Y$ (Å)	$\nabla^2 V_c$ (eÅ <sup>-3</sup> )	$\gamma_1$ (eÅ <sup>-3</sup> )	$\gamma_2$ (eÅ <sup>-3</sup> )	$\gamma_3$ (eÅ <sup>-3</sup> )
Fosfato de L-arginina hidratado							
P-O1	0,809	0,605	0,727	20,48	61,51	-20,79	-20,24
P-O2	0,809	0,603	0,729	20,69	62,32	-21,21	-20,42
P-O3	1,590	0,626	0,965	17,89	53,32	-18,13	-17,29
P-O4	1,567	0,621	0,948	18,34	55,07	-18,80	-17,93
C1-O5	1,245	0,438	0,808	33,77	117,22	-42,00	-41,45
C1-O6	1,269	0,460	0,809	32,92	103,09	-35,32	-34,85
C2-C1	1,534	0,754	0,781	20,95	34,37	-7,39	-6,02
C2-N1	1,489	0,640	0,853	21,57	42,48	-10,68	-10,23
C3-C2	1,531	0,742	0,793	20,68	34,28	-6,98	-6,62
C4-C3	1,525	0,747	0,778	21,60	35,26	-7,10	-6,57
C5-C4	1,526	0,752	0,778	19,97	34,39	-7,39	-7,03
C5-N2	1,458	0,607	0,861	20,64	46,93	-13,39	-12,89
C6-N2	1,331	0,551	0,780	30,71	68,43	-19,87	-17,85
C6-N3	1,339	0,562	0,777	29,64	65,54	-18,67	-17,23
C6-N4	1,328	0,549	0,780	30,12	69,20	-20,20	-18,88
H1-C2	1,114	0,371	0,747	22,35	57,78	-18,83	-16,60
H2-N1	1,045	0,275	0,770	27,13	115,35	-44,65	-43,57
H3-N1	1,041	0,285	0,758	25,33	106,30	-40,71	-40,26
H4-N1	1,049	0,277	0,772	25,67	112,63	-44,22	-42,73
H5-C3	1,105	0,374	0,732	21,32	58,56	-19,50	-17,75
H6-C3	1,089	0,396	0,695	22,90	56,56	-17,72	-15,94
H7-C4	1,107	0,398	0,712	22,49	54,35	-16,91	-14,95
H8-C4	1,108	0,419	0,690	22,78	52,47	-15,63	-14,05
H9-C5	1,086	0,372	0,716	22,08	60,58	-20,23	-18,27
H10-C5	1,118	0,378	0,743	23,15	56,87	-17,93	-15,79
H11-N2	1,026	0,270	0,756	26,70	122,62	-48,60	-47,32
H12-N3	1,022	0,253	0,769	25,51	142,52	-59,03	-57,97
H13-N3	1,009	0,269	0,741	28,94	125,73	-48,91	-47,88
H14-N4	1,014	0,258	0,757	26,49	136,94	-55,84	-54,62
H15-N4	1,021	0,259	0,762	27,69	135,60	-54,51	-53,40
H16-Ow	0,967	0,228	0,741	29,05	191,69	-81,68	-80,97
H17-Ow	0,992	0,233	0,758	26,99	178,55	-75,97	-75,59
H18-O3	1,010	0,249	0,761	25,26	149,38	-62,24	-61,89
H19-O4	1,000	0,234	0,767	24,82	175,91	-75,67	-75,41
H19-O1	1,570	0,495	1,083	3,16	16,75	-6,85	-6,75
H18-O6	1,589	0,496	1,095	3,79	17,08	-6,60	-6,68
H4-O2	1,739	0,559	1,184	2,25	10,81	-4,30	-4,26
H3-O2	1,767	0,584	1,190	1,88	9,13	-3,65	-3,61
H17-O5	1,793	0,614	1,179	2,38	8,13	-2,94	-2,81
H2-O1	1,815	0,635	1,211	2,05	6,89	-2,52	-2,32
H15-O3	1,831	0,624	1,226	1,84	7,40	-2,81	-2,75

