



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Carles Bo Jané

ANÀLISI DE LA DENSITAT ELECTRÒNICA EN SISTEMES AMB METALLS DE TRANSICIÓ

DL:T-1561-2009/ ISBN: 978-84-692-4520-0

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Carles Bo Jané

ANÀLISI DE LA DENSITAT ELECTRÒNICA EN SISTEMES AMB METALLS DE TRANSICIÓ

DL:T-1561-2009/ ISBN: 978-84-692-4520-0

C1513-89260

0115-70560

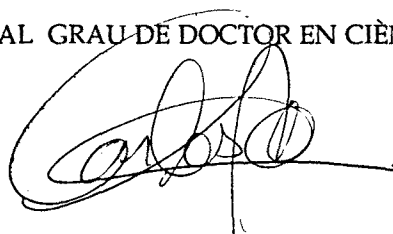
Universitat Rovira i Virgili

Departament de Química

**ANÀLISI DE LA DENSITAT
ELECTRÒNICA EN SISTEMES AMB
METALLS DE TRANSICIÓ**

MEMÒRIA PRESENTADA PER CARLES BO i JANÉ PER OPTAR

AL GRAU DE DOCTOR EN CIÈNCIES QUÍMIQUES



R. 857.865

Tarragona, Setembre 1992

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Carles Bo Jané

ANÀLISI DE LA DENSITAT ELECTRÒNICA EN SISTEMES AMB METALLS DE TRANSICIÓ

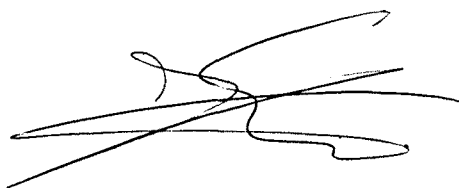
DL:T-1561-2009/ ISBN: 978-84-692-4520-0

JOSEP MARIA POBLET RIUS, PROFESSOR TITULAR DEL
DEPARTAMENT DE QUÍMICA DE LA UNIVERSITAT ROVIRA
I VIRGILI.

CERTIFICO:

Que En Carles Bo i Jané, llicenciat en Ciències Químiques, ha realitzat sota la meva direcció, en el Departament de Química de la Universitat Rovira i Virgili, el treball titulat "Anàlisi de la densitat electrònica en sistemes amb metalls de transició", que es troba recollit en aquesta memòria, per optar al grau de Doctor en Ciències Químiques.

I perquè consti a efectes legals, signo aquest certificat a Tarragona, el 30 de Setembre de 1992.



Universitat Rovira i Virgili. Departament de Química.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Carles Bo Jané

ANÀLISI DE LA DENSITAT ELECTRÒNICA EN SISTEMES AMB METALLS DE TRANSICIÓ

DL:T-1561-2009/ ISBN: 978-84-692-4520-0

La realització d'aquest treball i l'elaboració d'aquesta memòria no són fruit del meu treball individual, ni jo mateix. Moltes persones han contribuït d'una manera o altra a fer-lo i fer-me arribar fins aquí. En l'aspecte científic no hauria estat possible sense molts anys de treballs i sacrificis de molta gent. En els aspectes més banals de la vida, molts i moltes m'han ajudat al llarg de tots aquests anys a aprendre a caminar i saber viure i riure. Si bé potser no veuran reflexat el seu nom en aquestes ratlles, estic segur que es sabran reconèixer i els vull fer palès el meu sincer agraïment.

Al Dr. Josep Maria Poblet, director d'aquest treball, he d'agrair-li haver -me oferit la possibilitat de realitzar-lo. Sense la seva experiència i el seu mestratge no hauria estat capaç de superar tots els problemes que han anat surgint. Com ell diria: "Volem solucions, de problemes ja en tenim". Gràcies a ell hem conseguit saltar tots els obstacles que s'han posat davant. Si una cosa no ha faltat mai, han estat les innumbrables hores de discussió, sobretot de caire científic que han fet replantejar una i altre vegada tots els aspectes d'aquest treball. En l'aspecte humà, no sap prou el profitós que han estat per mi el seus bons consells i les seves crítiques, i l'amistat i confiança que m'han donat durant molts anys tant ell com la seva dona Amor.

Als Drs. Marc Bénard, Alain Dedieu i Roland Wiest, del Laboratoire de Chimie Quantique Quantique d'Strasbourg, els he d'agrair els seus ensenyaments, la càlida acollida i les facilitats donades en tot moment per haver-me permès utilitzar els seus programes i els seus equips. Tant ells com la resta de membres del "labo" (René, Marie Mad, Chantal, Gwuang-hi, Florent) han fet que en les estades a Strasbourg m'hagi trobat sempre a casa i han representat una experiència inolvidable per la meua formació. Sense ASTERIX, el món no seria igual, i aquesta Tesi no hauria estat el mateix.

Els companys i companyes de "QF", la Rosa, la Sefa, el Josep Manel i el Joan, em van acollir amicalment i m'han suportat dia a dia. A part de la Química, m'han ensenyat a tenir paciència (sobretot quan queia la línia. Quins temps !!!), i a veure les coses sempre desde un altre punt de vista. Les seves paraules d'ànim i la seva experiència han estat sempre d'ajut en els moments difícils.

El Dr. Pedro Sarasa ha estat sempre pendent de l'evolució d'aquest treball, i li he d'agrair la seva col.laboració en alguns aspectes d'aquest.

Els que comencen a analitzar Laplacianes, el Miquel i el Mestre, m'han de perdonar les males cares d'aquests darrers mesos. Al Miquel li he d'agrair els cops de mà d'aquests últims dies.

Molts dels problemes informàtics s'han superat gràcies a l'ajut de diversos tècnics dels centres de càlcul . Sense la seva col.laboració, hauria estat molt difícil portar a terme aquest treball.

Moltes de les funcions que s'han analitzat han estat calculades per altres. A ells els agraeixo la seva gentilesa per haver-nos les cedit.

La meua família m'ha recolçat sempre en els meus estudis, i tant els meus pares com els meus germans m'han donat sempre l'estímul necessari per continuar-los.

I finalment l'Anna, la meua millor companya. Junts hem iniciat un nou camí per la vida. Potser de vegades, aprenem tant un de l'altre com mai hauriem imaginat. La comprensió que m'has donat en tot moment aguantant les meves "pallises de punts crítics", els teus bons consells i rialles en els dies de moral baixa i el teu ajut aquests darrers dies han estat imprescindibles per arribar aquí. Ja saps, com diu un poeta:

Més lluny, junts hem d'anar més lluny ...

**“Ciència és qualsevol esforç fet per entendre alguna cosa”
(Ortega i Gasset)**

A l'Anna.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Carles Bo Jané

ANÀLISI DE LA DENSITAT ELECTRÒNICA EN SISTEMES AMB METALLS DE TRANSICIÓ

DL:T-1561-2009/ ISBN: 978-84-692-4520-0

Índex

1- Introducció General.....	13
2- La densitat electrònica.....	21
2.1- Introducció.....	23
2.2- Formulació.....	26
2.2.1- Funció d'ona d'un determinant.....	33
2.2.2- Funció d'ona multideterminantal.....	36
2.3- Propietats de $\rho(r)$	38
2.3.1- Normalització.....	38
2.3.2- Comportament Assimptòtic.....	38
2.3.3- Condició de cúspide.....	39
2.3.4- Límits.....	39
2.3.5- Visualització.....	39
2.3.6- Teoria del funcional de la densitat.....	40
2.3.7- L'equació de Schrödinger en termes de la densitat electrònica.....	41
2.4- Determinació experimental de $\rho(r)$	41
2.5- Densitats de Deformació.....	46
2.6- Anàlisi Topològica de $\rho(r)$	51
2.7- La Laplaciana de $\rho(r)$	59
2.7.1- Formulació.....	59
2.7.2- Anàlisi Topològica de $-\nabla^2\rho(r)$	61
2.7.3- Àtoms.....	62
2.7.4- Molècules i teoria VSEPR.....	64
2.7.5- Reactivitat.....	69
2.7.6- Densitat de forat de Fermi.....	71
2.8- Situació Històrica.....	73

3- Enllaços Metall-Metall	85
3.1- Introducció	87
3.2- Detalls Computacionals i Resultats	89
3.2.1- Generalitats	89
3.2.2- $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	90
3.2.3- $\text{Rh}_2(\text{tcl})_4\text{CO}$	92
3.2.4- $\text{Mo}_2(\text{PH}_3)_4(\text{OCH}_3)_4$	97
3.2.5- $\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2)_4$	102
3.2.6- $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$	106
3.2.7- $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2$	112
3.2.8- $\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_2)$	115
3.2.9- $\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{COD})_2$ i $\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{CO})_4$	119
3.3- Complexos amb enllaç senzill	122
3.3.1- $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	122
3.3.2- $\text{Rh}_2(\text{tcl})_4\text{CO}$	126
3.4- Complexos amb enllaç múltiple.	135
3.4.1- L'enllaç triple en $\text{Mo}_2(\text{PH}_3)_4(\text{OCH}_3)_4$	135
3.4.2- L'enllaç quàdruple en $\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2)_4$	140
3.5- Complexos amb enllaç "bent-bond"	144
3.5.1- Introducció.	144
3.5.2- Topologia de la unitat M_2X_2	146
3.5.3- Anàlisi Topològica a la Geometria Experimental	148
3.5.4- $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$ i $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)]^{2-}$	152
3.5.5- Efecte de la base i de la correlació electrònica.	155
3.6- Complexos sense enllaç metall-metall.	158
3.6.1- Introducció.	158
3.6.2- El complex $\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{COD})_2$	159
3.6.3- El complex $\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{CO})_4$	160
4- Enllaços Metall-Carbonil	163
4.1- Introducció.	165
4.2- Detalls Computacionals.	166
4.3- Carbonil Terminal i Carbonil Pont.	167

4.4- Carbonil Semi-Pont.	175
4.5- Propietats atòmiques.	176
5- L'ió decavanadat $[V_{10}O_{28}]^{6-}$	183
5.1- Introducció.	185
5.2- Detalls Computacionals.	188
5.3- Topologia de la distribució de potencial electrostàtic.	191
5.4- Estructura Molecular.	197
5.5- Topologia de la Laplaciana.	201
5.5.1- La capa de valència dels àtoms d'oxígen.	201
5.5.2- Posició del protó.	206
5.5.3- La capa de valència dels àtoms de vanadi.	207
5.6- Càrregues Puntuals.	214
6- Conclusions i Prespectives. ...	217
7- Bibliografia.	225

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Carles Bo Jané

ANÀLISI DE LA DENSITAT ELECTRÒNICA EN SISTEMES AMB METALLS DE TRANSICIÓ

DL:T-1561-2009/ ISBN: 978-84-692-4520-0

Capítol 1

INTRODUCCIÓ GENERAL

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Carles Bo Jané

ANÀLISI DE LA DENSITAT ELECTRÒNICA EN SISTEMES AMB METALLS DE TRANSICIÓ

DL:T-1561-2009/ ISBN: 978-84-692-4520-0

Els darrers anys d'aquest mil·lenni es coneixeran, probablement, com l'era de la revolució informàtica. En pocs anys, la potència dels computadors ha experimentat un creixement exponencial, sense albirar encara avui, un límit que marqui un sostre d'aquesta. Tot al contrari: els constructors anuncien dia a dia nous records de velocitat que posen en ridícul als antics. Aquestes innovacions tecnològiques han donat lloc a la creació de noves disciplines de recerca relacionades amb la simulació de la realitat a través de models fisico-matemàtics.

La Química no ha escapat a aquesta revolució. La formulació de la Mecànica Quàntica entre els anys 1920-1930 va tenir que esperar l'aparició dels primers computadors, cap als anys 1950, per veure resoltes les equacions per sistemes polieletrònics, amb el neixement d'una nova disciplina, la Química Quàntica. Desde llavors, s'han introduït noves metodologies i s'han millorat dia a dia els algorismes que permeten la realització de càlculs més acurats sobre sistemes cada dia més grans. El desenvolupament de la Química Quàntica i del que s'anomena Química Computacional va íntimament lligat, com en poques àrees de la ciència, al desenvolupament dels sistemes informàtics. Avui dia es pot dir que en el camp de la Química Orgànica, els càlculs mecano-quàntics tenen un caràcter quantitatiu, i s'han constituït com a eina predictiva de valuosa utilitat, per exemple, per la indústria farmacèutica. En Química Inorgànica els resultats són encara semi-quantitatius, degut a les dificultats teòriques i pràctiques que presenten els metalls de transició. Teòriques en el que respecte al tractament de la correlació electrònica i els efectes relativistes. De caire pràctic es consideren els problemes associats a l'emmagatzematge d'enormes quantitats d'informació originada com a resultats intermitjos dels càlculs, i associada a l'elevat nombre d'electrons a considerar en els sistemes amb metalls de transició.

La Química Quàntica ha generat tot un llenguatge propi. Desde el punt de vista interpretatiu, la teoria d'Orbitals Moleculars amb l'analogia isolobal ha permès la racionalització de l'estructura i la reactivitat, i ha creat els conceptes i el llenguatge a través dels quals comprenem avui la Química. La teoria d'Enllaç València ha estat un tant oblidada durant molts anys, encara que el pensament químic estigui basat en els seus conceptes, i darrerament està experimentant un notable progrès.

L'avenç que representa poder estudiar sistemes d'interès real per un químic experimentalista, planteja seriosos problemes a l'hora d'interpretar, en termes d'orbitals moleculars, la funció d'ona. La utilització de bases exteses i la inclusió de la correlació electrònica fan molt difícil realitzar els mateixos tipus d'anàlisi que es poden fer a partir de funcions en base mínima, com si s'hagués de sacrificar la interpretació davant la precisió.

Desde els anys 1970, el Prof. Bader ha introduït una nova metodologia d'anàlisi basada en la densitat electrònica, que preten donar una visió alternativa de l'estructura electrònica en l'espai real, i al mateix temps, introdueix nous conceptes molt propers al llenguatge químic tradicional. Els treballs de Bader han conduït a formular una teoria, dins el marc de la Mecànica Quàntica, que anomena "Àtoms en Molècules". Aquesta nova teoria presenta una gran potencialitat per l'anàlisi de sistemes grans, amb decenes d'àtoms, ja que dóna una visió local de les propietats electròniques. Malgrat els nombrosos treballs que s'han realitzat amb aplicacions d'aquesta nova teoria, els estudis de sistemes mononuclears amb metalls de transició són encara escassos, i de sistemes polinuclears pràcticament inexistents.

El present treball s'ha plantejat, com a objectiu principal, l'anàlisi de la densitat electrònica en sistemes amb metalls de transició, i s'enmarca dins un ampli projecte de col.laboració entre el Grup de Química Quàntica del Departament de Química d'aquesta Facultat, i el Laboratoire de Chimie Quantique de la Universitat Louis Pasteur de Strasbourg. Vull fer constar que el desenvolupament d'aquest treball ha estat molt sensible a l'evolució dels sistemes informàtics. A l'inici, era impossible portar a terme qualsevol dels càlculs que es presenten en un centre de càlcul del nostre país. Avui, amb la construcció de les anomenades "workstations", aquests càlculs es poden realitzar de forma rutinària, per exemple, en el sistema informàtic del nostre laboratori. Una part dels treballs realitzats en aquests cinc anys, que no figura en aquesta memòria, ha consistit en la implementació dels programes necessaris en els diferents ordinadors utilitzats.

Aquest treball es proposa l'estudi de sistemes polinuclears mitjançant l'anàlisi topològica de la densitat electrònica. La interacció metall-metall i la metall-carbonil són l'objectiu de l'estudi dels complexos binuclears. El caràcter coordinatiu dels enllaços en aquest tipus de complexos es diferencia de les interaccions iòniques que presenta el sistema $[V_{10}O_{28}]^{6-}$.

En el segon capítol s'introdueix l'objecte fonamental d'aquest treball: la densitat electrònica. Es fa primer la definició de la funció densitat a partir de les eines de la Mecànica Quàntica i una breu descripció de la seva determinació experimental. S'exposen a continuació algunes propietats interessants d'aquesta funció. A la descripció de les diferents metodologies que s'han emprat tradicionalment per l'anàlisi de la densitat electrònica, segueix el

desenvolupament dels aspectes fonamentals de la teoria de Bader: l'anàlisi topològica de la densitat electrònica i de la Laplaciana, posant un especial émfasi en els conceptes químics d'aquest nou llenguatge. Així mateix, es fa una breu descripció cronològica dels treballs que han aparegut els darrers anys.

El tercer capítol presenta l'estudi de l'enllaç metall-metall en diversos sistemes binuclears. S'ha volgut organitzar de manera que les descripcions i dades tècniques i els resultats es troben agrupats en el primer apartat, per realitzar la discussió dels mateixos de forma més fluida en els següents. Si bé aixó obliga al lector a buscar les taules i figures corresponents, he intentat indicar sempre la pàgina on es troben. L'elecció dels complexos a analitzar ha estat influenciada, en part, per la disponibilitat de funcions d'ona, donades les dificultats tècniques per obtenir-les. Moltes d'elles han estat suministrades pel Laboratoire de Chimie Quantique de Strasbourg. L'estudi de l'enllaç metal-metall s'inicia amb l'anàlisi de complexos amb enllaç senzill, $Mn_2(CO)_{10}$ i $Rh_2(tcl)_4CO$. Com exemples d'enllaços múltiples s'analitza el complex $Mo_2(PH_3)_4(OCH_3)_4$, amb enllaç triple, i el complex $Cr_2(H_2P(CH_2)_2)_4$, amb enllaç quàdruple. El següent apartat es dedica a l'anàlisi de diversos complexos "bent-bond", estudiant l'efecte de la geometria, de la base i de la correlació electrònica en les propietats topològiques. Per finalitzar aquest capítol, s'estudia un complex sense enllaç metall-metall: $Rh_2(\mu-S(CH_2)_2S)(COD)_2$.

L'enllaç metall-carbonil s'estudia en el capítol quart. S'analitzen diversos complexos que presenten distints modes de coordinació, i es mostra com les propietats topològiques permeten fàcilment diferenciar-los.

En el darrer capítol s'analitza el sistema $[V_{10}O_{28}]^{6-}$. Mitjançant el potencial electrostàtic i la Laplaciana de la densitat electrònica s'estableix l'escala de basicitats dels diferents àtoms d'oxigen, a l'hora que es prediu l'orientació d'un atac electròfil. Es discuteix l'estructura geomètrica del sistema en termes de la naturalesa de les interaccions que el formen.

Finalment, s'exposen les conclusions d'aquest treball i es presenten algunes perspectives de cara al futur.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Carles Bo Jané

ANÀLISI DE LA DENSITAT ELECTRÒNICA EN SISTEMES AMB METALLS DE TRANSICIÓ

DL:T-1561-2009/ ISBN: 978-84-692-4520-0

Capítol 2

LA DENSITAT ELECTRÒNICA

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Carles Bo Jané

ANÀLISI DE LA DENSITAT ELECTRÒNICA EN SISTEMES AMB METALLS DE TRANSICIÓ

DL:T-1561-2009/ ISBN: 978-84-692-4520-0

“La matèria ocupa espai i està constituïda per àtoms. Per tant, els àtoms ocupen l’espai real i haurien de ser definits en l’espai real.”

R.F.W. Bader, T.T. Nguyen-Dang (1981)

2.1- Introducció

El desenvolupament de la química pot ser vist com l’evolució d’uns pocs conceptes bàsics [1-3],

- l’existència d’àtoms i grups funcionals en molècules, posats en evidència mitjançant el conjunt característic de propietats que els identifica;
- el concepte d’enllaç, a través del qual es pot entendre l’estabilitat d’una molècula assumint la presència d’interaccions particulars entre els seus àtoms;
- els conceptes associats d’estructura molecular i forma molecular.

Es clar que aquests conceptes primaris són descriptius i que són el resultat de l’observació química. La Química Quàntica intenta racionalitzar-los a través del llenguatge de la Mecànica Quàntica. Una de les majors dificultats d’aquest llenguatge és el fet que els enllaços entre els àtoms en una molècula, i fins i tot ells mateixos, no són “observables”. Una altra dificultat del llenguatge tradicional rau en la seva mateixa natura ja que és el llenguatge de les funcions d’ona. Aquest fet complica la interpretació de les observacions de la química descriptiva doncs una funció d’ona conté una gran quantitat d’informació físicament

irrelevant. Per altre banda, la tesi bàsica de la teoria del funcional de la densitat és que la densitat electrònica podria ser adoptada com l'observable mecanoquàntic que ens permetria d'aconseguir la formalització conceptual de la química. D'aquesta manera, els tres conceptes primaris del pensament químic podrien ser reunits en el marc principal de la mecànica quàntica rigorosa.

Ademès, la cita de l'epígraf ens pot fer pensar en una altre qüestió interessant. En el desenvolupament de la mecànica quàntica, l'espai real, \mathbb{R}^3 , no ha jugat un paper preponderant en la descripció de la matèria. Tot al contrari, s'ha donat molt èmfasi a uns espais matemàtics (espais de Hilbert), que són les entitats naturals per la formulació de la teoria quàntica. Però al potenciar aquests espais i les seves particions s'ha perdut la visualització alternativa de l'estructura electrònica dels àtoms i les molècules en l'espai tridimensional, precisament quan ara, la tecnologia del microscopi d'efecte túnel (STM), permet "veure" els àtoms i les molècules.

La densitat electrònica esdevé l'objecte bàsic que conté tota la informació necessària per a la descripció dels sistemes químics. El fet que pugui obtenir-se experimentalment i teòricament, la fa encara més interessant com una nova eina a partir de la qual es pugui desenvolupar un nou llenguatge que permeti comprendre i predir la química en \mathbb{R}^3 .

En aquest primer capítol tractarem íntegrament la densitat electrònica, veient primer com l'obtidrem amb les eines de la química quàntica. Veurem després una sèrie de propietats intrínseques d'aquesta funció i a continuació farem una breu descripció de la seva determinació experimental. La darrera part

del capítol es dedicarà a l'estudi de les diferents metodologies que s'han desenvolupat per a analitzar-la: les densitats de deformació i l'estudi topològic de la densitat i els seus camps associats.

2.2- Formulació

L'objectiu d'un càlcul mecanoquàntic sobre un sistema atòmic o molecular és resoldre l'equació de Schrödinger, i obtenir així l'energia del sistema i la funció d'ona que el descriu. La funció d'ona més sencilla que podem obtenir per a un sistema polieletrònic és un determinat d'Slater, una funció de les coordenades de cada electró (espai + spin). Es a dir, si tenim N electrons en el sistema, aquesta funció d'ona dependrà de $4N$ variables. El més usual és que aquest determinant estigui construït per spin-orbitals expressats en una base d'orbitals atòmics. Si volem anar més lluny, millorarem la nostra funció incloent la correlació electrònica, i, per exemple, l'escriurem com una combinació lineal de determinants d'Slater. Aplicant les tècniques més modernes d'interacció de configuracions podem arribar a obtenir funcions amb milers de determinants. Conseqüentment, com la funció d'ona per ella mateixa no ens dona una descripció clara de la situació electrònica i com aquesta determina les propietats moleculars, cal que intentem extreure d'alguna manera la informació físicament relevant. Aquesta informació està continguda en unes funcions molt més sencilles: les funcions o matrius densitat. El desenvolupament d'aquest formalisme és degut bàsicament als treballs de McWeeny ^[4-6] i Löwdin ^[7], que si bé la formulació de cada autor té petites diferències, són totalment equivalents. En la següent exposició s'ha volgut seguir un fil intuïtiu i a l'hora pedagògic, per arribar a definir cada concepte amb claredat, doncs el llenguatge de la literatura sovint és força enrravesat pel no introduït en el tema.

Considerem un sol electró en un orbital $A(r)$ amb spin $+1/2$. La funció d'ona és l'spin-orbital $\Psi_A(x)=A(r)\alpha(s)$, és a dir, el producte de la part d'espai

(orbital) per la part de spin. La interpretació estadística és simple: $|\Psi_A(x)|^2 dx$ és la probabilitat de trobar l'electró en l'element de volum dx (espai-spin). Llavors, $|\Psi_A(x)|^2$ és la funció densitat de probabilitat. Si no estem interessats en l'spin, si no en obtenir la probabilitat en l'espai, podem integrar respecte l'spin (sumar totes les possibilitats d'spin). Escriurem el resultat com:

$$P(r)dr = dr \int |\Psi_A(x)|^2 ds = |A(r)|^2 dr \quad (2.1)$$

La funció $|A(r)|^2$ és, doncs, la densitat de probabilitat de trobar l'electró amb qualsevol spin al punt r , i a partir d'aquesta definició podem imaginar l'electró difuminat a l'espai amb una densitat $|A(r)|^2$.

Generalitzem per un sistema de N electrons. $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ serà la funció d'ona, on cada variable x inclou l'espai i l'spin. $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_1 \dots dx_N$ és la probabilitat de trobar l'electró 1 en dx_1 , l'electró 2 en dx_2 , etc... La probabilitat de trobar l'electró 1 en dx_1 i els altres a qualsevol lloc la trobarem integrant per tots els electrons excepte un:

$$dx_1 \int \Psi(x_1, \dots, x_N) \Psi^*(x_1, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N \quad (2.2)$$

Donat que els electrons 1... N són indistingibles, la probabilitat de trobar qualsevol electró en dx_1 és N vegades l'expressió (2.2), ja que el producte $\Psi\Psi^*$ és totalment simètric respecte als N electrons i cada un tindrà la mateixa probabilitat d'estar en un element de volum donat. Escriurem aquesta

probabilitat com:

$$\rho_1(x_1)dx_1 = N \int \Psi(x_1, \dots, x_N) \Psi^*(x_1, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N \quad (2.3)$$

on $\rho_1(x_1)$ serà la funció densitat de probabilitat. El punt x_1 cal considerar-lo com el punt on s'evalua la densitat i no com les coordenades de l'electró 1. La densitat de probabilitat de trobar un electró en un dr_1 sense fer referència a l'spin, la trobarem tal com hem fet abans, integrant respecte a l'spin. Llavors obtenim:

$$\rho(r) = \int \rho_1(x_1) ds_1 \quad (2.4)$$

la ben coneguda funció densitat electrònica.

De la mateixa manera com hem definit la probabilitat de trobar una partícula, es poden definir probabilitats de trobar varies partícules simultàniament. Com que els electrons només interaccionen a parells, és a dir, el termes bielectrònics són els d'ordre més gran en l'Hamiltonià, no hi ha necessitat de definir funcions densitat d'ordre més gran que la funció densitat de parells, o dit d'altre forma, tota la informació físicament relevant està continguda en la funció densitat de parells i en la funció densitat electrònica. La probabilitat de trobar un parell d'electrons en els elements de volum dx_1 i dx_2 és:

$$\rho_2(x_1 x_2) dx_1 dx_2 = N(N-1) \int \Psi(x_1, \dots, x_N) \Psi^*(x_1, \dots, x_N) dx_3 \dots dx_N \quad (2.5)$$

que integrada respecte l'spin, ens donarà la probabilitat de trobar el parell

d'electrons en dr_1 i dr_2 , amb qualsevol spin:

$$\rho_2(r_1 r_2) dr_1 dr_2 = \int \rho_2(x_1 x_2) ds_1 ds_2 \quad (2.6)$$

La funció densitat de parells és molt interessant d'estudiar encara que més complicada que la densitat electrònica, ja que depen de les coordenades de dos electrons, o en altres paraules, és una funció en R^6 . Una manera de simplificar-la és definir unes noves coordenades. Es defineix la coordinada intracuclear $r = r_1 - r_2$ i la extracuclear $R = (r_1 + r_2)/2$. La intracuclear representa la distància entre els dos electrons mentre que l'extracuclear representa el seu centre de masses. Es pot transformar la densitat de parells al nou sistema de coordenades, $\rho_2(R, r)$, i a partir d'aquesta funció definir una densitat intracuclear $I(r)$ i una densitat extracuclear $E(R)$. Els recents treballs de Ugalde i col. [8-12] obren un camí molt interessant per l'anàlisi d'aquestes funcions, ja que d'una banda simplifiquen l'anàlisi de la funció densitat de parells, i de l'altre aquestes funcions contenen més informació que la densitat electrònica.

Acabem doncs d'introduir les funcions densitat d'una manera intuïtiva, relacionant-les directament amb la densitat de probabilitat d'un sistema amb un sol electró. Hi ha, però, un altre formalisme, sovint el més utilitzat, que és el de les matrius densitat.

Suposem un operador F . El valor esperat d'aquest operador en l'estat descrit per la funció d'ona $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ serà:

$$\langle \hat{F} \rangle = \int \Psi^*(x_1, \dots, x_N) F \Psi(x_1, \dots, x_N) dx_1 \dots dx_N \quad (2.7)$$

L'evaluació d'aquesta integral suposa el següents pasos: a) Acció de F sobre Ψ ; b) Producte del resultat per Ψ^* ; c) Integració.

Canviant l'ordre del producte, podem reescriure (2.7) com:

$$\langle \hat{F} \rangle = \int F \Psi(x_1, \dots, x_N) \Psi^*(x_1, \dots, x_N) dx_1 \dots dx_N \quad (2.8)$$

i reconèixer el producte $\Psi\Psi^*$ com una funció densitat d'ordre N . Ara bé, com l'operador F ha d'actuar sobre Ψ i no sobre Ψ^* , s'introdueix una nova nomenclatura per a les funcions densitat. El producte $\Psi(x_1, \dots, x_N)\Psi^*(x_1, \dots, x_N)$ s'escriurà com $\Psi(x_1, \dots, x_N)\Psi^*(x'_1, \dots, x'_N)$, i la funció densitat d'ordre N associada com $\Gamma^N(x_1, \dots, x_N; x'_1, \dots, x'_N)$, indicant les variables primes que seràn estèrils a l'acció d'un operador. Reescriurem (2.8) com:

$$\langle \hat{F} \rangle = \int_{x'=x} F \Gamma^N(x_1, \dots, x_N; x'_1, \dots, x'_N) dx_1 \dots dx_N \quad (2.9)$$

entenent que a l'hora de fer la integral farem desaparèixer les primes. En aquesta nova nomenclatura, la funció densitat monoelectrònica, o funció densitat reduïda de primer ordre, l'obtindrem integrant la funció densitat d'ordre N per tots els electrons menys un.

$$\Gamma^1(x_1, x'_1) = \rho_1(x, x') = \int \Gamma^N(x_1, \dots, x_N; x'_1, \dots, x'_N) dx_2 \dots dx_N \quad (2.10)$$

Si finalment integrem respecte l'spin i iguaem $r'=r$, obtindrem la funció densitat electrònica.

$$\rho(r) = \rho_1(r, r') = \int \rho_1(x; x') ds \quad (2.11)$$

Les funcions densitat escrites amb dos "indexos" x i x' s'anomenen també matrius densitat, per analogia amb els indexos d'una matriu. Quan es realitza la integració sobre les coordenades de p partícules, es parla de la matriu densitat reduïda d'ordre $N-p$, i si s'integra sobre l'spin, s'anomen matrius densitat reduïdes lliures d'spin.

La generalització de les funcions densitat a matrius densitat permet relacionar els valors esperats d'operadors directament amb la distribució electrònica. Aquesta relació és independent del tipus de funció d'ona considerada, fet que les fa especialment útils per al càlcul i interpretació de propietats moleculars, a l'hora que constitueix una formulació molt elegant [13].

En mecànica quàntica, qualsevol propietat mesurable té associat un operador, i es diu que aquesta propietat és un observable. Si la funció densitat electrònica pot mesurar-se experimentalment, haurà de tenir un operador associat. Per completar aquesta descripció farem una breu incursió en els operadors densitat, $\hat{\Gamma}$.

Es defineix l'acció de l'operador densitat d'ordre N sobre una funció Φ de x_1, \dots, x_N variables com:

$$\hat{\Gamma}\Phi(x_1, \dots, x_N) = \int_{x'=x} \Gamma^N(x_1, \dots, x_N; x'_1, \dots, x'_N) \Phi(x_1, \dots, x_N) dx_1 \dots dx_N \quad (2.12)$$

$\hat{\Gamma}$ és un operador integral que té com a nucli $\Gamma^N(x_1, \dots, x_N; x'_1, \dots, x'_N)$, la funció densitat d'ordre N . Podem definir operadors densitat de qualsevol ordre, associats a les funcions densitat d'ordre corresponent. En particular, l'operador densitat d'ordre 1, $\hat{\Gamma}^1$, tindrà com a nucli la matriu densitat de primer ordre, la traça ($x'=x$) de la qual és la funció densitat electrònica. En una determinada base, es pot escriure l'equació de vectors i valors propis per aquest operador.

$$\hat{\Gamma}^1 \phi_i = \lambda_i \phi_i \quad (2.13)$$

El conjunt de funcions pròpies ϕ_i s'anomenen orbitals naturals. A partir del conjunt complet d'aquestes funcions pròpies, la matriu densitat pot escriure's com

$$\Gamma^1(x, x') = \sum_i \lambda_i \phi_i(x) \phi_i^*(x') \quad (2.14)$$

Ja que la traça $\text{tr}[\Gamma^1(x, x')] = N$, és el nombre d'electrons del sistema, i la traça $\text{tr}[\Gamma^1(x, x')] = \sum \lambda_i$, és clar que:

$$0 \leq \lambda_i \leq 1 \text{ per a tot } i$$

Als valors propis se'ls relaciona amb els nombres d'ocupació, per relació amb el

significat que tenen en l'aproximació Hartree-Fock. A continuació veurem com podem escriure l'expressió de la funció densitat per a diferents tipus de funció d'ona.

2.2.1- Funció d'ona d'un determinant

Un determinant d'Slater, o producte antisimetritzat de funcions monoelectròniques, és la funció més senzilla que podem obtenir per a un sistema polielectrònic que compleixi el principi d'exclusió de Pauli, i és la base de la teoria d'orbitals moleculars.

Escriurem la funció d'ona d'un determinant per un sistema de N electrons com:

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\psi_A(x_1)\psi_B(x_2)\dots\psi_X(x_N)\} \quad (2.15)$$

on ψ_A, \dots, ψ_X són spin-orbitals. Per trobar l'expressió de la densitat electrònica, reescriurem la funció d'ona com $\Psi(x_1, Y)$ on Y representa les coordenades dels N-1 electrons. Si desenvolupem el determinant per files el podem reescriure com:

$$\Psi(x_1, Y) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_i^N \psi_i(x_1) M_{1i}(Y) \quad (2.16)$$

on $M_{1i}(Y)$ són els menors de cada element i de la fila 1. Són determinants de Slater d'ordre N-1 excepte el factor de normalització. La funció densitat

electrònica $\Gamma^1(x_1, x'_1)$ serà:

$$\Gamma^1(x_1; x'_1) = N \int \Psi(x_1, Y) \Psi^*(x'_1, Y) dY \quad (2.17)$$

que desenvolupada porta a:

$$\Gamma^1(x_1; x'_1) = N \int \left(\frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_i \psi_i(x_1) M_{1i}(Y) \right) \left(\frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_j \psi_j^*(x'_1) M_{1j}^*(Y) \right) dY \quad (2.18)$$

Treient fora la integral els termes constant a la integració i multiplicant i dividint pel factor de normalització al quadrat dels menors, es troba:

$$\Gamma^1(x_1; x'_1) = \frac{N(N-1)!}{N!} \sum_{ij} \psi_i(x_1) \psi_j^*(x'_1) \int \frac{1}{\sqrt{(N-1)!}} M_{1i}(Y) \frac{1}{\sqrt{(N-1)!}} M_{1j}^*(Y) dY \quad (2.19)$$

Els menors son iguals, únicament, quan $i=j$, i llavors la integral és igual a la unitat. D'altra banda, quan $i \neq j$, la integral s'anula. Arribem per tant a l'expressió final:

$$\Gamma^1(x_1; x'_1) = \sum_{i=1}^N \psi_i(x_1) \psi_i^*(x'_1) \quad (2.20)$$

Podriem trobar, a continuació, la representació matricial de l'operador densitat en la base dels spin-orbitals. Això suposaria evaluar els elements de matriu $\langle \psi_i | \hat{\Gamma} | \psi_j \rangle$. Es troba que els elements diagonals són iguals a la unitat si

l'spin-orbital està ocupat i són zero pels vacants. Tots els elements extradiagonals són igual a zero. Així doncs, la matriu densitat (representació matricial de l'operador densitat) pel cas d'un sol determinant és força sencilla: tot zero excepte els elements de la diagonal que corresponen a spin-orbitals ocupats. D'aquí és genera l'analogia entre el valor propi de la matriu densitat i el nombre d'ocupació.

De forma més general, podem reescriure la funció densitat com:

$$\Gamma^1(x,x') = \sum_i^{\text{occ}} \lambda_i \psi_i(x) \psi_i^*(x') \quad (2.21)$$

on els λ_i són iguals a 1, i on s'observa l'analogia amb l'expressió (2.14) pels orbitals naturals.

Sovint hi ha una confusió de llenguatge originada per l'ús de la nomenclatura de matrius quan es parla de funcions densitat. Concretament, la matriu densitat, representació matricial de l'operador de densitat en la base del conjunt de funcions de base, no s'ha de confondre amb la matriu-funció densitat. Veiem com s'obté.

Suposem el conjunt de funcions de base:

$$\{\phi_\mu(r) \mid \mu = 1, \dots, k\} \quad (2.22)$$

Cada orbital molecular l'escriurem com una combinació lineal de les funcions de base:

$$\psi_a = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu a} \phi_{\mu} \quad (2.23)$$

on C és la matriu de coeficients dels orbitals moleculars. La funció densitat electrònica es pot expressar com:

$$\rho(r) = 2 \sum_a^{\text{occ}} (\psi_a(r))^2 = 2 \sum_a^{\text{occ}} \sum_{\mu=1}^k C_{\mu a} \phi_{\mu} \sum_{\nu=1}^k C_{\nu a}^* \phi_{\nu}^* \quad (2.24)$$

$$\rho(r) = \sum_{\mu\nu} \left[2 \sum_a^{\text{occ}} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \right] \phi_{\mu} \phi_{\nu}^* \quad (2.25)$$

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{\text{occ}} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \quad (2.26)$$

on es defineix la matriu P , la matriu densitat o més ben anomenada, la matriu de densitat de càrrega i ordres d'enllaç. A partir d'aquesta matriu i de la matriu solapament és desenvolupa, per exemple, l'anàlisi de població de Mulliken.

2.2.2- Funció d'ona multideterminantal

Ens plantegem ara el problema d'obtenir l'expressió per a la funció densitat per una funció d'ona combinació linial de M determinants d'Slater, Ψ , constituïts per m spin-orbitals, X .

$$\Psi = \sum_{K=1}^M C_K \Psi_K \quad (2.27)$$

La funció densitat d'ordre N serà:

$$\Gamma^N = \sum_{K=1}^M \sum_{L=1}^M C_K C_L^* \psi_K \psi_L^* \quad (2.28)$$

La funció densitat reduïda de primer ordre s'obté integrant N-1 vegades l'expressió anterior. El resultat és [13,14]:

$$\Gamma^1(x,x') = \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m (D^1)_{jk} \chi_j(x) \chi_k^*(x') \quad (2.29)$$

on $(D^1)_{jk}$, la matriu densitat, ve donada per:

$$(D^1)_{jk} = \sum_{I=1}^M \sum_{K=1}^M C_K C_L^* (d_{KL})_{jk} \quad (2.30)$$

on $(d_{KL})_{jk} = d_{jk} d_{KL} + d_{j\alpha} d_{k\beta} (1 - d_{KL})$, que és igual a zero si els determinants K i L difereixen en més d'un spin orbital.

A la pràctica, es determina la matriu densitat que es diagonalitza per obtenir els orbitals naturals i els nombres d'ocupació, ja que d'altre manera caldria guardar la informació corresponent a cada determinant (coeficient C_K i informació relativa als spin-orbitals actiu).

2.3- Propietats de $\rho(r)$

2.3.1- Normalització

Les funcions densitat d'ordre N estàn normalitzades a $\binom{N}{2}$. Es a dir, la funció densitat de parells està normalitzada a

$$\binom{N}{2} = \frac{N(N-1)}{2}$$

el nombre de parells diferents que podem fer amb N electrons. La densitat electrònica integrada a tot l'espai donarà, evidentment, N , el nombre d'electrons del sistema.

2.3.2- Comportament Assimptòtic

La densitat de càrrega és diferent de zero a qualsevol punt de l'espai. El comportament de $\rho(r)$ a llargues distàncies dels nuclis ha estat descrit per nombrosos autors [15-18]. Els resultats d'aquests estudis mostren que la densitat electrònica decau exponencialment d'acord amb l'expressió:

$$\rho(r) \sim \exp[-(2\mathcal{E})^{1/2}r] \quad (2.31)$$

on \mathcal{E} és el primer potencial d'ionització del sistema.

2.3.3- Condió de cúspide

La densitat electrònica és una funció suau, continua i diferenciable per tot $r \in \mathbb{R}^3$, excepte els punts on té cúspides. Aquests punts són màxims locals de $\rho(r)$ i on el gradient és discontinu. Excepte rares excepcions que es discutiran més endavant, només les posicions dels nuclis exhibeixen aquesta propietat. En aquests punts es satisfà l'anomenada cúspide nucli–electró ^[19], que relaciona el valor de la densitat de càrrega al nucli $\rho(0)$, amb la derivada de $\rho(r)$ promitjada esfèricament ^[20, 21].

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left(\frac{d\rho(r)}{dr} \right)_{\text{promig}} = -2Z\rho(0) \quad (2.32)$$

2.3.4- Límits

Un altre propietat d'interès general és els límits als valors de $\rho(0)$. Per exemple, el límit per dalt pel valor $\rho(0)$ per un àtom, va ser donat per Hoffman–Ostenhof i col ^[22], i és:

$$\rho(0) \leq \frac{Z}{2\pi} \int r^{-2} \rho(r) dr \quad (2.33)$$

2.3.5-Visualització

La densitat electrònica és una funció escalar de tres variables espaials, i per tant requereix de quatre dimensions per a poder visualitzar-la. El nostre món de

tres dimensions ens limita la seva visió, i cal doncs fer altres representacions. La més usual és representar un pla de l'espai real, i utilitzant la tercera dimensió per a la densitat. Es poden generar així mapes tridimensionals o bé mapes de contorn de isovalors a l'estil cartogràfic. També es poden trobar representacions de la densitat en l'espai tridimensional, mostrant la superfície corresponent a un valor determinat. L'ús dels computadors actuals i de les noves eines de visualització gràfica, permeten generar gràfics on la quarta dimensió pot ser simulada amb l'utilització del color. No obstant, la bellesa d'alguns d'aquests gràfics moleculars no va acompanyada d'un increment d'informació química. Sens dubte és en aquest camp on la ciència i l'art troben un nexa comú.

2.3.6- Teoria del funcional de la densitat

Hohenberg i Kohn van formular l'any 1964 el seu famós teorema ^[23]: "L'energia exacte de l'estat fonamental d'un sistema de N electrons sota un cert potencial extern $V(r)$, és una funció de la densitat electrònica exacte de l'estat fonamental, $\rho(r)$ ". El teorema de Hohenberg i Kohn és nomès un teorema d'existència, que és vàlid per densitats exactes d'estats fonamentals. La qüestió, no resolta encara avui, és saber quina forma té aquest funcional. A pesar d'aquest problema fonamental, s'han desenvolupat el darrers anys diferents funcionals que han resultat donar excelents resultats tant per sistemes moleculars com per l'estat sòlid, i que han permès aprofundir en el significat d'aquests mateixos funcionals. Es podria dir, fins i tot, que avui dia hi ha una forta competència entre els mètodes ab initio i els funcionals de la densitat. El llibre de Kryachko i Ludeña ^[14] és una bona introducció al "state-of-the-art" del tema i aporta una extensíssima bibliografia.