X-Y	$d_{XY}$ (Å)	$d_X$ (Å)	$d_Y$ (Å)	$\nabla^2 V_c$ (eÅ <sup>-3</sup> )	$\gamma_1$ (eÅ <sup>-3</sup> )	$\gamma_2$ (eÅ <sup>-3</sup> )	$\gamma_3$ (eÅ <sup>-3</sup> )
H16-O5	1,847	0,638	1,218	2,15	7,20	-2,58	-2,47
H14-Ow	1,883	0,634	1,258	1,74	7,21	-2,88	-2,59
H12-O6	1,982	0,725	1,288	1,28	4,51	-1,73	-1,49
H11-O6	2,172	0,861	1,386	0,78	2,37	-0,92	-0,66
BTDMTTF-TCNQ							
C1-S2	1,746	0,787	0,961	16,28	27,53	-5,71	-5,54
C3-S2	1,739	0,785	0,955	17,44	28,12	-5,60	-5,08
C4-S5	1,827	0,829	0,999	14,27	22,98	-4,48	-4,24
C9-N10	1,159	0,578	0,582	48,22	97,06	-24,38	-24,46
C1-C1	1,375	0,688	0,688	24,57	50,34	-13,16	-12,62
C3-C3	1,348	0,674	0,674	29,98	54,48	-12,96	-11,54
C3-C4	1,494	0,745	0,754	21,34	36,79	-7,75	-7,70
C6-C6	1,363	0,681	0,682	29,03	52,34	-12,12	-11,19
C6-C7	1,436	0,717	0,719	23,67	42,84	-9,75	-9,42
C8-C7	1,400	0,699	0,701	22,52	46,32	-12,07	-11,72
C9-C8	1,418	0,707	0,711	23,30	44,26	-10,57	-10,38
H41-C4	1,085	0,401	0,684	21,72	57,18	-18,80	-16,66
H42-C4	1,085	0,403	0,683	21,89	57,13	-18,70	-16,55
H6-C6	1,076	0,396	0,681	23,26	59,35	-18,13	-17,96

Tabla B.5: Propiedades topológicas de los puntos críticos de la densidad electrónica en el LHP, el LAP y el BTDMTTF-TCNQ.

X-Y	$d_{XY}$ (Å)	$d_X$ (Å)	$d_Y$ (Å)	$\rho_c$ (eÅ <sup>-3</sup> )	$\nabla^2 \rho_c$ (eÅ <sup>-5</sup> )	$\lambda_1$ (eÅ <sup>-5</sup> )	$\lambda_2$ (eÅ <sup>-5</sup> )	$\lambda_3$ (eÅ <sup>-5</sup> )
Fosfato de L-histidina ácido fosfórico								
P1-O11	1,266	0,627	0,711	1,58	29,27	49,29	-10,65	-9,37
P1-O12	1,270	0,627	0,715	1,57	29,93	49,66	-10,34	-9,40
P1-O13	1,557	0,641	0,916	1,45	22,52	40,35	-9,07	-8,76
P1-O14	1,563	0,646	0,917	1,43	20,32	37,56	-9,03	-8,21
P2-O21	1,493	0,616	0,878	1,65	38,81	61,87	-11,66	-11,40
P2-O22	1,546	0,638	0,910	1,43	23,67	42,94	-9,99	-9,29
P2-O23	1,560	0,642	0,919	1,39	22,67	41,09	-9,46	-8,96
P2-O24	1,558	0,643	0,918	1,38	22,79	40,85	-9,26	-8,80
C1-O1	1,241	0,466	0,775	2,82	-11,79	38,02	-25,80	-24,01
C1-O2	1,266	0,476	0,790	2,68	-12,00	34,27	-24,36	-21,91
C1-C2	1,534	0,765	0,770	1,61	-5,05	17,43	-12,30	-10,19
C2-N1	1,490	0,646	0,850	1,71	-4,49	20,04	-12,51	-12,02
C3-C2	1,537	0,763	0,775	1,56	-4,12	16,38	-10,33	-10,18
C3-C4	1,493	0,721	0,775	1,68	-5,53	17,23	-11,81	-10,95