2.3.7- L'equació de Schrödinger en termes de la densitat electrònica

Hunter ^[24] ha aconseguit reescriure l'equació de Schrödinger satisfeta per la densitat electrònica. En aquest desenvolupament s'identifica el potencial exacte que governa el comportament d'un electró promitjat sobre els N-1 electrons restants. L'expressió final a la que arriba Hunter és la següent:

$$-\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left\{ \frac{\nabla^2 \rho(r)}{4} - \frac{[\nabla \rho(r)]^2}{8\rho(r)} \right\} + U(r)\rho(r) = E \rho(r)$$

on apareix la densitat, el gradient de la densitat i la Laplaciana, i $U(r)$ és el potencial efectiu obtingut com a valor esperat de l'Hamiltonià sobre l'espai de configuració dels N-1 electrons. La Laplaciana, com més endavant veurem, és una propietat fonamental de la densitat electrònica.

2.4- Determinació experimental de $\rho(r)$

La possibilitat de determinar la densitat de càrrega va ser proposada per Debye i Scherrer l'any 1918, quan van interpretar les aures d'una fotografia de pols com les orbites dels electrons al voltant dels àtoms. Quan els raigs X interaccionen amb la matèria poden patir diferents fenòmens: la difusió de Rayleigh, la difusió de Compton, la fluorescència i l'absorció. La difusió de Rayleigh s'observa quan la longitud d'ona de la radiació incident és la mateixa que la de la radiació emergent, i és doncs una difusió elàstica. En els altres fenòmens la longitud d'ona de la radiació emergent es veu modificada: en la difusió de Compton, disminueix, passant l'àtom a un estat d'energia superior; en

la fluorescència, l'energia dels fotons és més gran que l'energia d'ionització d'una capa interna d'un àtom, i s'observa una emissió d'una altre freqüència corresponent a la caiguda d'un electró; en l'absorció s'inclouen una sèrie de fenòmens que comporten una transformació de l'energia incident en energia tèrmica o química. De tots aquests fenòmens, és la difusió de Rayleigh la base de la difracció de raigs X i de neutrons.

Les velocitats dels electrons a l'interior d'un àtom són molt grans comparades amb la velocitat d'oscil·lació del camp elèctric dels raigs X, de manera que la radiació "veu" un núvol electrònic promig, caracteritzat a cada punt de l'espai al voltant de l'àtom per una certa densitat electrònica. L'amplitud difosa per aquest núvol és proporcional al nombre d'electrons de l'àtom, Z . Els desfasatges entre les ones difoses pels diferents continguts electrònics per element de volum, fan que l'amplitud total, a , no sigui igual a Z vegades l'amplitud difosa per un sol electró, a_e , sino que s'observa que $a = f(\theta) a_e$. La funció $f(\theta)$ és funció de l'angle de difusió 2θ , i s'anomena factor de forma atòmic, i representa el nombre d'electrons que hauria de tenir l'àtom per que l'amplitud que difon provingués de tots els electrons difonent en fase. Aquests factors de forma es troben per a tots els àtoms en les Taules Internacionals de Cristal·lografia, per diferents valors de θ .

Si en lloc d'un sol àtom tenim un cristall, en només certes direccions privilegiades que compleixin la llei de Bragg l'ona incident serà difosa per tots els àtoms en fase. Així, com a conseqüència de la periodicitat dels difusors, apareix un nou fenomen, la difracció, que no és res més que la difusió deguda a la disposició dels àtoms en la xarxa cristal·lina. Dos àtoms difonen, mentre que

una ranglera regular d'àtoms difracta. L'amplitud difosa per tot el cristall en la direcció H ($|H|=2\sin\theta/\lambda$) és la suma de les amplituds difoses per tots els àtoms k a r_k d'una cel.la. Suposant que hi ha N cel.les s'obté l'expressió:

$$A = N \cdot a_e \sum_k f_k \exp 2\pi i(r_k H) \quad (2.34)$$

De fet, com el terme $N \cdot a_e$ és normalment desconegut, es defineix el factor d'estructura, $F(H)$.

$$F(H) = \sum_k f_k \exp 2\pi i(r_k H) \quad (2.35)$$

Dins d'un cristall, l'estructura no és fixa, com hem si suposat fins ara. Els àtoms vibren amb una amplitud de vibració més gran a temperatura més elevada. Aquestes amplituds són lluny de ser nergligibles: són de l'ordre de 0.1 \AA a temperatura ordinària. Si r_k és el vector de posició de l'emplaçament promig del nucli atòmic k , $r_k + t_k$ serà el seu vector de posició instantani. En un instant donat, el nucli es desplaça t_k de la seva posició promig. El factor d'estructura "instantani" serà doncs:

$$F(H) = \sum_k f_k \exp 2\pi i(r_k + t_k)H = \sum_k f_k T_k \exp 2\pi i(r_k H) \quad (2.36)$$

on el factor de temperatura, considerant la naturalesa anisotròpica de la vibració, es desenvolupa com ^[25]:

$$T = \exp \left(-B_{11}h^2 - B_{22}k^2 - B_{33}l^2 - B_{12}hk - B_{23}kl - B_{13}hl \right) \quad (2.37)$$

on les sis constants B defineixen l'elipsoide de vibració, tres per fixar la direcció i tres per la longitud dels eixos. Aquesta elipsoide és la que es dibuixa en les representacions tipus ORTEP.

La intensitat promig és proporcional al quadrat del factor d'estructura promig $\langle F \rangle \langle F^* \rangle$.

$$\langle I \rangle = N^2 a_e^2 \langle F(H) \rangle \langle F^*(H) \rangle \quad (2.38)$$

El coeficient de proporcionalitat $N^2 a_e^2$ és pot considerar que és el mateix per a totes les direccions de refracció, sempre i quan la distància entre el cristall i el detector es mantingui constant. Ademés no juga un paper important ja que les intensitats es mesuren sempre de forma relativa, és a dir, les relacions entre elles.

Fins ara però, no hem parlat gens de la densitat electrònica. Només hem vist que els factor de forma atòmic, f , considera l'organització electrònica de l'àtom. De fet el factor d'estructura considera el cristall com una juxtaposició d'àtoms, i només cal que l'escribim considerant el cristall com una distribució continua d'electrons. Així, es reescriu l'expressió (2.36) com:

$$F(H) = \int_V \rho(r) \exp 2\pi i(rH) d\tau \quad (2.39)$$

on el factor d'estructura apareix com la transformada de Fourier de la densitat electrònica. Per tant, la transformada de Fourier inversa del factor d'estructura és la densitat electrònica

$$\rho(\mathbf{r}) = \int F(\mathbf{H}) \exp(-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{H}) d\mathbf{r} = \frac{1}{V} \sum F(\mathbf{H}) \exp(-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{H}) \quad (2.40)$$

on la integral s'ha substituït per la suma sobre totes les amplituds dels raigs difractats en les direccions \mathbf{H} . Per poder aplicar aquesta expressió cal conèixer les magnituds de $F(\mathbf{H})$ i també la seva fase, que no s'observa a l'experiment. A la pràctica, la metodologia més comú és suposar una densitat electrònica com a superposició d'àtoms no esfèrics de la forma:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum \rho_{\text{àtom}}(\mathbf{r}) = \sum \left[\rho_{\text{core}}(\mathbf{r}) + \sum_l \sum_m P_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) R_l(r) \right] \quad (2.41)$$

Una densitat deguda a les capes internes, $\rho_{\text{core}}(\mathbf{r})$, més una contribució multipolar en forma d'armònics esfèrics, amb una part angular Y_{lm} i una part radial R_l , i amb uns coeficients de població P_{lm} . D'aquesta superposició de densitats es poden calcular uns factors d'estructura, $F_{\text{calc}}(\mathbf{H})$. Mitjançant un procediment de mínims quadrats, s'optimitzen tots els paràmetres de l'expansió (2.41) (paràmetres posicionals, de l'expansió multipolar i paràmetres tèrmics) per a reproduir els factors d'estructura observats, $F_{\text{obs}}(\mathbf{H})$, i per tant, al final del procés de refinament, s'obtenen les posicions atòmiques, i amb tots els paràmetres, es pot obtenir en forma analítica la densitat electrònica experimental.

Les condicions en que es realitza un experiment de difracció i la qualitat del cristall condicionen la qualitat dels resultats. Normalment es treballa a la temperatura del nitrogen líquid. Es ben conegut que en aquestes condicions l'agitació tèrmica dels àtoms d'hidrogen pot ser de l'ordre de la longitud d'ona dels raigs X, fet que comporta una imprecisió en la seva posició, fins al punt que

en alguns casos no s'han arribat a detectar. La difracció de neutrons permet superar aquest problema donada la menor longitud d'ona d'aquesta radiació. Per a la determinació acurada de la densitat electrònica amb raigs X cal però arribar a temperatures molt més baixes. De les 80000 entrades que conté el Cambridge Structural Database de l'any 1990, només 23 corresponen a experiències realitzades a temperatures inferiors a 30 K [26]. Un altre aspecte crític en la realització d'aquestes experiències és el llarg temps que cal exposar un cristall a la radiació per a recollir un nombre suficient de direccions de difracció (pot arribar a ser de l'ordre de setmanes). Les noves tecnologies (radiació de sincrotó) permetran d'aconseguir llum molt més brillant que faran reduir sensiblement el temps d'aquest procés, i per tant, en un futur proper es podrà disposar de més funcions densitat experimentals aptes per realitzar estudis més acurats. Una discussió sobre el futur de les densitats experimentals pot trobar-se en un treball d'un dels pioners d'aquest tema, P. Coppens [27].

2.5- Densitats de Deformació

Com la densitat electrònica està dominada pels electrons interns i es modifica només lleugerament per l'enllaç, R.Daudel al 1952 [28] va proposar la funció diferència de densitat, o més coneguda com densitat de deformació, $\Delta\rho$, que pot generar-se tan teòricament com experimentalment.

A partir de les dades recollides en un experiment de raigs X s'han elaborat diferents mètodes per a determinar la densitat electrònica i la de deformació, que es poden trobar recollits en el llibre editat per P.Coppens i M.B.Hall [29]. Es poden

calcular diferents tipus de densitats de deformació, d'expressió general:

$$\Delta\rho = \frac{1}{V} \sum (F_1 - F_2) \exp(-2\pi i r H) \quad (2.42)$$

a) Residual

$$F_1 = F_{\text{obs}}$$
$$F_2 = F_{\text{calc, model}}$$

La diferència entre la densitat total i la calculada amb els factors d'estructura i els paràmetres de l'ajust per mínims quadrats, és a dir, la densitat no descrita pel model.

b) X-N

$$F_1 = F_{\text{obs}}$$
$$F_2 = F_{\text{calc, paràmetres neutrons, model àtoms lliures}}$$

La diferència entre la densitat total i la densitat Hartree-Fock d'àtoms lliures a les posicions determinades mitjançant un experiment de difracció de neutrons.

c) X-X

$$F_1 = F_{\text{obs}}$$
$$F_2 = F_{\text{calc, paràmetres X, model àtoms lliures}}$$

La diferència entre la densitat total i la densitat Hartree-Fock d'àtoms lliures a les posicions determinades amb raigs X.

d) X-(X+N)

$$F_1 = F_{\text{obs}}$$
$$F_2 = F_{\text{calc, paràmetres neutrons i X, model àtoms lliures}}$$

En aquest cas, els paràmetres posicionals i tèrmics s'obtenen mitjançant l'ajust simultani sobre raigs X i neutrons.

e) X-N, X-X i X-(X+N) de valència

Són equivalents a la b, c i d, però F_2 només conté la part corresponent dels cores.

f) Dinàmica

$$F_1 = F_{\text{calc, model}}$$

$$F_2 = F_{\text{calc, model àtoms lliures}}$$

La diferència entre la densitat total total calculada amb el model multipolar i la densitat Hartree-Fock d'àtoms lliures i parametres posicionals i tèrmics del model.

g) Estàtica

$$\rho_{\text{valència, model}} - \rho_{\text{valència, model àtoms lliures}}$$

La densitat de deformació lliure de l'agitació tèrmica. La densitat estàtica pot ser evaluada també teòricament, però no correspon exactament a un observable en la natura ja que els àtoms estan fixes en les seves posicions d'equilibri.

Excepte la densitat de deformació residual, totes les altres estan referides a una densitat superposició d'àtoms lliures. Aquest sistema molecular construït d'aquesta manera rep el nom de "promolècula", i no té cap sentit físic, excepte el d'establir un origen per a realitzar la diferència. Els mapes de densitat de deformació donen informació de com s'ha reorganitzat la densitat dels àtoms per formar part d'una molècula.

Teòricament es pot generar la densitat de deformació (DD) estàtica, on la promolècula es construeix com la superposició d'àtoms en el seu estat fonamental. Un altre tipus de DD és la molecular: la diferència es fa respecte a

una promolècula construïda a partir de la superposició de fragments moleculars. Aquests mapes proporcionen informació sobre la reorganització dels fragments, i pot resultar en alguns casos més interessant que respecte als àtoms. Finalment, es poden calcular també DD de densitats calculades amb metodologies diferents, per exemple $\rho_{SCF} - \rho_{CI}$, que permet observar l'efecte de la inclusió de la correlació electrònica.

Una primera observació de l'anàlisi de les densitats de deformació en sistemes senzills va ser la pèrdua de càrrega en les zones no-enllaçants i l'augment en les zones internuclears. Així, la presència d'una acumulació de càrrega en una zona internuclear es va interpretar com l'existència d'un enllaç covalent, comprovant aquesta interpretació en nombrosos sistemes. Va aparèixer però un problema. No s'observava l'acumulació de càrrega quan un dels àtoms tenia més de mitja capa ocupada, com per exemple l'oxígen. Quan es resta la densitat d'un àtom d'oxígen en un enllaç N-O o O-O, es treuen 6/4 electrons per cada orbital atòmic de valència. Però els orbitals atòmics que formaran l'enllaç amb l'altre àtom han d'estar ocupats per un sol electró per a poder-se aparellar. Al restar els 6/4 electrons de tots els orbitals, es substraen mig electró de més de la zona d'enllaç, i pot ser que s'anuli l'acumulació, donant lloc a una pèrdua de densitat en aquesta zona. Aquest problema va originar una confusió considerable, i a la literatura es troben nombrosos exemples per diferents tipus d'enllaços entre àtoms lleugers ^[30-32] i entre metalls de transició ^[33,34].

Amb l'esperit de superar aquesta limitació de les DD, es van realitzar nombrosos esforços. Una primera innovació va ser la de construir la promolècula a partir d'àtoms ionitzats, que comportava per cada nou sistema

una incertesa a l'hora de triar aquesta ionicitat. Schawrz i col. van desenvolupar el procediment de suposar els àtoms amb una certa hibridació, orientada de tal manera per a formar els enllaços que es volien estudiar. Aquest procediment va resultar exitós en el tractament dels casos on les DD habituals fallaven en la predicció de l'enllaç i ho van aplicar tant a resultats teòrics ^[35, 36] com experimentals ^[37], però representava una arbitrarietat de triar la promolècula per obtenir el resultat desitjat. Així mateix, Hall ^[38] va estudiar la densitat de deformació per la molècula de F_2 amb els mateixos termes, amb l'objectiu de separar els efectes de la hibridació i la formació de l'enllaç. Recentment, el mateix grup ^[39, 40] ha elaborat un procediment on aquesta hibridació és determina unívocament segons uns determinats criteris, i l'anomena densitat de deformació química (CDD).

Una contribució interessant de les DD ha estat en l'elucidació de l'estat fonamental de sistemes amb diferents estats propers en energia. Els diferents estats tenen orbitals moleculars amb diferent ocupació, fet que es veu clarament reflexat en la densitat electrònica. El cas potser més espectacular va ser el d'un sistema Fe-porfirina, on comparació de les DD teòrica ^[41] amb l'experimental ^[42] va permetre l'assignació de l'estat fonamental que estava en disputa entre altres autors. Si bé les DD teòriques poden generar-se per diferents estats i fins i tot per situacions de no equilibri, les DD experimentals contenen sempre l'efecte de les interaccions intermoleculars en el cristall, molt difícils d'incloure en els càlculs teòrics actuals.

2.6- Anàlisi Topològica de $\rho(r)$

L'alternativa a les densitats de deformació per estudiar la densitat electrònica és estudiar directament les seves propietats topològiques. Aquest estudi directe de $\rho(r)$ i dels seus camps associats ha conduït a la teoria d'àtoms en molècules, desenvolupada en els darrers vint anys pel professor R.F.W. Bader i el seu grup. Després de dues revisions ^[43, 44], fa poc temps ha aparegut el llibre de Bader on queden àmpliament reflexades les bases i les aportacions de la teoria ^[45]. Es poden trobar altres llibres amb resums dels fonaments, com per exemple el de Kryachko i Ludeña ^[14] o el de S.Fraga ^[46], editat en llengua castellana.

L'anàlisi topològic d'una funció escalar consisteix en determinar els punts on les seves derivades s'anulen o són discontinues. La densitat electrònica és una funció unívoca, suau i derivable, i per tant es poden caracteritzar els punts crítics, on s'anula el camp vectorial gradient $\nabla\rho(r)$.

$$\rho(r) = \sum_j^{\text{NMO}} \lambda_j \psi_j^2 \quad (2.43)$$

$$\vec{\nabla}\rho(r) = \frac{\partial\rho}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial\rho}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial\rho}{\partial z} \vec{k} \quad (2.44)$$

$$\frac{\partial\rho}{\partial a} = \sum_j^{\text{NMO}} 2\lambda_j \psi_j \frac{\partial\psi_j}{\partial a} \quad ; a = x,y,z \quad (2.45)$$

La caracterització dels punts crítics és realitza a partir de les trajectories $\nabla\rho(r)$ en l'espai real ^[47], que són sempre normals a les línies de isovalors en $\rho(r)$,

i es classifiquen a partir de la matriu Hessiana o matriu de corvatures:

$$H(a,b) = \frac{\partial^2 \rho}{\partial a \partial b} = 2 \sum_j^{NMO} \lambda_j \left(\psi_j \frac{\partial^2 \psi_j}{\partial a \partial b} + \frac{\partial \psi_j}{\partial a} \frac{\partial \psi_j}{\partial b} \right) \quad a,b = x,y,z \quad (2.46)$$

Quan es diagonalitza aquesta matriu de 3x3 s'obtenen les tres corvatures principals de la funció (valors propis) i les direccions de cada una (vectors propis) al punt crític. Cada punt crític (pc) es classifica segons dos paràmetres: el rank i la signatura. El rank és el nombre de valors propis diferents de zero i la signatura és la suma algebraica dels seus signes. Tots el punts crítics que presenta $\rho(r)$ són no degenerats, és a dir, les tres corvatures són diferents de zero i per tant el rank és 3. Només hi poden haver, doncs, quatre tipus de punts crítics, designats com (3,-3), (3,-1), (3,+1) i (3,+3), representats esquemàticament en la figura 2.1.

En la figura 2.1 es representen, esquemàticament, les línies de gradient en les tres direccions principals, indicant les fletxes el sentit en el que la densitat augmenta. El pc de tipus (3,-3) és un màxim local de la densitat, totes les corvatures són negatives i totes les línies de gradient acaben en aquest punt; és per tant un atractor del camp vectorial. Excepte rares excepcions que es discutiran més endavant, aquests punts corresponen a la posició dels àtoms. El pc de tipus (3,-1) és màxim en dues direccions i mínim en una, que connecta dos punts (3,-3) i s'anomena punt crític d'enllaç. Les dues línies de gradient que s'originen en aquest pc i que acaben en cada àtom constitueixen el camí d'enllaç^[48], que és la línia de màxima densitat que uneix dos àtoms respecte a qualsevol desplaçament lateral. El pc de tipus (3,+1) és mínim en dues direccions i màxim en una. Aquest punt crític es troba a l'interior d'un cicle format per tres o més àtoms, i

s'anomena punt de cicle.

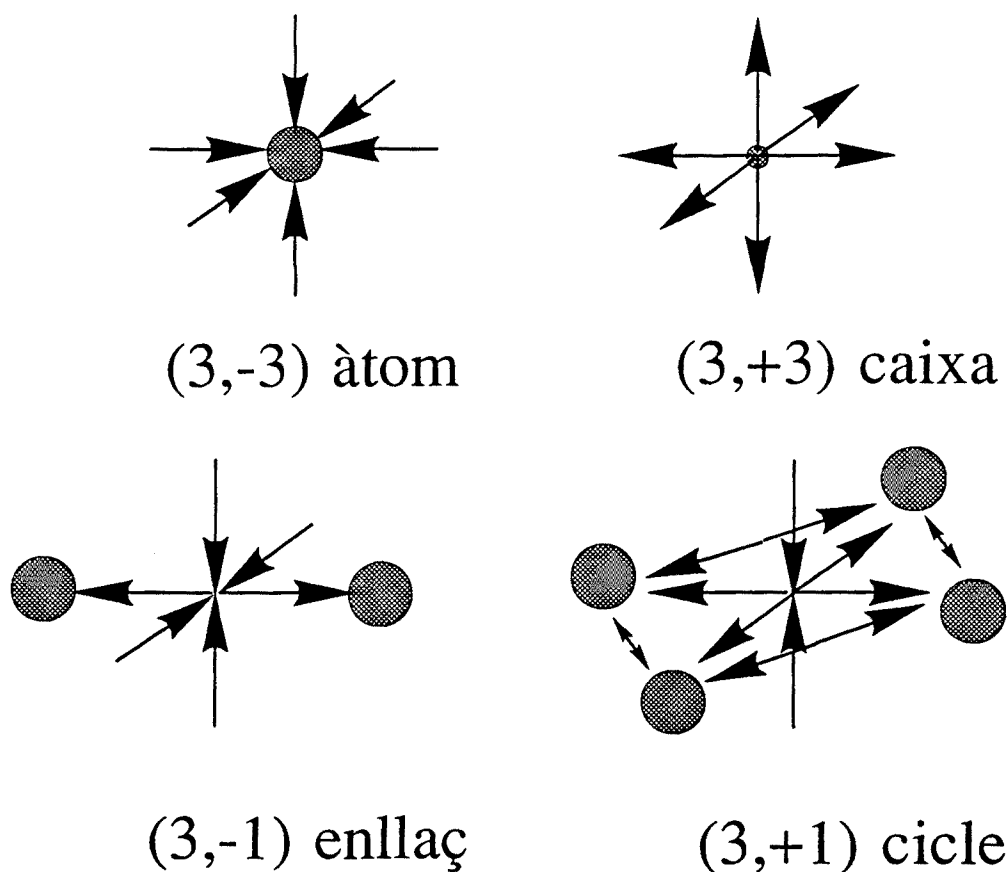


Figura 2.1. Tipus de Punts Crítics en $\rho(r)$

El darrer tipus de punt crític, (3,+3) és un mínim local, totes les corvatures són positives i totes les línies de gradient neixen en aquest punt. S'anomena punt de caixa perquè es troba a l'interior d'una estructura tancada a l'espai. El nombre de punts crítics de cada tipus segueix la regla de Poincaré-Hopf:

$$n_{\text{àtom}} - n_{\text{enllaç}} + n_{\text{cicle}} - n_{\text{caixa}} = X$$

on X és la característica de Euler del domini de dimensió 3. El seu valor és la

unitat per l'espai real tridimensional (molècula) i zero per una xarxa periòdica infinita.

En un punt crític d'enllaç les dues curvatures negatives defineixen una superfície perpendicular a la direcció internuclear. En aquesta superfície totes les línies de gradient acaben en el punt crític (3,-1) i són perpendiculars al vector normal a la superfície. No hi ha cap línia que travessi la superfície i per tant el gradient de la densitat té flux zero,

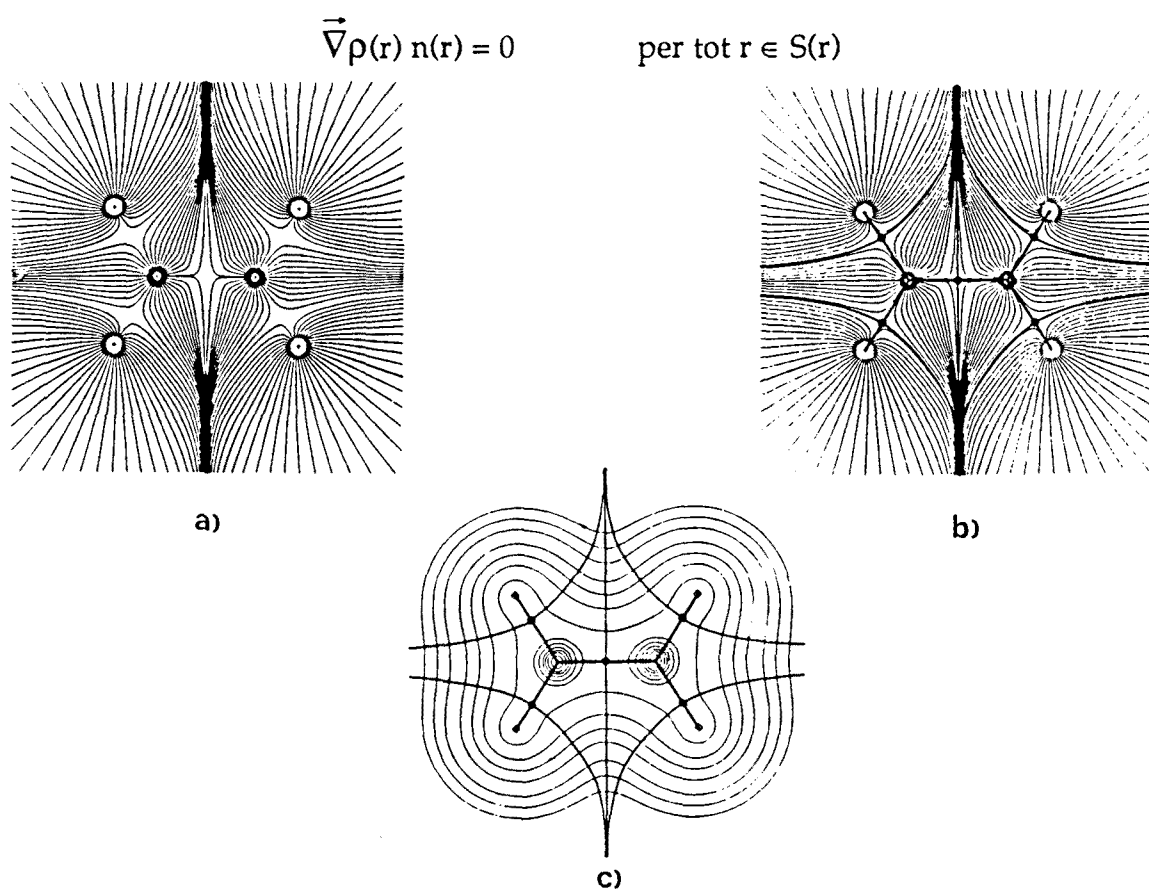


Figura 2.2. Superfícies de flux zero en la molècula d'etilè. (a) Línies de gradient. (b) Línies de gradient més camins d'enllaç i superfícies de flux zero. (c) Densitat electrònica més camins d'enllaç i superfícies de flux zero.

La figura 2.2 és adient per a visualitzar aquests conceptes. Algunes de les línies de gradient de la densitat electrònica es representen en la figura 2.2(a), en el pla que conté tots els àtoms de la molècula d'etilè. Totes les línies són trajectories de $\nabla\rho(r)$ que comencen a l'infinit i acaben en els punts crítics (3,-3) en la posició dels nuclis. En la figura 2.2(b) s'han sobreposat les línies de gradient que passen pels punts crítics d'enllaç. Per cada punt crític (3,-1), senyalat amb un punt, hi passen quatre línies que veiem en aquesta visió. Dues neixen en el punt crític, i seguint la direcció de màxima densitat, acaben en cada àtom. Les altres dues comencen a l'infinit i acaben en el punt crític, i són concretament aquestes línies la intersecció de les superfícies de flux zero amb el pla molecular. Podem observar com aquesta superfície és una assímtota per la resta de línies de gradient. La figura 2.2(c) és un mapa de contorn de la densitat en el mateix pla, on s'han dibuixat ademés els camins d'enllaç i la intersecció de les superfícies de flux zero.

L'existència d'aquestes superfícies [1, 49-51] permet realitzar particions úniques de l'espai en subespais. L'observació de que dins d'aquests subespais nomès hi pot haver un sol punt (3,-3) conclueix en la definició d'àtom en una molècula. Així es pot definir un àtom com el subespai on totes les línies de gradient comencen a l'infinit, o en un punt crític, i acaben en el punt crític (3,-3) en la posició de l'àtom, o en altres paraules, com la unió d'un atractor de línies de gradient i la seva plataforma (l'espai que el rodeja limitat per superfícies de flux zero o l'infinit i que conté totes les línies de gradient que acaben en l'atractor). Bader ha demostrat [52] que quan un subespai es defineix d'aquesta manera, es compleix el teorema del virial per aquest subespai de la mateixa manera que es compleix per l'espai total. Així, dins del marc de la mecànica quàntica, Bader

definiex un àtom com un subespai obert, lliure de intercanviar energia i moment amb els seus veïns i on els límits d'aquest subespai tenen sentit físic. Al mateix temps, és recupera amb aquesta definició el concepte de forma d'un àtom i com aquesta canvia al canviar l'entorn molecular. Aquesta definició d'àtom permet integrar la densitat electrònica en el subespai així definit, i per tant, representa una nova aportació als anàlisi de població. És evident que donat que la suma dels subespais és l'espai total, la suma de les poblacions electròniques de tots els àtoms és el nombre d'electrons del sistema. No és tant evident, a priori, que aquesta additivitat pugui aplicar-se també a d'altres propietats. Bader ha estat capaç de demostrar-ho i de desenvolupar les expressions per diverses propietats [253-571] : moments dipolars i quadropolars, energia cinètica, energia potencial nucli-electró i electró-electró, components de força, entre altres. S'ha observat que aquesta additivitat va acompanyada d'una certa transferibilitat de fragments entre diferents sistemes: els grups funcionals. Aquest fet que pot resultar poc sorprenent pel químic experimentalista, representa una aportació molt interessant en el marc de la mecànica quàntica. No és aquesta l'única aportació de la teoria d'àtoms en molècules: els punts crítics de la densitat electrònica es poden utilitzar per alguna cosa més que per definir els contorns dels àtoms.

Segons Bader, en un sistema enllaçat, l'existència d'un punt crític d'enllaç entre dos àtoms és condició necessària i suficient per dir que hi ha un enllaç entre ells [43]. Dit d'altre manera, defineix un enllaç químic entre dos àtoms com l'existència d'un punt crític (3,-1) en la densitat. La caracterització de tots els punts crítics d'un sistema suposa la coneixença de l'estructura molecular, de les interaccions directes entre àtoms. Per altre banda, el conjunt de línies de gradient que uneixen àtoms, els camins d'enllaç, constitueixen el gràfic molecular.

Directament de la densitat electrònica es dedueix l'estructura molecular ; el conjunt de "ratlletes" que hem utilitzats els químics per representar un enllaç és ara un conjunt de línies matemàticament ben definides. El concepte d'estructura molecular definit d'aquesta manera cal diferenciar-lo del de geometria molecular. Quan els cristal·lografs a partir d'un experiment de raigs X o de neutrons dedueixen les posicions dels àtoms en l'espai estant establint la geometria molecular, i col·loquen les línies entre els àtoms basant-se en la distància entre ells i en la suma dels radis covalents.

Aquesta definició d'estructura molecular permet introduir el concepte d'estabilitat estructural [58, 59]. Una molècula canvia d'estructura mitjançant variacions contínues de les coordenades atòmiques, fins al punt que una variació infinitesimal provoca una modificació dràstica de l'estructura molecular. Aquesta situació correspon a un punt de catàstrofe, i poden classificar-se segons la teoria de les catàstrofes de René Thom [47, 58, 59]. Un treball pioner en aquest concepte va ser l'estudi de la reacció de isomerització tèrmica de HCN a CNH. El punt de la coordinada de reacció on canvia el camí d'enllaç de H-C a N-H correpon amb l'estat de transició.

Un enllaç químic es caracteritza amb els valors de certes propietats al punt crític. Al valor de la densitat electrònica s'adjunta una altra propietat, l'elipticitat, ε . L'elipticitat és la raó entre les dues curvatures perpendiculars a l'enllaç. Si $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ són els tres valors propis del hessià, l'elipticitat es defineix com:

$$\varepsilon = \lambda_1 / \lambda_2 - 1$$

i és una indicació de l'anisotropia de la densitat en el punt crític. És zero quan les dues corvatures són iguals. Una corvatura molt més gran que l'altre representa

valors grans per l'elipticitat, fet que s'observa en certs enllaços amb un clar caràcter π . La suma de les tres curvatures en el punt crític coincideix amb el valor de la funció Laplaciana de $\rho(r)$ al punt crític. Si la Laplaciana és positiva, la corvatura paral·lela a l'enllaç domina les altres dues, i la densitat està contreta cap als àtoms. Si la Laplaciana és negativa, les corvatures perpendiculars dominen la paral·lela, i la densitat està contreta cap a l'enllaç. La Laplaciana de $\rho(r)$ és potser molt més interessant que la densitat electrònica.

2.7- La Laplaciana de $\rho(r)$

El model de parells d'electrons iniciat per Lewis ^[60] i desenvolupat per Gillespie ^[61] en la teoria VSEPR és probablement el més ampliament utilitzat i tal vegada el concepte més interessant en el pensament químic d'aquest segle. Bader i el seu grup ^[62] han proposat que les propietats topològiques i energètiques de la Laplaciana de la densitat electrònica proporcionen la base física del model del parells d'electrons. Aquesta funció assimila moltes de les propietats adscrites a aquell model, i com a tal, aporta les bases per la construcció d'una teoria de valència, geometria i reactivitat ^[63, 64] que vol substituir als models de parells d'electrons amb un ajust mínim del corresponent llenguatge i conceptes de la química.

2.7.1- Formulació

La Laplaciana d'una funció escalar mesura les seves protuberàncies. Per una funció monodimensional, la Laplaciana és sencillament la segona derivada o corvatura de la funció. En un màxim de la funció la corvatura és negativa i en un mínim és positiva. Els punts d'inflexió es reconeixen quan la Laplaciana és zero. El significat d'aquesta funció pot deduir-se ^[65] de la següent definició de derivada:

$$\lim \{ f(x) - 1/2 [f(x+dx) + f(x-dx)] \} = \\ -1/2 \lim \{ [f(x+dx) - f(x)] - [f(x) - f(x-dx)] \} = -1/2 (d^2f/dx^2)(dx)^2$$

Quan en una zona de l'espai la Laplaciana és negativa es diu que la funció està localment concentrada en aquella zona. Això vol dir que el valor de la funció en un punt, $f(x)$, és més gran que el promig dels valors $f(x+dx)$ i $f(x-dx)$. Al contrari, quan la Laplaciana és positiva la funció està localment deprimida, indicant que el promig dels valors a $x+dx$ i a $x-dx$ és més gran que el valor a x .

La Laplaciana d'una funció escalar tridimensional, com ho és $\rho(r)$, mostra les regions de l'espai on la densitat electrònica està localment concentrada ($\nabla^2 \rho(r) < 0$) i deprimida ($\nabla^2 \rho(r) > 0$), i s'expressa com:

$$\nabla^2 \rho(r) = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \quad (2.47)$$

La Laplaciana, $\nabla^2 \rho(r)$, té un paper central en la teoria d'àtoms en molècules, on apareix com una densitat d'energia en l'expressió local del teorema del virial [66]. Aquest és un resultat important, doncs relaciona una propietat de la densitat electrònica amb les contribucions locals de l'energia.

$$-\frac{\hbar^2}{16\pi m} \nabla^2 \rho(r) = 2 G(r) + V(r) \quad (2.48)$$

on $V(r)$ és la densitat d'energia potencial electrònica i $G(r)$ és la densitat d'energia cinètica electrònica, que defineixen la densitat d'energia electrònica:

$$E(r) = G(r) + V(r) \quad (2.49)$$

Quan s'integra l'expressió (2.46) en l'espai d'un àtom, Ω , s'anula la part esquerra

com a conseqüència de la definició de Ω a partir de les superfícies de flux zero, i s'obté el teorema del viral atòmic.

$$2T(\Omega) = -V(\Omega) \quad (2.50)$$

La densitat d'energia potencial és sempre negativa, mentre que la densitat d'energia cinètica és sempre positiva. Així, el signe de la Laplaciana de la densitat electrònica determina, a partir de l'equació (2.48) quina d'aquestes dues contribucions a l'energia està en excès respecte a la relació promitjada del virial 2:1. En aquelles regions on la Laplaciana és negativa i on la densitat electrònica està concentrada l'energia potencial contribueix més que l'energia cinètica a l'energia electrònica local. En les zones on la Laplaciana és positiva i la densitat està localment deprimida, l'energia cinètica està en excès.

2.7.2- Anàlisi Topològica de $-\nabla^2\rho(r)$

Aquestes propietats de la funció Laplaciana fan que el seu estudi sigui realment interessant. S'utilitza la mateixa metodologia que per la densitat per a realitzar l'anàlisi topològic, és a dir, trobant els punts crítics i caracteritzant-los mitjançant les corvatures del Hessià, els elements del qual corresponen, en aquest cas, a derivades quartes de la densitat electrònica. Com les zones negatives de la Laplaciana són les que corresponen a concentracions de càrrega i les que reben el major interès, tradicionalment es realitza l'anàlisi topològic de la funció $-\nabla^2 \rho(r)$. D'aquesta manera, en un mapa tridimensional les zones de

concentració són positives i es representen en la part positiva de l'eix "z" com a muntanyes, mentre que les zones de depressió apareixen com a valls en la part negativa de l'eix "z". Els punts crítics més rellevants són els màxims i mínims locals, sense oblidar però als punts de sella. Cal fer notar que les corvatures del Hessià corresponen sempre a la funció $-\nabla^2 \rho(r)$, és a dir, si volem parlar de concentració agafarem les corvatures tal com són, però si volem parlar de depressió, canviem mentalment el signe de la funció i per tant, haurem de canviar el signe de les corvatures. Un punt (3,-3) en una zona on la funció $\nabla^2 \rho(r)$ sigui negativa correspon a un màxim de concentració de càrrega, i s'anomena sovint una concentració de càrrega. El mateix tipus de punt però on la Laplaciana sigui positiva s'interpreta com un mínim de depressió. Els punts (3,+3) en una zona deprimida són màxims de depressió i s'anomenen forats, i en una zona de concentració són mínims.

2.7.3- Àtoms

Nomès en sistemes moleculars la Laplaciana exhibeix un relleu variat, amb diferents tipus de punts crítics. En un àtom aïllat té naturalment simetria esfèrica, i presenta una alternància de signe en capes concèntriques. Aquesta primera observació va suggerir que la Laplaciana posava de manifest l'estructura de capes quàntiques ^[67]. Anteriorment, els canvis de pendent de $\rho(r)$ havien suscitat treballs en aquest sentit ^[68-72]. Els màxims que apareixen en la densitat en l'espai de moments presenten una forma similar a la predita per la teoria de Bohr ^[73]. Aquests estudis anteriors van generar considerable interès per esbrinar

la relació de la Laplaciana amb l'estructura de capes [74, 75], concluint-se que el nombre de zeros senars eren els més indicatius d'aquesta estructura. La funció $\nabla^2 \rho^{1/2}(\mathbf{r})/2\rho^{1/2}(\mathbf{r})$ s'ha estudiat també amb aquest objectiu [76]. S'han realitzat també estudis de la Laplaciana de la densitat en l'espai de moments [77], i més recentment de la Laplaciana del factor d'estructura atòmic $F(\mathbf{k})$ [78] i de la funció $-\lvert\nabla\rho(\mathbf{r})\rvert/\rho(\mathbf{r})$ [79], revelant tots ells una certa estructura de capes. Si més no, Schimder i col. [80] han demostrat que la Laplaciana, si bé és altament indicativa de l'estructura de capes, no és capaç de definir-les quantitativament. Més recentment encara, Ugalde i col. [12] han realitzat l'anàlisi de la densitat de parells mitjançant les densitats intraculars i extraculars, i mostren que l'estructura de capes es reflexa també en la Laplaciana d'aquestes funcions. En la figura 2.3 es mostra una representació tridimensional de la Laplaciana d'un àtom de rhodi en l'estat fonamental, $[\text{Kr}] 4d^8 5s^1$. A pesar de la presència d'un electró en l'orbital $5s$,

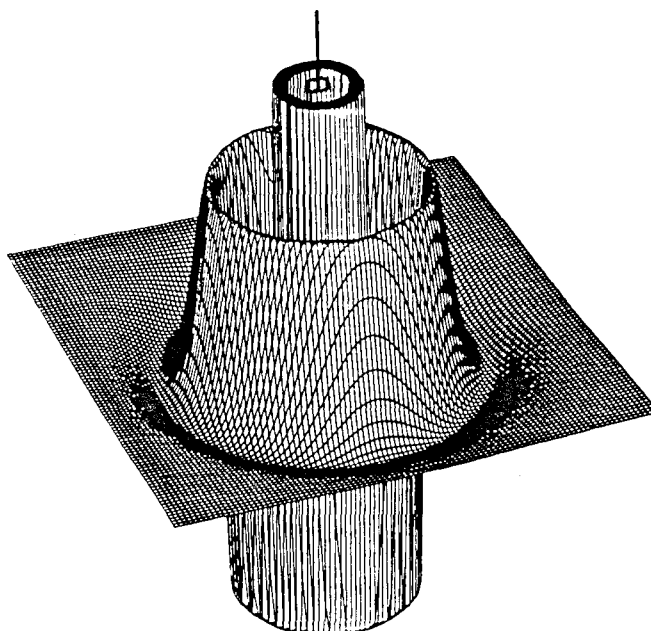


Figura 2.3. Representació tridimensional de la Laplaciana d'un àtom de rhodi. El pla de la figura correspon a un pla qualsevol de l'espai real, i la tercera dimensió s'hi representa la Laplaciana canviada de signe. Així, la part superior i positiva correspon a les zones de concentració de càrrega.

nomès s'observen quatre capes de concentració de càrrega ^[81]. La més externa, la capa de valència que s'anomena VSCC ("valence shell charge concentration"), té un radi de 0.9 u.a. i el valor de la Laplaciana és -9.2 u.a.

2.7.4- Molècules i teoria VSEPR

Quan els àtoms entren a formar part d'un entorn molecular, la seva capa de valència es polaritza, la Laplaciana perd la simetria esfèrica i hi apareixen màxims i mínims tant en les zones enllaçants com en les zones no-enllaçants. S'ha observat que el nombre, situació, i mides relatives de les concentracions de càrrega enllaçants i no-enllaçants de la capa de valència d'un àtom enllaçat estan generalment d'acord amb les propietats que s'assignen als parells d'electrons enllaçants i no-enllaçants del model VSEPR ^[63]. Per tal d'il·lustrar aquesta afirmació, podem estudiar el cas de la molècula d'aigua.