C4-N5	1,385	0,598	0,805	2,01	-6,06	22,50	-15,58	-12,98
C6-N5	1,332	0,552	0,785	2,23	-10,33	22,22	-18,04	-14,51
C6-N7	1,330	0,513	0,817	2,48	-13,97	24,36	-20,48	-17,85
C8-N7	1,379	0,596	0,791	2,18	-8,80	24,42	-18,28	-14,95

X-Y	$d_{XY}$ (Å)	$d_X$ (Å)	$d_Y$ (Å)	$\rho_c$ (eÅ <sup>-3</sup> )	$\nabla^2\rho_c$ (eÅ <sup>-5</sup> )	$\lambda_1$ (eÅ <sup>-5</sup> )	$\lambda_2$ (eÅ <sup>-5</sup> )	$\lambda_3$ (eÅ <sup>-5</sup> )
C4-C8	1,365	0,668	0,698	2,32	-9,90	22,52	-18,20	-14,21
H13-O13	1,056	0,246	0,810	1,68	-7,23	36,76	-22,22	-21,78
H14-O14	1,035	0,228	0,807	1,77	-12,00	37,84	-25,40	-24,44
H22-O22	1,025	0,186	0,839	1,71	-19,78	37,56	-29,05	-28,29
H23-O23	1,014	0,218	0,798	1,76	-13,47	37,78	-26,17	-25,07
H24-O24	0,999	0,217	0,782	1,97	-16,72	41,56	-29,76	-28,52
H1A-N1	1,023	0,281	0,743	2,11	-7,80	46,24	-27,50	-26,55
H1B-N1	1,047	0,264	0,783	1,95	-9,87	42,46	-27,44	-24,89
H1C-N1	1,034	0,270	0,766	2,07	-9,66	45,27	-29,11	-25,82
H2-C2	1,093	0,375	0,723	1,90	-9,05	27,77	-20,74	-16,07
H3A-C3	1,094	0,377	0,719	1,77	-7,56	25,61	-18,37	-14,80
H3B-C3	1,094	0,389	0,706	1,83	-7,65	25,90	-18,55	-14,99
H5-N5	1,051	0,263	0,790	1,86	-7,50	42,47	-25,65	-24,33
H6-C6	1,081	0,367	0,716	1,87	-8,83	27,83	-19,07	-17,60
H7-N7	1,048	0,264	0,785	1,95	-10,47	42,65	-27,51	-25,61
H8-C8	1,071	0,314	0,760	1,77	-9,27	28,61	-19,71	-18,17
H13...O12	1,420	0,431	0,993	0,62	5,03	14,70	-4,93	-4,74
H14...O2	1,530	0,481	1,050	0,38	5,02	10,24	-2,62	-2,60
H22...O11	1,522	0,463	1,060	0,38	4,49	9,58	-2,63	-2,46
H23...O12	1,558	0,485	1,077	0,39	4,11	9,52	-2,75	-2,66
H24...O11	1,597	0,518	1,094	0,26	4,74	8,01	-1,80	-1,47
H1A...O13	2,038	0,776	1,271	0,15	2,15	3,61	-0,75	-0,71
H1B...O21	1,725	0,580	1,167	0,15	4,03	6,01	-1,03	-0,95
H1C...O2	1,848	0,650	1,207	0,14	3,35	4,97	-0,81	-0,81
H5...O1	1,676	0,571	1,106	0,28	4,54	8,21	-1,88	-1,79
H7...O21	1,679	0,546	1,135	0,20	4,51	7,23	-1,43	-1,29
H6...O22	2,135	0,797	1,448	0,02	1,45	1,71	-0,17	-0,09
H8...O14	2,381	0,957	1,445	0,05	0,96	1,32	-0,19	-0,17
Fosfato de L-arginina hidratado								
P-O1	1,506	0,605	0,727	1,63	44,65	67,04	-11,56	-10,82
P-O2	1,498	0,603	0,729	1,65	45,98	68,80	-12,13	-10,69
P-O3	1,590	0,626	0,965	1,42	27,48	46,40	-10,36	-8,56
P-O4	1,567	0,621	0,948	1,46	30,34	50,21	-10,86	-9,01
C1-O5	1,245	0,438	0,808	2,69	-7,89	40,39	-26,15	-22,13
C1-O6	1,269	0,460	0,809	2,62	-13,07	32,10	-24,49	-20,68
C2-C1	1,534	0,754	0,781	1,67	-6,86	15,41	-12,48	-9,79
C2-N1	1,489	0,640	0,853	1,72	-5,89	17,37	-12,04	-11,23
C3-C2	1,531	0,742	0,793	1,65	-6,73	14,78	-10,87	-10,64
C4-C3	1,525	0,747	0,778	1,72	-7,30	15,17	-11,58	-10,90
C5-C4	1,526	0,752	0,778	1,59	-6,28	13,94	-10,34	-9,87
C5-N2	1,458	0,607	0,861	1,64	-6,91	15,01	-10,99	-10,93
C6-N2	1,331	0,551	0,780	2,44	-13,76	25,08	-22,08	-16,76

X-Y	$d_{XY}$ (Å)	$d_X$ (Å)	$d_Y$ (Å)	$\rho_c$ (eÅ <sup>-3</sup> )	$\nabla^2\rho_c$ (eÅ <sup>-5</sup> )	$\lambda_1$ (eÅ <sup>-5</sup> )	$\lambda_2$ (eÅ <sup>-5</sup> )	$\lambda_3$ (eÅ <sup>-5</sup> )
C6-N3	1,339	0,562	0,777	2,36	-13,49	23,22	-20,24	-16,47
C6-N4	1,328	0,549	0,780	2,40	-14,67	22,98	-20,70	-16,95
H1-C2	1,114	0,371	0,747	1,78	-8,16	25,69	-19,07	-14,78
H2-N1	1,045	0,275	0,770	2,16	-13,82	40,71	-28,62	-25,91
H3-N1	1,041	0,285	0,758	2,02	-10,11	40,24	-25,30	-25,05
H4-N1	1,049	0,277	0,772	2,04	-11,34	41,94	-28,26	-25,02
H5-C3	1,105	0,374	0,732	1,70	-7,63	23,16	-17,12	-13,67
H6-C3	1,089	0,396	0,695	1,82	-8,35	23,69	-17,97	-14,08
H7-C4	1,107	0,398	0,712	1,79	-7,99	23,81	-17,99	-13,81
H8-C4	1,108	0,419	0,690	1,81	-9,30	20,83	-17,05	-13,08
H9-C5	1,086	0,372	0,716	1,76	-8,18	24,70	-18,47	-14,41
H10-C5	1,118	0,378	0,743	1,84	-8,87	25,38	-19,16	-15,09
H11-N2	1,026	0,270	0,756	2,12	-14,31	40,27	-28,32	-26,26
H12-N3	1,022	0,253	0,769	2,03	-14,95	39,45	-28,05	-26,35
H13-N3	1,009	0,269	0,741	2,30	-15,51	44,40	-30,87	-29,03
H14-N4	1,014	0,258	0,757	2,11	-15,09	43,05	-29,96	-28,18
H15-N4	1,021	0,259	0,762	2,20	-16,98	41,07	-29,86	-28,20
H16-Ow	0,967	0,228	0,741	2,31	-18,03	53,11	-36,00	-35,15
H17-Ow	0,992	0,233	0,758	2,15	-15,65	45,43	-30,92	-30,16
H18-O3	1,010	0,249	0,761	2,01	-12,22	42,91	-27,99	-27,14
H19-O4	1,000	0,234	0,767	1,98	-13,85	43,52	-28,98	-28,39
H19-O1	1,570	0,495	1,083	0,25	4,89	8,01	-1,59	-1,54
H18-O6	1,589	0,496	1,095	0,30	3,65	6,55	-1,48	-1,41
H4-O2	1,739	0,559	1,184	0,18	3,24	5,05	-0,93	-0,88
H3-O2	1,767	0,584	1,190	0,15	3,49	5,19	-0,86	-0,85
H17-O5	1,793	0,614	1,179	0,19	3,19	5,10	-0,97	-0,94
H2-O1	1,815	0,635	1,211	0,16	2,66	4,37	-0,93	-0,77