En la figura 2.4 es representa tridimensionalment la densitat i la Laplaciana en dos plans de la molècula d'aigua. Si suposem la molècula situada en el pla XZ, sent l'eix X paral·lel a l'eix binari, la figura (a) correspon al pla XZ i la (b) al pla XY. En els mapes de la densitat electrònica nomès s'observen els màxims que corresponen als àtoms que estan en el pla: En la (a) hi troben els tres àtoms mentre que la (b) nomès conté l'àtom d'oxigen. La Laplaciana, però, presenta una estructura més complexa. La primera observació que podem fer és el nombre de capes de concentració de càrrega que presenta cada àtom: l'oxigen exhibeix dues capes mentre que els hidrogens nomès una. En la figura (a) podem veure com la segona capa de l'oxigen (la VSCC) és la que es solapa amb la de

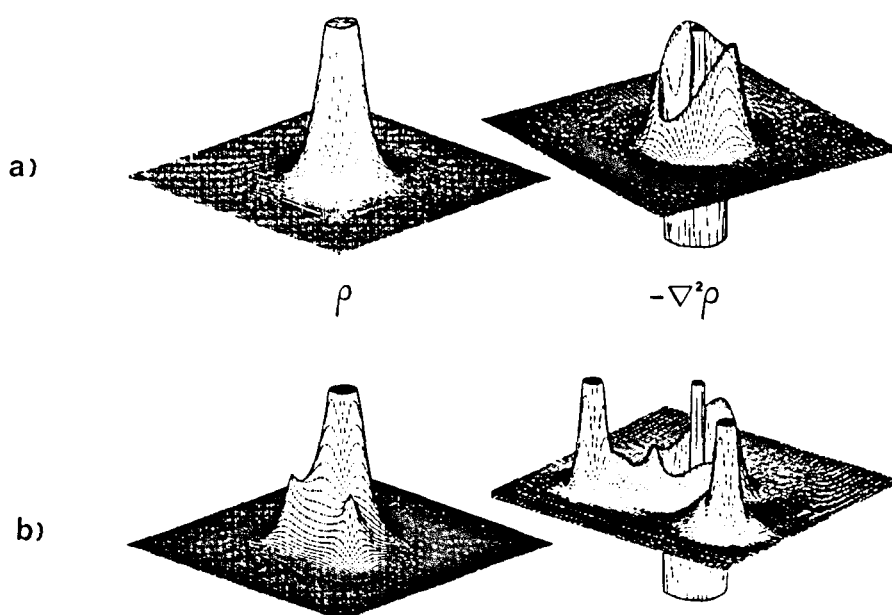


Figura 2.4. Mapes de contorn de la densitat i 3D de la Laplaciana per la molècula d'aigua. (a) pla XZ. (b) pla XY. L'eix X és paral·lel a l'eix binari.

l'hidrogen, i presenta tres "muntanyes". Les dues dirigides cap als hidrogens són màxims locals, punts (3,-3), mentre que la que apareix en la zona no-enllaçant, encara que més gran, és un punt (3,-1). Aquest punt de sella és el que conecta els dos màxims noenllaçants que apareixen en la figura (b), que són realment punts (3,-3), i estan en les zones on col·locariem els parells lliures de l'oxigen. En els màxims enllaçants cap als hidrogens el valor de la Laplaciana és ^[63] -2.69 i formen un angle de 103.1° (l'angle HOH era 106.0°), mentre que en els màxims noenllaçants la Laplaciana és -6.62 i formen un angle de 138.3°. Retrobem, per tant, en aquesta descripció els conceptes fonamentals de la teoria VSEPR: els parells d'electrons noenllaçants són "més grans" que els enllaçants, i la repulsió entre ells fa que estiguin més separats. Aquests conceptes es van poder estendre ^[63] a sistemes amb tres (NH₃), quatre (H₂O, CH₄), cinc (ClF₃, SF₄, SF₄O) i sis (ClF₅) concentracions de càrrega en la VSCC, concluint amb la idea que les propietats de la Laplaciana estableixen la base física per la teoria VSEPR.

Fins ara nomès ens hem centrat en l'estructura de la Laplaciana d'un àtom, ja sigui aïllat o bé formant part d'un sistema molecular. El següent pas és veure què passa en la zona internuclear i quina informació se'n pot extreure. El signe de la Laplaciana estableix les bases per la caracterització de les interaccions atòmiques. S'ha proposat ^[67] que hi ha dos casos límit: interaccions de capa tancada o "closed shell" i de compartició o "shared", cada una caracteritzada per un conjunt particular de propietats mecàniques. Les interaccions que resulten de la compartició de la densitat de càrrega entre àtoms, com ho són els enllaços covalents i polars, són ocasionades per la contracció de la densitat electrònica cap al camí d'enllaç. Les corvatures negatives de ρ (les perpendiculars al camí d'enllaç) són dominants, la densitat electrònica està concentrada en la regió internuclear, i per tant, la Laplaciana és negativa. Aquestes interaccions es caracteritzen per un gran valor negatiu de l'energia potencial en la regió internuclear. Les interaccions entre àtoms de capa tancada, com els enllaços iònics, ponts d'hidrogen, interaccions de van der Waals o estats repulsius entre gasos nobles, són produïdes per la contracció de la densitat de càrrega cap als nuclis interaccionants. La corvatura positiva de ρ domina a les perpendiculars, la densitat electrònica està deprimida en la regió d'enllaç i la Laplaciana és positiva. L'energia cinètica està en excès la zona internuclear, particularment la component paral·lela al camí d'enllaç. En les interaccions a capa tancada, les regions d'energia potencial dominant estan localitzades dintre dels contorns dels nuclis o molècules interaccionants. En les interaccions de compartició hi ha una regió de baixa energia potencial continua entre els àtoms enllaçats.

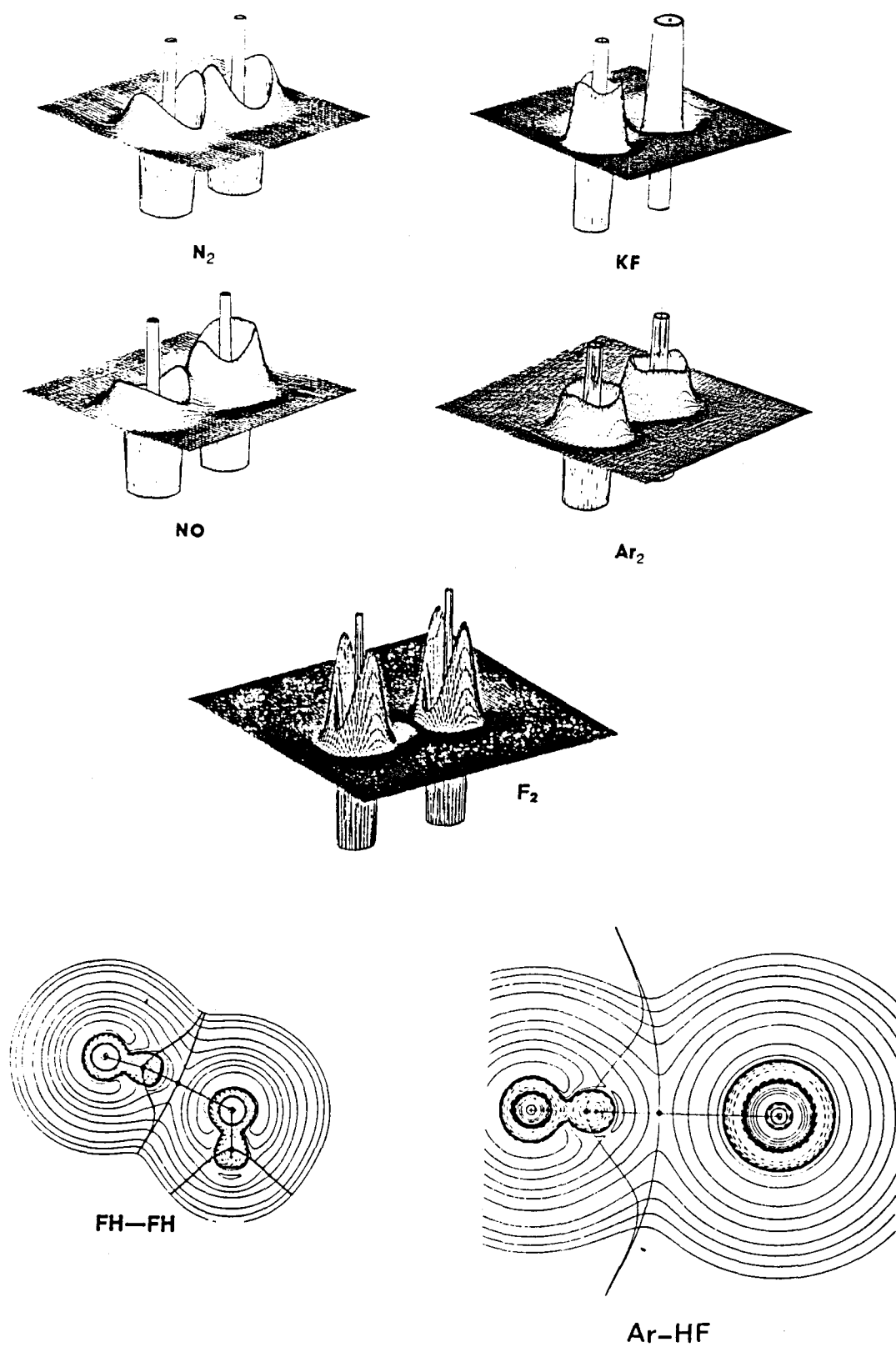


Figura 2.5. Mapes 3D de la Laplaciana per les molècules de N₂, NO, Ar₂, KF. Mapes de contorn per la molècula de F₂ i pels complexos HF-HF i Ar-HF.

En la figura 2.5 és mostren els mapes tridimensionals de la Laplaciana per diverses molècules diatòmiques amb característiques d'enllaç netament diferents, i els mapes de contorn per un sistema amb pont d'hidrogen i per un sistema de van der Waals. Com a exemple d'interacció per compartició trobem les molècules de N_2 i NO. En els dos casos, l'espai de l'enllaç està caracteritzat per el solapament entre les VSCC dels àtoms, la densitat electrònica és elevada i la Laplaciana és negativa en tota la zona internuclear. L'àtom d'oxígen és reconeix clarament en el mapa de la molècula de NO, on la concentració de càrrega més gran de la zona d'enllaç pertany a l'àtom més electronegatiu. En aquest tipus d'interaccions els àtoms estan enllaçats com a conseqüència de la disminució de l'energia potencial associada amb la concentració de càrrega entre els nuclis.

Les interaccions a capa tancada estan dominades per les necessitats del principi de Pauli. En la regió de la superfície interatòmica la densitat és baixa i la Laplaciana és positiva, estant dominada per la corvatura de ρ en la línia d'interacció. Les VSCC estan localitzades en cada àtom ja que l'exclusió provoca una contracció de la densitat cap als nuclis. Que el sistema resulti enllaçant o no, dependrà de la polarització de la densitat que podem observar en la Laplaciana. En la molècula d' Ar_2 , hi ha un punt crític en el centre dels dos àtoms del tipus (3,+3) en $-\nabla^2\rho$, un màxim de depressió, i un màxim de concentració de càrrega en la regió no-enllaçant de cada àtom. Les forces netes resultants seran repulsives en acord amb la naturalesa antienllaçant d'aquest estat. En la molècula de KF, el punt crític en la regió internuclear és un (3,+1) en $-\nabla^2\rho$, que correspon a un mínim de depressió en la direcció internuclear. Com a conseqüència de la transferència de l'electró cap al F, la VSCC del K està polaritzada cap a la seva zona no-enllaçant, on apareix un màxim de concentració de càrrega. El nucli

catiònic està atret pel camp negatiu de l'anió, i la seva distribució de càrrega s'ha de polaritzar en la direcció contrària per minimitzar la repulsió. El nucli aniònic sent la repulsió del camp positiu del catió, i es crea un màxim en la zona enllaçant de la VSCC, per balançar així les forces i crear una resultant atractiva. Per altre banda, el cas de la molècula de F_2 apareix com un cas a mig camí entre el N_2 i el Ar_2 . La Laplaciana és positiva, però la densitat és bastant més elevada que en l' Ar_2 . Mentre que en l' Ar_2 existia un punt $(3,+3)$, en el F_2 és un punt $(3,-3)$ en $-\nabla^2\rho$, un mínim local de depressió. La densitat electrònica, per tant, s'acumula en la regió d'enllaç com una interacció de compartició, però està concentrada en cada àtom com és típic d'una interacció de capa tancada.

El sistema HF-HF i el Ar-HF, casos exemple d'una interacció de pont d'hidrogen i d'una de van der Waals, respectivament. En ambdós sistemes és detecta un punt crític d'enllaç en la densitat electrònica, senyalat amb un punt en la figura 2.5, des d'on neixen els camins d'enllaç i la superfície de flux zero, també representats en la figura. En la zona enllaçant d'aquestes interaccions la Laplaciana és positiva, i la molècula de HF no es veu pràcticament alterada per la presència de l'altre o del Ar. Així mateix l'àtom d'Ar té una estructura pràcticament esfèrica, característica de les interaccions a capa tancada.

2.7.5- Reactivitat

Un altre aspecte interessant de la Laplaciana és l'informació que se'n pugui extreure sobre la reactivitat. En el mapa de la figura 2.5 corresponent als sistema HF-HF podem observar com la direcció del pont d'hidrogen correspon amb la

direcció d'una de les dues concentracions de càrrega noenllaçants en la VSCC de l'àtom de fluor. Al mateix temps, l'àtom d'hidrogen que no forma el pont, té un màxim de depressió de càrrega en la seva zona no-enllaçant, que ha perdut l'hidrogen del pont. Podem veure doncs com en la formació del pont d'hidrogen s'han alineat un màxim de concentració del "nucleòfil" amb un màxim de depressió de l'electròfil. La regió de depressió de càrrega de l'àtom de carboni en un enllaç C=O s'ha identificat i correlacionat amb la direcció d'apropament d'un atac nucleofil ^[63]. La formació de l'aducte CO-BF₃ correspon a alinear la concentració de càrrega no-enllaçant del C amb la depressió del B. Bader identifica la regió on l'HOMO està més concentrat com una regió de concentració de càrrega, mentre que la regió del LUMO coincideix amb una zona de depressió ^[64]. L'apropament de dos reactius, determinat mitjançant les propietats de la Laplaciana, dona lloc a la formació del complex inicial en el que la relaxació més fàcil de la densitat de càrrega és l'evolució cap a la coordinada de reacció, iniciada per aquest apropament.

Una objecció que es pot fer a aquesta proposta és que, segons els orbitals frontera, en un atac nucleofil les propietats del LUMO determinen l'orientació del sistema, i clar, en la densitat electrònica no participen els orbitals buits. Cal considerar, però, que el LUMO incorporà els electrons en les zones on és més fàcil acomodar-los, o sigui, en les zones on hi ha una deficiència local d'electrons. I aquesta informació si que està clarament continguda en la Laplaciana. De fet no ha resultar sorprenent que la densitat electrònica contingui aquest tipus d'informació, ja que en la funció d'ona d'un sistema no hi intervenen els orbitals buits, i les propietats d'un sistema determinen la seva posterior evolució.

2.7.6- Densitat de forat de Fermi

Una darrera qüestió que queda en l'aire és relativa a la relació entre els màxims de concentració de càrrega i la teoria VSEPR: En quin grau la concentració de càrrega està relacionada amb la condensació real en l'espai del parell electrònic? El concepte de parell d'electrons localitzat implica que hi ha una regió de l'espai real en la que hi ha una probabilitat alta de trobar dos electrons amb spin oposat i per la que hi ha una probabilitat baixa d'intercanvi d'aquests electrons amb els d'altres regions. Aquesta localització física de càrrega és un resultat directe d'antisimetria imposada pel principi de Pauli amb la introducció de l'anomenat forat de Fermi. La repulsió electrònica és deguda a la correlació de Fermi i a la de Coulomb. La correlació de Fermi està inclosa en un càlcul SCF. La correlació de Coulomb és el que anomenem la correlació electrònica. El forat de Fermi és una funció de distribució definida relativa a una funció de parells nocorrelacionada que determina el decrement de probabilitat de trobar un electró amb el mateix spin que un electró de referència en una determinada posició, r_1 . L'expressió de la densitat del Forat de Fermi per una funció monodeterminantal composta per spin-orbitals ϕ_i és ^[82]:

$$h^\alpha(r_1, r_2) = - \frac{\sum_i^\alpha \sum_j^\alpha \phi_i(r_1) \phi_j^*(r_1) \phi_i(r_2) \phi_j^*(r_2)}{\sum_i^\alpha \phi_i(r_1) \phi_j^*(r_1)} \quad (2.51)$$

on la sumes corren sobre els spin-orbitals α . La suma del denominador és la densitat d'electrons α a r_1 . Quan $r_1 = r_2$, $h^\alpha(r_1, r_2)$ és igual a $-\rho^\alpha(r_1)$, corresponent

a l'eliminació de la densitat α . La integral de la funció $h^\alpha(r_1, r_2)$ sobre r_2 amb r_1 fixe és igual a -1 , corresponent a l'eliminació d'un electró d'espín α . La densitat de forat de Fermi es pot representar gràficament com una funció de r_2 en l'espai real, indicant sempre la posició de l'electró de referència a r_1 . Luken va estudiar les propietats del forat de Fermi en la molècula d' H_2O [82]. Va notar que quan l'electró de referència és situava en una zona propera al nucli atòmic, el forat de Fermi era una bola, com un orbital s concentrat al nucli. Quan l'electró de referència és col·locava cap a la zona de valència, el forat de Fermi es deslocalitzava cap als àtoms, però quan l'electró de referència s'apropava a un enllaç, llavors el forat de Fermi s'assemblava a un orbital localitzat, fet que va suggerir un mètode per determinar orbitals localitzats basats en el forat de Fermi [83]. Els electrons de valència, en general, no estan suficientment localitzats en regions separades de l'espai per correspondre a una localització física. Bader i col. [62] han observat que el forat de Fermi, quan l'electró de referència es col·loca en els màxims de la VSCC, està màximament localitzat i que el solapament entre ells és mínim per aquelles geometries en les que el model VSEPR maximitza la separació entre els parells, o equivalentment, maximitza les separacions entre les concentracions de càrrega de la VSCC de l'àtom central.

2.8- Situació Històrica

L'estudi de la densitat electrònica té els seus orígens en els treballs pioners de Daudel ^[28] i Bader ^[84], quan van començar a elaborar-se els primers mapes de densitat de deformació. L'any 1971, Bader i col ^[85] van presentar el primer treball on es proposava la definició d'àtom a partir de la partició topològica de la densitat electrònica. En els anys següents es va desenvolupar la teoria d'àtoms en molècules, i es va realitzar l'anàlisi topològic de la densitat de diversos sistemes, que s'han citat als apartats 2.6 i 2.7. L'any 1984 es realitza el primer anàlisi de la Laplaciana, i desde llavors, apareixen a la bibliografia nombrosos treballs, tant signats pel grup del Prof. Bader com per d'altres autors.

Si bé recentment Bader ha publicat el seu llibre (1990) i un darrer review (1991), ha semblat adient que el treball bibliogràfic que s'ha realitzat durant aquests darrers anys quedés reflexat en aquesta memòria, per tal d'establir la situació temporal i conceptual d'aquest treball. S'han omès voluntàriament els treballs referents al càlcul de propietats atòmiques, doncs no són l'objectiu principal dels treballs que constitueixen aquesta memòria, centrant tota l'atenció en les anàlisis topològiques de la densitat i la Laplaciana en sistemes moleculars. Els estudis realitzats sobre la relació de la Laplaciana i l'estructura de capes per àtoms s'han recollit a l'apartat 2.7.3.

El present resum comença l'any 1984 amb el primer mapa de Laplaciana publicat.

1984

Bader i Essén ^[67] proposen la Laplaciana com propietat per caracteritzar els diferents tipus d'interaccions, i presenten mapes de Laplaciana per diferents molècules diatòmiques: H_2 , He_2 , B_2 , Ar_2 , N_2 , KF , O_2 , $LiCl$, NO , $NaCl$, i els hidrurs del segon i tercer període; poliatòmiques: C_2H_6 , C_3H_6 ; i ponts d'hidrogen $FH-FH$, H_2O-H_2O .

Bader, MacDougall i Lau ^[63] estableixen la relació entre la teoria VSEPR i la Laplaciana, analitzant topològicament les molècules de SO_2 , CH_4 , SiH_4 , NH_3 , PH_3 , H_2O , H_2S , NF_3 , PF_3 , $ClCl_2^+$, ClF_2^+ , ClF_3 , SF_4 , SF_4O , ClF_5 i formaldehid, formamida i acroleïna.

Cremer i Kraka ^[86] publiquen un resum de la teoria i dels treballs de Bader.

1985

Tang, Bader i MacDougall ^[87] estudien diversos compostos de sofre i nitrogen: S_2N_2 , S_4^+ , $S_4N_4^{2+}$, S_4N_4 , H_2S_2 , $S_6N_4^{2+}$, S_8 , S_8^{2+} i S_8^{4+} .

Bader i MacDougall ^[64] proposen una teoria de la reactivitat química basada en la Laplaciana, i analitzen el sistema $CO-BH_3$.

Bader ^[43] el.labora el primer recull dels seus treballs.

Boyd i Choi ^[88] troben una correlació linial entre la densitat al punt crític d'un pont d'hidrogen i l'energia associada, per sistemes nitril-fluorur d'hidrogen.

Cremer i Kraka ^[89, 90] analitzen la densitat i la Laplaciana per cicles de tres membres, estudiant l'efecte de substituents.

1986

Boyd i Choi ^[91] extenen l'estudi ^[88] a ponts d'hidrogen amb clorur d'hidrogen.

Frenking, Cremer i col. ^[92] analitzen a densitat i la Laplaciana per les molècules de CBe_2 , C_2Be i C_2Be_2 .

Cremer i Gauss ^[93] evaluen la tensió de cicles d'hidrocarburs de tres i quatre membres a partir de les propietats de la densitat electrònica.

1987

Wiberg, Bader i Lau ^[94, 95] realitzen l'anàlisi dels enllaços i la Laplaciana i propietats atòmiques per diversos hidrocarbons: alcans, ciclealcans, biciclealcans, propelans, cubà, tetrahedrà i espiropentà.

Cao, Gatti, MacDougall i Bader ^[96] detecten la presència de màxims de la densitat electrònica en llocs de l'espai no corresponents a posicions atòmiques en els sistemes Li_2 , Na_2 i Na_4 . Aquests punts (3,-3) els anomenen "non- nuclear attractors", atractors no-nuclears o pseudoàtoms.

Gatti, Fantucci i Pacchioni ^[97] reanalitzen a diferents nivells de càlcul el pseudoàtom de Li_2 i concluen que no és un artefacte de la funció HF, i troben també pseudoàtoms en clusters plans de Li_4 , Li_5 i Li_6 .

Ritchie i Bachrach ^[98] desenvolupen un algoritme més eficient per computadors vectorials per determinar la densitat i les seves derivades. L'apliquen a l'estudi de 23 compostos organolítics ^[99].

Frenking, Cremer i col. ^[100] analitzen la Laplaciana de sistemes catiónics d'heli amb C i altres heteroàtoms, N, B i O.

Clavero i col. ^[101] caracteritzen la naturalesa cíclica d'estats de transició de l'adició de HCl i HF a etilè, a partir dels punts crítics de la densitat.

Boyd i Edgecombe ^[102] analitzen l'efecte de l'elongació en les propietats del punt crític d'enllaç del hidrurs de liti al de brom.

1988

Bader, Gillespie i MacDougall ^[62] discuteixen en termes del forat de Fermi la relació entre els parells d'electrons de la teoria VSEPR i la Laplaciana en el sistema ClF_3O .

Gatti, MacDougall i Bader ^[103] realitzen un estudi de l'efecte de la correlació electrònica en la densitat i la Laplaciana. Els estats singlet i triplet de CH_2 , CF_2 i SiH_2 es tracten a nivell SCF i CISD, i els hidrocarburs C_2H_6 , C_3H_6 , C_2H_4 i C_2H_2 a nivell SCF i GVB. Conclueixen que l'estructura topològica de la densitat resulta inafectada amb la inclusió de la correlació de Coulomb.

Gatti i col. ^[104] estudien els mecanismes de reaccions de cicleadició i analitzen la densitat i la Laplaciana a diferents moments del procés.

Boyd i Edgecombe ^[105] proposen una alternativa per determinar l'electronegativitat de grups enllaçats a hidrogen a partir de la posició i propietats del punt crític d'enllaç. Es remarcable l'excelent acord que troben amb l'escala d'electronegativitats de Pauling.

Boatz, Gordon i Hilderbrandt ^[106] analitzen topològicament l'enllaç en ciclealcans i monosilaciclealcans.

Knop, Boyd i Choi ^[107] mostren un alt grau de correlació entre la longitud d'enllaç i la densitat al punt crític d'enllaços S-S.

Cooper i Allan ^[108] analitzen la densitat de funcions obtingudes a partir d'orbitals no ortogonals per LiH, BH i piridina.

1989

MacDougall, Schrobilgen i Bader ^[109] estudien diversos compostos d'argó, xenó i criptó amb F i N, posant de manifest la naturalesa de capa tancada d'aquestes interaccions.

Bader i Chang ^[110, 111] realitzen un ampli estudi sobre la substitució electròfila aromàtica. Entre d'altres qüestions destaca la predicció de la reactivitat a partir de la Laplaciana.

MacDougall i col. ^[112] realitzen el primer anàlisi de la Laplaciana d'un sistema amb metall de transició, VCl_3 i $OVCl_3$. Els màxims de Laplaciana segueixen el model iònic i permeten estendre la teoria VSEPR a sistemes amb metalls.

Aray i Murgich ^[113] analitzen diferents nitrils i troben una relació entre la Laplaciana i el gradient del camp electric pels àtoms de nitrogen.

Bachrach ^[114] troba bones relacions entre diferents propietats de la densitat i la distància i ordres d'enllaç per enllaços C-P en fosfines, fosfalquens i fosfalquins.

Osman i col. ^[115] prediuen la reactivitat de doble enllaços a l'adició d'un nucleòfil a partir de la Laplaciana.

Boyd i Wang ^[116] evaluen l'efecte la correlació electrònica en les propietats de la densitat en el formaldehid.

1990

Es publica el llibre del Prof. Bader "Atoms in Molecules: A Quantum Theory" ^[45].

Lammertsma i Leszczyński ^[117] estudien diversos isomers de Ga₂H₄ i en determinen els enllaços i la Laplaciana.

Yañez, Mó i col. ^[118] comparen l'efecte de la protonació en diferents compostos orgànic de caràcter bàsic del primer periode.

Sarasola, Choi, Ugalde i Boyd ^[119] detecten topològicament l'enllaç N–N en el sistema cis-1,2-dinitroetilè.

Wiberg, Breneman i LePage ^[120] analitzen topològicament diferents derivats de l'anió alílic. Wiberg estudia diferents ions alcòxid ^[121] i sistemes Y-conjugats ^[122].

Frenking i Cremer ^[123] continuen el seu estudi de sistemes amb gasos nobles, incluint compostos de Ne i Ar. Estudien la Laplaciana per diferents estats dels fragments.

Wiberg i Breneman ^[124] estudien extensament l'efecte d'un substituent en el metà.

Glasser, Waldron i Wiberg ^[125] discuteixen l'origen i les conseqüències dels pseudoàtoms en el Li_2 , i Cioslowsky ^[126] racionalitza, a partir de la teoria de catàstrofes, les propietats topològiques de la densitat per al Li_2 .

Cioslowski, Hay i Ritchie ^[127] realitzen un estudi comparatiu de les poblacions atòmiques obtingudes mitjançant diferents mètodes: Mulliken, GAPT i integració de la densitat, per als complexos TiCl_4 , $\text{Ni}(\text{CO})_4$ i FeH_6^{4-} . Aporten les propietats dels enllaços Ti–Cl, Ni–CO i Fe–H.

Bo, Poblet i Bénard presenten el primer mapa de Laplaciana per un sistema binuclear amb metalls de transició ^[81].

1991

Destro, Bianchi, Gatti i Merati ^[26] obtenen la densitat i la Laplaciana de la L-alanina, a partir de la difracció de raigs X a baixa temperatura (23 K), i les analitzen topològicament.

Laidig i Bader ^[128] troben una bona correlació entre les depresions de càrrega de la capa de valència del carboni i la reactivitat davant la solvolisis d'amines distorcionades.

Cioslowsky i col. ^[129-132] detecten punts crítics d'enllaç inusuals entre àtoms d'hidrogen en sistemes orgànics, $C_6H_6-C_2(CN)_4$, $C(NH_2)_3(C(CN)_3)$, $C(NO_2)_3^-$, $C_{60}Ne$, $C_{48}H_{24}$ i hidrocarbons benzènics. Introdueixen una nova forma de calcular ordres d'enllaç ^[133] a partir de la teoria de Bader.

Glaser, Choi i Hall ^[134] estudien l'estabilitat d'ions metil i etildiazoni.

Perrin ^[135] critica la dependència de la posició de la superfície de flux zero amb la mida de l'àtom i el seu efecte en les poblacions atòmiques així obtingudes.

Aray, Murgich i Luna ^[136] estudien l'efecte dels substituents en nitrils i cianurs.

Nguyen, Carroll i Gordon ^[137] analitzen metallopropelans de C, Si, Ge i Sn.

Bachrach ^[138] estudia alguns compostos cíclics de fòsfor de tres i quatre membres.

Lin i Hall ^[139] discuteixen els estats de transició de reaccions de substitució en complexos planoquadrats de Pt(II) i Rh(I), i mostren alguns mapes de Laplaciana. Presenten els mapes de Laplaciana pels complexos $\text{ReH}_2(\text{SiH}_3)\text{CO}(\text{PH}_3)_2$ i $\text{ReH}_6(\text{SiH}_3)(\text{PH}_3)_2$ ^[140].

Low, Kunze, MacDougall i Hall ^[141] analitzen la densitat del complex $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, realitzant mapes de densitat de deformació i del gradient de la densitat electrònica.

Gordon i col. ^[142] analitzen diversos compostos cíclics de quatre membres amb Si.

Shi i Boyd ^[143] discuteixen la diferent reactivitat del C i el Si a partir de les propietats de la Laplaciana.

MacDougall ^[144] estudia les propietats de la Laplaciana de la densitat electrònica en l'espai de moments, i discuteix la seva relació amb la conductivitat i la superconductivitat.

1992

Popelier i Bader ^[145] detecten un punt crític d'enllaç associat a ponts d'hidrogen intramoleculars en algunes biomolècules.

Sargent, Hall i Guest ^[146], en un estudi sobre l'adició oxidativa d'hidrogen a complexos mononuclears d'Ir. A part de l'anàlisi d'orbitals moleculars, presenten els mapes de la Laplaciana al llarg de la reacció, i sense realitzar cap estudi topològic, discuteixen la possible evolució de les concentracions al llarg de la reacció ^[147].

Lin i Hall ^[148, 149] discuteixen la naturalesa de l'enllaç i la reactivitat en termes de la Laplaciana per diversos complexos mononuclears d'Ir, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W. No aporten cap valor associat a les concentracions de càrrega.

Boyd i Boyd ^[150] aporten una llista d'electronegativitats de 100 grups, calculades a partir del punt crític de l'enllaç H-grup ^[105].

Cioslowski i Mixon ^[151] associen interaccions estèriques amb punts d'enllaç, i reinterpreten els anteriors resultats en aquests termes.

Abboud, Yáñez o col. ^[152] estudien les basicitats de β -lactames i amides acíclics, relacionant-les amb les diferents propietats de les concentracions de càrrega.

Bénard i col. ^[153] publiquen l'estudi sobre del sistema $[V_{10}O_{28}]^{6-}$.

Costas, Bo i Poblet ^[243] realitzen un anàlisi de la interacció metall-metall i metall-lligand a través de les propietats de la Laplaciana i del forat de Fermi.

Capítol 3

ENLLAÇOS METALL-METALL

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Carles Bo Jané

ANÀLISI DE LA DENSITAT ELECTRÒNICA EN SISTEMES AMB METALLS DE TRANSICIÓ

DL:T-1561-2009/ ISBN: 978-84-692-4520-0

3.1- Introducció

La naturalesa de l'enllaç metall–metall en sistemes amb metalls de transició és encara un problema controvertit. En els darrers vint anys s'han sintetitzat i caracteritzat centenars de productes que contenen dos o més àtoms metàl·lics, iguals o diferents. Si bé l'analogia isolobal ha sigut capaç de racionalitzar les estructures geomètriques d'aquests complexos i clusters, l'existència o absència d'interacció directe entre els metalls es discuteix d'un sistema a l'altre. La gran varietat d'estequiometries i de tipus de lligands (terminals, ponts entre dos o més metalls, quelats) fan difícil la sistematització d'aquests enllaços.

Potser la manifestació més dramàtica de l'enllaç metall–metall es troba en les seves propietats espectroscòpiques, de les quals la més sencilla és el color. Mentre que els complexos mononuclears amb lligands carbonil no presenten color, els dinuclears exhibeixen colors brillants ^[173]. Aquest fet es relaciona amb les transicions electròniques entre els nivells ocupats amb caràcter metall–metall i els corresponents desocupats, i es posa de manifest, per exemple, quan la transició $\sigma \rightarrow \sigma^*$ debilita, i fins i tot, és capaç de trencar l'enllaç metall–metall.

La teoria d'orbitals moleculars juntament amb la regla de Sidgwick, més coneguda com la regla dels 18 electrons, proporcionen els criteris qualitius per una primera predicció d'aquests enllaços. Així, dos fragments metàl·lics amb 17 electrons formaran un enllaç sencill, amb 16 electrons un enllaç doble, amb 15 un triple, etc. Malauradament, el comportament que s'observa entre els elements lleugers de com més ordre d'enllaç, distància més curta, no es reproduïx pels

sistemes amb metalls de transició. Així, per exemple, són remarcables els casos de complexos de Cr i Mo amb enllaços M–M triples i quadruples on les distàncies presenten variacions un tant caòtiques, i que han conduït a la introducció de conceptes estranys, com ho són els d'enllaç quadruple fort i enllaç quadruple dèbil. Per altre banda, sovint s'ha oblidat el paper dels lligands en la determinació de la geometria del complex, sobretot dels lligands pont entre dos o més metalls, no quedant clar quina de les dues interaccions és la responsable de l'estabilitat dels sistemes, si la metall–metall o la metall–ligand.

L'èxit obtingut per la teoria de Bader en l'anàlisi de sistemes sencills, la visió en l'espai real que proporciona de l'estructura electrònica i la manca d'estudis d'aquest tipus sobre sistemes amb metalls de transició, ha motivat la realització d'aquest treball.

Començarem estudiant sistemes amb enllaç sencill metall–metall, amb i sense lligands pont, per analitzar després enllaços múltiples. L'estudi s'extindrà a altres sistemes on l'enllaç metall–metall presenta una direccionalitat diferent, per acabar estudiant un sistema sense enllaç formal metall–metall.

3.2- Detalls Computacionals i Resultats

3.2.1- Generalitats

Els càlculs SCF s'han realitzat amb el sistema de programes ASTERIX ^[154-156], en diversos computadors: A Strasbourg, amb els ordinadors IBM 3090, i CRAY-2 del C.N.R.S.; a Madrid, amb el CRAY XMP de C.A.S.A; a Barcelona amb el CRAY XMP de C.E.S.C.A., i a Tarragona en diverses workstations IBM RS/6000. L'autor ha escrit l'interface entre el sistema ASTERIX i els programes de Bader.

L'anàlisi topològic de la densitat electrònica i de la Laplaciana s'ha realitzat amb el sistema de programes PROAIM ^[56, 57], gentilmente cedits pel Prof. Bader. i implementats per l'autor d'aquest treball en l'ordinador IBM 3090 del Centre de Càlcul de la Universitat de Barcelona i en els ordinadors HP 9000/845 de la Universitat Rovira i Virgili i en els sistemes IBM RS/6000 del nostre laboratori.

Els mapes de Laplaciana s'han elaborat amb el programa FLOPO, cedit per Bader i àmpliament modificat i adaptat per l'autor. En tots els mapes de Laplaciana, s'han dibuixat les línies de isovalors corresponents a $\pm 10.$, $0.$ i $\pm 2. 10^n$, $\pm 4. 10^n$, $\pm 8.10^n$, amb $n=-2,-1,0$. Les línies contínues representen zones de valors positius mentre que les discontinues s'usen per indicar els valors negatius.

Les optimitzacions de geometria s'han realitzat amb el programa TURBOMOLE ^[157] en el sistema IBM RS/6000 550.

3.2.2- $Mn_2(CO)_{10}$

L'estructura geomètrica de la molècula de dimanganès decacarbonil va ser extreta de la determinació de Churchill i col. ^[158]. La geometria del complex $Mn_2(CO)_{10}$ pot veure's com la de dos fragments $Mn(CO)_5$ en conformació alternada, i pertany al grup de simetria D_{4d} . Cada àtom metàl·lic està en un entorn octaèdric, amb cinc posicions de coordinació ocupades per carbonils i la sisena per l'altre metall. Les distàncies interatòmiques es troben a la taula 3.I. Pels CO equatorials, l'angle Mn-C-O és de 178.2° i l'angle Mn-Mn-C de 86.4° .

La base utilitzada pels àtoms de manganès va ser la (13,7,5) de Hyla-Krispin i col. ^[159] a la que s'han afegit una funció p d'exponent 0.15 i una d d'exponent 0.09, que contractada a [5,3,3] representa una base mínima per les capes internes i de qualitat triple ζ per la capa 3d. Pels àtoms de carboni i oxigen es va usar la base d'Huzinaga ^[160] (9,5) contractada a [3,2], que és una base tipus split-valence, o sigui, mínima per les capes internes i doble ζ per la valència. En la taula 3.I es recullen els punts crítics de la densitat electrònica amb els valors de diverses propietats.

Taula 3.I- Propietats dels enllaços del complex $Mn_2(CO)_{10}$. Valors en u.a.

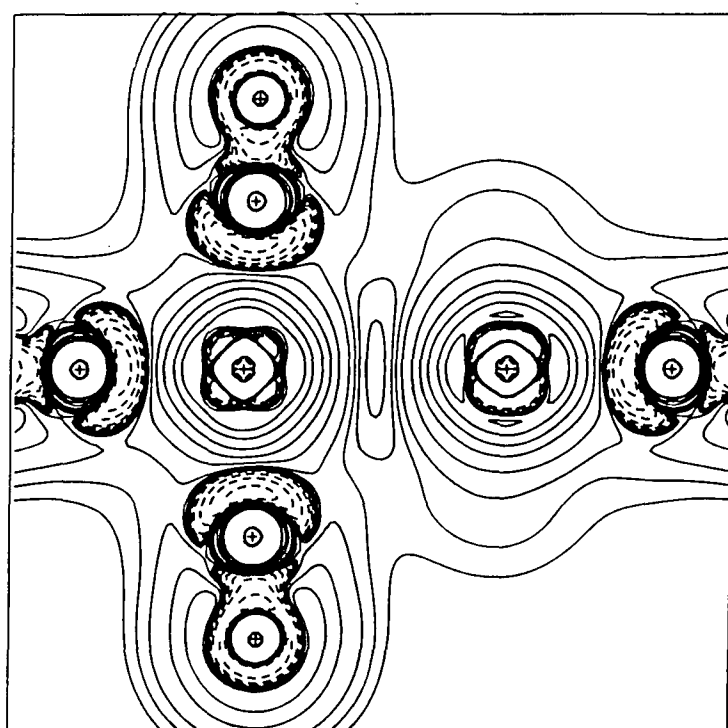
Enllaç	d(Å)	Elipticitat	ρ	$\nabla^2\rho$
Mn-Mn	2.904	0.000	0.030	-0.009
Mn-C _{eq}	1.856	0.228	0.114	0.689
Mn-C _{ax}	1.811	0.000	0.129	0.776
C-O _{eq}	1.129	0.000	0.451	0.206
C-O _{ax}	1.134	0.000	0.448	0.118

La figura 3.1 mostra el mapa de la Laplaciana en un pla que conté els dos metalls, dos lligands equatorials i els dos carbonils axials. En la taula 3.II s'han recollit els punts crítics més relevants de la Laplaciana.

Taula 3.II. Valors als punts crítics (3,-3) i (3,+3) de $-\nabla^2\rho$ del sistema $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Valors en u.a.

d	ρ	$\nabla^2\rho$	Tipus	Descripció
-	0.030	-0.01	(3,-3)	Mn-Mn
0.643	2.987	-39.1	(3,-3)	Mn (exterior metall-metall)
0.642	3.019	-39.8	(3,-3)	Mn (interior metall-metall)
1.011	0.718	7.67	(3,+3)	Mn \rightarrow Mn
1.013	0.715	7.89	(3,+3)	Mn \rightarrow C _{ax}
1.009	0.711	7.96	(3,+3)	Mn \rightarrow C _{eq}
0.864	0.344	-1.27	(3,-3)	C _{ax} \rightarrow Mn
0.869	0.336	-1.22	(3,-3)	C _{eq} \rightarrow Mn

Figura 3.1. Mapa de Laplaciana pel complex $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ en el pla que conté els dos àtoms de manganès, els dos carbonils terminals i dos carbonils pont.



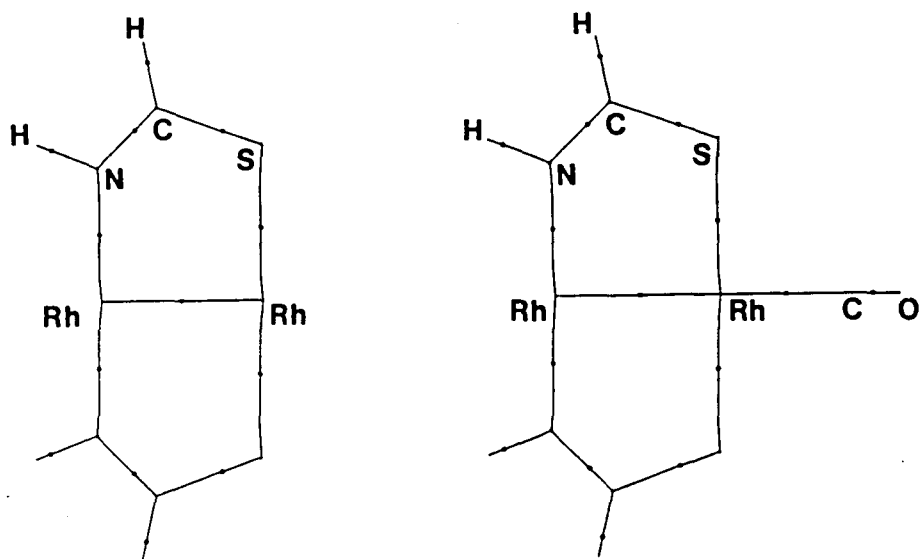
3.2.3- Rh₂(tcl)₄CO

La síntesi i caracterització d'una serie de complexos binuclears no simètrics de rhodi amb l'ió w-tiocaprolactamat (tcl= $\overline{\text{NC}(\text{S})(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2}$) com a lligand equatorial va ser realitzada per Lifsey i col ^[161]. Es va realitzar un càlcul SCF ^[162] d'aquest complex on el lligand tcl va ser modelitzat per la molècula de [HN-CH-S]⁻, i del mateix complex sense la molècula de CO coordinada a l'àtom de rhodi envoltat per quatre àtoms de sofre. Les distàncies i angles dels complexos, així com la distància Rh-Rh de 2.495Å van ser agafades de l'estructura determinada per Lifsey ^[161]. L'angle diedre N-Rh-Rh-S de 21° no es va mantenir, i els lligands tcl es van considerar plans, per tal de poder considerar el sistema amb simetria C_{4v}. L'eix z es va escollir colinial amb l'eix metall-metall.

La base utilitzada per l'àtom de rhodi va ser la (15,9,8) de Veillard i Dedieu ^[163], incrementada amb una funció p d'exponent 0.15, que després de la contractació va resultar [6,4,4]. La base pel sofre va ser la (11,7) d'Huzinaga ^[160], incrementada amb una funció de polarització d'exponent 0.55, i contractada a [4,3,1]. Pels àtoms del primer període i hidrogen es van agafar les bases d'Huzinaga ^[160] (9,5) contractada a [3,2], i (4) contractada a [2], respectivament.

En la figura 3.2 es mostren els gràfics moleculars dels complexos deduïts a partir de les propietats del gradient de la densitat electrònica. Els punts crítics d'enllaç estan senyalats amb petits punts, i els valors de la densitat i la Laplaciana al punt crític es recullen en la taula 3.III.

Figura 3.2. Gràfics moleculars generats i totalment determinats a partir de la densitat electrònica pels complexos $Rh_2(tcl)_4$ i $Rh_2(tcl)_4CO$. Els punts representen els punts crítics d'enllaç. Només s'ha representat un pla molecular donat que la simetria del sistema és C_{4v} .

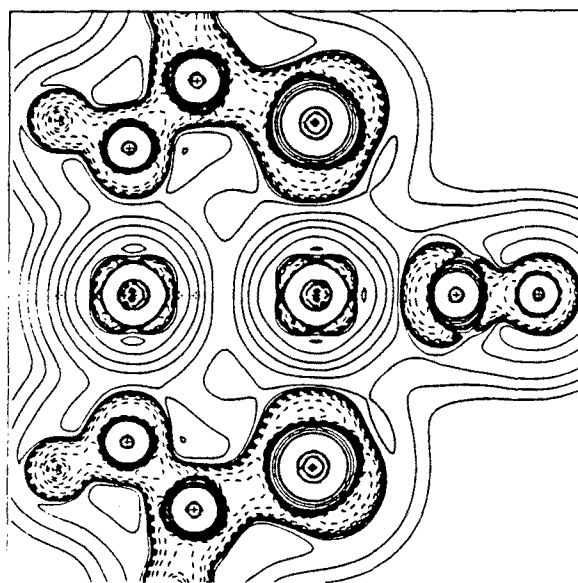
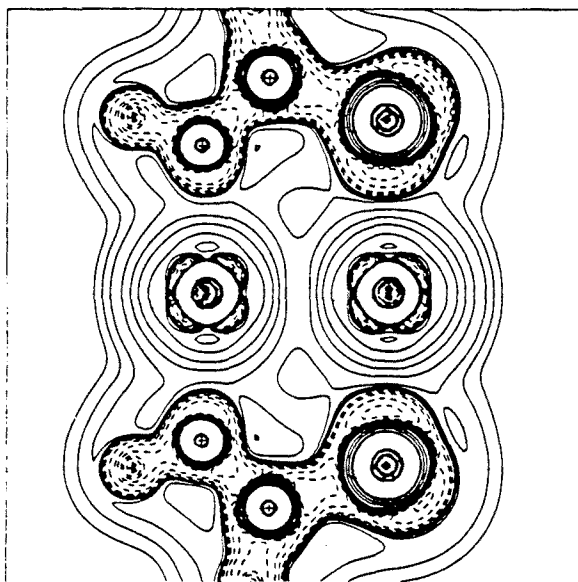


Taula 3.III. Propietats dels enllaços en els complexos $Rh_2(tcl)_4$ i $Rh_2(tcl)_4CO$ i en el lligand tcl
 Valors en u.a.

Sistema	enllaç	d(Å)	Elipticitat	ρ	$\nabla^2\rho$
$Rh_2(tcl)_4$	Rh-Rh	2.496	0.000	0.077	0.011
	Rh-N	2.029	0.243	0.102	0.513
	Rh-S	2.373	0.113	0.081	0.246
	N-C	1.313	0.001	0.324	-0.696
	S-C	1.724	0.474	0.199	0.057
$Rh_2(tcl)_4CO$	Rh-Rh	2.496	0.000	0.073	0.150
	Rh-N	2.029	0.378	0.100	0.542
	Rh-S	2.373	0.057	0.084	0.215
	N-C	1.313	0.037	0.325	-0.708
	S-C	1.724	0.504	0.201	0.018
	Rh-C	1.913	0.000	0.136	0.597
	C-O	1.147	0.000	0.435	0.031
HNHCS-(tcl)	N-C	1.313	0.053	0.327	-0.739
	S-C	1.724	0.116	0.193	0.103

Les figures 3.3 i 3.4 mostren els mapes de la Laplaciana pels complexos $\text{Rh}_2(\text{tcl})_4$ i $\text{Rh}_2(\text{tcl})_4\text{CO}$, respectivament. En la taula 3.IV s'han recollit els valors dels punts crítics de la Laplaciana pels dos complexos i pel lligand tcl aïllat.

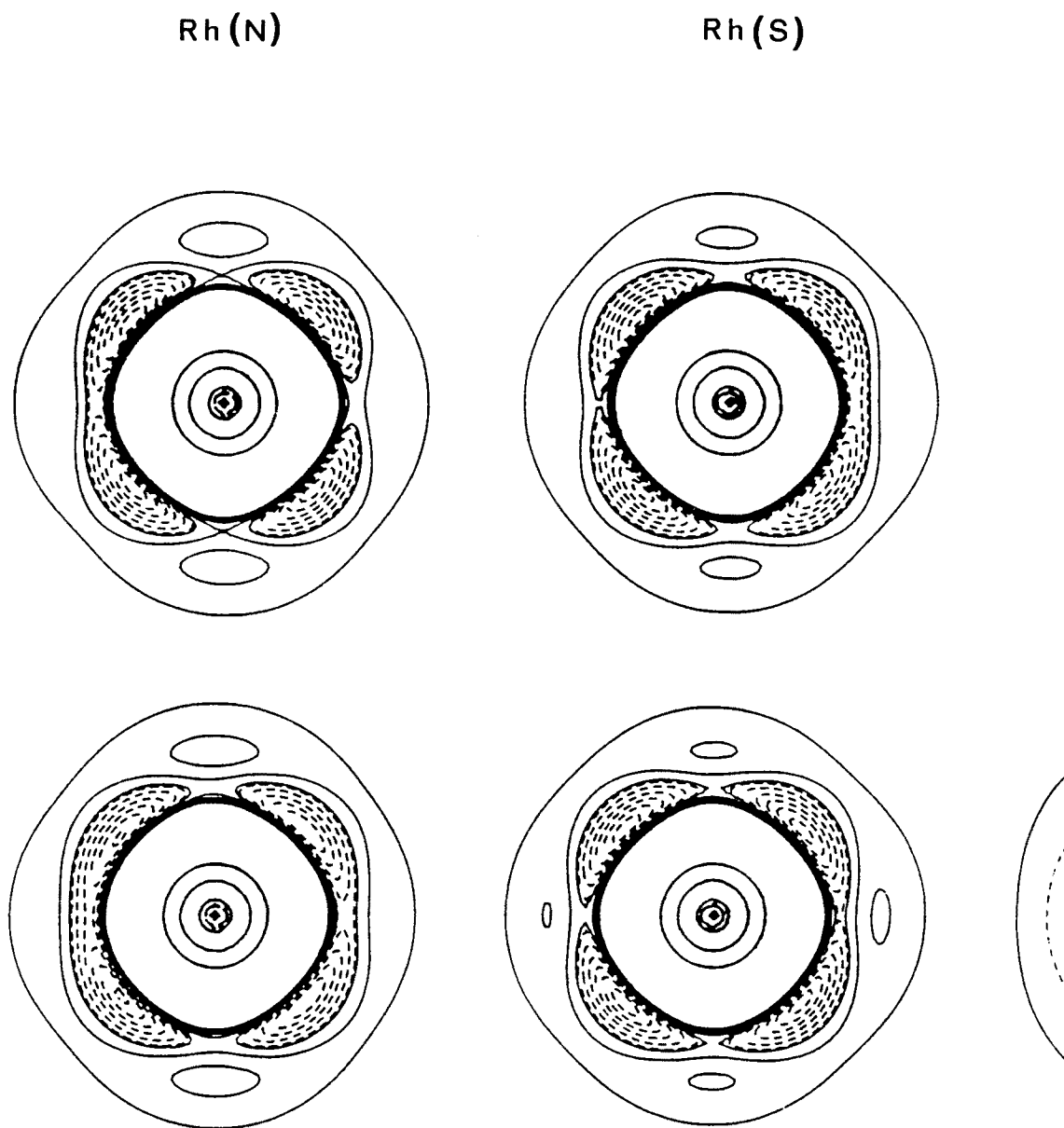
Figura 3.4 i 3.5. Mapes de Laplaciana pels complexos $\text{Rh}_2(\text{tcl})_4$ i $\text{Rh}_2(\text{tcl})_4\text{CO}$ en un pla que conté els dos àtoms de rhodi i dos lligands tcl.



Taula 3.IV. Valors als punts crítics (3,-3) i (3,+3) de $-\nabla^2\rho$ dels complexos $\text{Rh}_2(\text{tcl})_4$ i $\text{Rh}_2(\text{tcl})_4\text{CO}$ i en el lligand tcl

Sistema	d	ρ	$\nabla^2\rho$	Tipus	Descripció
$\text{Rh}_2(\text{tcl})_4$	-	0.077	0.10	(3,-3)	Rh-Rh
	0.896	1.697	-15.0	(3,-3)	Rh(S) exterior M-M
	0.893	1.725	-15.8	(3,-3)	Rh(S) interior M-M
	0.894	1.730	-16.1	(3,-3)	Rh(N) exterior M-M
	0.893	1.747	-16.8	(3,-3)	Rh(N) interior M-M
	1.202	0.548	4.34	(3,+3)	Rh(S) \rightarrow S
	1.247	0.533	3.65	(3,+3)	Rh(S) exterior M-M
	1.216	0.562	3.62	(3,+3)	Rh(S) interior M-M
	1.180	0.554	4.85	(3,+3)	Rh(N) \rightarrow N
	1.235	0.542	3.84	(3,+3)	Rh(N) exterior M-M
	1.199	0.572	3.84	(3,+3)	Rh(N) interior M-M
	1.385	0.183	-0.53	(3,-3)	S \rightarrow Rh
	1.362	0.172	-0.46	(3,-3)	S fora del pla
	0.788	0.498	-1.70	(3,-3)	N \rightarrow Rh
$\text{Rh}_2(\text{tcl})_4\text{CO}$	-	0.077	0.13	(3,-3)	Rh-Rh
	0.894	1.701	-15.1	(3,-3)	Rh(S) exterior M-M
	0.893	1.719	-15.6	(3,-3)	Rh(S) interior M-M
	0.895	1.704	-15.1	(3,-3)	Rh(N) exterior M-M
	0.893	1.725	-15.8	(3,-3)	Rh(N) interior M-M
	1.208	0.549	4.20	(3,+3)	Rh(S) \rightarrow S
	1.215	0.538	4.28	(3,+3)	Rh(S) exterior M-M
	1.207	0.546	4.07	(3,+3)	Rh(S) interior M-M
	1.193	0.542	4.68	(3,+3)	Rh(N) \rightarrow N
	1.272	0.542	3.17	(3,+3)	Rh(N) exterior M-M
	1.246	0.565	3.00	(3,+3)	Rh(N) interior M-M
	1.396	0.177	-0.49	(3,-3)	S \rightarrow Rh
	0.779	0.516	-1.85	(3,-3)	N \rightarrow Rh
tcl	1.371	0.174	-0.47	(3,-3)	S \rightarrow Rh
	1.374	0.174	-0.48	(3,-3)	S en el pla
	0.756	0.559	-2.25	(3,-3)	N \rightarrow Rh

Figura 3.5. Ampliació de la Laplaciana dels àtoms de Rh, abans i després de la coordinació axial del CO.



3.2.4- $\text{Mo}_2(\text{PH}_3)_4(\text{OCH}_3)_4$

Chisholm i col. [164] van sintetitzar i caracteritzar el complexe $\text{Mo}_2(\text{O-i-Pr})_4(\text{dmpe})_2$ ($\text{dmpe} = \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$). A diferència dels complexos $\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{dppe})_2$, on els àtoms de molibdè són equivalents ($d^4 \text{Mo(II)} - \text{Mo(II)} d^4$) i poden donar lloc a diferents isomers α o β si el lligand fosfina actua com a quelat o com a pont, en el complexe $\text{Mo}_2(\text{O-i-Pr})_4(\text{dmpe})_2$ els dos àtoms de molibdè tenen entorns diferents: els quatre oxigens estan coordinats a un mateix àtom, que anomenarem Mo(O) , mentre que els quatre fòsfors estan coordinats a l'altre, Mo(P) , i l'estat d'oxidació formal és ($d^2 \text{Mo(IV)} - \text{Mo(0)} d^6$), on l'àtom de molibdè neutre és el Mo(P) . L'orientació relativa dels lligands de cada centre és alternada, el sistema pertany al grup de simetria C_{4v} .

A causa de la no-equivalència entre els àtoms metàl·lics apareixen un sèrie de problemes, tant pràctics com teòrics. Des del punt de vista pràctic, la disimetria representa un augment considerable del nombre d'integrals a calcular respecte als sistemes simètrics, on el poder treballar amb grups de simetria més elevada es redueix el cost de la computació. Des del punt de vista teòric, l'eliminació de l'equivalència per simetria entre els àtoms metàl·lics pot conduir a la funció RHF cap a una polarització artificial dels orbitals frontera en els àtoms. Aquestes funcions d'ona són reminiscents de les "solucions de simetria trencada" de baixa energia, que poden ser caracteritzades per complexos homonuclears quan s'eliminen les restriccions de simetria, i poden entendre's com un intent per arreglar els pesos massa grans de les estructures valence-bond iòniques, ja que de fet inclouen una part de la correlació electrònica. En el cas dels metalls de transició del primer període aquest problema s'amplifica degut al caràcter contret

dels orbitals de valència 3d i al seu feble solapament, i s'obtenen orbitals frontera sense sentit físic, altament polaritzats cap a un o l'altre dels àtoms metàl·lics. Aquest problema pot solucionar-se de diferents maneres ^[165] que permetin evitar aquesta polarització irreversible, de les quals en aquest cas, es va escollir la metodologia CASSCF.

Els lligands [O-i-Pr]⁻ es van modelitzar per CH₃O⁻ i cada dmpe per dues molècules de PH₃. Les distàncies interatòmiques van mantenir-se iguals a les promitjades de la determinació experimental, i es troben recollides en la taula 3.V. Els angles es van agafar també de la determinació de Chisholm: Mo-Mo-P=99.4°, Mo-Mo-O= 101.4°, Mo-O-C=128.4°, o standards: O-C-H=109.47° i Mo-P-H=122.85°.

Per l'àtom de molibdè, a la base (15,9,8) de Veillard i Dedieu ^[163] es va eliminar la darrera funció s d'exponent 0.04 i es va afegir una funció p d'exponent 0.15 per representar la capa 4p. La base final és doncs (14,10,8) contractada a [6,4,4]. Pels àtoms de fòsfor, carboni i hidrògen es van utilitzar les bases d'Huzinaga ^[160] (11,7), (4,3) i (4), contractades a [4,3], [3,2] i [2], respectivament.

Bénard i col. ^[165] ens van suministrar la funció d'ona obtinguda del càcul CASSCF que van realitzar amb simetria C_{2v}. L'espai actiu es va generar a partir dels 6 electrons σ i π i dels corresponents orbitals antienllaçants (CASSCF 6 e/6 orbitals). L'anàlisi dels orbitals naturals de l'espai actiu va donar lloc als següents nombres d'ocupació:

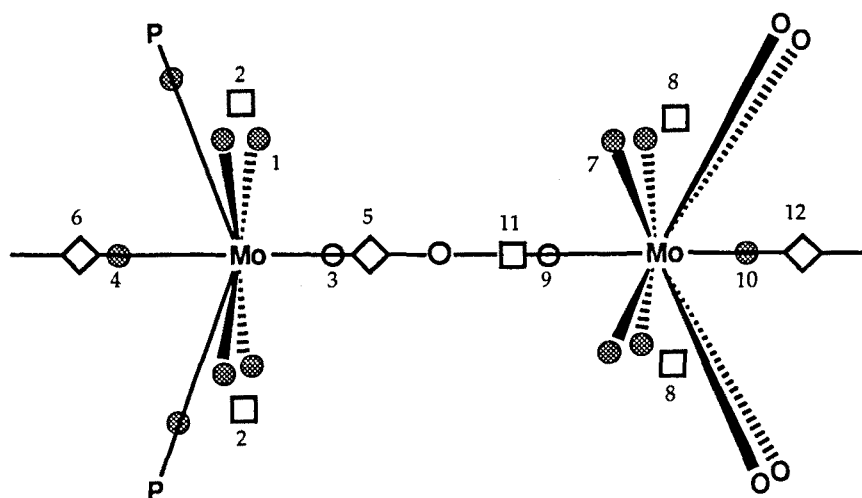
σ	1.8828	σ^*	0.1168
π	3.7515	π^*	0.2489

La taula 3.V recull les propietats dels enllaços caracteritzats a partir de la densitat electrònica. En la taula 3.VI es mostren els punts crítics de $-\nabla^2\rho$ que s'han representat esquemàticament en la figura 3.6. En les figures 3.7 i 3.8 es troben els mapes de la Laplaciana pels que contenen, respectivament, dos àtoms de fòsfor i dos àtoms de oxigen.

Taula 3.V- Propietats dels enllaços del complex $\text{Mo}_2(\text{PH}_3)_4(\text{OCH}_3)_4$

Enllaç	d(Å)	Elipticitat	ρ	$\nabla^2\rho$
Mo-Mo	2.236	0.000	0.141	0.315
Mo-P	2.438	1.638	0.070	0.204
Mo-O	2.000	0.047	0.113	0.474
C-O	1.400	0.001	0.240	-0.290
C-H	1.090	0.043	0.260	-0.889
P-H	1.420	0.114	0.136	0.121

Figura 3.6. Esquema de les posicions dels punts crítics de $-\nabla^2\rho$ en la VSCC dels àtoms de molibdè en el complex $\text{Mo}_2(\text{PH}_3)_4(\text{OCH}_3)_4$



Taula 3.VI- Punts crítics més rellevants de $-\nabla^2\rho$ pel complexe $\text{Mo}_2(\text{PH}_3)_4(\text{OCH}_3)_4$. Valors en u.a.

d	ρ	$\nabla^2\rho$	Tipus	Descripció
-	0.141	0.312	(3,+1)	Mo-Mo
1.017	0.977	-5.47	(3,-3)	1- Mo (P)
1.390	0.309	1.80	(3,+3)	2- Mo (P)
1.047	0.786	-1.95	(3,+1)	3- Mo (P)
1.032	0.874	-3.20	(3,-3)	4- Mo (P)
1.453	0.318	1.07	(3,-1)	5- Mo (P)
1.472	0.297	1.08	(3,-1)	6- Mo (P)
1.034	0.836	-2.80	(3,-3)	7- Mo (O)
1.421	0.277	1.48	(3,+3)	8- Mo (O)
1.044	0.828	-2.47	(3,+1)	9- Mo (O)
1.028	0.929	-3.92	(3,-3)	10- Mo (O)
1.471	0.328	0.98	(3,+3)	11- Mo (O)
1.489	0.305	1.02	(3,-1)	12- Mo (O)
1.520	0.130	-0.28	(3,-3)	P \rightarrow Mo
0.669	0.869	-3.41	(3,-3)	O
0.691	0.781	-2.64	(3,-1)	O
0.733	0.648	-1.16	(3,+1)	O
1.214	0.222	0.57	(3,+3)	O

Figura 3.7. Mapa de Laplaciana el complexe $\text{Mo}_2(\text{PH}_3)_4(\text{OCH}_3)_4$ en el pla que que conté els dos àtoms de molibdè i dos lligands fosfina.

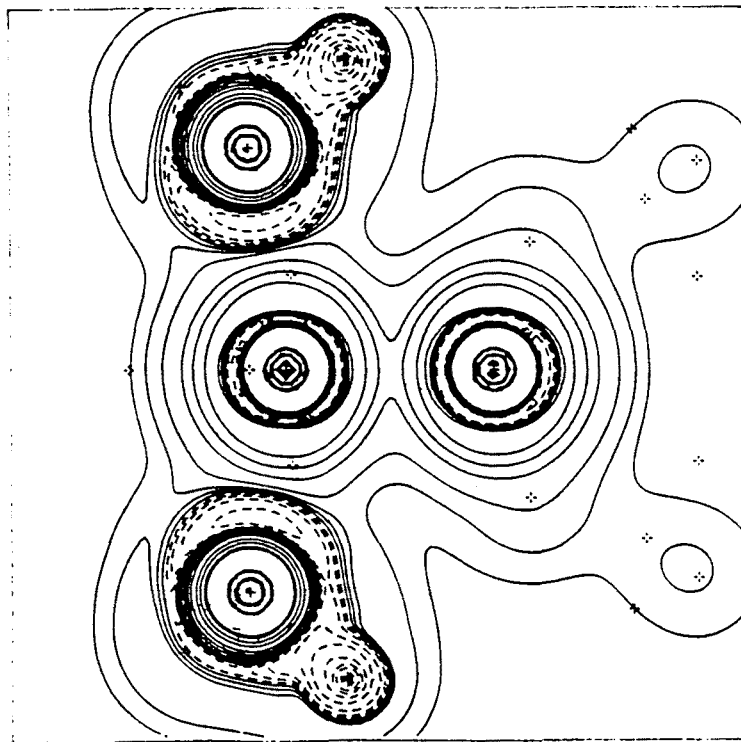
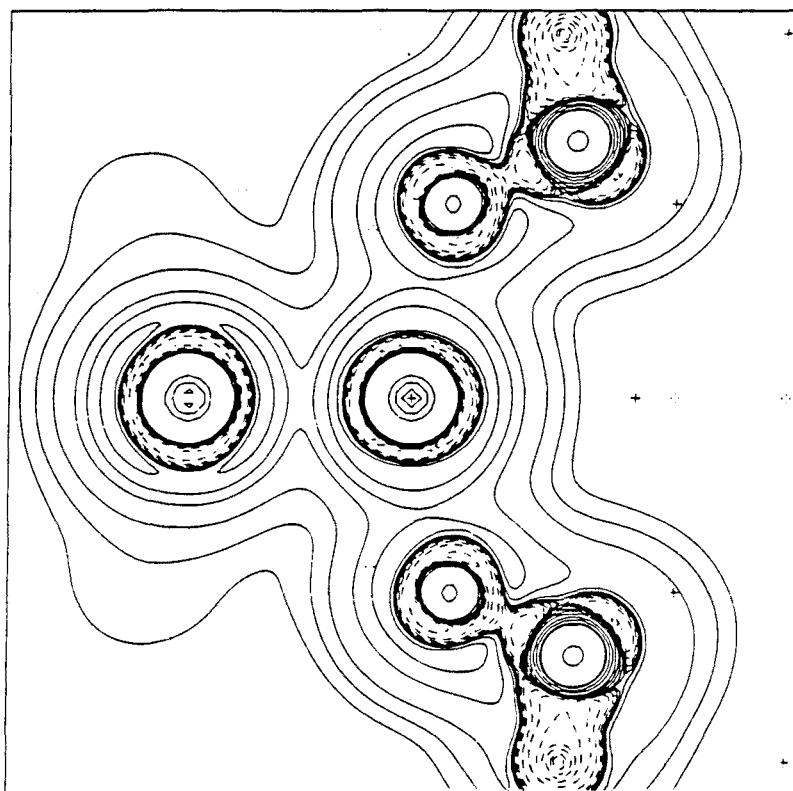


Figura 3.8. Mapa de Laplaciana el complexe $\text{Mo}_2(\text{PH}_3)_4(\text{OCH}_3)_4$ en el pla que que conté els dos àtoms de molibdè i dos lligands alcòxid.



3.2.5- $\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2)_4$

S'ha obtingut una funció SCF pel complex $\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2)_4$, model del complex $\text{Cr}_2((\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2)_4$ sintetitzat i caracteritzat per Cotton i col. [166]. Les distàncies interatòmiques van ser extretes d'aquella determinació i es troben a la taula VII. Els angles van ser lleugerament modificats per assolir la simetria D_{4h} : $\text{C-Cr-Cr}=103.3^\circ$, $\text{P-C-Cr}=112.7^\circ$, $\text{C-P-C}=108^\circ$, $\text{H-P-H}=110^\circ$ i $\text{H-C-Cr}=109.3^\circ$.

La base utilitzada pels àtoms de Cr va ser la (13,7,5) de Hyla-Krispin i col. [159] a la que es va afegir una funció p d'exponent 0.15 i una s difusa d'exponent 0.08. Es va contractar a [5,3,3], que representa descriure amb base mínima les capes internes i la 4p, amb doble ζ la 4s i amb triple ζ la 3d. Les bases d'Huzinaga (11,7), (9,5) i (4) es van escollir pels àtoms de P, C i H, respectivament, que amb contractació split-valence van resultar [4,3], [3,2] i [2].

Els punts crítics de la densitat electrònica es recullen en la taula 3.VII, així com els valors de diverses propietats. Es va generar el gràfic molecular que es mostra en la figura 3.9, on s'observen els camins d'enllaç en l'espai real. Els punts crítics més rellevants de la Laplaciana es presenten a la taula 3.VIII, amb la numeració indicada en la figura 3.10, on es mostra gràficament la seva posició a l'espai. El mapa de la Laplaciana en el pla que conté els dos àtoms metàl·lics i dos lligands es troba a la figura 3.11.

Taula 3.VII- Propietats dels enllaços del complex $\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2)_4$. Valors en u.a.

Enllaç	d(Å)	Elipticitat	ρ	$\nabla^2\rho$
Cr-Cr	1.895	0.000	0.184	0.505
Cr-C	2.221	0.114	0.068	0.186
C-P	1.803	0.083	0.149	-0.056
C-H	1.090	0.081	0.248	-0.779
P-H	1.420	0.086	0.135	0.147
cicle	-	-	0.020	0.055

Figura 3.9. Gràfic Molecular tridimensional del complex $\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2)_4$ generat a partir de la densitat electrònica.

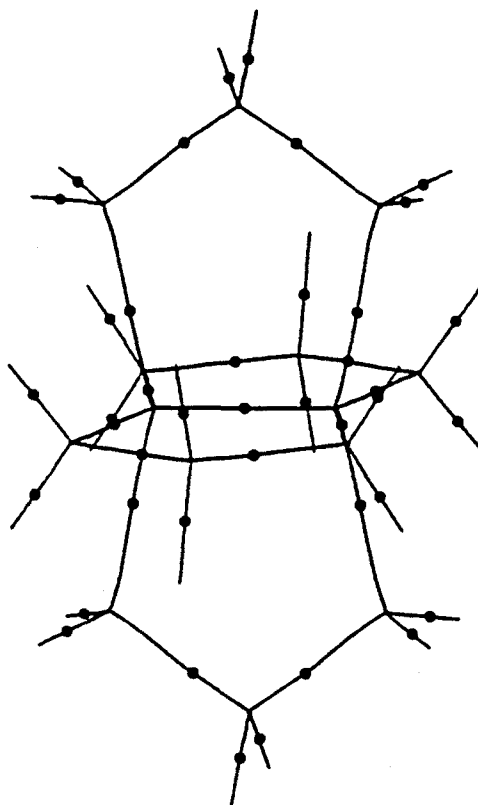
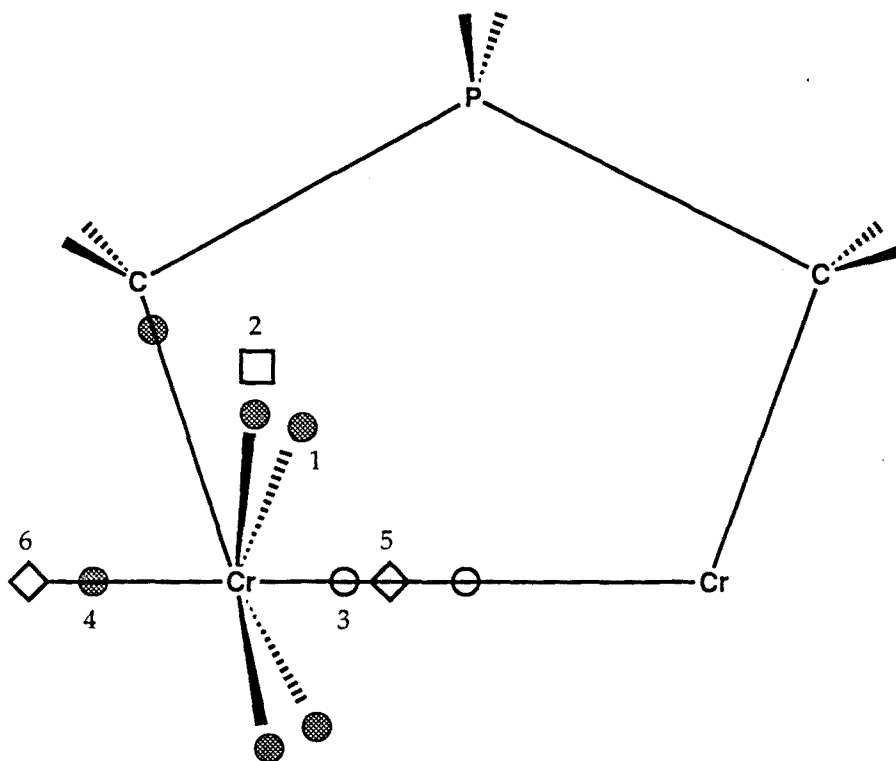


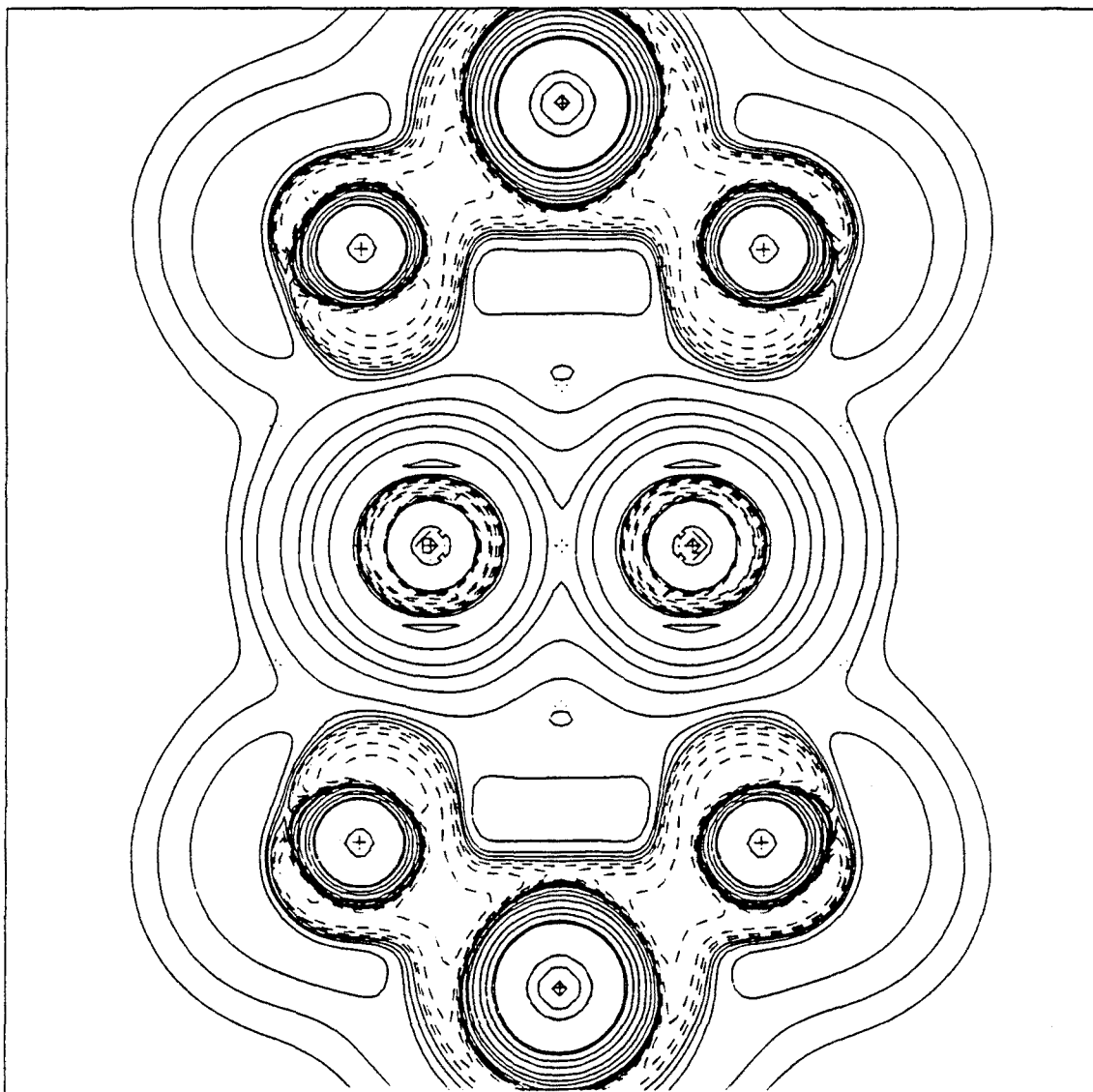
Figura 3.10. Esquema de les posicions dels punts crítics de $-\nabla^2\rho$ en la VSCC dels àtoms de crom en el complex $\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2)_4$



Taula 3.VIII- Punts crítics més rellevants de $-\nabla^2\rho$ pel complex $\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2)_4$

d	ρ	$\nabla^2\rho$	Tipus	Descripció
-	0.184	0.505	(3,+1)	Cr-Cr
0.697	2.116	-21.6	(3,-3)	1 Cr
1.130	0.509	4.22	(3,+3)	2 Cr
0.723	1.851	-13.0	(3,+1)	3 Cr
0.706	2.138	-18.9	(3,-3)	4 Cr
1.168	0.544	3.11	(3,-1)	5 Cr
1.182	0.526	3.33	(3,-1)	6 Cr
0.193	0.265	-0.241	(3,-3)	C → Cr

Figura 3.11. Mapa de Laplaciana pel complexe $\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2)_4$ en el pla que conté els dos àtoms de crom i dos lligands $\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2$



3.2.6- $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$

L'estructura del complexe $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{t-Bu}_2\text{C}_2)$ va ser determinada per Cotton i col. [167]. Posteriorment, es van descriure les estructures d'altres complexos del mateix tipus $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{R}_2)$ ($\text{R}=\text{COOH}$, CH_2OH , CF_3) [168] i es va determinar la del derivat amb terbutil per tal d'evaluar els mapes de densitat de deformació i comparar-los amb els calculats teòricament pel complexe $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$ [169].

S'ha analitzat la densitat electrònica del complexe $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$ obtinguda a diferents nivells i amb diferents bases. Les bases que s'han utilitzat han estat les següents:

B-1

Co - (13,7,5) de Hyla-Krispin i col. [159] incrementada amb una funció p d'exponent 0.15 i una funció d difusa d'exponent 0.08, que representa una base (13,8,6) contractada a [5,3,3].

C,O - (9,5) contractades a [3,2] [160].

H - (4) contractada a [2] [160].

B-2

Co - (14,9,6) de Hyla-Krispin i col. [159] contractada a [6,4,4].

C,O - (10,5) contractades a [4,3] [160].

H - (6) contractada a [3] [160].

B-DZ

Co - (14,9,5) contractada a [8,5,3] de Watchers [170].

C,O - (8,4) contractades a [4,2] [160].

H - (4) contractada a [2] [160].

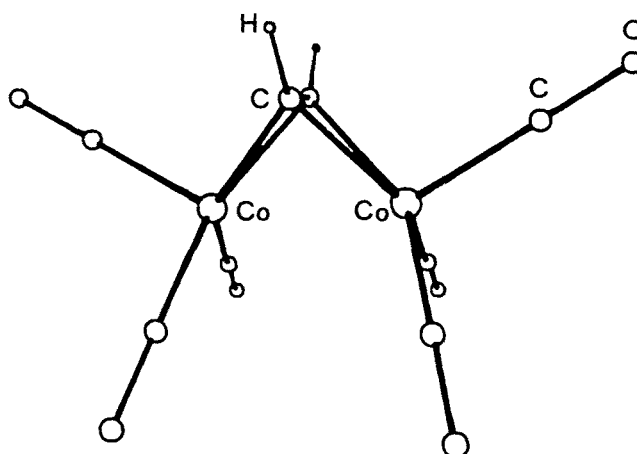
Bénard i col. ens han suministat les funcions d'ona obtingudes a nivell SCF amb les bases B-1 i B-2 a la geometria experimental. Així mateix, amb la base B-2 van portar a terme un càlcul MR-CI. Els orbitals actius es van seleccionar mitjançant un procediment iteratiu de millora dels orbitals naturals. El darrer pas per l'estat singulet va consistir en obtenir la funció CI generada a partir de quatre configuracions de referència i totes les mono i les diexcitacions de 22 electrons en 54 orbitals actius.

Taula 3.IX. Paràmetres Geomètrics pels complexos $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$ i $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)]^{2-}$. Distàncies en Å, angles en graus.

	$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$		$[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)]^{2-}$
	exp	opt	opt
Co-Co	2.468	2.409	3.056
Co-C _p	1.812	1.916	1.826
Co-C _f	1.825	1.897	1.803
C _p -O _p	1.128	1.125	1.155
C _f -O _f	1.132	1.184	1.164
C _o -C _{ac}	1.940	1.964	1.993
C _{ac} -C _{ac}	1.352	1.340	1.432
C _{ac} -H _{ac}	1.079	1.073	1.091
Co-Co-C _p	148.7	144.4	122.0
Co-Co-C _f	98.6	99.8	104.9
Co-Co-pm _{ac}	47.3	49.3	34.7
C-Co-C	101.1	89.5	106.1
C _{ac} -Co-C _{ac}	40.8	39.9	42.1
C-C-H	140.3	139.5	127.8
Co-C-O _p	180.0	174.7	168.1
Co-C-O _f	180.0	173.7	160.9

p - en el pla; f - fora del pla; ac - acetilè; pm_{ac} - punt mig C_{ac}-C_{ac}

Amb la base B-DZ s'ha realitzat una optimització total de la geometria amb simetria C_{2v} del complex $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$ i del mateix complex amb dos electrons de més, $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)]^{2-}$. Els paràmetres de la geometria experimental i de la optimitzada es recullen a la taula 3.IX. Els resultats de l'anàlisi topològica de la densitat per totes les funcions analitzades es presenten a la taula 3.X.



Taula 3.X. Propietats dels enllaços en els complexos $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$ i $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)]^{2-}$

Geometria Nivell Base	$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$									$[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)]^{2-}$					
	exp SCF B-1			exp SCF B-2			exp CI B-2			opt SCF B-DZ			opt SCF B-DZ		
Enllaç	ϵ	ρ	$\nabla^2\rho$	ϵ	ρ	$\nabla^2\rho$	ϵ	ρ	$\nabla^2\rho$	ϵ	ρ	$\nabla^2\rho$	ϵ	ρ	$\nabla^2\rho$
Co-Co	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.628	0.051	0.107	-	-	-
Co-C _{ac}	0.512	0.107	0.310	0.401	0.111	0.271	0.485	0.110	0.293	0.235	0.108	0.204	0.271	0.100	0.209
Co-C _p	0.097	0.123	0.708	0.005	0.126	0.679	0.147	0.128	0.662	0.056	0.097	0.575	0.051	0.132	0.547
Co-C _f	0.024	0.129	0.610	0.026	0.130	0.580	0.036	0.128	0.633	0.063	0.111	0.515	0.059	0.136	0.631
C _{ac} -C _{ac}	0.040	0.299	-0.778	0.028	0.299	-0.770	0.048	0.298	-0.781	0.048	0.314	-0.712	0.074	0.262	-0.047
C _p -O _p	0.000	0.453	0.204	0.001	0.465	-0.170	0.002	0.464	-0.139	0.000	0.464	0.893	0.003	0.432	0.503
C _f -O _f	0.004	0.447	0.215	0.003	0.460	-0.159	0.005	0.460	-0.159	0.004	0.452	0.779	0.030	0.424	0.392
C-H	0.018	0.256	-0.925	0.018	0.260	-0.880	0.017	0.259	-0.875	0.003	0.261	-0.887	0.007	0.246	-0.709
ring1	-	0.099	0.483	-	0.101	0.464	-	0.102	0.458	-	0.097	0.434	-	0.089	0.369
ring2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.051	0.168	-	-	-

p - en el pla; f - fora del pla; ac - acetilè; ring1 - cicle $\text{C}_{ac}\text{-Co-C}_{ac}$; ring2 - cicle $\text{Co-Co-C}_{ac}\text{-C}_{ac}$

En la taula 3.XI es recullen els punts crítics més rellevants de la Laplaciana, la posició i numeració dels quals es troba a la figura 3.12. En les figures 3.13 i 3.14 es troben, respectivament, els mapes de Laplaciana corresponents a les funcions SCF i CI amb la base B-2.

Taula 3.XI. Punts crítics de $-\nabla^2\rho$ al voltant dels àtoms de cobalt en el complex $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$

Geometria		exp			exp			exp			opt		
Nivell		SCF			SCF			CI			SCF		
Base		B-1			B-2			B-2			B-DZ		
Tipus	Punt												
		d	ρ	$\nabla^2\rho$	d	ρ	$\nabla^2\rho$	d	ρ	$\nabla^2\rho$	d	ρ	$\nabla^2\rho$
(3,-3)	1	0.576	4.596	-69.8	0.572	4.702	-72.6	0.587	4.355	-55.6	0.564	4.971	-82.8
(3,-3)	2	0.579	4.550	-65.8	0.576	4.640	-67.6	0.587	4.344	-55.6	0.567	4.909	-76.9
(3,-3)	3	0.584	4.390	-59.4	0.582	4.467	-60.5	0.596	4.087	-46.0	0.572	4.733	-69.2
(3,-3)	4	0.578	4.549	-66.5	0.575	4.645	-68.9	0.590	4.272	-49.7	0.567	4.884	-77.9
(3,-3)	5,5'	0.583	4.462	-60.6	0.579	4.558	-63.3	0.590	4.272	-51.8	0.571	4.803	-70.6
(3,-3)	6,6'	0.584	4.422	-59.4	0.580	4.522	-62.2	0.592	4.232	-50.5	0.572	4.763	-69.1
(3,+3)	a	0.913	1.052	13.6	0.915	1.052	13.4	0.969	0.992	11.1	0.840	1.318	17.2
(3,+3)	b	0.904	0.904	13.5	0.905	1.078	13.4	0.966	1.004	10.6	0.828	1.354	17.6
(3,+3)	c,c'	0.951	1.061	11.0	0.947	1.061	11.2	0.964	1.019	10.5	0.877	1.308	13.9
(3,+3)	d,d'	0.962	1.040	11.4	0.959	1.038	11.6	0.975	0.999	10.9	0.891	1.279	13.8
(3,-3)	intermetall	-	0.040	-0.033	-	0.039	-0.026	-	-	-	-	0.041	0.005
(3,-3)	$\text{C}_{ac} \rightarrow \text{Co}$	1.039	0.187	-0.311	1.046	0.187	-0.317	1.037	0.189	-0.318	0.952	0.211	-0.470

Figura 3.12. Esquema de la posició dels punts crítics de $-\nabla^2\rho$ al voltant dels àtoms de cobalt en el complex $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$

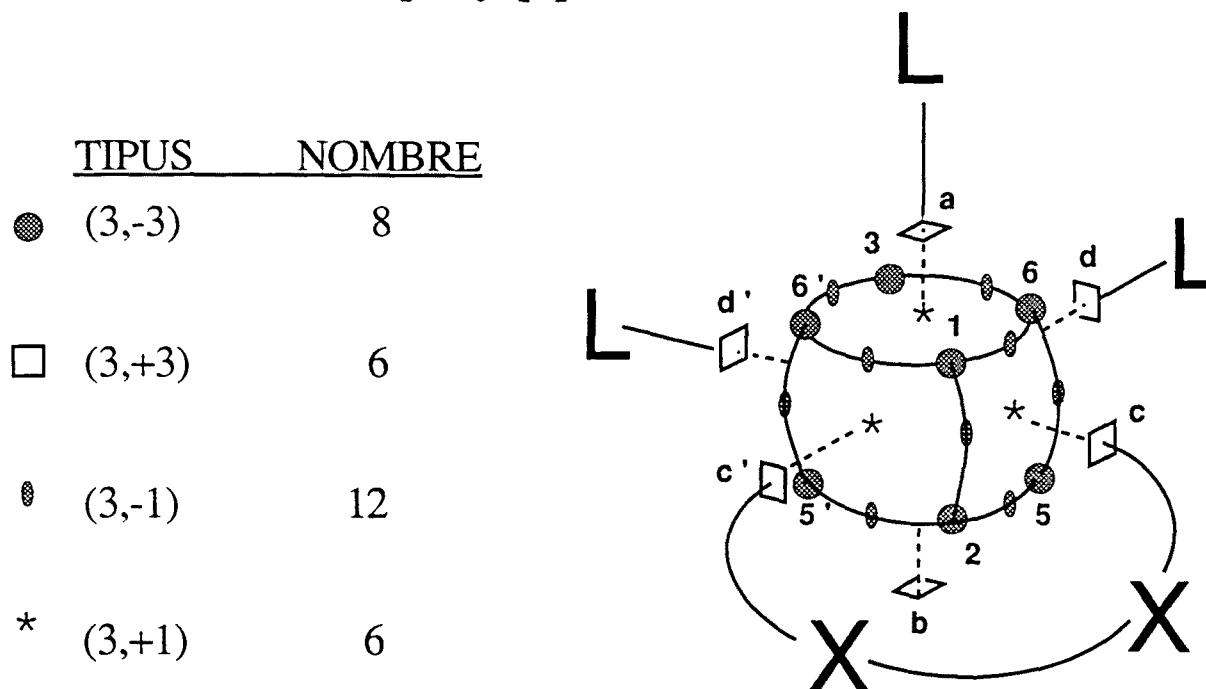


Figura 3.13. Mapa de Laplaciana pel complex $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$ en el pla que conté els dos àtoms de cobalt i passa pel mig de l'enllaç C-C del lligand pont, generat a partir de la funció SCF amb la base B-2.