H15-O3	1,831	0,624	1,226	0,15	2,59	3,94	-0,75	-0,60
H16-O5	1,847	0,638	1,218	0,17	2,43	3,97	-0,82	-0,72
H14-Ow	1,883	0,634	1,258	0,14	2,07	3,28	-0,65	-0,56
H12-O6	1,982	0,725	1,288	0,10	1,92	2,84	-0,51	-0,41
H11-O6	2,172	0,861	1,386	0,06	1,35	1,83	-0,27	-0,21
BTDMTTF-TCNQ								
C1-S2	1,746	0,814	0,934	1,29	0,30	13,98	-7,04	-6,64
C3-S2	1,739	0,821	0,919	1,38	-1,68	14,56	-8,67	-7,57
C4-S5	1,827	0,872	0,956	1,12	0,51	11,89	-5,85	-5,52
C9-N10	1,159	0,424	0,736	3,57	-5,91	54,05	-30,83	-29,13
C1-C1	1,375	0,687	0,688	1,95	-8,07	14,94	-12,21	-10,80
C3-C3	1,348	0,674	0,674	2,39	-12,86	20,60	-18,77	-14,69
C4-C3	1,494	0,724	0,778	1,70	-6,36	15,44	-11,28	-10,52
C6-C6	1,363	0,682	0,682	2,31	-12,53	21,04	-18,50	-15,07
C7-C6	1,436	0,691	0,746	1,88	-6,60	18,19	-12,98	-11,81

X-Y	$d_{XY}$ (Å)	$d_X$ (Å)	$d_Y$ (Å)	$\rho_c$ (eÅ <sup>-3</sup> )	$\nabla^2\rho_c$ (eÅ <sup>-5</sup> )	$\lambda_1$ (eÅ <sup>-5</sup> )	$\lambda_2$ (eÅ <sup>-5</sup> )	$\lambda_3$ (eÅ <sup>-5</sup> )
C7-C8	1,400	0,683	0,716	1,79	-5,02	16,68	-11,39	-10,31
C8-C9	1,418	0,674	0,744	1,84	-5,48	18,04	-12,04	-11,48
H41-C4	1,085	0,326	0,760	1,68	-10,04	21,53	-17,62	-13,95
H42-C4	1,085	0,308	0,779	1,68	-11,29	21,85	-18,16	-14,98
H6-C6	1,076	0,333	0,743	1,82	-12,42	22,59	-17,91	-17,09

Tabla B.6: Densidades de energía locales y propiedades topológicas relacionadas con el potencial electrostático en los puntos críticos de la densidad electrónica para el LHP, el LAP y el BTDMTTF-TCNQ.

X-Y	$G_c$ (KJ mol <sup>-1</sup> a <sub>0</sub> <sup>-3</sup> )	$V_c$ (KJ mol <sup>-1</sup> a <sub>0</sub> <sup>-3</sup> )	$\nabla^2V_c$ (eÅ <sup>-3</sup> )	$\gamma_1$ (eÅ <sup>-3</sup> )	$\gamma_2$ (eÅ <sup>-3</sup> )	$\gamma_3$ (eÅ <sup>-3</sup> )
Fosfato de L-histidina ácido fosfórico						
P1-O11	1204	-1610	19,89	56,17	-18,31	-17,98
P1-O12	1208	-1601	19,75	55,47	-18,05	-17,67
P1-O13	991	-1369	18,25	50,84	-16,39	-16,21
P1-O14	936	-1320	17,97	49,94	-16,23	-15,75
P2-O21	1429	-1800	20,79	59,70	-19,65	-19,26
P2-O22	995	-1346	17,93	51,91	-17,23	-16,75
P2-O23	955	-1292	17,50	50,46	-16,72	-16,24
P2-O24	952	-1283	17,40	49,97	-16,60	-15,97
C1-O1	1550	-3421	35,48	102,36	-33,53	-33,35
C1-O2	1398	-3123	33,66	94,85	-30,63	-30,56
C1-C2	601	-1340	20,25	33,32	-7,25	-5,82