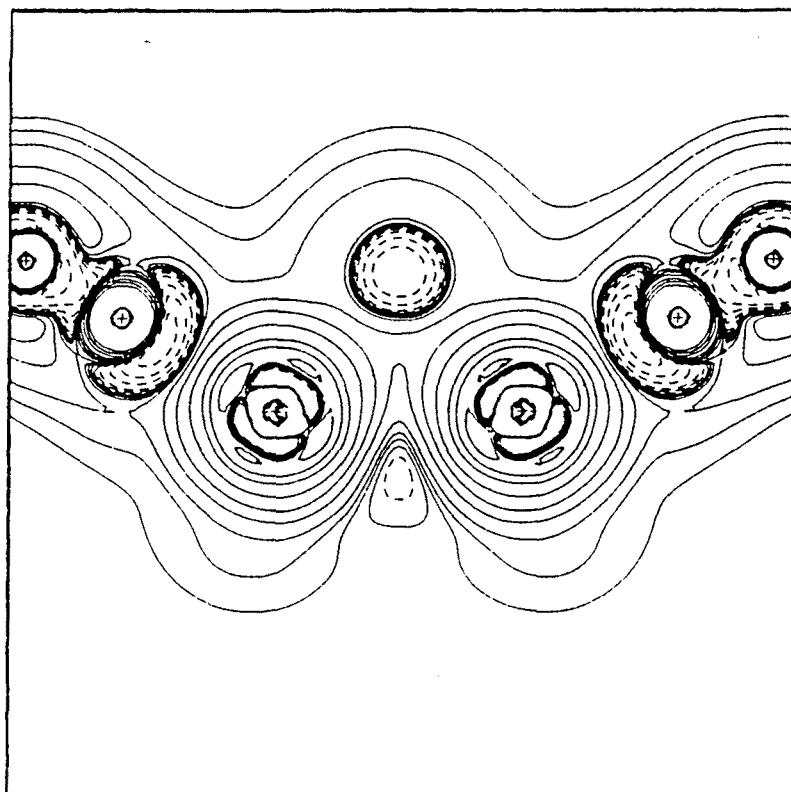
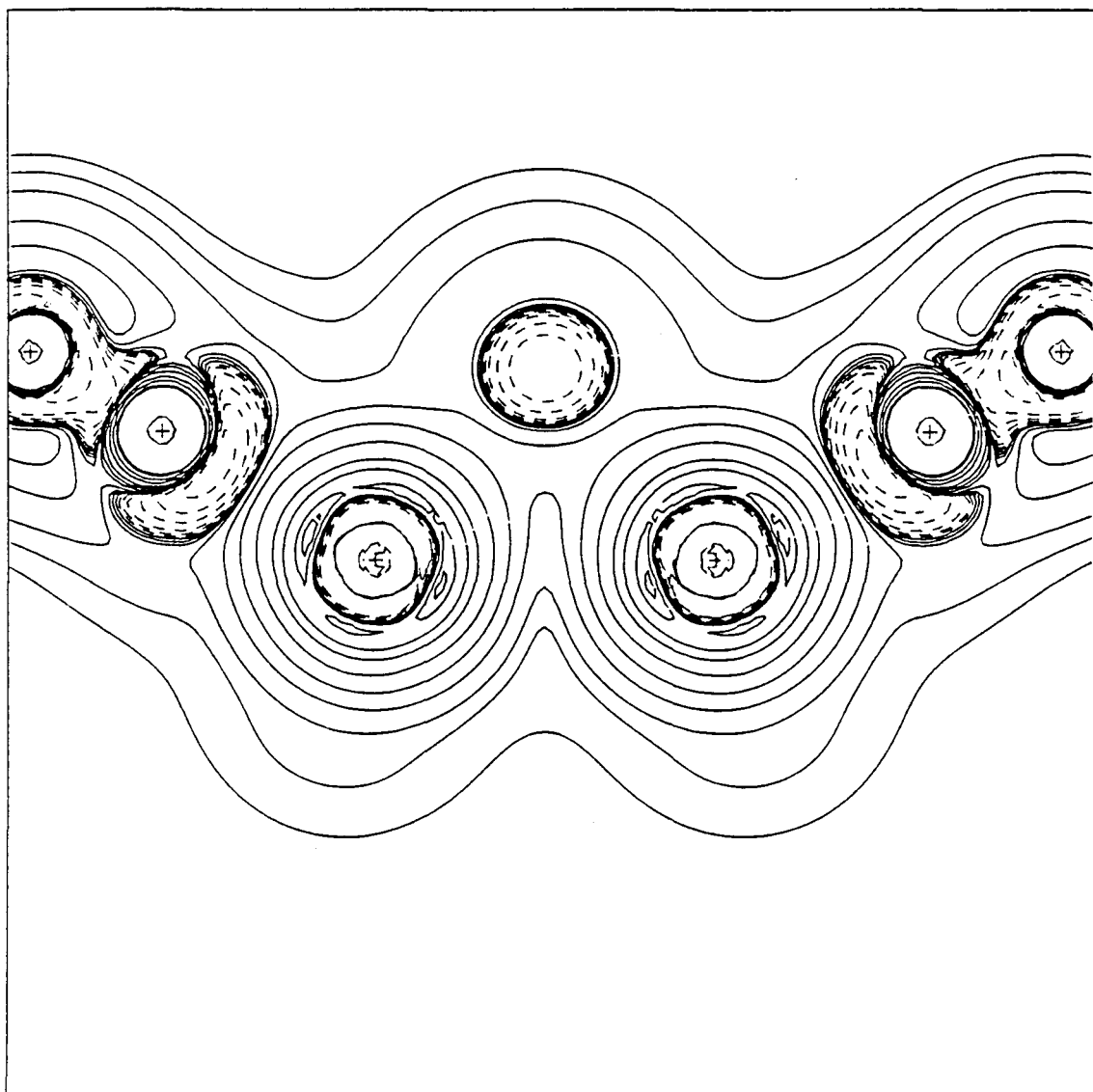


Figura 3.14. Mapa de Laplaciana pel complex $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$ en el pla que conté els dos àtom de cobalt i passa pel mig de l'enllaç C-C del lligand pont, generat a partir de la funció CI amb la base B-2.



3.2.7- $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{S})_2$

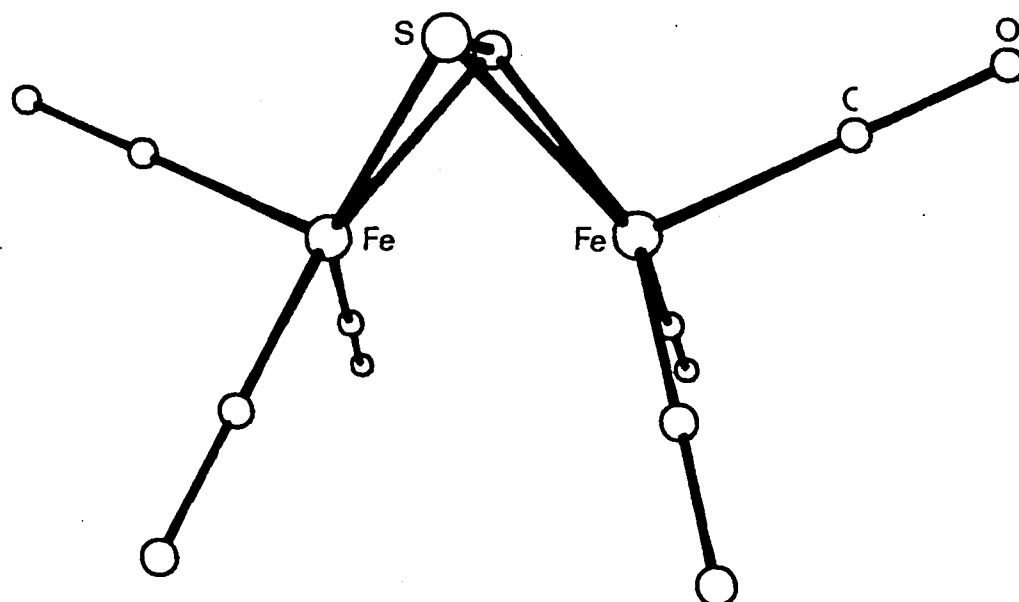
S'ha realitzat un càlcul SCF del complexe $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2$ amb la geometria determinada per Wei i Dahl ^[171]. La base utilitzada per l'àtom de Fe ha estat la (13,8,6) de Hyla-Krispin i col. ^[159], incrementada amb una funció p d'exponent 0.15 i una funció d difusa d'exponent 0.09, contractada a [5,3,3]. Pels àtoms de carboni i oxigen es van usar les bases (9,5) contractades a [3,2], i per els àtoms de S la (11,7) contractada a [4,3], totes d'Huzinaga ^[160].

Les distàncies interatòmiques, juntament amb els resultats de l'anàlisi topològica de la densitat es recullen a la taula 3.XII, i els punts crítics de la Laplaciana a la taula 3.XIII. La figura 3.15 mostra un mapa de la Laplaciana.

Taula 3.XII. Propietats dels enllaços en el complexe $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2$. Valors en u.a.

Enllaç	d(Å)	Elipticitat	ρ	$\nabla^2\rho$
Fe-Fe	2.550	0.417	0.048	0.028
Fe-C _p	1.770	0.012	0.143	0.775
Fe-C _f	1.770	0.353	0.142	0.700
Fe-S	2.222	0.308	0.082	0.288
C-O _p	1.140	0.000	0.443	0.055
C-O _f	1.140	0.000	0.443	0.064
S-S	2.000	0.025	0.132	-0.110
ring1	-	-	0.064	0.277
ring2	-	-	0.045	0.101
caixa	-	-	0.044	0.122

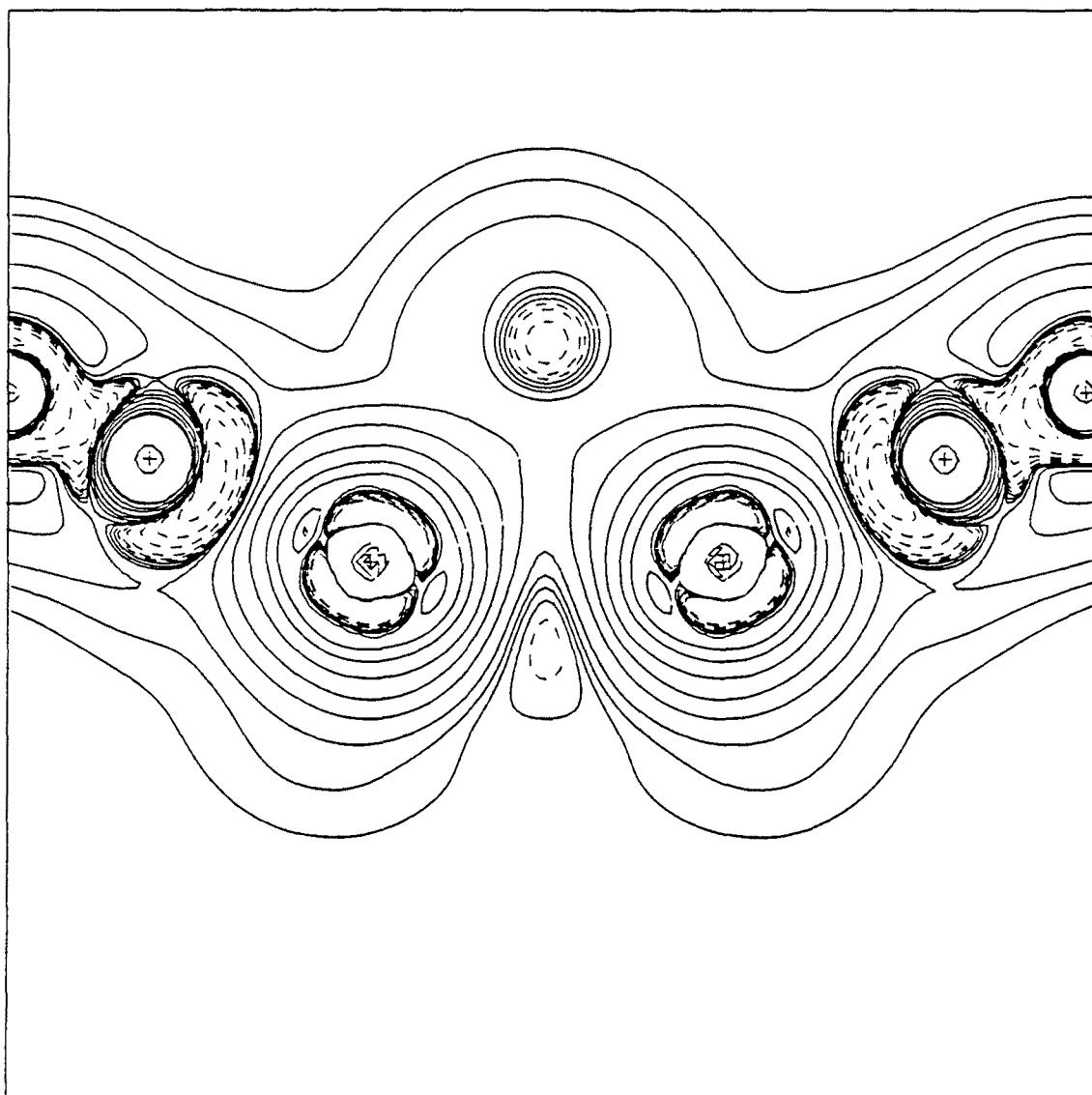
p - en el pla; f - fora del pla; ring1 - cicle S-Fe-S ; ring2 - cicle Fe-S-Fe



Taula 3.XIII. Punts crítics de $-\nabla^2\rho$ en el complex $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2$. Valors en u.a. S'utilitza la mateixa numeració que al figura 3.12.

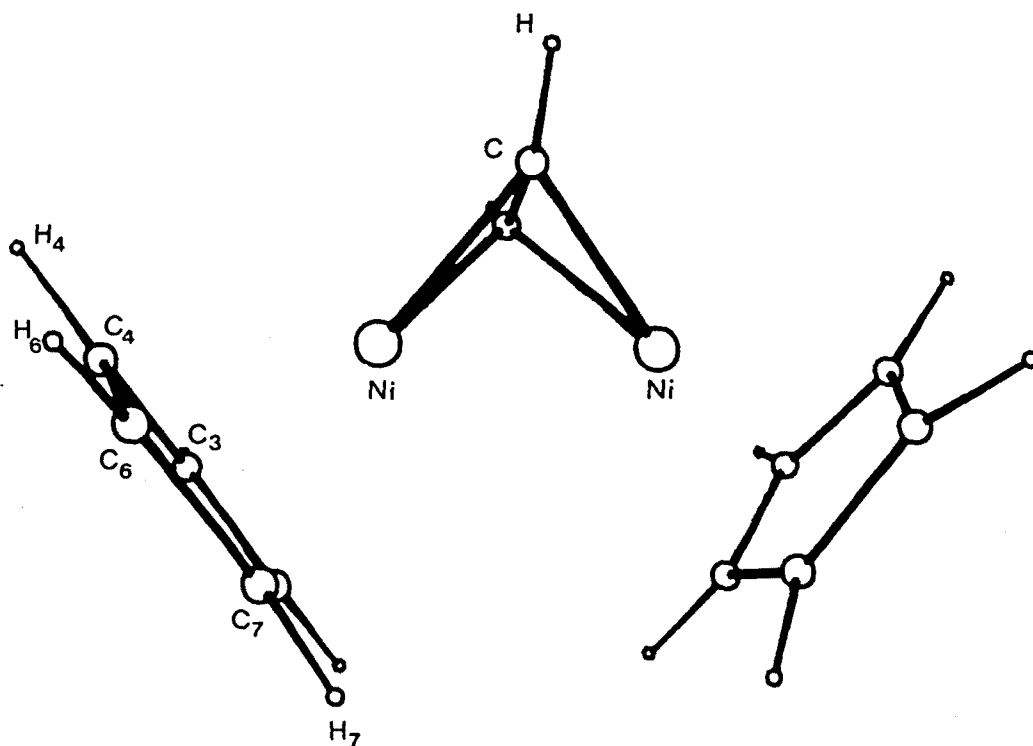
d	ρ	$\nabla^2\rho$	Tipus	Descripció
-	0.041	-0.030	(3,-3)	Intermetall
0.604	3.860	-56.9	(3,-3)	1
0.606	3.831	-54.9	(3,-3)	2
0.608	3.760	-53.3	(3,-3)	3
0.602	3.890	-59.1	(3,-3)	4
0.605	3.837	-56.6	(3,-3)	5,5'
0.606	3.794	-55.2	(3,-3)	6,6'
0.964	0.889	10.4	(3,+3)	a
0.956	0.906	10.2	(3,+3)	b
0.951	0.899	10.4	(3,+3)	c,c'
0.944	0.905	11.0	(3,+3)	d,d'
1.531	0.138	-0.15	(3,-3)	S-S
1.398	0.174	-0.44	(3,-3)	S → Fe
1.357	0.179	-0.48	(3,-3)	S (no enllaçant)

Figura 3.15. Mapa de Laplaciana del complex $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2$ en el pla que conté els dos àtoms de ferro, dos lligands carbonil i passa pel mig de l'enllaç S-S.



3.2.8- $\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_2)$

Wang i Coppens ^[172] van determinar l'estructura del complex $\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_2)$, amb una distància Ni-Ni de 2.345Å. S'ha portat a terme un càlcul SCF amb aquella geometria i amb les següents bases: per l'àtom de Ni es va usar la base (13,7,5) de Hyla-Krispin i col. ^[159] incrementada amb una funció p d'exponent 0.15 i una d d'exponent 0.11, contractada a split-valence [5,3,3]; pels àtoms de carboni i hidrogen s'han utilitzat les bases d'Huzinaga ^[160] (9,5) i (4) contractades a [3,2] i [2], respectivament.



Taula 3.XIV. Propietats dels enllaços en el complex $\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_2)$

Enllaç	d(Å)	Elipticitat	ρ	$\nabla^2\rho$
Ni-C _{ac}	1.884	0.635	0.115	0.393
C _{ac} -C _{ac}	1.341	0.020	0.306	-0.800
C _{ac} -H _{ac}	0.982	0.029	0.317	-1.406
Ni-C ₃	2.116	1.472	0.069	0.282
C ₃ -C ₄	1.406	0.154	0.281	-0.743
C ₄ -C ₆	1.391	0.176	0.289	-0.786
C ₆ -C ₇	1.448	0.135	0.259	-0.625
C ₃ -H ₃	1.100	0.012	0.251	-0.875
C ₄ -H ₄	1.100	0.010	0.251	-0.874
C ₆ -H ₆	1.100	0.009	0.251	-0.883
ring Cp	-	-	0.053	0.337
caixa Ni-Cp	-	-	0.043	0.240

ac - acetilè; ring Cp - ciclepentadienil

Les taules 3.XIV i 3.XV recullen les distàncies interatòmiques i els punts crítics de la densitat, i els punts crítics més rellevants de la Laplaciana, respectivament. En la figura 3.16 es representen esquemàticament els punts crítics de la taula 3.XV, mentre que la figura 3.17 mostra un mapa de la Laplaciana per aquest complex.

Taula 3.XV- Punts crítics de $-\nabla^2\rho$ en el complexe $\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_2)$

d	ρ	$\nabla^2\rho$	Tipus	Descripció
-	0.040	-0.002	(3,-3)	Intermetall
0.560	5.215	-67.6	(3,-3)	1
0.555	5.306	-74.9	(3,-3)	2
0.561	5.172	-66.8	(3,-3)	3
0.549	5.469	-84.0	(3,-3)	4
0.918	1.237	14.0	(3,+3)	a
0.914	1.244	13.8	(3,+3)	b
0.932	1.232	12.8	(3,+3)	c,c'
0.936	1.233	13.1	(3,+3)	d,d'
1.031	0.187	-0.28	(3,-3)	$\text{C}_{ac} \rightarrow \text{Ni}$

Figura 3.16. Esquema de les posicions dels punts crítics de $-\nabla^2\rho$ al voltant dels àtoms de níquel en el complexe $\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_2)$

TIPUS	NOMBRE
● (3,-3)	4
□ (3,+3)	6
◐ (3,-1)	8
* (3,+1)	6

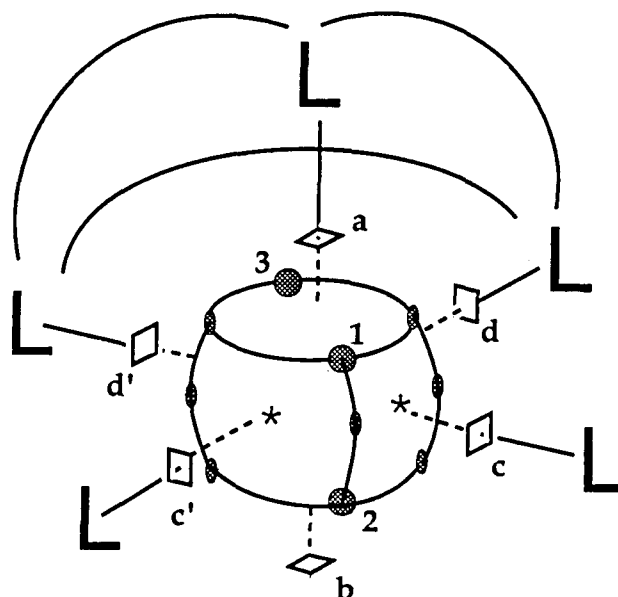
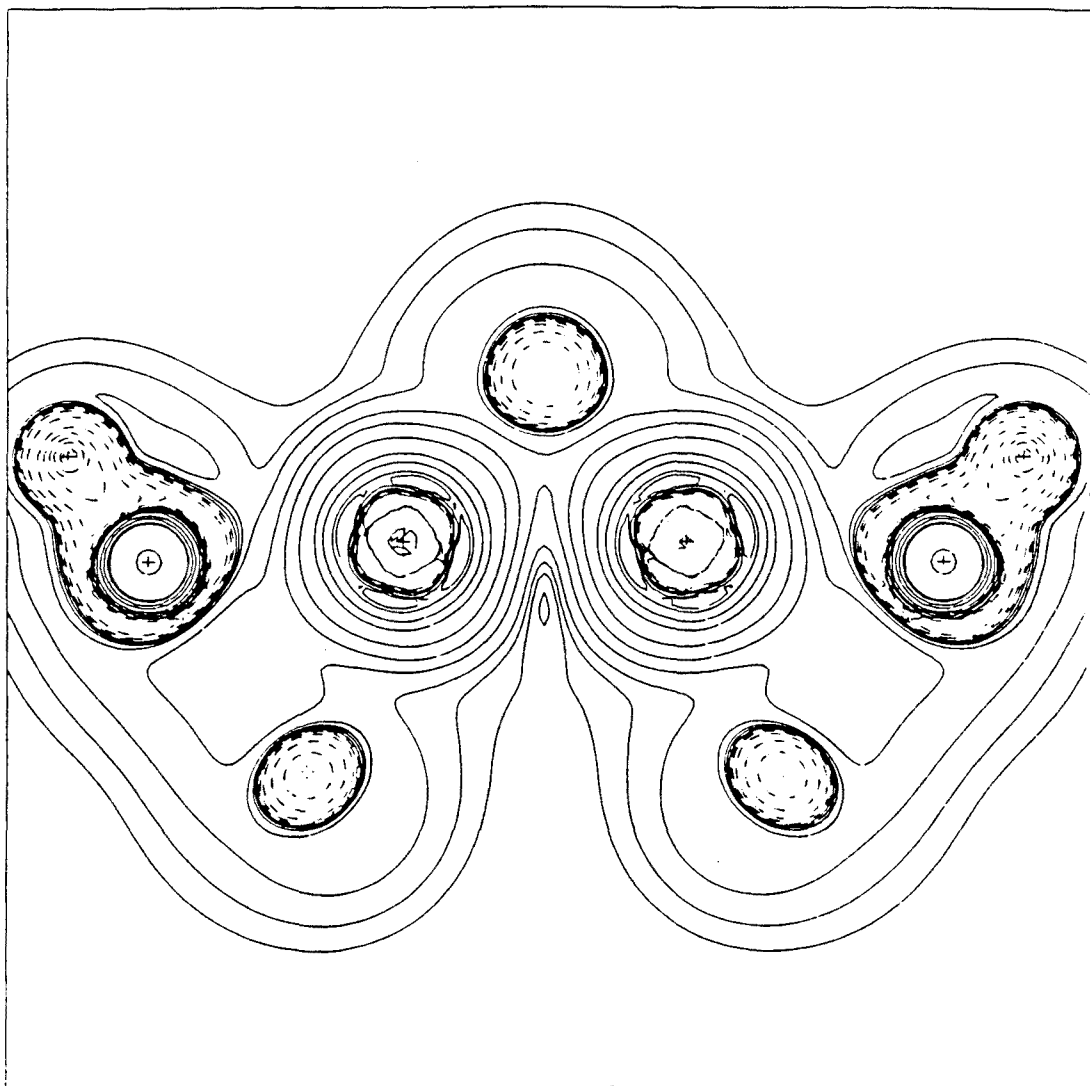


Figura 3.17. Mapa de Laplaciana pel complex $\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_2)$ en el pla que conté els dos àtoms de níquel i passa pel punt mig de l'enllaç C-C de l'acetilè.



3.2.9- $\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{COD})_2$ i $\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{CO})_4$

La geometria del complexe s'ha obtingut de la determinació de raigs X. Els lligands COD (1,5-cicleoctadienil) han estat modelitzats, cada un, per dues molècules d'etilè a la mateixa geometria. Les bases han estat del tipus split-valence, és a dir, les mateixes que les utilitzades pel complexe $\text{Rh}_2(\text{tcl})_4\text{CO}$. La taula 3.XVI mostra els paràmetres geomètrics més importants del complexe $\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{COD})_2$ obtinguts de l'estructura cristallina, i de l'optimització de la geometria del complexe $\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{CO})_4$.

Taula 3.XVI. Paràmetres Geomètrics pels complexos $\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{COD})_2$ i $\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{CO})_4$. Distàncies en Å, angles en graus.

	$\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{COD})_2$	$\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{CO})_4$
	Experimental	Optimitzada
Rh-Rh	2.876	2.901
Rh-S	2.370	2.484
S-C	1.839	1.886
C-C	1.518	1.545
Rh-CO	-	1.989
C-O	-	1.134
Rh-S-Rh	75.0	71.4
S-C-C	113.6	116.1
S-Rh-S	79.1	80.3
H-C-C	116.5	110.3
H-C-H	103.0	93.9
Rh-C-O	-	175.6

L'estructura geomètrica de complexe es mostra en el següent esquema. Les figures 3.18 i 3.19 mostren dos mapes de Laplaciana del complexe $\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{COD})_2$.

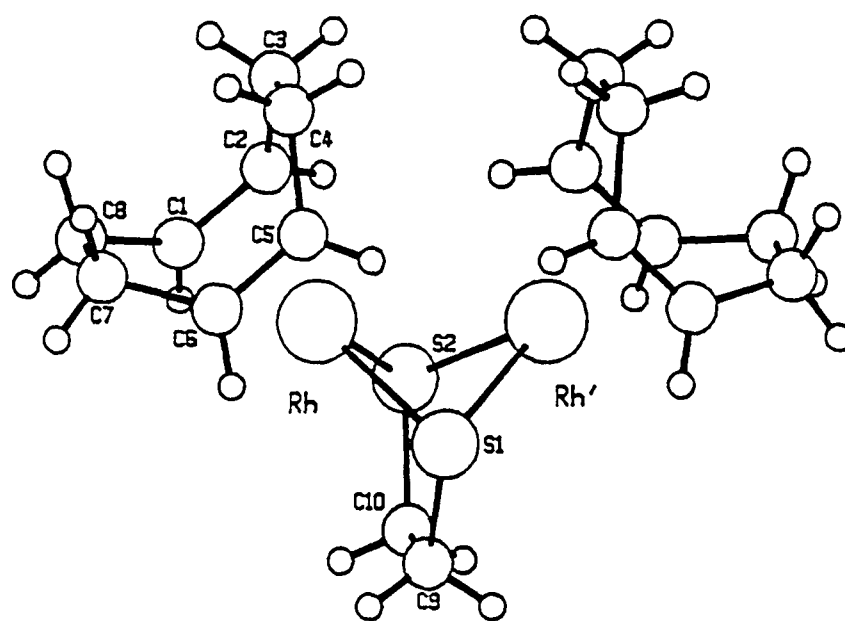


Figura 3.18. Mapa de Laplaciana del complexe $\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{COD})_2$ en el pla que passa pels dos àtoms de rhodi i pel punt mig de l'enllaç C-C del lligand pont. Les posicions de les concentracions de càrrega s'indiquen amb punts negres.

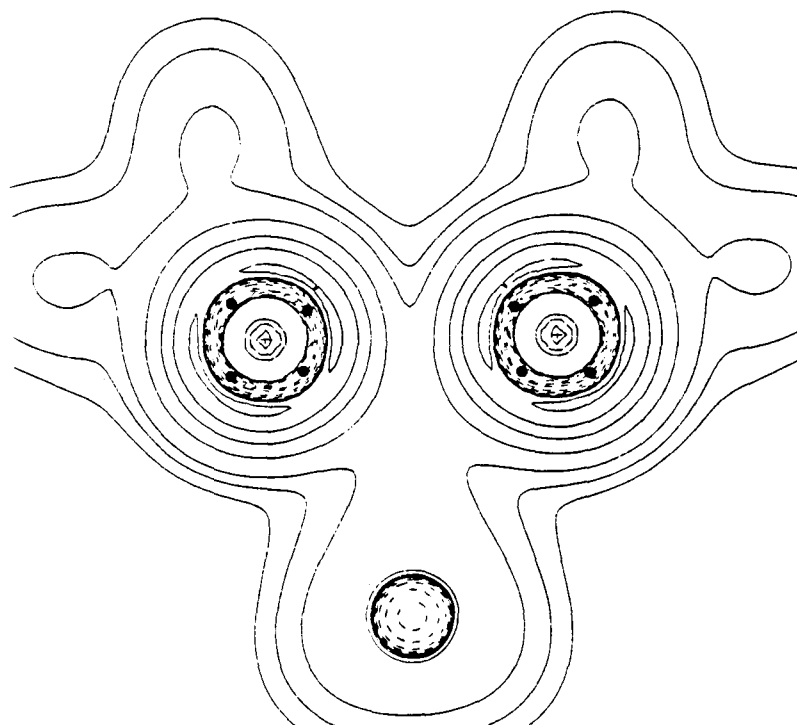
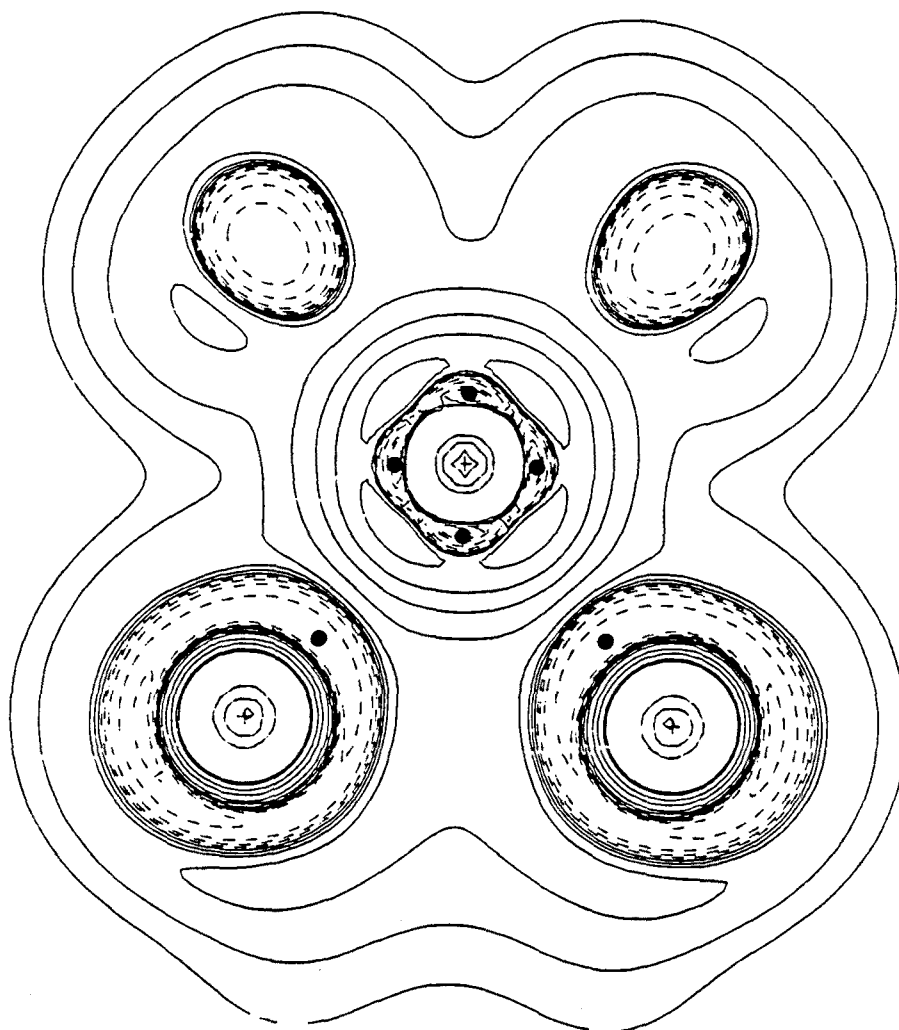


Figura 3.19. Mapa de Laplaciana del complexe $\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{COD})_2$ en el pla que passa per dos àtoms de sofre i per un àtom de rhodi. Les posicions de les concentracions de càrrega s'indiquen amb punts negres.



3.3- Complexos amb enllaç senzill

3.3.1- $Mn_2(CO)_{10}$

El dimanganès decacarbonil, $Mn_2(CO)_{10}$, és potser un dels sistemes més coneguts que presenta un enllaç metall–metall, que donada l'absència de lligands pont entre els dos metalls, és responsable de l'estabilitat de la molècula. Si es considera la naturalesa dels lligands carbonil, cal assignar a cada àtom de manganès un estat d'oxidació formal 0, amb una configuració d^7 . L'esfera de coordinació de cada àtom metàl·lic està constituïda per cinc molècules de CO, disposades en un entorn octahèdric, que segons la classificació habitual, proporcionen 10 electrons. Cada àtom de Mn té doncs un total de 17 electrons de valència, i per tant, es postula un enllaç sencill de tipus σ metall–metall. La configuració electrònica de la unitat Mn_2 amb 14 electrons d és $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \delta^{*2} \pi^{*4}$.

Aquest sistema va ser estudiat per M.B. Hall ^[174] mitjançant mapes de densitat de deformació. Com en d'altres complexos de metalls de transició, la densitat de deformació atòmica no mostrava una acumulació de càrrega en la zona de l'enllaç M–M, fet que posava en dubte l'existència d'aquest enllaç. No obstant, la densitat de deformació molecular respecte a dos fragment $Mn(CO)_5$ si va mostrar una petita acumulació de càrrega en la zona internuclear.

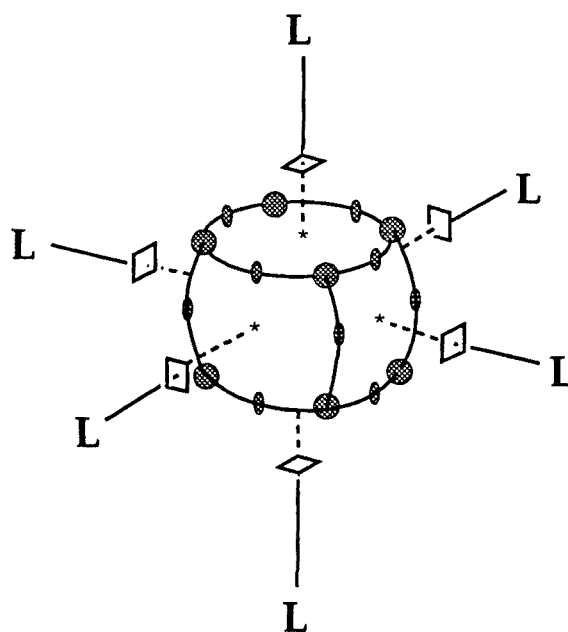
L'anàlisi topològica de la densitat electrònica mostra l'existència d'un punt crític d'enllaç entre els dos àtoms metàl·lics, així com per la resta d'enllaços Mn–C i C–O. El valor de la densitat al punt crític d'enllaç entre els dos àtoms de Mn és

molt petit, 0.030 u.a., comparat amb els enllaços Mn–C i C–O del mateix sistema (taula 3.I, pàg.90). El valor de la Laplaciana al punt crític és també extremadament petit, –0.009 u.a., però negatiu, fet que indica una feble concentració de càrrega en la zona d'enllaç, a diferència dels enllaços Mn–C on la Laplaciana és positiva i s'han d'interpretar amb un cert caràcter de capa tancada.

En el mapa de la Laplaciana de la figura 3.1 (pàg.91) podem observar que els àtoms lleugers exhibeixen dues capes de concentració de càrrega, mentre que els àtoms metàl·lics només n'exhibeixen tres. Pels àtoms de Mn, la darrera capa, la capa de valència, està altament polaritzada. De l'anàlisi topològic de la Laplaciana es despren que els àtoms de Mn presenten vuit concentracions de càrrega localitzades en els vèrtex d'un cub, les cares del qual estan en les direccions dels lligands, indicats com interior i exterior metall-metall en la taula II, pàg.91. Per l'àtom de Mn de l'esquerra del mapa que té els dos lligands CO equatorials en el pla del dibuix, s'observen quatre punts crítics (3,–1) que connecten cada un dues concentracions situades per sobre i per sota del pla, que són visibles per l'àtom de manganès de la dreta que té els lligands equatorials fora del pla. Per altre banda, es detecten, en les direccions de les cares del cub, sis punts crítics de tipus (3,+3) en la zona de depresió dels àtoms metàl·lics, o sigui, punts on la densitat electrònica està màximament deprimida. Aquests punts estan encarats a la concentració de càrrega de la capa de valència del carboni del CO, on col·locaríem el parell lliure en una estructura de Lewis. El parell lliure de l'oxigen es reconeix com la concentració de càrrega que apareix en la zona no enllaçant d'aquest àtom.

El següent esquema és una representació de la VSCC d'un metall en un entorn octahèdric. El nombre dels punts crítics $(3,-1)$ i $(3,+1)$ depen de si la capa de concentració de càrrega és o no continua al voltant de l'àtom, i en principi no ténen un sentit físic rellevant. Si més no, el significat topològic és el mateix que per als punts crítics de la densitat: els punts $(3,-1)$ uneixen sempre dos màxims i els $(3,+1)$ es troben al mig d'un cicle. Si el conjunt dels camins de gradient de la densitat constitueixen el gràfic molecular, el conjunt de camins de gradient de la Laplaciana s'anomena el gràfic atòmic.

	<u>Tipus</u>	<u>Nombre</u>
●	$(3,-3)$	8
□	$(3,+3)$	6
●	$(3,-1)$	12
*	$(3,+1)$	6



Aquesta descripció dels punts crítics de la Laplaciana ens dóna una descripció alternativa de l'estructura electrònica i de les interaccions del sistema. El ligand CO es coordina al metall mitjançant el parell lliure del carboni. La pressió que exerceix en la capa de valència del metall origina una depressió de càrrega. L'acció simultània de tots els lligands al seu entorn fan que els electrons del metall es polaritzin cap a les zones més lliures, on apareixen les

concentracions de càrrega, per així minimitzar la repulsió amb els electrons dels lligands. Les suposicions de la teoria del camp cristallí queden clarament reflexades en l'estructura de la Laplaciana.

En la direcció metall-metall, cada àtom de manganès té dos forats, un cap al carbonil i un altre cap a l'altre metall. Si comparem els valors de la densitat i la Laplaciana en el forat (punt (3,+3)) encarat al C_{eq} (0.715, 7.89) amb l'encarat a l'altre Mn (0.718, 7.67), podem veure que el valor de la densitat és més petit i el de la Laplaciana més gran en el punt encarat al C_{eq} , és a dir, que degut a la major pressió que exerceix el carbonil hi ha menys densitat i ademés està més deprimida. Així mateix, les concentracions de càrrega són més grans i estan més concentrades cap a la zona més lliure de repulsió, aixó és, cap a l'interior de la zona metall-metall.

El valor negatiu de la Laplaciana que havíem trobat al punt crític d'enllaç el podem observar ara, en el mapa de la Laplaciana, com una petita zona de concentració de càrrega. De fet, el punt crític de la densitat coincideix amb un punt crític (3,-3) de la Laplaciana, indicant que és un màxim de concentració de càrrega. Ara bé, el valor de la Laplaciana en aquest punt és extremadament petit comparat amb els valors de les concentracions de càrrega de la capa de valència dels metalls i dels carbonils. Aquesta feble concentració és conseqüència del baix solapament entre els orbitals d dels metalls ^[173], i com més endavant es demostrarà, no s'ha de veure com una propietat fonamental de l'enllaç metall-metall. Cal considerar ademés que la correlació electrònica minvaria densitat del punt d'enllaç, i probablement faria desaparèixer aquesta concentració. Els mapes de densitat de deformació calculades per al complex $Cr_2(O_2CH)_4$, amb

un enllaç quadruple, mostren que la feble acumulació de densitat associada amb l'enllaç metall-metall és debilitada per l'efecte de la correlació [33].

Hem vist que l'anàlisi topològica de la densitat és capaç de caracteritzar l'enllaç metall-metall en aquest sistema. Ara bé, la presència de lligands pont entre els dos metalls suggereixen una incertesa sobre el paper dels lligands pont i de l'enllaç metall-metall en la determinació de l'estabilitat del sistema. Un sistema que presenta un enllaç sencill metall-metall i lligands pont és el complexe $\text{Rh}_2(\text{tcl})_4\text{CO}$.

3.3.2- $\text{Rh}_2(\text{tcl})_4\text{CO}$

Aquest complexe presenta la coordinació monoaxial en l'àtom de rhodi envoltat per sofres. Càlculs previs ab initio [162] i EHT [175] van mostrar que l'enllaç σ metall-metall era molt sensible a la coordinació axial. La densitat d_z^2 en el complexe $\text{Rh}_2(\text{tcl})_4$ apareix igualment distribuïda entre els dos àtoms metàl·lics a pesar del seu entorn diferent, però l'enllaç metall-metall es polaritza notablement per a la presència d'un lligand axial com el CO. S'han analitzat els complexos $\text{Rh}_2(\text{tcl})_4\text{CO}$ i $\text{Rh}_2(\text{tcl})_4$, per tal obtenir informació sobre l'efecte de la coordinació axial.

L'estructura molecular dels dos complexos, deduïda de les propietats del gradient de la densitat de càrrega es representa en la figura 3.2 de la pàg.93. La posició dels punts crítics d'enllaç s'indica amb petits punts. La caracterització del punt crític entre els dos àtoms de rhodi confirma l'existència d'un enllaç metall-

metall directe, tal com es va proposar a partir de l'anàlisi dels orbitals moleculars [162, 175]. La longitud dels camins d'enllaç de Rh–N i Rh–S i el seu angle amb l'eix Rh–Rh són molt propers als paràmetres geomètrics. En general, la diferència entre l'angle del camí d'enllaç i l'angle d'enllaç dona una indicació del grau de relaxació de la densitat electrònica respecte a les restriccions imposades per la disposició geomètrica dels àtoms. Els angles dels camins d'enllaç per Rh–N i Rh–S són 95.7° i 83.7° , respectivament, mentre que els angles d'enllaç són 91.9° i 87.4° . Aquestes petites diferències indiquen que la tensió en aquest metal·lacicles de cinc membres no és important.

El valor de la densitat al punt crític de l'enllaç Rh–Rh és 0.077 u.a., que comparat amb el valor calculat per l'enllaç Mn–Mn (0.030), ens dona una indicació de la relativa fortalesa de la interacció metall-metall en aquest complex. Cal considerar que la distància Rh–Rh és més curta que la Mn–Mn. Els valors per als enllaços Rh–N i Rh–S són 0.102 i 0.081 u.a., respectivament, i les elipticitats són 0.243 i 0.113, sent la corvatura perpendicular al cicle la de menor magnitud. D'aquesta manera, aquests enllaços haurien de considerar-se amb un cert caràcter π , possiblement degut a la retrodonació entre l'orbital d_{xy} ple del rhodi i els orbitals parcialment plens p del nitrogen o del sofre. En el lligand, l'enllaç C–S presenta un gran elipticitat, 0.474, amb l'eix de major corvatura perpendicular al pla dels nuclis, indicatiu d'una deslocalització π important. Al contrari, per l'enllaç C–N l'elipticitat és pràcticament zero (0.001). Aquests valors poden comparar-se amb els calculats per l'ió aïllat. No s'observen canvis significatius ni en la localització dels punts crítics ni en els valors de la densitat. La modificació més important es troba en l'elipticitat de l'enllaç C–S, que

disminueix a 0.116 en l'ió lliure. La formació del complex induïx una notable reorganització de la densitat electrònica σ - π .

La coordinació d'una molècula de CO a l'àtom de Rh envoltat per sofres, Rh(S), no produeix canvis dràstics en les característiques dels punts crítics del complex $\text{Rh}_2(\text{tcl})_4$. El punt crític de l'enllaç metall-metall es desplaça 0.13 u.a. cap al l'àtom Rh(S). Es detecta una petita pèrdua de densitat i un increment de Laplaciana (de 0.011 a 0.150). Aquestes observacions són consistents amb el debilitament de l'enllaç metall-metall provocada per la coordinació del CO, tal com s'havia deduït de l'anàlisi orbital·lic [162, 175]. Els canvis en l'elipticitat dels enllaços Rh-N i Rh-S també indiquen que la reorganització de la densitat electrònica induïda per la coordinació axial s'exten als plans equatorials. Tornarem més endavant a aquesta discussió. El valor de la densitat en el punt crític de l'enllaç Rh-CO és 0.136 ua. Aquest valor, si bé més gran que el calculat per Rh-N i Rh-S, podria ser sobrestimat pel nivell d'aproximació SCF. Es ben conegut que la descripció correcte de la molècula de CO requereix la consideració de la correlació electrònica. L'efecte de la correlació en la distribució de la densitat associada a l'enllaç metall-metall en $\text{Rh}_2(\text{tcl})_4\text{CO}$ és ben entès. La correlació no-dinàmica produeix, principalment, una combinació entre l'orbital enllaçant σ polaritzat cap al Rh(N) i el corresponent antienllaçant polaritzat cap al Rh(S). La densitat resultant estaria més equilibrada entre el dos àtoms de Rh, però la barreja del caràcter σ -antienllaçant en la funció d'ona, que pot interpretar-se com una localització parcial dels electrons d_z^2 en els àtoms metàl·lics, debilitarà l'enllaç metall-metall respecte a la descripció al nivell SCF.

Els mapes de les figures 3.3 i 3.4, de la pàgina 94, mostren la Laplaciana en el pla que conté els dos àtoms metàl·lics i dos lligands pont, per al complex $\text{Rh}_2(\text{tcl})_4$ i $\text{Rh}_2(\text{tcl})_4\text{CO}$. Es pot observar com la darrera capa de concentració del metall està extremadament polaritzada per la presència dels lligands. Al voltant de cada metall apareixen, en aquest pla, quatre punts de sella (3,-1), que connecten cada un, com en el cas del sistema $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, dues concentracions de càrrega situades per sobre i per sota del pla. Així mateix, apareix un màxim de depressió encarat a cada lligand. D'aquestes observacions podem concloure, com en el cas del complex $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, que els màxims i mínims de la distribució de la Laplaciana coincideixen amb el patró proposat per l'ocupació dels orbitals del camp cristallí t_{2g} i e_g d'un metall en un entorn octahèdric. L'anàlisi de població de Mulliken assigna 5.96 e als orbitals t_{2g} pels dos àtoms de Rh, i només 1.65 i 2.02 e als orbitals e_g del Rh(N) i Rh(S), respectivament.

La polarització de les capes de valència del sofre i del nitrògen és també clarament visible. Els màxims de concentració dels àtoms del lligand estan orientats cap als màxims de depressió del metall. En aquests cas, no hi ha present cap concentració de càrrega en la direcció de l'enllaç metall-metall. Així, la interacció metall-metall està dominada per la contracció de la densitat cap als àtoms, i no per contracció cap a l'enllaç, i per tant no es comporta com les interaccions covalents o "shared" caracteritzades per una gran acumulació de càrrega entre els nuclis. Una interpretació similar de la Laplaciana es va fer per la molècula de F_2 : aquest enllaç tampoc no exhibeix concentració de càrrega en la zona d'enllaçant i presenta un cert caràcter d'interacció de capa tancada [67]. Cal mencionar que, com el F_2 , la unitat Rh_2^{4+} té un enllaç σ , i és un sistema ric en electrons, amb una configuració fonamental $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \delta^{*2} \pi^{*4}$. El patró similar

dels mapes de Laplaciana de F_2 i Rh_2^{4+} podria reflectir el caràcter isolobal d'aquests sistemes. És especialment interessant la presència d'un punt $(3,-3)$, un màxim local de $-\nabla^2\rho$, en el centre de l'enllaç Rh-Rh, anàlogament com en el cas del F_2 . Aquest màxim indica que a pesar de que la regió internuclear està dominada per la depressió de càrrega, l'enllaç metall-metall produeix una certa contracció de càrrega cap al camí d'enllaç. De fet, ja que estem en una zona de depressió, canviem el signe de les corvatures per tenir un punt crític de $\nabla^2\rho$. Llavors és un punt $(3,+3)$ de $\nabla^2\rho$, o sigui un mínim de depressió. Excepte pels enllaços Cr-Cr quadruples [176] i pels Mo-Mo quadruples [177], l'estabilització energètica resultant de la formació de l'enllaç metall-metall no coincideix amb una gran acumulació electrònica, tal com passa entre els elements dels grups principals.

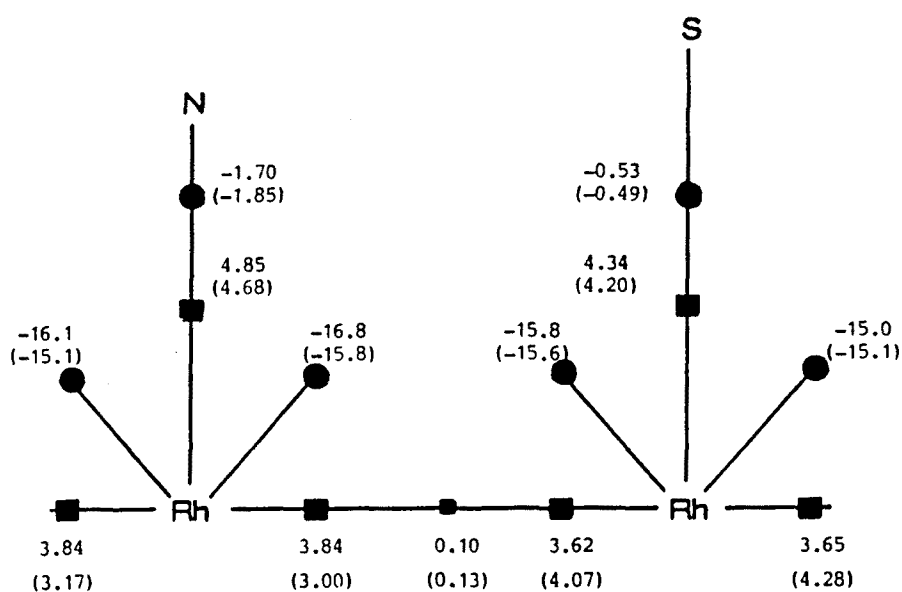
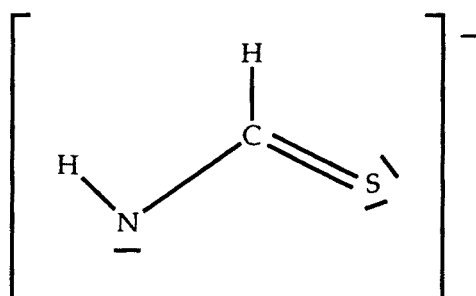


Figura 3.20. Punts crítics de $-\nabla^2\rho$. Els punts negres indiquen punts $(3,-3)$, els quadrats punts $(3,+3)$, i el quadrat petit correspon al punt crític $(3,-3)$ intermetàl·lic. Els valors de la Laplaciana estan indicats pel complex $Rh_2(tcl)_4$, i entre parèntesis pel complex $Rh_2(tcl)_4CO$. Notar que els punts $(3,-3)$ dels àtoms de rhodi no estan sobre aquest pla, sino a 45° per sobre i per sota.

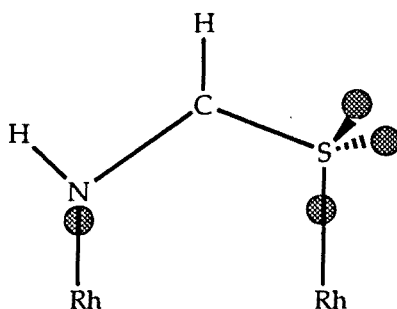
La figura 3.20 mostra, esquemàticament, la posició dels punts crítics de la Laplaciana caracteritzats pels dos complexos. En el complex $\text{Rh}_2(\text{tcl})_4$ les concentracions de càrrega al voltant del $\text{Rh}(\text{N})$ són més grans que els màxims en el $\text{Rh}(\text{S})$. En la línia intermetàl·lica, els màxims de depresió són similars, però una mica més grans els del $\text{Rh}(\text{N})$. Aquests valors sugereixen clarament que la preferència per la coordinació axial en el $\text{Rh}(\text{S})$ no tingui només un origen electrostàtic local. En tot cas, les concentracions de càrrega més baixes en el $\text{Rh}(\text{S})$ podrien reflectir la millor capacitat d'aquest àtom per a completar la seva esfera de coordinació, ja que les repulsions amb el lligand axial serien menors. Tornarem més endavant a aquesta discussió.

Les diferències entre els mapes de Laplaciana per als dos complexos no són pràcticament visibles, i per aixó s'han realitzat els "zooms" dels àtoms de Rh en la figura 3.5 de la pàgina 96. Es pot observar en aquesta figura l'expansió de la zona de concentració de càrrega de la capa de valència (VSCC) del $\text{Rh}(\text{N})$, tant en la part enllaçant com en la noenllaçant. Les depresions de càrrega de l'àtom $\text{Rh}(\text{N})$ són menys pronunciades. Aquests efectes poden assignar-se a un increment en les poblacions dels orbitals $3d_z^2$ i $4s$ del $\text{Rh}(\text{N})$. Una evolució oposada s'observa pel $\text{Rh}(\text{S})$, en relació amb la despoblació dels mateixos orbitals. Una vegada més, les assumpcions bàsiques de la teoria del camp cristal·lí es manifesten en la Laplaciana, en el sentit que l'orbital del metall que s'encara a un lligand quan s'apropa, pateix una pèrdua de concentració de càrrega. Així mateix, el mínim de depresió de la regió internuclear M-M és augmentat després de la coordinació del CO, una indicació més de l'afebliment de l'enllaç Rh-Rh.

La darrera secció és dedicatà a l'interacció amb els lligands. En la Laplaciana del model de tcl aïllat, es detecta l'estructura de Lewis que fàcilment proposariem:



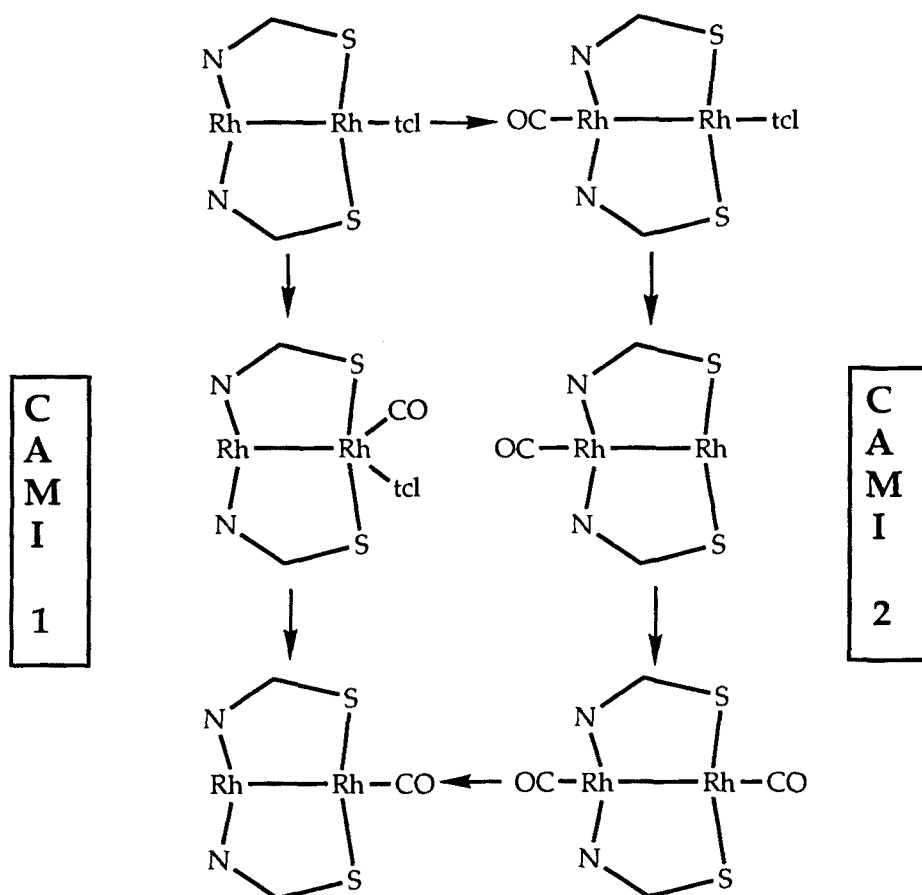
Es a dir, tres màxims al voltant de l'àtom de sofre en el pla dels nuclis: un enllaçant cap al carboni i dos noenllaçants, reminiscents d'una hibridació sp². Quan es forma el complex, el màxim noenllaçant es transforma en un punt (3,-1), mentre que l'altre màxim que es coordina a l'àtom de rhodi manté el seu caràcter. Aquest punt (3,-1) conecta dos punts (3,-3) que s'originen per sobre i per sota del pla, i que es representen en el següent esquema:



L'angle que formen aquestes dues concentracions de càrrega amb l'àtom de sofre és de 50° , que s'incrementa a 91° quan es coordina la molècula de CO. La VSCC dels àtoms de sofre canvia considerablement amb la formació de l'enllaç Rh-S, mentre que els àtoms de N, més durs, resulten molt menys afectats per la interacció amb el metall. Podriem dir que els àtoms de sofre canvien la seva hibridació a causa de la coordinació al metall, i el fet que siguin més tous suggereix que la coordinació de la molècula de CO té lloc en l'àtom Rh(S) perquè el seu entorn és més polaritzable que el Rh(N), i l'hi és més fàcil acomodar els canvis que provoca la coordinació axial. Per tant, l'enllaç Rh-N té un caràcter més coordinatiu en els dos complexos que el Rh-S, on els electrons enllaçants estan més aviat deslocalitzats.

Es interessant observar la disposició del lligand tcl en ambdós complexos. Naturalment, la distància Rh-S és més gran que la Rh-N, com a conseqüència del major volum que ocupa el sofre. Però en el mapa de la Laplaciana s'observa que el lligand ha quedat situat de tal manera que els punts (3,-3) de la VSCC del nitrogen i del sofre són pràcticament equidistants als forats de la capa de valència de cada rhodi. Per altre banda, en l'estructura real dels complexos l'angle diedre N-Rh-Rh-S és de 21° . Si bé la rotació al voltant de l'eix Rh-Rh és presumiblement ocasionada per les demandes geomètriques dels lligands pont, aquesta torsió incrementa la distància entre les concentracions de càrrega dels àtoms de Rh, minimitzant llavors la seva repulsió.

El complexo $\text{Rh}_2(\text{tcl})_4\text{CO}$ s'obté a partir del complexo $\text{Rh}_2(\text{tcl})_4(\text{tclH})$ per substitució del lligand per un CO. Segons Kadish i col. ^[161] hi ha dos possibles mecanismes per aquest procés, que es mostren en el següent esquema:



El camí 1 suposaria un mecanisme associatiu, on un atac directe del CO entrant sobre el Rh(S) conduiria a un estat de transició en el que el Rh(S) estaria heptacoordinat. El camí 2 es desenvoluparia a través de la posició vacant del Rh(N) amb successiva dissociació del lligand tclH i coordinació d'un nou carbonil, per al final perdre el CO inicial. La labilitat del lligands axials per aquests tipus de sistemes es pot comprendre a través d'un simple anàlisi de la Laplaciana. Els màxims de depressió en les posicions axials, punts (3,+3), fan prou plausible el camí 2, donat que la coordinació axial no implica una forta reorganització electrònica en el metall. L'atac directe al Rh(S) sembla més difícil, ja que implicaria l'apropament a una zona molt poblada electrònicament mentre que resta una posició de coordinació lliure.

3.4- Complexos amb enllaç múltiple

La caracterització dels enllaços senzills metall-metall en els sistemes $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ i $\text{Rh}_2(\text{tcl})_4$ representava un test a la metodologia de Bader per l'anàlisi de funcions d'ona de sistemes amb metalls de transició i amb enllaç metall-metall. L'absència de concentració de càrrega en la zona d'enllaç (si bé extremadament feble en el dimanganès) diferència clarament aquests enllaços dels que s'estableixen entre els elements lleugers. La qüestió que cal plantejar a continuació és què succeix amb enllaços múltiples metall-metall, on la més alta densitat electrònica en la regió d'enllaç podria generar concentració de càrrega en aquesta zona. Analitzarem tot seguit dos complexos: $\text{Mo}_2(\text{PH}_3)_4(\text{OCH}_3)_4$ amb enllaç triple metall-metall i $\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2)_4$ amb enllaç quàdruple.

3.4.1- L'enllaç triple en $\text{Mo}_2(\text{PH}_3)_4(\text{OCH}_3)_4$

Un càlcul $X\alpha$ -SW portat a terme per Bursten i Schneider ^[178] sobre el complex model $\text{Mo}_2(\text{PH}_3)_4(\text{OH})_4$ va concloure amb la presència d'un enllaç triple metall-metall lleugerament polaritzat, corresponent a una configuració $\sigma^2\pi^4$. Els dos electrons de valència restants es van trobar majoritàriament localitzats en l'orbital δ del Mo(P).

Hi ha, però, una contradicció obvia entre l'assumpció de la configuració d^2-d^6 i la formació d'un enllaç triple Mo–Mo pràcticament simètric, que requereix una configuració d^3-d^5 . La polarització dels fragments $\text{Mo}(\text{PH}_3)_4$ i $\text{Mo}(\text{OCH}_3)_4$ apareix doncs com un requisit a la formació de l'enllaç $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$. En la funció CASSCF [165] les càrregues netes dels fragments confirmen la configuració d^3-d^5 (+0.9 e per $\text{Mo}(\text{PH}_3)_4$ i -0.9 e per $\text{Mo}(\text{OCH}_3)_4$).

L'anàlisi topològic de la densitat electrònica mostra punts crítics d'enllaç entre tots els parells d'àtoms que s'han recollit en la taula 3.V de la pàgina 99. El valor de la densitat al punt crític de l'enllaç Mo–Mo és 0.141 u.a., molt més gran que per als sistemes amb enllaç senzill, i fins i tot comparable a la d'altres enllaços del mateix sistema. Aquest punt crític d'enllaç està lleugerament desplaçat (0.1 u.a.) cap a l'àtom Mo(P). El valor de la Laplaciana al punt crític és positiu, 0.315 u.a., que comparat amb els calculats pels sistemes amb enllaç senzill, confirma que en l'enllaç metall-metall la densitat electrònica està deprimida i dominada per les contraccions de càrrega cap als àtoms. La Laplaciana és també positiva pels enllaços metall–ligand. És un tant sorprenent l'elevada elipticitat de l'enllaç Mo–P (1.638), fet però que és una conseqüència dels petits valors de la densitat i de les corvatures ($\lambda_1=-0.06$, $\lambda_2=-0.02$), i per tant, no li hem d'atribuir una especial importància.

En els mapes de les figures 3.7 i 3.8 (pàgina 101) podem veure com la Laplaciana és positiva en la totalitat de la zona metall-metall. De l'anàlisi topològica de la Laplaciana s'han caracteritzat els punts crítics que es troben a la taula 3.VI (pàg.100) i que es representen esquemàticament en la figura 3.6 (pàg.99). Els àtoms de Mo presenten cinc concentracions de càrrega a la VSCC,

una sobre l'eix Mo–Mo (nombres 4 i 10) i quatre en les bisectrius dels plans P–Mo–P (nombres 1 i 7). La més baixa població d'aquests àtoms respecte al Rh es veu reflectida en el valor de la Laplaciana a les concentracions de càrrega. Per altre banda, la modificació de la simetria octahèdrica del lligands a una C_{4v} ocasiona el colapso de les quatre concentracions de càrrega exteriors a l'enllaç metall-metall, que es detecten en els complexos octahèdrics, en una sola en la zona no enllaçant de cada àtom de molibdè. En aquesta zona, però, la capa positiva de la Laplaciana d'ambdós àtoms presenta un punt (3, -1) (nombres 6 i 12). Les corvatures de la Laplaciana en aquests punts són: +0.2 en x, +0.2 en y i -25. en z pel Mo(O), i +0.04 en x, +0.04 en y i -24. en z pel Mo(P) (L'eix z correspon al metall-metall). Si bé en la direcció z són màxims locals, l'efecte dels lligands equatorials fa que no s'aconsegueixi la màxima depressió en les direccions x i y.

A part d'aquests trets comuns als dos àtoms de Mo, l'estructura de la Laplaciana els mostra netament diferents. Com s'ha esmentat anteriorment, l'àtom de Mo(P) presenta quatre concentracions de càrrega en les bisectrius dels plans P–Mo–P. En aquests plans i en la direcció de la concentració de càrrega del fòsfor es generen quatre forats (nombre 2) ocasionats per la repulsió del parell d'electrons de la fòsfor. Aquesta estructura mostra el caràcter coordinatiu de l'enllaç Mo–P. En l'àtom de Mo(O), les quatre concentracions de càrrega i els quatre forats estan situats en el mateixos plans que els del Mo(P), tot i que els lligands alcòxid estan en disposició alternada respecte a les fòsforines. L'estructura de la VSCC dels àtoms d'oxigen és quelcom complicada. Nomès s'ha pogut detectar una concentració de càrrega que no està directament dirigida cap al metall i que forma un angle amb l'enllaç O–C de 104.4° , i diversos punts de sella que es troben a la taula 3.V. La forma pràcticament esfèrica de la VSCC dels àtoms

d'oxigen està relacionada amb l'alta població electrònica, i la gran duresa absoluta [179] que s'atribueix als grups alcòxid dictamina la naturalesa de la interacció amb els molibdèns. A diferència del Mo(P), podem dir que l'enllaç Mo–O té una alta contribució iònica, originant concentracions de càrrega en el Mo en les direccions oposades als àtoms d'oxigen. De fet, l'angle que forma un àtom d'oxigen, el Mo(O) i la concentració de càrrega oposada al oxigen és 148.3°. En un sistema iònic, com és el $V_{10}O_{28}^{6-}$ que s'estudiarà en el capítol 5, aquests angles són molt propers a 180°. La diferència, en aquest cas, podria ser deguda als requeriments de l'enllaç metall-metall. Ara bé, podem trobar alguna prova més d'aquestes suposicions ?

La taula 3.XVII, on es recullem els resultats de l'anàlisi de població de Mulliken, aporta nova informació.

Taula 3.XVII. Poblacions per orbitals pels àtoms de Mo(O) i Mo(P). L'eix z és colinial amb l'eix metall-metall. Els àtoms de fòsfor estan sobre els plans XZ i YZ.

	Mo(O)	Mo(P)	Mo(PH ₃) ₄	Mo(OCH ₃) ₄
s	8.09	7.98		
p _x p _y	6.13	6.11		
p _z	6.06	6.04		
d _{x²-y²}	2.32	2.60		
d _{z²}	3.11	3.05		
d _{xy}	2.51	3.80		
d _{xz} / d _{yz}	3.03	3.05		
Càrrega neta	1.60	0.21	-0.90	+0.90

El valor de la Laplaciana a les concentracions de càrrega del pla P–Mo–P del Mo(P) és -5.47, davant -2.80 per les del Mo(O). A la taula 3.XVII, podem veure que els orbitals que formen els enllaços π , d_{xz} i d_{yz} , estan igualment poblats per als dos àtoms, i tenint en compte que els dos enllaços π generaran una densitat de simetria cilíndrica, les concentracions de càrrega han de ser degudes als orbitals d_{xy} . La diferent població d'aquests orbitals explica doncs els diferents valors de la Laplaciana a les concentracions de càrrega. Pel Mo(P), l'orbital d_{xy} està més poblat que el $d_{x^2-y^2}$, d'acord amb la posició dels lligands fosfina sobre els eixos x i y. Però pel Mo(O), el d_{xy} segueix estant més poblat que el $d_{x^2-y^2}$, tot i que els lligands alcòxid estan encarats a les direccions xy. Aquest posa de manifest la diferent natura dels enllaços Mo–P i Mo–O. Mentre que l'enllaç Mo–P té un marcat caire coordinatiu, originant la despoblació de la zona d'enllaç del metall, l'enllaç Mo–O té un clar caràcter iònic, poblant lleugerament la zona enllaçant degut a la transferència de càrrega i originant concentracions de càrrega en les zones no-enllaçants. Per altre banda, l'àtom de Mo(O), més electronegatiu que el Mo(P), polaritza l'enllaç σ , fet que s'observa en els valors de la Laplaciana comparant els punts 3 i 4 amb els 9 i 10, i en les diferències de població dels orbitals p_z i d_{z^2} .

La darrera diferència entre els dos àtoms de molibdè la trobem en els punts 5 i 11, que són (3,-1) i (3,+3) respectivament. El fet que el punt (3,+3) pertanyi a l'àtom de Mo(O) podria interpretar-se com una evidència del cert caràcter coordinatiu d'aquest enllaç metall-metall.

Al punt mig de l'enllaç metall-metall es detecta un punt (3,+1), que parlant en termes de depressió és un punt (3,-1), on la direcció de la corvatura positiva

correspon a la direcció Mo–Mo. La depressió és mínima en la direcció metall-metall i màxima en el pla perpendicular. Pels enllaços senzills metall-metall hem trobat un punt (3,-3) de $-\nabla^2\rho$, és a dir, un punt (3,+3) de depressió, que indicava que la depressió era mínima en totes direccions. Tornant al cas que ens ocupa, en les direccions perpendiculars a l'enllaç M–M la depressió és màxima, que cal interpretar com que els enllaços π fan que fora del punt crític la depressió sigui menor.

3.4.2- L'enllaç quadruple en $\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_2))_4$

Potser els sistemes més coneguts que presenten enllaç múltiple metall-metall són els complexes dinuclears de Cr(II) ^[180], anomenats "supershort". A pesar de l'existència de l'enllaç quadruple, les distàncies Cr–Cr poden arribar a variar dins d'un ampli marge (entre 1.8 i 2.6 Å), i presenten un comportament un tant erràtic davant la coordinació addicional de lligands en posició axial. És molt interessant la correlació lineal entre la distància Cr–Cr i l'angle de piramidalització dels lligands equatorials trobada per Alvarez, Hoffmann i col. ^[181] entre 40 sistemes amb enllaç quadruple Cr–Cr, si bé manca encara la racionalització dels efectes que condicionen aquestes relacions geomètriques.

L'estudi teòric d'aquest tipus de complexes presenta diverses dificultats, relacionades amb la gran correlació electrònica que generen els electrons de l'enllaç múltiple. Bénard i col. ^[33] van estudiar els mapes de densitat de

deformació del sistema $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$ ($\text{Cr}-\text{Cr}=2.362$) obtinguts a diferents nivells: i) experimental, ii) RHF en la configuració $\sigma^2 \pi^4 \delta^2$, iii) CI limitat , iv) UHF. De les tres funcions d'ona, la funció UHF va resultar la de més baixa energia, tot i sent monodeterminantal. Aquesta funció inclou correlació electrònica ja que l'eliminació de les restriccions espaials dels parells d'electrons enllaçats permet una descripció més realística del sistema, i correspon al que es coneix com una solució "broken-symmetry". Així mateix, la densitat generada a partir d'aquesta funció va resultar la que reproduïa en major grau l'experimental.

El problema no està en absolut solucionat. Es ben conegut entre els químics quàntics i els físics moleculars el repte que suposa la molècula de Cr_2 , que ni en el millor càlcul realitzat fins ara ^[182] (MCSCF+CI) s'ha conseguit descriure correctament l'energia de dissociació, donada la alta correlació electrònica que suposa el sextuple enllaç. Com a fracàs pot considerar-se també el càlcul de Davy i Hall ^[183] on l'optimització total de la geometria de complexos dinuclears de Cr(II) a nivell GVB, va resultar en distàncies d'enllaç extremadament llargues.

Dins d'aquesta gran família de complexos hi troben el $\text{Cr}_2((\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2)_4$ sintetitzat per Cotton i col. ^[166], i del qual es va estudiar la densitat de deformació experimental i teòrica ^[176]. En el desenvolupament CI d'aquell treball, la configuració $\sigma^2 \pi^4 \delta^2$ va resultar tenir un pes del 55%. Malauradament no es va poder disposar d'aquella funció CI per a realitzar el present estudi, i la densitat electrònica es va generar a partir de la funció SCF. Tot i els esforços realitzats, diversos problemes de caire tècnic han impedit obtenir una funció CASSCF per aquest sistema.

Tenint present les limitacions de la funció SCF, s'ha generat la densitat electrònica i la Laplaciana i s'han analitzat topològicament. S'ha detectat punt crític d'enllaç entre els dos àtoms metàl·lics, amb un valor (veure taula 3.VII, pàg.103) de la densitat al punt crític lleugerament més gran que per al complex de molibdè. Aquest valor seria sens dubte reduït per l'efecte de la correlació. L'estructura de punts crítics de la Laplaciana al voltant dels àtoms metàl·lics és idèntica a la trobada per l'àtom de Mo(P). Així mateix, el punt crític de l'enllaç metall-metall és equivalent, com queda reflexat a la taula 3.VIII, pàg. 104.

Aquestes analogies entre els dos sistemes amb enllaç múltiple demostren que la depressió de càrrega en tota la regió de l'enllaç metall-metall és un fet característic d'aquest tipus d'interaccions. D'altra banda, sembla que la correlació electrònica no afecta l'estructura topològica de la Laplaciana, si bé aquesta conclusió requereix una comprovació exhaustiva. De fet, es pot suposar que la correlació serà més important en aquelles zones de l'espai on els electrons estiguin més concentrats, i que l'efecte serà minimitzar la repulsió interelectrònica. Cal esperar que els canvis que origini la correlació tinguin un caire quantitatiu en els punts crítics de la Laplaciana, però que la descripció qualitativa es mantingui invariant.

Per finalitzar, farem un petit comentari sobre la coordinació axial en aquests complexos. A diferència del complex $Rh_2(tcl)_4$ on en les posicions vacants hi ha forats, aquests sistemes amb enllaç múltiple presenten una concentració de càrrega en la posició on es coordinaria un lligand axial. D'altra banda, el fet que els lligands axials siguin molt làbils en els complexos de Rh, com

ho demostra el mecanisme de substitució proposat per Kadish, no és una característica d'aquest tipus de complexos. Aquestes observacions es poden interpretar a partir de la Laplaciana, doncs la coordinació axial implicaria una forta reorganització de la VSCC dels àtoms metàl·lics, que probablement suposaria la creació d'un forat davant del lligand axial i de vuit concentracions de càrrega característiques d'un entorn octahèdric. Naturalment, els lligands axials haurien de ser el suficientment flexibles i tous per permetre aquesta evolució. La interpretació d'aquestes propietats en termes de la densitat i la Laplaciana és un tema que s'està començant a estudiar en el nostre laboratori.

3.5 - Complexos amb enllaç "bent-bond"

3.5.1 - Introducció

Els sistemes de fórmula general $M_2L_6X_2$, amb enllaç formal metall-metall han esdevingut els darrers anys el centre d'atenció de nombrosos treballs, tant des del punt de vista experimental (raigs X, UPS, ...) com teòrics. La presència de lligands pont entre els dos metalls, la coordinació pseudo-octahèdrica i la naturalesa diamagnètica d'aquests sistemes, han conduït a la introducció del concepte "bent-bond", per anomenar aquest tipus especial d'enllaç corvat metall-metall.

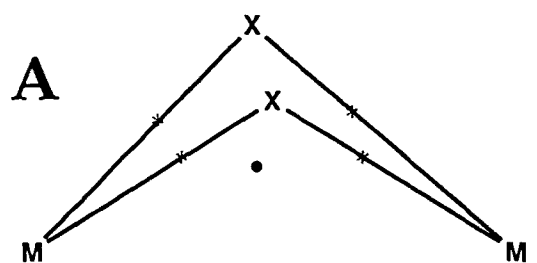
Ja l'any 1975, Teo i col. [184] van proposar el concepte "bent metal-metal bond" per descriure compostos del tipus $Fe_2(CO)_6X_2$, basant-se en l'anàlisi d'orbitals moleculars. Posteriorment, Thorn i Hoffmann [184] a partir de càlculs EHT, van racionalitzar aquest concepte indicant que el grau de doblegament de l'enllaç metall-metall depenia de l'angle de l'eix C_3 de la unitat $M(CO)_3$ amb la línia metall-metall, per tal de minimitzar la interacció repulsiva amb els orbitals donors del lligand pont X_2 . Andersen i col. [185], a partir de càlculs EHT i $X\alpha$, van estudiar l'espectre fotoelectrònic del complex $Fe_2(CO)_6S_2$. Estudis similars van ser portats a terme també per Van Dam i col [186] amb metodologia ab initio sobre el complex $Co_2(CO)_6(C_2H_2)$. DeKock i col. [187, 188] van estudiar les interaccions metall-metall i metall-lligand pont en el complex $Fe_2(CO)_6S_2$ i el seu dianió. Les

densitats electròniques obtingudes experimentalment per Wang ^[172] i teòricament per Bénard ^[189] del complexe $\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_2)$ van resultar estar en important desacord a l'hora d'observar acumulació de càrrega en la regió de l'enllaç metall-metall, que més tard s'ha atribuït a diversos problemes de la determinació experimental. En un estudi realitzat per Bénard i col. ^[169] sobre el complexe $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$, on van observar una zona de mínima deficiència corresponent al bent-bond, van concloure en el caràcter multicèntric de la interacció metall-acetilè-metall. Recentment, Hall i col. ^[141] han discutit l'enllaç Co-Co en el sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en termes d'orbitals localitzats, densitats de deformació i l'anàlisi topològica de la densitat electrònica.

Amb tot aquest bagatge ha semblat interessant l'estudi d'aquest tipus de compostos des del punt de vista topològic, a la recerca d'un camí d'enllaç que fes visible en l'espai el "bent-bond". S'han escollit tres complexos isoelectrònics amb enllaç formal metall-metall: $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2$, $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$ i $\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_2)$. Aquest treball s'enmarca dins d'un ampli projecte, amb col.laboració amb el grup d'Strasbourg, amb l'objectiu de realitzar un estudi extens dels complexos "bent-bond". Aquest projecte pretén estudiar les propietats topològiques de la densitat electrònica i de la Laplaciana i els efectes de la base, la correlació electrònica i la geometria sobre aquestes propietats.

3.5.2- Topologia de la unitat M_2X_2

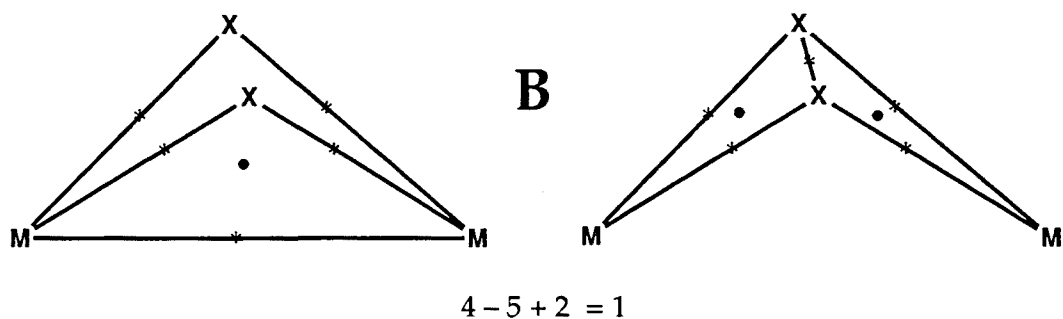
Els tres complexos que ens interesen són lleugerament diferents al $Co_2(CO)_8$ estudiat per Hall i col. [141]. En el seu cas, els dos àtoms que formen el pont no estan enllaçats entre si, mentre que els complexos que s'han estudiat en aquest treball el lligand pont ha estat o bé C_2H_2 o S_2 . La topologia de la unitat M_2X_2 pot presentar diverses possibilitats. Si no hi ha enllaç M-M ni enllaç X-X, l'únic punt crític que pot aparèixer és un punt de cicle (3,+1), per tal que es compleixi la regla de Poincaré-Hopf, tal com s'indica en l'esquema A. En aquests esquemes es senyala la posició dels punts crítics que serien visibles desde la posició del lector-observador, considerant que les cares triangulars no són transparents i no permeten veure els punts crítics que poden haver-hi al seu darrera.



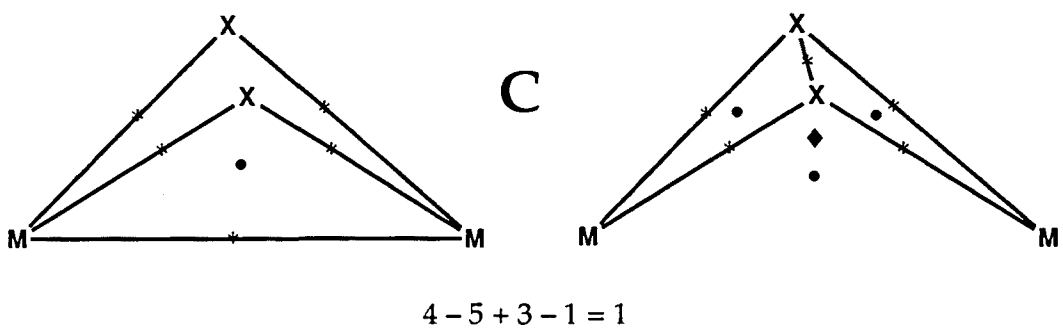
$$N_{(3,-3)} - N_{(3,-1),*} + N_{(3,+1),\bullet} - N_{(3,+3),\diamond} = 1$$

$$4 - 4 + 1 = 1$$

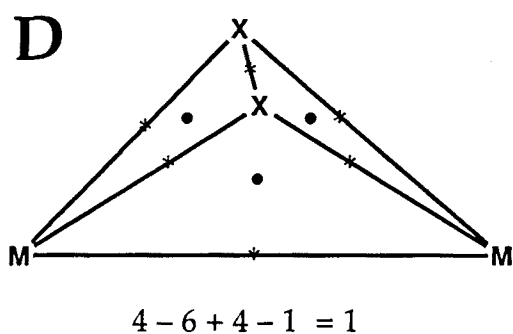
Si hi ha enllaç metall-metall, es formaran dos cicles M-X-M. Aquesta situació és topològicament equivalent a tenir enllaç X-X i no tenir-ne M-M, i es formarien dos cicles X-M-X, tal com es mostra en l'esquema B.



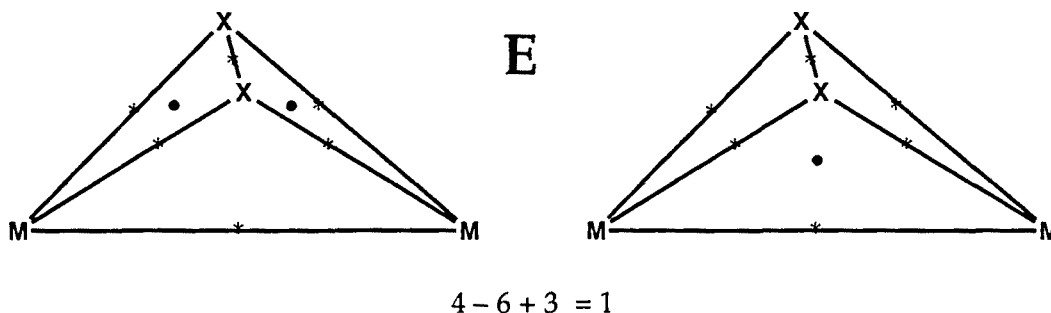
A diferència del cas A, ha desaparegut el punt de cicle i se n'han format dos de nous, però hi hauria la possibilitat de que aquell punt de cicle no s'hagués perdut. Llavors seria necessària l'existència d'un punt de caixa, possibilitat que Hall va oblidar en la seva discussió i que anomenariem cas C.



La darrera possibilitat és tenir l'enllaç X-X i l'enllaç M-M. En aquest cas es trobarien quatre punts de cicle, dos corresponents als cicles M-X-M i dos dels cicles X-M-X, i un punt de caixa, que es representa a l'esquema D.



Hi ha encara la possibilitat de que dos punts de cicle es colapsin sobre el punt de caixa. En aquesta situació, es generaria un punt de cicle a l'interior del tetraedre. L'esquema E presenta aquest cas, amb la possibilitat que desapareixessin els cicles M-X-M o els X-M-X.



4.4.3- Anàlisi Topològica a la Geometria Experimental

La problemàtica computacional que representa l'estudi ab initio de sistemes binuclears de metalls de transició i l'experiència aconseguida en l'anàlisi de densitats de deformació, han establert una certa tradició en el fet de considerar els complexos en la seva geometria experimental, tal com fins ara s'han tractat tots els complexos d'aquest treball.

S'ha realitzat l'anàlisi topològica de la densitat i la Laplaciana dels tres complexos en la seva geometria experimental i amb una base equivalent (B-1 pel complex de Co). Les propietats de la zona metall-metall es resumeix a continuació:

	Fe	Co	Ni
d(M-M)	2.550	2.468	2.345
(3,-1) en ρ	SI	NO	NO
Concentració	SI	SI	SI
zona $\nabla^2\rho < 0$			

Nomès s'ha pogut detectar punt crític d'enllaç metall-metall pel complexe de Fe, a pesar de ser el sistema amb la distancia d'enllaç més llarga. Per altre banda, els tres complexos presenten una feble concentració de càrrega en la regió bent-bond amb valors molt similars de la densitat el punt crític (3,-3) de $-\nabla^2\rho$: 0.041 pel complexe de Fe, 0.040 pel complexe de Co i 0.040 pel de Ni). Aquests resultats són d'entrada una mica intrigants i difícils de racionalitzar.