C2-N1	684	-1490	21,50	41,28	-9,94	-9,84
C3-C2	581	-1274	19,59	33,08	-6,77	-6,72
C3-C4	644	-1439	21,15	36,69	-8,06	-7,49
C4-N5	895	-1956	25,32	51,82	-14,41	-12,09
C6-N5	999	-2280	27,97	66,01	-19,79	-18,25
C6-N7	1166	-2712	31,14	77,35	-23,71	-22,51
C8-N7	990	-2220	27,44	54,59	-14,42	-12,74
C4-C8	1091	-2452	29,14	51,60	-12,19	-10,26
H13-O13	614	-1425	21,16	147,64	-63,16	-63,32
H14-O14	590	-1506	22,20	183,45	-80,39	-80,87
H22-O22	407	-1353	21,51	321,41	-150,27	-149,63
H23-O23	557	-1480	22,09	208,98	-93,85	-93,04
H24-O24	662	-1778	24,71	212,23	-94,19	-93,34
H1A-N1	940	-2093	26,46	111,02	-42,50	-42,06
H1B-N1	773	-1815	24,51	126,24	-51,49	-50,24
H1C-N1	872	-2008	25,96	120,54	-48,16	-46,42

X-Y	$G_c$ (KJ mol <sup>-1</sup> a <sub>0</sub> <sup>-3</sup> )	$V_c$ (KJ mol <sup>-1</sup> a <sub>0</sub> <sup>-3</sup> )	$\nabla^2 V_c$ (eÅ <sup>-3</sup> )	$\gamma_1$ (eÅ <sup>-3</sup> )	$\gamma_2$ (eÅ <sup>-3</sup> )	$\gamma_3$ (eÅ <sup>-3</sup> )
H2-C2	751	-1749	23,93	58,73	-18,44	-16,36
H3A-C3	672	-1549	22,22	58,70	-19,03	-17,44
H3B-C3	714	-1637	22,94	56,54	-17,48	-16,11
H5-N5	743	-1691	23,37	126,13	-51,86	-50,91
H6-C6	730	-1700	23,53	62,45	-19,91	-19,00
H7-N7	763	-1812	24,53	125,63	-51,08	-50,02
H8-C8	642	-1536	22,24	81,85	-30,44	-29,16
H13-O12	232	-327	7,78	27,30	-9,85	-9,67
H14-O2	154	-171	4,79	18,96	-7,10	-7,06
H22-O11	143	-164	4,73	21,24	-8,41	-8,10
H23-O12	140	-168	4,90	18,27	-6,74	-6,63
H24-O11	119	-109	3,26	14,46	-5,70	-5,50
H1A-O13	52	-45	1,83	3,42	-0,86	-0,73
H1B-O21	87	-64	1,93	9,40	-3,79	-3,69
H1C-O2	73	-54	1,76	6,33	-2,35	-2,22
H5-O1	119	-115	3,49	10,81	-3,68	-3,64
H7-O21	104	-85	2,57	11,73	-4,67	-4,49
H6-O22	27	-14	0,31	2,72	-1,25	-1,17
H8-O14	20	-13	0,67	1,49	-0,56	-0,26
Fosfato de L-arginina hidratado						
P-O1	1516	-1817	20,48	61,51	-20,79	-20,24
P-O2	1553	-1853	20,69	62,32	-21,21	-20,42
P-O3	1063	-1377	17,89	53,32	-18,13	-17,29
P-O4	1138	-1450	18,34	55,07	-18,80	-17,93
C1-O5	1482	-3178	33,77	117,22	-42,00	-41,45
C1-O6	1320	-2996	32,92	103,09	-35,32	-34,85
C2-C1	609	-1404	20,95	34,37	-7,39	-6,02
C2-N1	663	-1486	21,57	42,48	-10,68	-10,23
C3-C2	595	-1374	20,68	34,28	-6,98	-6,62
C4-C3	639	-1476	21,60	35,26	-7,10	-6,57
C5-C4	563	-1297	19,97	34,39	-7,39	-7,03
C5-N2	590	-1368	20,64	46,93	-13,39	-12,89