El punt crític d'enllaç del complexe de Fe està situat 0.27 u.a. per sota de la línia intermetàl·lica, i genera una estructura de la unitat Fe_2S_2 corresponent al cas D de l'apartat 4.4.2, és a dir, es detecten els punts dels cicles S-Fe-S i els dels Fe-S-Fe i, per tant, un punt de caixa a l'interior del tetrahedre Fe_2S_2 . El complexe de Co i de Ni corresponen al cas B, caracteritzant-se nomès el cicles C-Co-C i C-Ni-C. En les taules 3.X (pàg.107), 3.XII (pàg.112) i 3.XIV (pàg.116) es troben tots els punts crítics detectats pels complexos de Co, Fe i Ni, respectivament. La figura 4.2 mostra la variació de la densitat electrònica al llarg de l'eix a, perpendicular al metall-metall i que passa pel punt mig del lligand pont, indicat en el següent esquema.

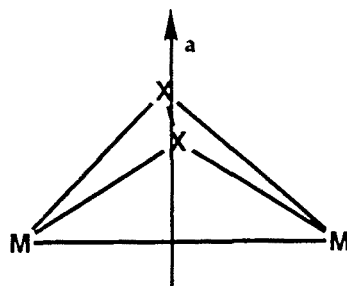
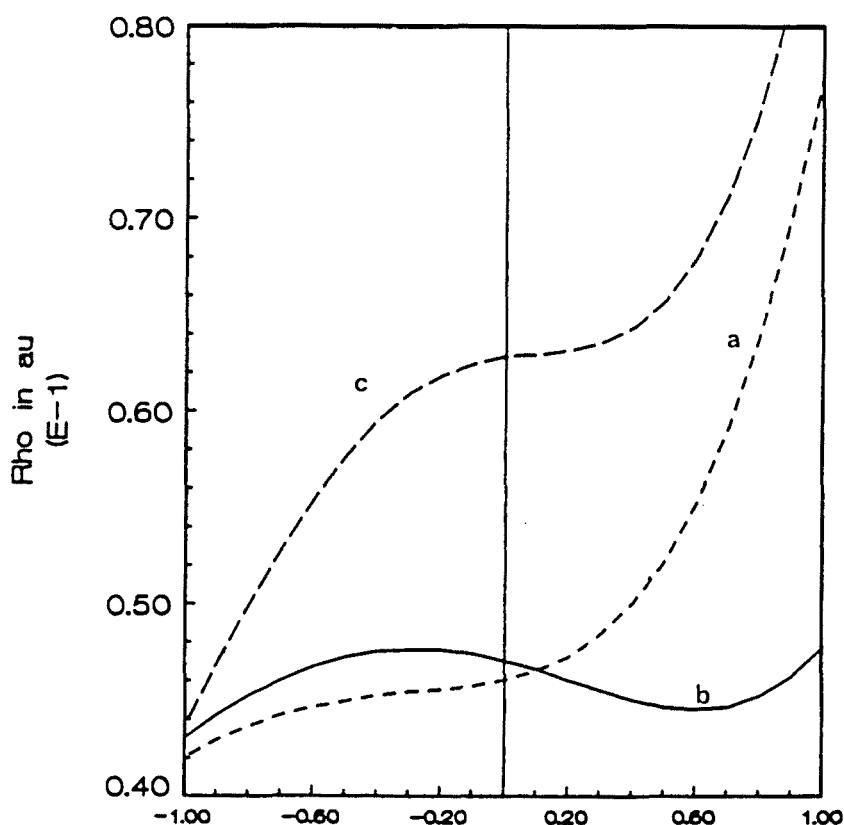


Figura 3.21. Densitat electrònica a nivell SCF al llarg de l'eix perpendicular al metall-metall i que passa pel punt mig del lligand pont pels diversos complexos "bent-bond". (a) $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$, (b) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2$, (c) $\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_2)$.



Nomès la gràfica corresponent al complexe de ferro (b) presenta un mínim (sobre les 0.6 u.a., punt de caixa) i un màxim (sobre les -0.3 u.a., punt d'enllaç). Les altres dues gràfiques corresponents als complexos de cobalt i de níquel exhibeixen una tendència similar, amb un canvi de corvatura a prop de la línia metall-metall. Aquest canvi en la corvatura de la densitat podria estar relacionat amb la interacció entre els dos centres metàl·lics, si bé no es capaç de generar el punt

crític. Es remarcable la diferència entre els valors de la densitat al punt $a=1.00$ u.a., la zona més propera al lligand pont. En el cas dels complexos de Co i de Ni, el lligand pont està més proper a la línia metall-metall que pel complex de Fe, fet que clarament mostra el valor més alt de la densitat al punt $a=1.00$.

La Laplaciana dels complexos de Fe i Co reflexa l'estructura similar d'ambdós complexos. Al voltant de l'àtom metàl·lic es troben vuit concentracions de càrrega, localitzades a les cares d'un cub, que a les cares té sis forats, patró típic que correspon a una coordinació pseudo-octahèdrica, i que ve fixat per la posició dels lligands carbonil. Els valors als punts crítics de la Laplaciana es poden trobar a les taules 3.XI (pàg.109) i 3.XIII (pàg.113), i la seva posició a l'espai s'ha esquematitzat a la figura 3.12 (pàg.110). Els mapes de la Laplaciana de les figures 3.13 (pàg.110) i 3.15 (pàg.114) mostren com la densitat electrònica està deprimida en tota la zona metall-metall, excepte la concentració residual que apareix en la zona bent-bond.

Aquesta anàlisi totalment equivalent pels dos complexos planteja encara més dubtes sobre la presència o no del punt crític d'enllaç metall-metall. Hall i col. ^[141] van observar que al escursar lleugerament la distància Co-Co en el complex $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ es formava el punt crític d'enllaç mentre que a la geometria experimental no, fet que posava de manifest l'estreta relació entre les propietats topològiques i la geometria. Aquests resultats fan replantejar els nostres en el sentit de la validesa de la funció SCF per la geometria experimental, i suggereixen que de l'optimització de la geometria en pot resultar canvis importants en les propietats topològiques.

El complex $\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_2)$ es mostra diferent respecte als de Fe i Co. Si bé la Laplaciana (figura 3.17, pàg.118) en la regió Ni–Ni té les mateixes característiques que les dels dos altres complexos, la VSCC del Ni és fonamentalment diferent. Es detecten quatre màxims de concentració de càrrega situats sobre el pla de simetria, i sis forats a les cares d'un cub. En les posicions on hi hauria d'haver les altres quatre es detecten punts (3,+1) i (3,-1) (Taula 3.XV, pàg.117). La menor duresa absoluta ^[179] del ciclopentadienil respecte als carbonils queda així reflexada en la VSCC del Ni. S'ha d'esmentar que només es detecta un dels cinc enllaços Ni–C del ciclopentadienil com a conseqüència de la naturalesa extraordinàriament plana de la densitat en aquella zona. Si més no, si s'ha detectat el punt de caixa a l'interior de la piràmide de base pentagonal.

3.5.4- $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$ i $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)]^{2-}$

Malhauradament amb la base B-1 no s'ha pogut trobar un mínim en la hipersuperfície d'energia potèncial pel complex $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$. Els resultats de l'optimització total de la geometria portada a terme amb la base B-DZ es presenten a la taula 3.IX. Tant les distàncies com el angles mostren, en general, un bon acord amb la geometria experimental, si bé la distància Co–Co és 0.06 Å més curta i les Co–CO pràcticament 0.1 Å més llargues que en la geometria experimental.

L'anàlisi de la densitat electrònica revela la presència d'un punt crític

d'enllaç Co–Co (Taula 3.X), situat sobre la línia intermetàl·lica. Malgrat que aquest enllaç tanqui la unitat Co_2C_2 , no es detecten els punts crítics dels cicles Co–C–Co, i per tant no es forma el punt de caixa si nó un punt de cicle, que correspon al cas E exposat en l'apartat 3.5.3, d'una estructura tancada que no forma una caixa. De fet, hi ha una diferència electrònica fonamental entre el lligand C_2H_2 i S_2 . En l'acetilè pont es considera que cada àtom de carboni disposa d'un parell d'electrons per coordinar-se als dos àtoms metàl·lics, mentre que en el S_2 pont, cada àtom de sofre disposa de dos parells, un per cada metall. La diferent densitat electrònica en els cicles Fe–S–Fe i Co–C–Co podria veure's reflexada en les diferents propietats topològiques de les unitats Fe_2S_2 i Co_2C_2 . Si aquesta diferència amb el complex de Fe pot assignar-se a la diferent naturalesa del lligand pont o no, és una qüestió que queda oberta i que requereix un estudi més exhaustiu.

L'anàlisi topològica de la Laplaciana revela la mateixa estructura de concentracions i depresions de càrrega que per la geometria experimental excepte en la regió del bent-bond, on ha desaparegut la concentració de càrrega. Al seu lloc es detecta un punt crític (3,-3), però de Laplaciana positiva, i que caldria interpretar-lo com el punt de mínima depressió generat per l'enllaç metall-metall.

Atès que la configuració electrònica $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^*2\pi^*4$ dona lloc al punt crític d'enllaç, caldria preguntar-se si la configuració $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^*2\pi^*4\sigma^*2$ correspon a una situació on s'ha trencat l'enllaç metall-metall. Aquesta qüestió havia estat ja plantejada per DeKock i col.^[188] en l'estudi dels complexos $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2$ i $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2]^{2-}$ encara que amb un enfoc diferent. Aquests autors van remarcar el caràcter F–S i S–S antienllaçant del LUMO en el complex neutre, i malgrat

considerar també al dianió a la geometria experimental, van preveure l'activació de l'enllaç S-S al reduir el complex. Així mateix, la major part dels dos electrons addicionals eren transmesos cap als lligands carbonil. Per altre banda, van fer palès la diferent natura del LUMO en el complex $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$, majoritàriament de caràcter Co-Co antienllaçant, i conseqüentment, van proposar la poca habilitat del complex hipotètic $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{N}_2]^{2-}$ per activar l'enllaç N-N.

S'ha realitzat l'optimització total de la geometria del complex $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)]^{2-}$ en la configuració corresponent a ordre d'enllaç zero Co-Co. Com era d'esperar, la distància Co-Co s'allarga 0.6 Å fins a 3.056 Å (Taula 3.IX, pàg.107) i desapareix el punt crític d'enllaç. En un treball experimental, Ginsburg i col. ^[190] van determinar una elongació de pràcticament 1 Å en el complex $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_2)_2]^{2-}$ respecte al mateix complex neutre. L'enllaç C-C de l'acetilè pont és també debilitat, com proposava el treball de DeKock, consistentment amb la major població de l'orbital π^* . Les càrregues netes obtingudes de l'anàlisi de població de Mulliken (taula 3.XVIII) indiquen l'increment de càrrega dels àtoms

Taula 3.XVIII. Poblacions de Mulliken pels complexos $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$ i $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)]^{2-}$

	Co	C _p	C _f	C _{ac}	O _p	O _f	H
$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$	+0.944	+0.200	+0.057	-0.617	-0.236	-0.266	+0.127
$[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)]^{2-}$	+1.021	-0.112	-0.030	-0.803	-0.411	-0.435	+0.011

p-en el pla de simetria; f- fora del pla; ac- acetilè

de carboni del lligand pont. Així mateix, és remarcable la poca variació en la càrrega neta sobre els àtoms de Co, que de fet, cedeixen la part addicional de càrrega cap als lligands carbonil, que al rebre més retrodonació, allarguen les seves distàncies interatòmiques. Les distàncies Co–C són lleugerament escurçades, probablement com a conseqüència de la major atracció electrostàtica entre els àtoms més carregats. El caràcter multicèntric de la unitat M_2C_2 es posa de manifest en la modificació geomètrica global que pateix al acomodar els dos electrons addicionals, tal com havien proposat Bénard i col. [169].

3.5.5- Efecte de la base i de la correlació electrònica

Amb l'objectiu de valorar l'efecte de la base i de la correlació electrònica en les propietats topològiques, P. Alemany i M. Bénard ens van suministrar les funcions SCF i CI pel complex $Co_2(CO)_6(C_2H_2)$ calculades amb la base B-2 a la geometria experimental.

En cap de les dues funcions es detecta punt crític d'enllaç Co–Co, i segons els valors de la taula 3.X (pàg.108), les propietats dels punts crítics dels altres enllaços resulten poc afectades per la nova base. En tot cas, s'observa un lleuger increment de la densitat en tots els punts crítics. El canvi de signe de la Laplaciana que s'observa en els enllaços C–O és degut al petit desplaçament del punt crític cap a l'àtom d'oxigen. La inclusió de la correlació electrònica no altera les propietats topològiques de la densitat electrònica. Es detecten els mateixos punts

crítics que a nivell SCF, si bé amb valors lleugerament menors de densitat. Com altres autors han observat ^[103, 116], en aquells sistemes on la correlació electrònica no és massa important, la topologia de la densitat electrònica resulta inalterada per l'efecte d'aquesta. Naturalment, els petits canvis que provoca són magnificats en la Laplaciana.

Els valors de les concentracions de càrrega són més grans amb la base B-2 que amb la base B-1, i encara més gran en la base B-DZ (Taula XI, pàg.109). L'augment progressiu de densitat en les concentracions de càrrega va acompanyat de l'augment paral·lel del valor de la Laplaciana. Aquest efecte podria estar relacionat amb la naturalesa mateixa de cada base. En efecte, els valors de l'exponent de la darrera funció gaussiana són, respectivament, 0.08, 0.1173 i 0.4, per la bases B-1, B-2 i B-DZ. Com més petit és l'exponent d'una gaussiana, la densitat que genera és més difusa i ocupa una regió més gran de l'espai. Així, els valors més grans de Laplaciana a les concentracions de càrrega s'obtenen amb la base que té la funció d més contreta, d'exponent 0.4.

Si bé les funcions SCF amb les bases B-1 i B-2 presenten una feble concentració de càrrega en la regió del bent-bond, aquesta concentració no és present a nivell CI (figures 3.13 i 3.14, pàg.110), ni qualsevol altre tipus de punt crític indicatiu d'alguna interferència entre els dos centres metàl·lics. La disminució de la densitat electrònica provocada per la transferència de càrrega a orbitals amb caràcter antienllaçant es veu reflexada també d'aquesta manera.

D'altre banda, els màxims de concentració i depressió es veuen significativament afectats. En la taula 3.XI (pàg.109), la pèrdua de densitat en les

concentracions de càrrega fa que aquestes siguin menys pronunciades, mentre que els màxims de depressió són menys profunds. La funció SCF permet una excessiva acumulació i, per tant, l'apropament dels electrons. L'efecte de la correlació electrònica és allunyar els electrons del nucli de cobalt. La reorganització més significativa té lloc en els forats a i b. La Lapaciana disminueix de 13.4 u.a. a 11.1 i 10.6, respectivament. En altres paraules, les restriccions de la funció SCF genera una excessiva despoblació de l'àtom de cobalt en la direcció de lligand carbonil situat sobre el pla de simetria, augmentant així, erròniament, el caràcter iònic d'aquesta interacció.

A nivell CI, en els punts crítics 1 i 2 (Taula XI, pàg.109) els electrons és on estan més concentrats. La concentració més petita és la nombre 3, situada al mig dels tres lligands carbonil. Aquest fet podria interpretar-se considerant que els màxims 1 i 2 estan en les regions on la pressió dels lligands es menor i el màxim nombre 3 suporta la major pressió dels tres carbonils. Els punts 1 i 2 estan sota la influència del camp generat pel lligand acetilè. El valor de la concentració de càrrega del "parell lliure" de l'àtom de carboni és -0.318 , sensiblement menor que el valor associat al "parell" del carboni carbonílic, -1.276 ua. Aquesta relació no es fa palesa a nivell SCF per cap base. Podriem pensar que el valor de la Laplaciana en un màxim de concentració és indicatiu de la basicitat del parell lliure i/o de la pressió que genera aquest parell. Les repulsions electròniques entre els parells dels lligands i els electrons de valència del metall fan que les concentracions de càrrega a la VSCC de l'àtom metàl·lic s'originin en les zones on aquestes repulsions són menors. L'equilibri entre tots aquests efectes sembla que s'aconsegueixi amb la inclusió de la correlació electrònica. La recerca de relacions entre la Laplaciana i la basicitat i duresa dels lligands, i la validesa del model

VSEPR en sistemes amb metalls de transició haurà de tenir en compte els efectes de la geometria i de la corelació electrònica, i serà un altre línia de recerca a seguir en el futur.

3.6- Complexos sense enllaç metall-metall

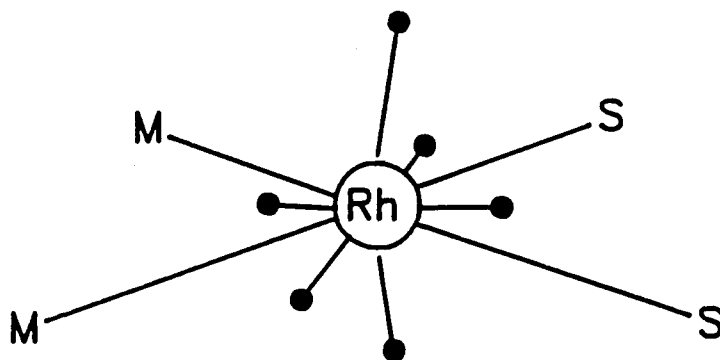
3.6.1- Introducció

Desde els primers treballs de l'any 1965 sobre el conegut catalitzador de Wilkinson, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, els complexos planoquadrats de Rh(I) i Ir(I) han estat i són el centre de nombrosos treballs degut a l'interès que representen com a precursors de catalitzador en processos d'hidrogenació i hidroformilació homogènia ^[191]. Els complexos dinuclears de Rh(I) amb lligands pont tiolat permeten la fàcil introducció de canvis en els lligands pont que indueixen noves propietats catalítiques, tant desde el punt de vista de l'activitat com de la selectivitat, i són molt valuosos en la síntesi de nous productes orgànics ^[192-194].

El grup de química organometàl·lica d'aquest Departament realitza, desde fa anys, la síntesi, caracterització i estudi de la reactivitat catalítica d'aquest tipus de complexos. L'obtenció de l'estructura del nou complex $\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{COD})_2$ amb pont ditiolat amb una distància metall-metall de només 2.876 Å, i amb ordre enllaç formal metall-metall igual a zero, ha motivat la investigació de les propietats topològiques de la densitat electrònica.

3.6.2- El complexe $Rh_2(\mu-S(CH_2)_2S)(COD)_2$

S'ha realitzat un càlcul SCF amb la geometria experimental determinada mitjançant raigs X. L'anàlisi topològica de la densitat electrònica mostra la presència d'un punt (3,+1), associat al cicle format per la unitat Rh_2S_2 . La Laplaciana mostra l'entorn planoquadrat reflexat en sis concentracions de càrrega en la VSCC dels àtoms metàl·lics. Les figures 3.18 i 3.19 (pàg.120-1) mostren els mapes de Laplaciana en el pla que passa pels dos àtoms de Rh i pel mig de l'enllaç C-C del lligand pont, i en el pla que passa pels dos àtoms de sofre i per un àtom de Rh, respectivament, on es pot observar sis concentracions de càrrega. L'esquema següent mostra la posició de les concentracions de càrrega, quatre en el pla de coordinació i una per sobre i per sota (M és el punt mig de l'etilè). Una vegada més, les concentracions de càrrega reflexen les poblacions dels orbitals moleculars, ocupant les regions on la pressió dels lligands és menor.



A la vista de la problemàtica trobada pel complex $Co_2(CO)_6(C_2H_2)$, s'ha procedit a estudiar l'efecte de la geometria. Així s'ha realitzat un càlcul a una distància metall-metall 0.2\AA més llarga que l'experimental amb el lligand pont congelat, que va resultar en una desestabilització de 1.7 kcal/mol , sense alterar les propietats topològiques. El mateix procediment, però a una distància Rh-Rh 0.2

À més curta va resultar, igualment, en una desestabilització de 3.8 Kcal/mol, però en l'aparició d'un punt crític d'enllaç entre els dos àtoms de Rh. Les febles variacions d'energia amb la distància posen de manifest la flexibilitat d'aquest tipus de complexes. La modificació de la distància Rh-Rh hauria d'anar acompanyada de la corresponent variació de la Rh-S. Per tal d'estudiar aquest efecte s'ha realitzat la optimització simultània d'aquests dos paràmetres. S'ha arribat als valors de 2.793 Å per la Rh-Rh i a 2.464 per la Rh-S, més curta i més llarga, respectivament, que els corresponents valors experimentals. El sistema està 11.4 Kcal/mol estabilitzat respecte a l'experimental, i com caldria esperar, es detecta punt crític d'enllaç Rh-Rh, amb un valor de la densitat al punt crític de 0.035 u.a. L'optimització total de la geometria d'aquest complex és de difícil realització donada l'estructura dels lligands COD. Per aquest motiu s'ha considerat la carbonilació d'aquest sistema que dona lloc al complex $\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)\text{S})(\text{CO})_4$, i del qual no s'han aconseguit cristalls que permetin la determinació de l'estructura.

3.6.3- El complex $\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{CO})_4$

S'ha portat a terme l'optimització total de la geometria complex $\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)\text{S})(\text{CO})_4$, obtenint els valors que es presenten en la taula 3.XVI (pàg.119). En aquest cas s'observa un allargament de les distàncies Rh-Rh i Rh-S respecte al complex amb COD. Les distàncies Rh-CO de 1.989 són lleugerament més llargues que altres publicades a la literatura per complexes similars: 1.817 ^[192], 1.823 ^[191] o 1.880-1.843 ^[194].

Es detecta punt crític d'enllaç entre els dos àtoms de Rh–Rh, amb un valor de la densitat al punt crític de 0.031 ua. Aquest punt crític revela l'existència d'una interferència constructiva entre els dos àtoms metàl·lics.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Carles Bo Jané

ANÀLISI DE LA DENSITAT ELECTRÒNICA EN SISTEMES AMB METALLS DE TRANSICIÓ

DL:T-1561-2009/ ISBN: 978-84-692-4520-0

Capítol 4

ENLLAÇOS METALL-CARBONIL

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

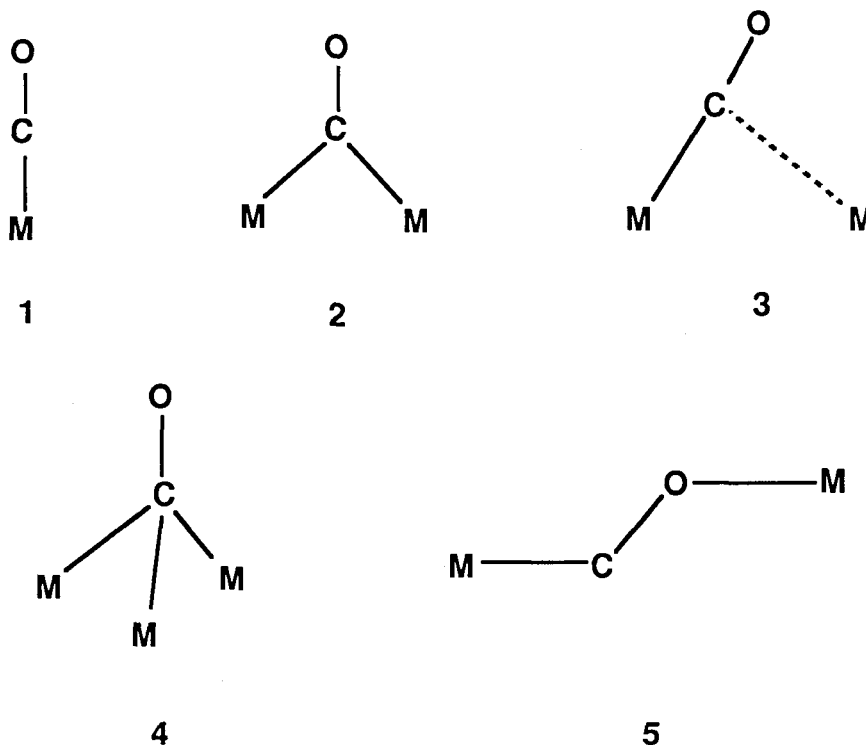
Carles Bo Jané

ANÀLISI DE LA DENSITAT ELECTRÒNICA EN SISTEMES AMB METALLS DE TRANSICIÓ

DL:T-1561-2009/ ISBN: 978-84-692-4520-0

4.1- Introducció

Fonamentalment, cinc modes bàsics de coordinació d'una molècula de CO a un metall es descriuen a la literatura: terminal (1), pont simètric (2), semi-pont (3), triple pont (4) i tipus "end-on" (5).



Diversos treballs deguts a Cotton ^[195], Horwitz i Shriver ^[196], Hoffmann ^[197], Bénard ^[198], i més recentment Hall ^[199-202] han descrit la interacció metall-CO en sistemes moleculars. Tots ells coincideixen amb la hipòtesi original de Cotton, que en els modes pont i semi-pont el lligand carbonil accepta densitat dels orbitals d del metall en el seu orbital π^* . Sargent i Hall van trobar que els carbonils semipont lineals podien també donar densitat electrònica quan

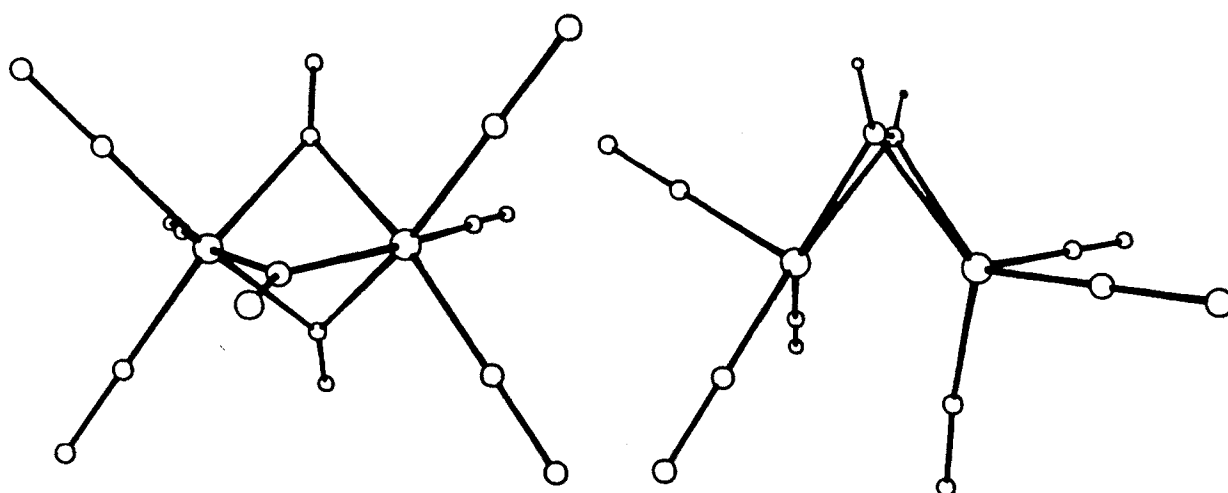
el centre metàl·lic no directament enllaçat és una metall de transició deficient d'electrons. La naturalesa de l'enllaç entre un metall i un carbonil terminal mostra les característiques generals del model de Dewar-Chatt-Ducanson [203, 204] per l'enllaç metall-lligand π acceptor.

L'objectiu del present capítol és mostrar com a partir de la distribució de la densitat electrònica i de la Laplaciana es pot distingir fàcilment la naturalesa de l'enllaç metall-carbonil en un complex binuclear, principalment en els modes de coordinació 1, 2 i 3. El complex $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ s'ha escollit com a model dels modes 1 i 2. El complex $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$, amb un enllaç formal doble metall-metall que va ser estudiat per Bénard i col. [205], presenta un lligand CO semi-pont que juga un paper important en la interacció Fe-Fe, i sembla un model apropiat del mode de coordinació 3. En segon lloc, les propietats que diferencien els lligands carbonil axials i equatorials en el complex $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ es poden investigar en base a la informació obtinguda en els altres complexos. Finalment, és també interessant la caracterització de l'enllaç metall-metall en ambdós complexos, sobretot en el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ on nombrosos autors han posat la seva atenció en el caràcter de la interacció Fe-Fe i és encara un motiu de discussió [206-210].

4.2 - Detalls Computacionals

S'ha utilitzat la mateixa metodologia que la descrita en l'apartat 3.2.1. Les bases han estat del tipus split-valence, que ja s'han descrit pel complex $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$ en l'apartat 3.2.7, i en l'apartat 3.2.2.

S'han considerat les geometries experimentals pels dos complexos. La determinada per Cotton i Troup ^[244] pel complexe $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, i la determinada per Cotton i col.^[245] pel complexe $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{t-Bu}_2\text{C}_2)$, lleugerament modelitzada a a simetria C_s . L'estructura geomètrica d'aquest complexe és molt semblant a la de complexe $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$, però amb els carbonils en disposició eclipsada, de manera que un carbonil queda semi-pont entre els dos àtoms metàl·lics.



$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

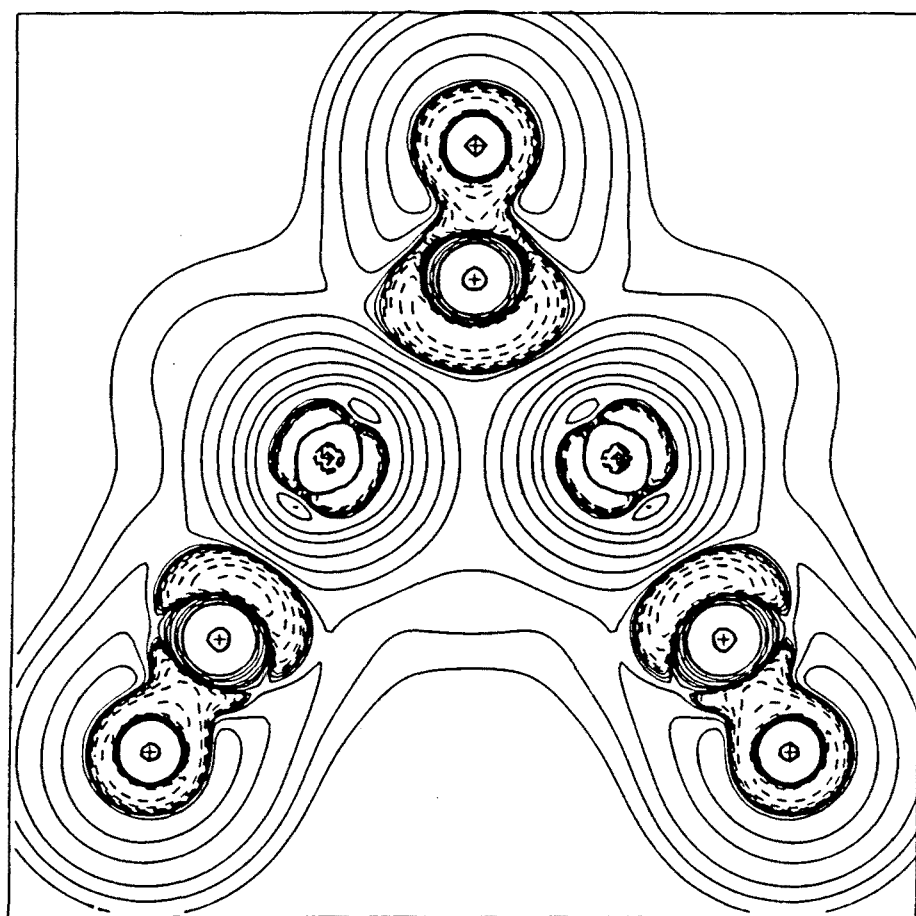
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$

4.3 - Carbonil Terminal i Pont

Plenament d'acord amb el model de parells de Lewis, el monòxid de carboni exhibeix dues concentracions de càrrega, una en la zona no-enllaçant de cada àtom. Els valors calculats de la Laplaciana en els màxims de

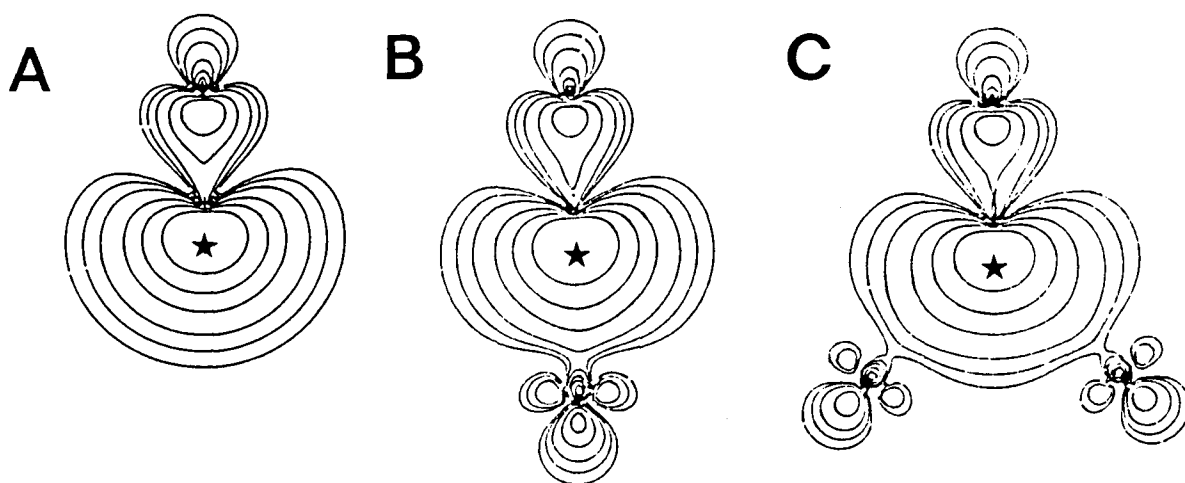
$-\nabla^2\rho$ són -1.26 pel de l'àtom de carboni i -3.75 per l'oxigen. Un mapa de la Laplaciana per $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ en un pla que conté els dos àtom de ferro i un lligand CO pont es mostra en la figura 4.1. Les característiques que més resalten són l'alta polarització dels àtoms metàl·lics i els petits canvis que es produeixen en la capa de valència dels lligands carbonil. D'acord amb l'entorn octahèdric, cada àtom de ferro presenta vuit concentracions de càrrega en la seva VSCC, i sis forats en la regió de depressió, situats en els vèrtex i les cares d'un cub, anàlogament a la descripció que s'ha fet pel complex $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ i pel $\text{Rh}_2(\text{tcl})_4\text{CO}$.

Figura 4.1. Mapa de Laplaciana pel complex $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ en el pla que conté els dos àtoms de ferro, dos carbonils terminals i un carbonil pont.



Les diferències entre la distribució de la Laplaciana d'un CO terminal i d'un CO lliure no són significatives. En un CO pont, la reorganització electrònica és més pronunciada. L'àtom d'oxigen d'un CO terminal té una concentració de càrrega no-enllaçant com en el monòxid de carboni, però en un carbonil pont, l'àtom d'oxigen exhibeix dues concentracions de càrrega no-enllaçants tal com ho fa l'oxigen d'un grup cetònic ^[63]. És interessant el fet que l'àtom de carboni del CO pont només presenti una concentració de càrrega en la seva zona no-enllaçant, dirigida cap al centre de la línia Fe-Fe, de la mateixa manera que un CO terminal la dirigeix cap a un àtom de Fe. La interacció amb els dos àtoms metàl·lics no és capaç de separar el parell lliure en dues concentracions de càrrega, com passa per exemple amb la formamida ^[63]. En qualsevol cas, el mapa de la Laplaciana mostra una incipient deslocalització del parell lliure del carboni cap als forats dels centres metàl·lics. Aquesta deslocalització es fa més palesa en els mapes de la figura 4.2.

Figura 4.2. Densitats del forat de Fermi per l'electró de referència situat en la concentració de càrrega de càrrega de l'àtom de carboni per diferents carbonils. (A) Aïllat, (B) Terminal, (C) Pont.



Aquests mapes corresponen a densitats del forat de Fermi per un CO aïllat (4.2.A), terminal (4.2.B) i pont (4.2.C). El forat de Fermi (el lector és adreçat a l'apartat 2.7.6 per una descripció més detallada) és una mesura del grau de deslocalització en l'espai d'un electró. Fixat un punt de l'espai on es situa un electró de referència, el forat de Fermi és la distribució a l'espai que exclou la presència d'un altre electró del mateix spin. Si l'electró de referència està molt localitzat a la seva posició, generarà un forat concentrat al seu entorn. Si al contrari, l'electró de referència està relativament deslocalitzat, el seu forat estarà també deslocalitzat en l'espai. En els tres mapes de la figura 4.2 l'electró de referència està situat en la concentració de càrrega associada al parell lliure de l'àtom de carboni del carbonil indicat amb una estrella. El forat de Fermi pel monòxid de carboni (figura 5.2.A) no es veu substancialment alterat quan es compara amb el carbonil terminal (figura 5.2.B). Es destacable, però, com apareix una clara deslocalització cap a l'àtom metàl·lic, principalment en la zona no enllaçant d'aquest àtom. Quan passem al carbonil pont (figura 5.2.C), el forat s'exten cap als dos àtoms de Fe, indicant clarament la deslocalització del parell lliure del carboni per formar l'enllaç amb els dos àtoms de ferro.

Una descripció més quantitativa pot ser obtinguda de les dades recollides a la Taula 4.I. Quan el monòxid de carboni es coordina a un metall com a grup terminal, hi ha un increment de la densitat electrònica en el màxim de concentració (parell lliure), mentre que en el màxim de concentració no enllaçant de l'àtom d'oxigen, la densitat electrònica es redueix amb la coordinació. En el mode de coordinació pont, la densitat del parell lliure de l'àtom de carboni és més feble i menys concentrat ($\nabla^2\rho = -0.81$) que en la

molècula de CO i que en el CO terminal ($\nabla^2\rho = -1.26$), donat el caràcter més deslocalitzat d'aquest parell electrònic.

Taula 4. I Propietats d'alguns punts crítics de $-\nabla^2\rho$ calculades per diferents grups CO

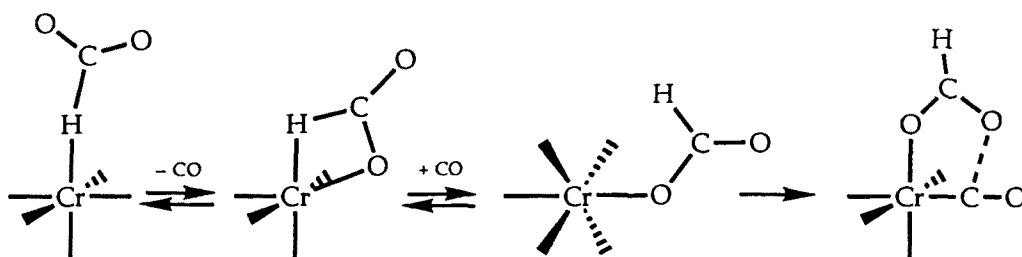
	Carboni			Oxigen			cp-O-cp'
	ρ	$-\nabla^2\rho$	tipus	ρ	$-\nabla^2\rho$	tipus	
Monòxid de Carboni	0.323	-1.262	(3,-3)	0.897	-3.727	(3,-3)	
	0.139	+0.061	(3,+1)				
<i>Fe₂(CO)₉</i>							
Terminal	0.337	-1.258	(3,-3)	0.885	-3.571	(3,-3)	
	0.135	+0.061	(3,+1)				
Pont	0.281	-0.814	(3,-3)	0.882	-3.673	(3,-3)	124°
	0.190	-0.021	(3,-1)				
	0.127	+0.073	(3,+1) ^a				
<i>Fe₂(CO)₆C₂H₂</i>							
Semi-pont	0.302	-0.965	(3,-3)	0.867	-3.481	(3,-3)	103°
	0.169	+0.035	(3,-1)	0.862	-3.422	(3,-3)	
	0.167	+0.044	(3,-1)				
	0.135	+0.070	(3,+1) ^a				
<i>Mn₂(CO)₁₀</i>							
Equatorial	0.336	-1.225	(3,-3)	0.885	-3.542	(3,-3)	
	0.145	+0.649	(3,-1)				
	0.151	+0.744	(3,+1)				
	0.140	+0.750	(3,+1) ^a				
Axial	0.344	-1.271	(3,-3)	0.885	-3.550	(3,-3)	
	0.141	+0.757	(3,-1)				

a) Punt crític al voltant de l'àtom de carboni en el pla perpendicular al pla M-CO-M.

L'àtom d'oxigen presenta dues concentracions de càrrega en el pla dels nuclis ($\nabla^2\rho = -3.67$), que formen un angle amb l'àtom d'oxigen de 124°. En la molècula

de formamida els màxims van resultar ser més pronunciats ($\nabla^2\rho = -6.25$) [63]. Davant d'aquests resultats, podria dir-se que l'oxigen d'un carbonil pont és menys bàsic que el d'una cetona.

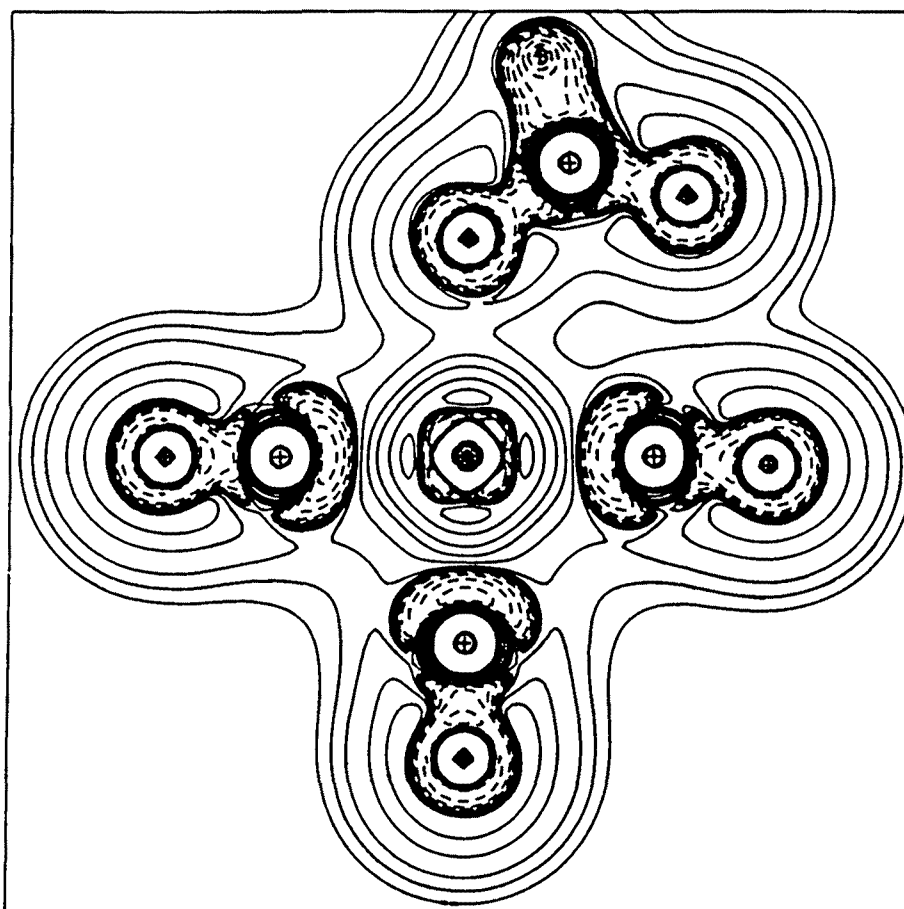
En la capa de valència de l'àtom de carboni del CO aïllat hi ha una regió de depressió de càrrega en forma de torus. El punt crític que es detecta és de fet un punt (2,0), ja que una de les corvatures, corresponent a la direcció del torus, és zero. Aquest punt, que té un valor de $\nabla^2\rho = 0.061$, està indicat a la taula 4.I com a (3,+1). Quan el CO perd la simetria cilíndrica, com per exemple en la molècula de formaldehid, apareixen forats per sobre i per sota del pla, formant un angle d'uns 110° amb l'eix C-O [63]. Aquests punts crítics han estat identificats com els punts on es produiria un atac nucleofílic [63, 115]. En l'estudi de la inserció del diòxid de carboni en l'enllaç Cr-H del complex $[\text{HCr}(\text{CO})_5]$ [211], hem detectat també que els forats d'un carbonil metàl·lic identifiquen els punts d'atac d'un nucleòfil. En l'esquema següent es representa el mecanisme proposat, en el que la geometria



del producte final ha estat interpretada proposant l'existència d'una interacció estabilitzant entre el parell lliure de l'àtom d'oxigen del formiat i l'orbital π^* del lligand CO adjacent, de la mateixa naturalesa que la que es produeix en una addició nucleòfila. L'anàlisi topològica de la densitat electrònica mostra

l'existència d'un punt crític d'enllaç entre aquest dos àtoms, representat esquemàticament amb la línia puntejada en l'esquema anterior. El mapa de la Laplaciana de la figura 4.3 posa en evidència aquesta interacció estabilitzant entre el forat del lligand CO equatorial i un màxim de concentració en la VSCC d'un oxígen del formiat ^[212], on ademés es detecta un punt crític d'enllaç entre aquells dos àtoms.