C6-N2	1137	-2648	30,71	68,43	-19,87	-17,85
C6-N3	1062	-2492	29,64	65,54	-18,67	-17,23
C6-N4	1076	-2552	30,12	69,20	-20,20	-18,88
H1-C2	668	-1559	22,35	57,78	-18,83	-16,60
H2-N1	877	-2131	27,13	115,35	-44,65	-43,57
H3-N1	823	-1921	25,33	106,30	-40,71	-40,26
H4-N1	823	-1955	25,67	112,63	-44,22	-42,73
H5-C3	616	-1440	21,32	58,56	-19,50	-17,75
H6-C3	699	-1625	22,90	56,56	-17,72	-15,94
H7-C4	680	-1578	22,49	54,35	-16,91	-14,95

X-Y	$G_c$ (KJ mol <sup>-1</sup> a <sub>0</sub> <sup>-3</sup> )	$V_c$ (KJ mol <sup>-1</sup> a <sub>0</sub> <sup>-3</sup> )	$\nabla^2 V_c$ (eÅ <sup>-3</sup> )	$\gamma_1$ (eÅ <sup>-3</sup> )	$\gamma_2$ (eÅ <sup>-3</sup> )	$\gamma_3$ (eÅ <sup>-3</sup> )
H8-C4	674	-1602	22,78	52,47	-15,63	-14,05
H9-C5	652	-1526	22,08	60,58	-20,23	-18,27
H10-C5	705	-1651	23,15	56,87	-17,93	-15,79
H11-N2	839	-2067	26,70	122,62	-48,60	-47,32
H12-N3	747	-1901	25,51	142,52	-59,03	-57,97
H13-N3	975	-2372	28,94	125,73	-48,91	-47,88
H14-N4	810	-2031	26,49	136,94	-55,84	-54,62
H15-N4	858	-2179	27,69	135,60	-54,51	-53,40
H16-Ow	937	-2364	29,05	191,69	-81,68	-80,97
H17-Ow	834	-2095	26,99	178,55	-75,97	-75,59
H18-O3	779	-1891	25,26	149,38	-62,24	-61,89
H19-O4	721	-1820	24,82	175,91	-75,67	-75,41
H19-O1	120	-107	3,16	16,75	-6,85	-6,75
H18-O6	109	-118	3,79	17,08	-6,60	-6,68
H4-O2	77	-65	2,25	10,81	-4,30	-4,26
H3-O2	77	-58	1,88	9,13	-3,65	-3,61
H17-O5	78	-68	2,38	8,13	-2,94	-2,81
H2-O1	64	-55	2,05	6,89	-2,52	-2,32
H15-O3	60	-49	1,84	7,40	-2,81	-2,75
H16-O5	61	-55	2,15	7,20	-2,58	-2,47
H14-Ow	49	-42	1,74	7,21	-2,88	-2,59
H12-O6	42	-31	1,28	4,51	-1,73	-1,49
H11-O6	28	-18	0,78	2,37	-0,92	-0,66
BTDMTTF-TCNQ						
C1-S2	481	-954	16,16	27,12	-5,61	-5,35
C3-S2	502	-1051	17,30	27,83	-5,54	-4,99
C4-S5	390	-765	14,13	22,78	-4,40	-4,25
C9-N10	2507	-5174	44,92	137,09	-46,26	-45,91
C1-C1	805	-1830	24,50	50,24	-13,13	-12,62
C3-C3	1101	-2551	30,00	54,49	-12,96	-11,54
C4-C3	643	-1459	21,38	36,52	-7,90	-7,24
C6-C6	1035	-2411	29,03	52,30	-12,11	-11,16
C7-C6	775	-1729	23,61	43,23	-9,98	-9,65
C7-C8	734	-1605	22,49	46,47	-12,16	-11,81
C8-C9	766	-1682	23,15	44,94	-11,01	-10,79
H41-C4	558	-1389	21,07	76,30	-28,55	-26,68
H42-C4	536	-1379	21,08	85,77	-33,29	-31,41
H6-C6	626	-1589	22,91	74,78	-26,04	-25,82