Figura 4.3. Mapa de Laplaciana del complex $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{OCHO})]^-$, producte final de la inserció del CO_2 en l'enllaç Cr-H del complex $[\text{HCr}(\text{CO})_5]^-$.



En el complex $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, el carboni pont també exhibeix forats en la seva capa de valència, del tipus (3,+1), que es detecten per sobre i per sota del pla de coordinació. L'angle que formen aquests màxims amb l'eix C–O és de 72.5° , remarcablement menor que per un carboni cetònic ^[63]. Els valor de la Laplaciana al punt crític és 0.073, lleugerament menor que en el carbonil aïllat i que en el terminal, i indicatiu de la major activació produïda per la coordinació als dos centres metàl·lics.

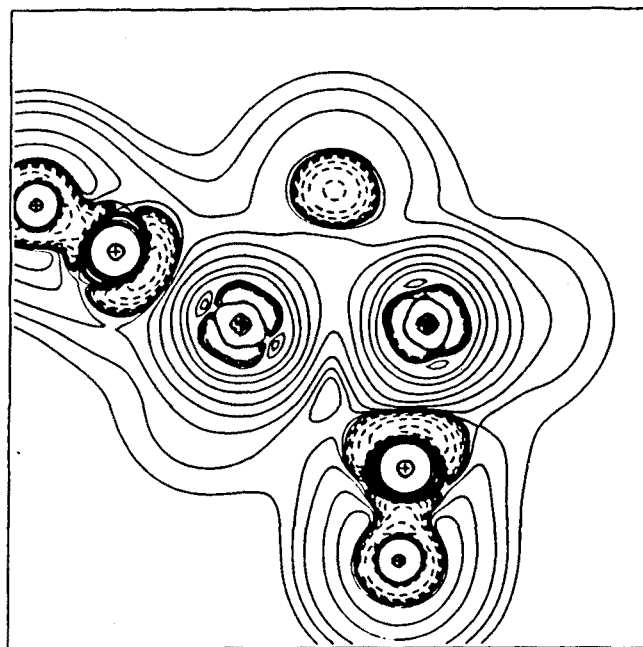
Ens podríem plantejar perquè l'activació del CO pont és més accentuada en el pla perpendicular al pla M–CO–M. El punt crític corresponent que es detecta en el pla M–CO–M és del tipus (3,-1) i el valor de la Laplaciana és -0.021. Respecte al monòxid de carboni, s'observa un clar augment de densitat en aquesta zona i consegüentment s'amplia a zona de concentració de càrrega. Aquest fet podria reflectir l'efecte de la retrodonació que tindria lloc majoritàriament en aquest pla. La retrodonació mereix, però, un petit comentari. El concepte de la retrodonació està íntimament lligat a la teoria d'orbitals moleculars, i s'enten com la interacció entre dos orbitals dels fragments, un ple del metall amb un buit del lligand, de simetria adequada. La retrodonació s'ha d'interpretar doncs amb molta cura fora del marc dels orbitals moleculars. Quan s'analitza la densitat o la Laplaciana, s'estan analitzant a l'hora tots els orbitals moleculars i és compromès diferenciar els efectes que s'assignen a uns orbitals concrets. El que si sembla que mostri la Laplaciana és que els fluxes electrònics que s'assignen a la retrodonació no són tan exagerats com es podria interpretar dels conceptes de donació i retrodonació amb un marcat caràcter iònic, i en tot cas, semblaria més real parlar de reorganització electrònica. Quan un CO es coordina a un metall, no té altre opció

que utilitzar els orbitals buits per reorganitzar-se, ja que és l'únic grau de llibertat que li dóna la funció d'orbitals moleculars.

4.4 - Carbonil Semi-Pont

La figura 4.4 mostra el mapa de la Laplaciana pel complex $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$ en el pla que conté els dos àtoms de ferro, un carbonil terminal i el carbonil semi-pont. En aquest pla, i com en un carbonil pont, la VSCC de l'àtom d'oxigen del carbonil semi-pont exhibeix dues concentracions de càrrega en la seva zona no-enllaçant. En aquest cas, l'angle que formen els dos "parells lliures" és de 103° , remarcablement menor que per un carbonil pont.

Figura 4.4. Mapa de Laplaciana pel complex $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$ en el pla que conté els dos àtoms de ferro, un carbonil terminal i el carbonil semi-pont.



Desde el punt de vista topològic és un tan intrigant el fet que, mentre que la densitat electrònica no reflecta un punt crític d'enllaç entre el carbonil semi-pont i el segon àtom de Fe, els punts crítics de la VSCC de l'oxígen mostren clarament aquesta interacció. Notar també en la figura 4.4 com la regió de concentració de càrrega del parell lliure del carboni és lleugerament polaritzada cap al forat del segon centre metàl·lic.

La tendència del carbonil semi-pont a acceptar densitat en el pla de coordinació és posa de manifest per les propietats dels forats de l'àtom carboni. En aquest pla, la densitat electrònica als punts crítics és més gran que en el del pla perpendicular, i además està menys deprimida (taula 4.I). La Laplaciana mostra doncs la deficiència de càrrega dels carbonils pont i semi-pont en el pla perpendicular al pla de coordinació, indicant aquest punts els llocs preferents per l'atac d'un nucleòfil.

4.5- Propietats Atòmiques

La teoria d'àtom en molècules ^[45] comporta, a partir dels punts crítics de la densitat electrònica, la definició d'àtom com la unió d'un atractor i la seva plataforma. Els contorns de l'àtom, ben definits amb les superfícies de flux zero, estableixen els límits per la integració de la densitat electrònica en aquest volum, i obtenir així els valors de diverses propietats associades a cada àtom.

Naturalment, aquesta partició de l'espai porta associada els conceptes d'additivitat i transferabilitat de les propietats atòmiques.

Si bé no és l'objectiu bàsic d'aquesta memòria el càlcul d'aquests tipus de propietats, s'han realitzat diversos assatjos en el nostre laboratori, i és presentaran a continuació alguns resultats que poden donar una nova llum a la discussió d'aquest capítol. Les dificultats d'aquest tipus de càlculs són diverses. Per una banda, l'enorme temps de càlcul que consumeixen aquestes integracions comparat amb un anàlisi de Mulliken, les faria inviables per obtenir nomès el valor de la càrrega atòmica. Per altre banda, l'algoritme que s'aplica el programa PROAIM ^[56, 57] presenta algunes falles en aquelles situacions on la superfície és complexa i els gradients de la densitat baixos, que impossibiliten portar a terme la integració. Finalment, les funcions obtingudes a la geometria experimental que s'han utilitzat no corresponen exactament als mínims de la hipersuperfície de potencial, i per tant, les forces del virial no són zero. Aixó representa que l'energia total no és la suma de les energies dels àtoms, i per tant, hem de considerar que les energies que es presenten tenen un significat relatiu. Aquesta limitació no afecte però a les poblacions atòmiques ni a les components del moment quadrupolar, Q_{ij} . A la taula 4.II es presenten diverses propietats atòmiques evaluades pel monòxid de carboni a la geometria experimental amb una base split-valence, pels carbonils pont i terminal del complex $Fe_2(CO)_9$, pel carbonil semi-pont del complex $Fe_2(CO)_6(C_2H_2)$ i pels carbonils equatorials i axials del $Mn_2(CO)_{10}$.

Taula 4.II. Propietats Atòmiques dels diversos carbonils. Energies i components del moment quadrupolar en unitats atòmiques.

	CO			Fe ₂ (CO) ₉			Fe ₂ (CO) ₈ (C ₂ H ₂)			Mn ₂ (CO) ₁₀		
	C	O	C _p	O _p	C _t	O _t	C _{sp}	O _{sp}	C _{eq}	O _{eq}	C _{ax}	O _{ax}
N(Top)	4.89	9.11	5.39	9.10	4.98	9.04	5.29	9.13	5.05	9.10	4.98	9.09
N(M)	5.73	8.27	5.93	8.34	5.65	8.27	5.94	8.32	5.79	8.27	5.58	8.30
K	37.486	76.435	37.750	76.262	37.679	76.220	37.685	76.315	37.730	76.374	37.738	76.336
Q _{xx}	+0.032	-0.281	-0.481	-0.338	-0.837	-0.330	-0.737	-0.401	-0.603	-0.325	-0.962	-0.360
Q _{yy}	+0.032	-0.281	-1.532	-0.611	-0.877	-0.345	-2.222	-0.460	-1.221	-0.363	-0.962	-0.360
Q _{zz}	-0.065	+0.561	+2.023	+0.949	+1.713	+0.676	+2.959	+0.861	+1.824	+0.688	+1.925	+0.720

p- carbonil pont; t - carbonil terminal; sp- carbonil semi-pont; eq- carbonil equatorial; ax- carbonil axial
 N(Top) - Població Atòmica Topològica
 N(M) - Població Atòmica de Mulliken
 K - Energia Cinètica = - Energia Total

Les poblacions atòmiques obtingudes de la integració de la densitat electrònica es comparan amb els valors de l'anàlisi de població de Mulliken. En un treball anterior, Cioslowski i col.^[127] van comparar els valors que s'obtenien mitjançant diferents mètodes i amb diferents bases per diversos complexes amb metalls de transició. La insensibilitat respecte a la base que mostraven les càrregues topològiques no l'exibeixen les de Mulliken, lògicament. En un sistema iònic com el TiCl_4 , les càrreges de Mulliken donaven valors més baixos que les topològiques o les GAPT, que eren de valors similars (les càrregues GAPT s'obtenen a partir de les derivades del moment dipolar respecte a les coordenades atòmiques^[213]). En un sistema amb enllaços no-polars, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, les càrregues topològiques i les GAPT difereixen considerablement, donant les topològiques valors més alts que les de Mulliken i les GAPT, de valors similars. Aquest fet es pot explicar en els següents termes: la càrrega neta sobre un àtom prové de la transferència de càrrega entre àtoms i de la distorsió de la simetria esfèrica del núvol de càrrega assignat a l'àtom. Aquests efectes es tenen en compte de forma diferent en les definicions de Bader i en la de les GAPT. En un sistema iònic, els àtoms no perden la seva simetria esfèrica i la càrrega neta prové fonamentalment dels efectes de la transferència de càrrega, i per tant, les càrregues GAPT i les topològiques donen valors similars. En un sistema covalent, ambdós mecanismes actuen a l'hora, i donen lloc a valors diferents segons el mètode. Les càrregues topològiques són molt afectades per les polaritzacions, ja que aquestes determinen la posició de la superfície de flux zero, i en principi, cal pensar que donen molt poca informació sobre la transferència de càrrega. A pesar de les altes càrregues atòmiques que s'obtenen en la integració de la densitat per la molècula de CO, el moment dipolar és pràcticament zero, ja que les elevades polaritzacions s'oposen al sentit de la transferència de càrrega. A la

taula 4.II s'observen clarament aquestes consideracions. Les càrregues topològiques són en tots els casos més grans que les obtingudes en l'anàlisi de població de Mulliken. Si només volem veure en la càrrega neta una dada indicativa de la transferència de càrrega, probablement les càrregues de Mulliken serien més útils que les topològiques. Hem de tenir en compte que les càrregues topològiques ténen en compte el volum de l'àtom, i aquest pot dependre, per exemple, de la inclusió o no de la correlació electrònica.

Les energies atòmiques, com hem comentat abans, s'han d'interpretar amb molt compte ja que les forces del virial no són zero. A la taula 4.II es llisten les energies cinètiques atòmiques, K , que en el virial, és igual l'energia total canviada de signe. Quan comparem els valors calculats pels lligands carbonil amb els del monòxid de carboni aïllat, podem observar que l'àtom de carboni és estabilitzat mentre que l'àtom d'oxigen resulta desestabilitzat per la coordinació, i que aquesta tendència sembla general per tots els casos. El carboni del carbonil pont del complex $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ és més estable que el del carbonil terminal en unes 70 Kcal/mol. Els carbonis dels carbonils axials i equatorials de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ es presenten amb energies molt semblants. La obtenció de geometries optimitzades permetrà disposar de valors d'energies atòmiques més realistes, i estudiar com es distribueixen les diferents components l'energia en els metalls i en els lligands.

Les components del moment quadrupolar aporten un altre tipus d'informació, potser més interessant, sobre la forma de la distribució de càrrega. La definició de les components del moment quadrupolar fa que la traça sigui zero, és a dir, que $Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0$. En una simetria axial es compleix sempre la relació $Q_{xx} = Q_{yy} = 2 Q_{zz}$. Una esfera aplanada en els pols de l'eix z correspon a

$Q_{zz} > 0$. Les components Q_{xx} i Q_{yy} donen informació dels canvis en la densitat electrònica π , considerant la direcció z com la σ . En el CO aïllat, els valors per l'àtom de carboni són molt petits, indicant la forma pràcticament esfèrica d'aquest àtom, mentre que l'àtom d'oxigen està però més aplanat en els pols. Els dos àtoms manifesten la simetria axial en la relació existent entre Q_{xx} i Q_{yy} , i Q_{zz} . Pel complex $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, la situació és diferent. Els valors per als àtoms de carboni són molt més grans que pel CO aïllat, indicatiu de la pèrdua de la forma esfèrica ocasionada per la coordinació. La diferència fonamental entre el carboni pont i el carboni terminal està en la relació entre els valors Q_{xx} i Q_{yy} . Mentre que en el carboni terminal els dos valors són molt semblants, en el carboni pont s'observa que un és molt més gran que l'altre, indicant clarament la pèrdua de la simetria cilíndrica. Els àtoms d'oxigen es comporten de forma paral·lela. L'oxigen del CO terminal és molt semblant a l'aïllat mentre que el del CO pont mostra una distribució més gran en un pla que en l'altre. El carbonil semi-pont del complex $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$ exhibeix la forma característica d'un carbonil pont. Els valors Q_{xx} i Q_{yy} per l'àtom de carboni ho posen així de manifest. Es destaca, però, que l'àtom d'oxigen manté la simetria cilíndrica, assemblant-se més al d'un carbonil terminal.

El cas del complex $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, on tots els carbonils es classifiquen geomètricament com a terminals, mostra unes característiques interessants. L'estructura alternada dels dos fragments $\text{Mn}(\text{CO})_5$ s'ha interpretat en termes de repulsió electrostàtica entre els CO equatorials. Per altra banda, els angles $\text{Mn}-\text{Mn}-\text{C}_{\text{eq}}$ són iguals a 86° , indicant una certa tendència dels carbonils equatorials a apropar-se cap al segon àtom de manganès. Els valors de les components del moment quadrupolar per als carbonils equatorials i axials mostren

que exhibeixen característiques diferents, i en vista d'aquests resultats, caldria considerar als carbonils equatorials amb un marcat caràcter semi-pont. Aquest resultat un tant sorprenent tindria al seu favor els resultats de càlculs recents sobre aquest complex portats a terme per Veillard, que després d'un càlcul CI amb funcions de polarització en tots els àtoms, ha trobat que el valor de l'energia d'enllaç entre els dos fragments $\text{Mn}(\text{CO})_5$ té una forta component que assigna a la interacció entre els CO equatorials i el segon àtom de Mn. Aquestes interaccions són visibles en l'anàlisi de les components del moment quadrupolar.

Un comentari final és per l'enllaç metall-metall en el sistema $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. L'anàlisi topològica de la densitat electrònica mostra la presència d'un punt crític (3,+3), és a dir un mínim local de densitat, en el centre de la caixa formada pels dos àtoms de ferro i els tres carbonils pont. Si bé recentment Mealli i Proserpio^[210] proposen un enllaç directe entre els dos àtoms de ferro, l'anàlisi topològica estaria d'acord amb els treballs de Summerville i Hoffmann^[207] i Bauschlicher^[208], que proposen que el sistema $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ està sustentat pels lligands pont.

Capítol 5

L'IÓ DECAVANADAT $[V_{10}O_{28}]^{6-}$

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Carles Bo Jané

ANÀLISI DE LA DENSITAT ELECTRÒNICA EN SISTEMES AMB METALLS DE TRANSICIÓ

DL:T-1561-2009/ ISBN: 978-84-692-4520-0

5.1- Introducció

L'ió $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ es classifica com un polioxoanió ^[214]. Els polioxoanions es formen a partir dels òxids dels metalls de transició de la part esquerra de la taula periòdica amb estats d'oxidació alts. En solució, aquests òxids experimenten diversos processos de polimerització que difereixen segons el metall. Aquests processos depenen del pH, i són importants pel V(V), Mo(VI) i W(VI), però no tant pel Cr(VI), Nb(V) i Ta(V).

En el cas del vanadi, l'òxid V_2O_5 de caràcter anfotèric, quan es dissolt en una solució fortament bàsica, l'especie dominant en la solució incolora és l'ió tetrahèdric $[VO_4]^{3-}$. Quan el pH augmenta, la solució s'enfosqueix, passant de taronja a vermell (pH entre 4.5 i 6). Aquest fet és conseqüència de les reaccions d'hidròlisi i condensació que tenen lloc, i que produeixen progressivament diferents espècies $[V_2O_7]^{4-}$, $[V_3O_9]^{3-}$, $[V_4O_{12}]^{4-}$, $[V_{10}O_{28}]^{6-}$, $[HV_{10}O_{28}]^{5-}$, $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$, $[H_3V_{10}O_{28}]^{3-}$, $(H_3V_{10}O_{28})^{6-2}$, etc... En solucions fortament àcides apareixen productes hidratats $[VO_2(H_2O)_4]^+$.

Els polioxoanions exhibeixen estructures relacionades amb les que es troben en estat sòlid: els oxigens formen fragments d'estructura d'empaquetament cúbic i els metalls ocupen llocs de coordinació octahèdrics.

Per altre banda, els òxids de vanadi suportats en alúmina, sílica i òxid de titani (anastasa) són usats com a catalitzadors en una gran varietat de processos d'oxidació, dels quals es poden destacar:

- oxidació de SO_2 a SO_3
- reducció de NO_x amb NH_3 per produir N_2 i H_2O
- oxidació de CO , metanol, etc...

De l'estructura electrònica d'aquests clusters no es té tant coneixement com de la seva reactivitat. D'una banda, els càlculs ab initio sobre sistemes inorgànics són generalment dedicats a l'absorció d'àtoms i petites molècules sobre superfícies metàl·liques pures generalment simulades mitjançant el model de cluster; entre els molts treballs sobre aquest tema poden destacar-se, per exemple, els estudis de oxigen sobre Cu i Ag [215], oxigen sobre Ni [216] o isotiocianat sobre Ag [217]. D'altra banda, els càlculs de bandes tight-binding s'apliquen a bronzes de metalls de transició, que són fases sòlides d'òxid amb estructures metàl·liques d'una o dues dimensions [218, 219]; també s'empreen per estudiar l'estructura d'òxids en l'estat sòlid [220] i l'efecte de les vacants oxigen en aquests cristalls [221].

El nostre interès particular per aquests sistemes s'origina en el treball experimental de Day i col. sobre $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ [222], amb un títol molt suggerent: "Where are the protons in $[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{3-}$?". Aquests autors remarquen el fet que la superfície més empaquetada de l'ió està formada per nou àtoms altament congestionats al voltant de l'oxigen B (figures 5.1 i 5.2). Aquesta superfície és particularment atractiva per estudiar les condicions que decideixen el mode de fixació de grups inorgànics, organometàl·lics o orgànics a un o diversos àtoms d'oxigen.

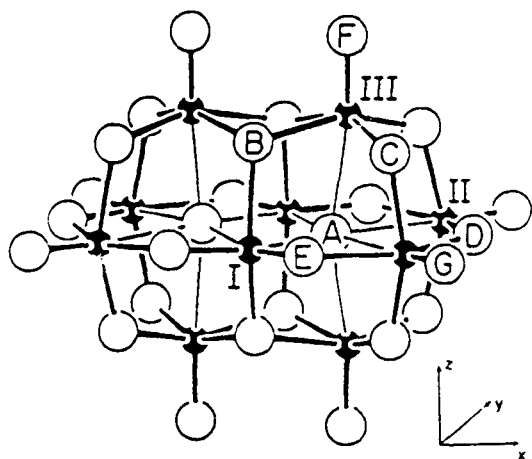
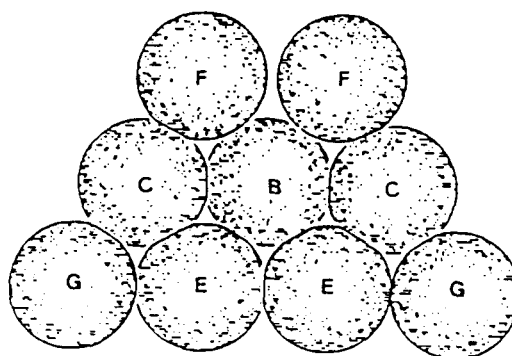
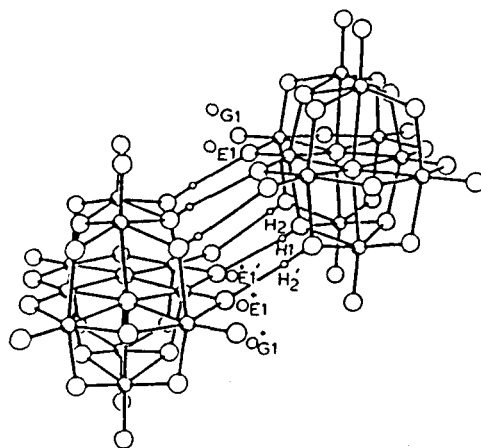
Figura 5.1. Estructura de l'ió $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ 

Figura 5.2. Superfície d'empaquetament d'àtoms d'oxigen

Per definir els factors, incluint la congestió estèrica, que influencien els processos de incorporació [223, 224], és necessari decidir primer quin oxigen de la superfície és suficientment bàsic per servir com a lloc d'enllaç per a petits grups amb caràcter catiònic. L'estructura cristal·lina de $[H_3V_{10}O_{28}]^{3-}$, 1, va ser doncs determinada per Day i col. amb la suficient precisió per a localitzar els protons [222]. En el mateix treball, es va determinar la posició dels protons per $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ (2, cristall), i es va determinar el lloc predominant de protonació en $[HV_{10}O_{28}]^{5-}$ (3, solució aquosa). Els llocs de protonació en $[H_3V_{10}O_{28}]^{3-}$ — dos oxigens C al voltant d'un oxigen B i donant lloc a dimers per ponts d'hidrogen (figura 5.3) — i els de $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ — dos oxigens C oposats respecte al centre de simetria— no són consistents amb un procés de simple desprotonació per anar de 1 a 2.

Figura 5.3. El dímer $[H_3V_{10}O_{28}]_2^{6-}$ trobat en cristalls de $H_3V_{10}O_{28}[(C_6H_5)_4P]_3 \cdot 4CH_3CN$.

Un canvi similar en llocs de protonació s'observa entre 2 i 3, fet que suggerieix que la protonació origina una reorganització no local de la densitat de càrrega que modifica l'escala de basicitats de l'ió no pertorbat $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ [222]. Un estudi preliminar per la determinació dels llocs de protonació en $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ mitjançant R.M.N. de ^{17}O va portar a la conclusió que O_B era el lloc predominant mentre que O_C es protonava en menor grau [225]. L'objectiu que es planteja aquest treball, és la determinació l'escala de basicitats dels sis oxigens externs de l'ió $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ mitjançant l'anàlisi de la informació continguda en la densitat de càrrega i en el potencial electrostàtic, i a partir d'aquesta, fer una comparació entre la posició dels protons en $[H_3V_{10}O_{28}]^{3-}$ i la determinada a partir de raigs-X. Aquest projecte és fruit de la intensa col.laboració amb el Laboratoire de Chimie Quantique de Strasbourg, especialment amb el Dr. Bénard. El càlcul de la funció d'ona i dels potencials electròstàtics ha estat efectuat per Bénard i col. mentre que l'anàlisi topològic de la densitat i la Laplaciana s'ha realitzat al nostre laboratori.

5.2- Detalls Computacionals

Amb la geometria proposada per Day i col. [222] de l'estructura de $Na_6V_{10}O_{28} \cdot 18H_2O$ [226, 227], Rohmer i Ernenwein [228] van realitzar un càlcul SCF de l'ió $[V_{10}O_{28}]^{6-}$. El grup puntual de simetria és D_{2h} , que defineix tres tipus d'àtoms de vanadi que anomenarem V_1 , V_2 i V_3 , i set tipus diferents d'oxigens,

O_A a O_G , representats en la figura 5.1. La molècula apareix com un sistema molt compacte, i pot veure's com un conjunt de 10 octahedres que comparteixen arestes.

La base utilitzada pels àtoms de vanadi és la (11,7,5) de Hyla-Kryspin i col.^[159] contractada a [3,2,2], que representa una base mínima per a les capes internes i de qualitat doble-zeta per a la capa d. Aquesta base suposa tenir els àtoms de vanadi despullats de la capa externa sp. Aquesta elecció es justifica en el fet de que el sistema, amb fort caràcter iònic, assigna als àtoms de vanadi un estat d'oxidació formal de +5. Per aquesta mateixa raó no s'ha afegit cap funció difusa a la capa 3d standard. Per altre banda, aquest estalvi de base pel vanadi permet donar una millor descripció als àtoms d'oxigen, carregats negativament. Així, s'utilitza una base de qualitat triple zeta, construïda a partir de la (9,5) d'Huzinaga^[160] més una funció s d'exponent 0.09 i una funció p d'exponent 0.7. La base final pels àtoms d'oxigen és finalment (10,6) contractada a [4,3]. L'elecció d'aquestes bases resulta també del compromís imposat per la capacitat d'emmagatzematge disponible (12 Gbytes). Aquesta base genera 1404 GTOs (390 s, 238 p i 50d) contractades en 574 CGTOs (142 s, 104 p i 20 d)^[228]. El sistema té un total de 460 electrons.

A partir de la funció d'ona obtinguda es generen dues funcions de R^3 especialment útils per assolir els objectius que es planteja aquest estudi: la densitat electrònica i el potencial electrostàtic.

El potencial electrostàtic es defineix a cada punt de l'espai com:

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|r - R_A|} - \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr'$$

El primer terme de l'expressió anterior representa l'energia de repulsió electrostàtica entre una càrrega puntual positiva a r amb cadascun dels nuclis de càrrega Z_A a R_A . El segon terme és l'energia d'atracció entre la càrrega puntual i el núvol de densitat de càrrega $\rho(r')$. Així doncs, el potencial electrostàtic és l'energia d'interacció entre el sistema molecular i una càrrega puntual positiva; és positiu si la interacció és repulsiva i negatiu si és atractiva. Els punts de l'espai on el potencial sigui mínim (més negatiu) seran els punts on l'energia d'interacció amb un protó sigui màxima, és a dir, els punts on es fixarà un protó. Desde els primers treballs de Scrocco i Tomasi ^[229] el potencial electrostàtic ha estat ampliament utilitzat per a predir les zones de reactivitat d'una gran varietat de sistemes, que queden reflexats en els nombrosos treballs que apareixen en diversos camps: química quàntica, biologia quàntica, farmacologia quàntica^[230-234]. Recentment, Luque i col. ^[235, 236] han utilitzat el potencial electrostàtic per a comparar diferents funcions d'ona, desde obtingudes a partir de mètodes semiempírics fins a incloent la correlació electrònica. No obstant, en general no es pot utilitzar per a predir els punts d'atac nucleofílic, donat que el potencial només conté la part clàssica de la interacció electrostàtica.

La Laplaciana de la densitat electrònica s'ha utilitzat també com a eina predictiva per la reactivitat de molècules, tant davant d'electròfils com de nucleòfils amb notable èxit. Les concentracions locals de càrrega (punts (3,-3) en

$-\nabla^2\rho$) s'identifiquen com bases de Lewis, que es complementaran amb depressions locals de càrrega (punts (3,+3) en $-\nabla^2\rho$) identificats com àcids de Lewis. Una reacció química consistiria en alinear zones de concentració de càrrega de la base amb zones de depressió de càrrega de l'àcid [63]. Així, per exemple, aquests criteris s'han aplicat al complex OC-BF₃ [64], s'han utilitzat per predir les estructures de complexos amb ponts d'hidrogen [237], l'orientació de l'atac nucleòfil sobre el monòxid de carboni [115] i per estudiar substitucions electròfiles [110] i nucleòfiles [143] en sistemes aromàtics. La basicitat dels diferents oxigens en el sistema [V₁₀O₂₈]⁶⁻ hauria d'estar relacionada amb els diferents valors de les concentracions de càrrega, i al mateix temps, les posicions d'aquestes concentracions definirien l'orientació en l'espai dels protons.

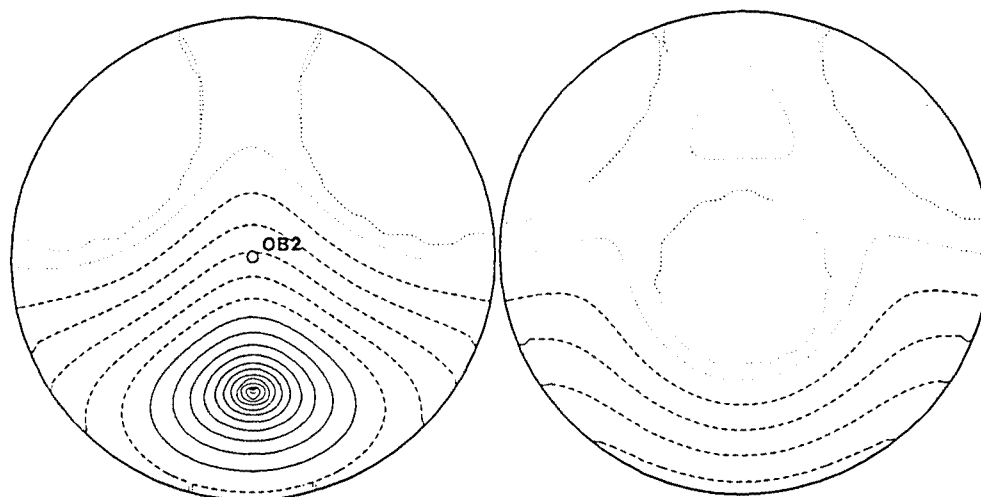
5.3- Topologia de la distribució de potencial electrostàtic

El problema que es planteja per a localitzar els mínims reals és relativament complicat, donada la dificultat pràctica de poder aplicar un algoritme de recerca de punts crítics en la distribució de potencial electrostàtic en aquest cas. Recentment, Gadre i col.[238] han presentat un estudi topològic del potencial electrostàtic, desenvolupant un algoritme de recerca de punts on $\nabla V(\mathbf{r})=0$, i classificant-los amb el mateix criteri que s'aplica a la densitat electrònica. L'alternativa que s'ha utilitzat en aquest cas és calcular seccions esfèriques del potencial electrostàtic i representar-les estereogràficament [239]. El radi de la secció s'escolleix manualment, de manera que contingui el mínim o hi

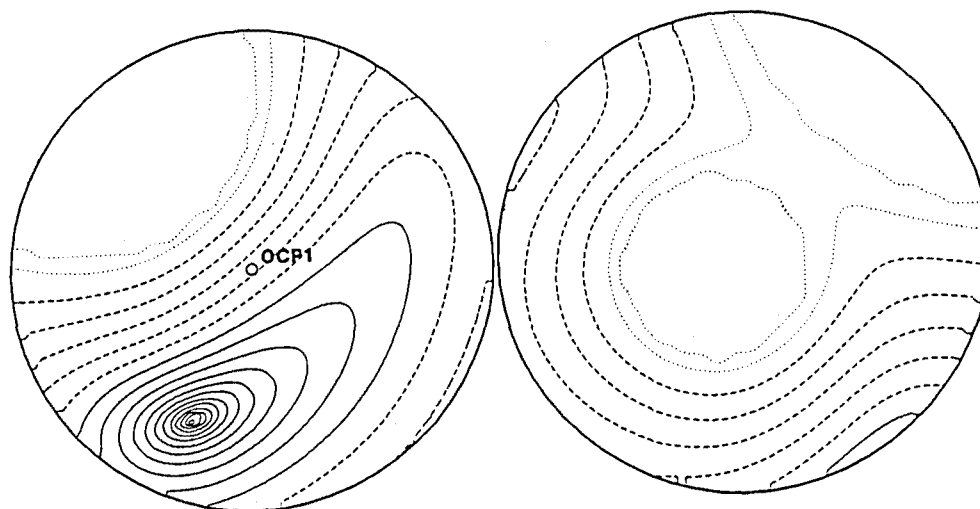
estigui el més a prop possible. També s'han realitzat mapes de seccions planes. Les figures 5.4–7 mostren els mapes corresponents als oxigens B, C, D i G respectivament. El cercle de l'esquerra representa la projecció de la semiesfera superior, és a dir, la col·lecció de punts amb $|z| \geq |z_{\text{centre}}|$, referits als eixos del sistema de la figura 5.1. Els valors dels mínims són: -0.7201 hartree per O_B , a $r=2.4$ bohrs; -0.7040 hartree per O_C , a $r=2.196$ bohrs; -0.6829 hartree per O_D , a $r=2.195$ bohrs; i -0.6315 per O_G , a $r=2.335$ bohrs. Al voltant dels oxigens B i C, el mínim és únic. Per l'oxigen B (figura 5.4), el mínim està contingut en el pla de simetria definit pels quatre oxigens B. El mínim està situat en la projecció de la semiesfera superior, que concorda amb que $z_{\text{mínim}}$ sigui més gran que z_{O_B} . Tal com s'ha dit abans, els oxigens C presenten un sol mínim, localitzat en la semiesfera superior (figura 5.5). Aquest mínim és 10 kcal/mol menys estable que l'associat als oxigens B.

També s'han caracteritzat mínims de potencial associats als oxigens D i G. Contràriament a la situació dels oxigens B i C, els mínims al voltant dels O_D i O_G són bessons, situats un a cada cara del pla de simetria XY que conté aquests àtoms. Els dos mínims estan separats per un punt de sella en el pla XY, de tal manera que genera valls semi-circulars que s'extenen al voltant de cada àtom d'oxigen. Aquestes valls al voltant dels oxigens D apareixen en la secció del pla XZ representat a la figura 5.8. Els mínims bessons associats a l'oxigen D són 23 i 13 kcal/mol més alts que els pous de potencial associats als oxigens O_B i O_C , respectivament. Els mínims associats a l'oxigen G, l'àtom més extern de la superfície d'empaquetament de la figura 5.2, són encara més alts en energia, més de 30 kcal/mol que els de l'oxigen D.

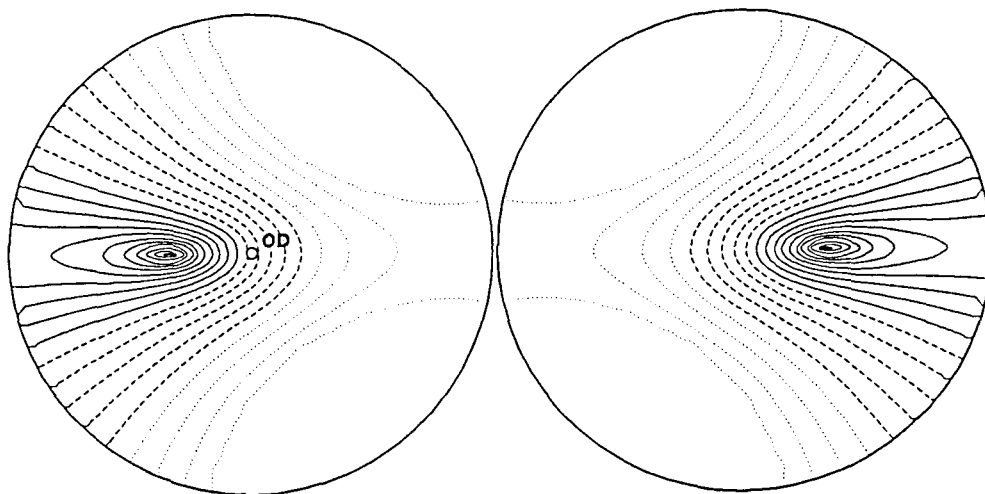
Taula 5.4. Projecció stereogràfica del potencial electrostàtic en una esfera de radi 2.14 u.a al voltant de O_B . El contorn més baix correspon a -0.7201 hartree; el primer correspon a 4.8×10^{-5} hartree; contorns succesius s'incrementen en un factor de 1.5.



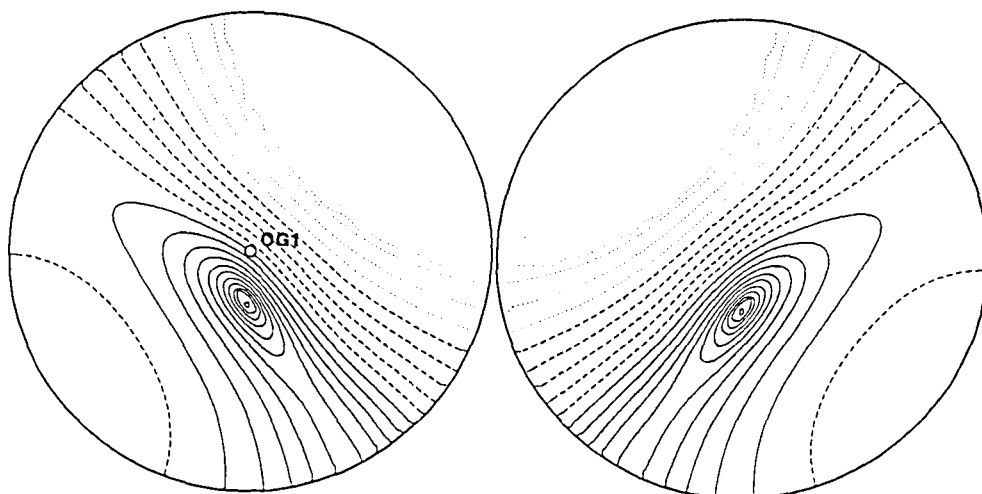
Taula 5.5. Projecció stereogràfica del potencial electrostàtic en una esfera de radi 2.196 u.a al voltant de O_C . El contorn més baix correspon a -0.7039 hartree; la resta com la figura 5.4.



Taula 5.6. Projecció stereogràfica del potencial electrostàtic en una esfera de radi 2.20 u.a al voltant de O_D . El contorn més baix correspon a -0.6829 hartree; el primer correspon a 4.8×10^{-5} hartree; contorns succesius s'incrementen en un factor de 1.5.



Taula 5.7. Projecció stereogràfica del potencial electrostàtic en una esfera de radi 2.30 u.a al voltant de O_C . El contorn més baix correspon a -0.6312 hartree; la resta com la figura 5.4.



No s'ha pogut detectar cap mínim de potencial al voltant dels oxigens E i F, malgrat haver variat el radi de l'esfera entre 2.1 i 2.5 bohrs. Al voltant de l'oxigen F, el potencial electrostàtic decreix uniformement quan s'expandeix l'esfera, i el valor més baix es manté sobre el pla de simetria XZ que conté tots els oxigens F, del que s'ha generat el mapa de la figura 5.8. Es troba un mínim en l'eix Z, a 3.0 bohrs dels dos oxigens F, i a 5.1 bohrs dels dos àtoms O_B més propers. En aquest cas, el mínim obtingut (-0.6818 hartree) no pot associar-se a cap àtom d'oxigen, si no que cal associar-lo als quatre àtoms veïns B i F abans esmentats (figura 5.1).

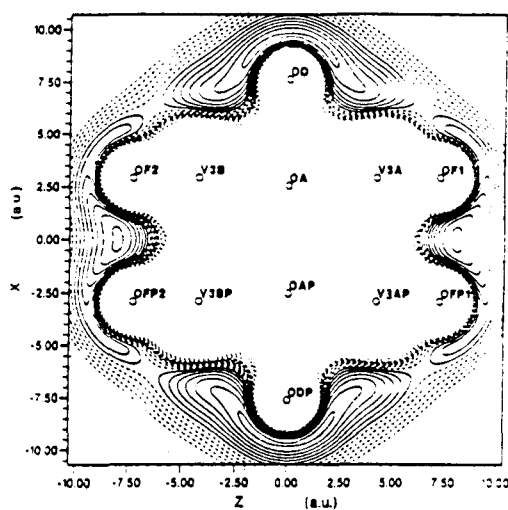


Figura 5.8. Secció del potencial electrostàtic en el pla XZ, que conté els oxigens A, D i F.

El cas dels O_E , pels quals tampoc s'ha pogut localitzar cap mínim, es presenta quelcom diferent. La figura 5.9 mostra el potencial electrostàtic en el pla paral·lel al pla YZ que conté dos oxigens E i dos F. Quatre minims destaquen en aquest pla, situats a 4.0 bohrs d'un oxigen E i a 5.3 bohrs d'un oxigen F, i amb un valor de $z = \pm 3.8$ bohrs. De fet, els minims de la figura 5.9 són de fet punts de sella que connecten els pous associats respectivament als oxigens B i C veïns.

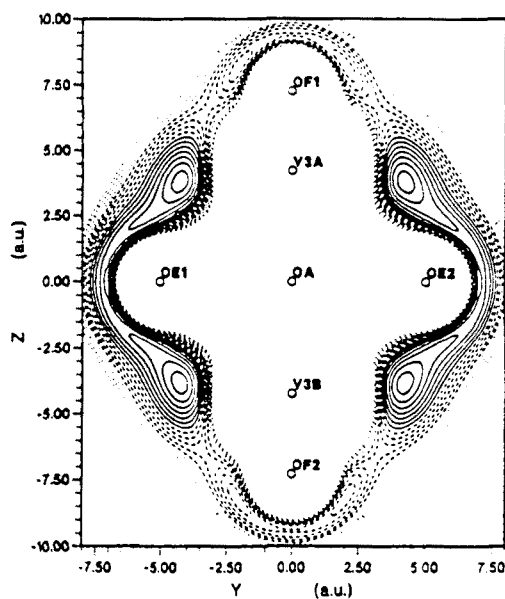


Figura 5.8. Secció del potencial electrostàtic en el pla paral·lel al YZ, que conté dos oxigens E.

Per sintetitzar tot l'exposat, destaquen els profunds pous de potencial que es troben als oxigens B i C. Aquests mínims, caracteritzats mitjançant l'exploració de superfícies esfèriques, estan situats en la semiesfera superior respecte a la coordenada z del centre. Aquests fets estan d'acord amb l'orientació dels protons lligats als oxigens C, B i C en $[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (figura 5.3). Més endavant, en l'apartat 5.5.2 es realitzarà una comparació entre l'orientació real dels protons, els mínims de potencial electrostàtic, i els punts crítics de la Laplaciana. També s'han caracteritzat altres mínims associats als oxigens D i G i en la conca definida per quatre oxigens F i B. No s'ha pogut trobar cap mínim en les rodalies dels oxigens E.

L'ordre relatiu dels mínims de potencial caracteritzats al voltant de l'ió $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ sembla clarament relacionat amb el grau de congestió estèrica de l'àtom veí. De fet, degut a la naturalesa de la força electrostàtica, era d'esperar que el

potencial electrostàtic reflectis aquesta congestió estèrica dels àtoms d'oxigen que tenen veïns carregats negativament, i que contribueixen a disminuir el potencial. Ara bé, els factors locals també poden jugar un paper fonamental en la topologia de la distribució de potencial.

5.4- Estructura Molecular

Hem pogut caracteritzar punts crítics d'enllaç en la densitat electrònica (del tipus (3,-1)) entre tots el parells d'àtoms V-O veïns. Els valors de les distàncies V-O, de la densitat electrònica, Laplaciana i elipticitat per cada punt crític estan recollits en la taula 5.I.

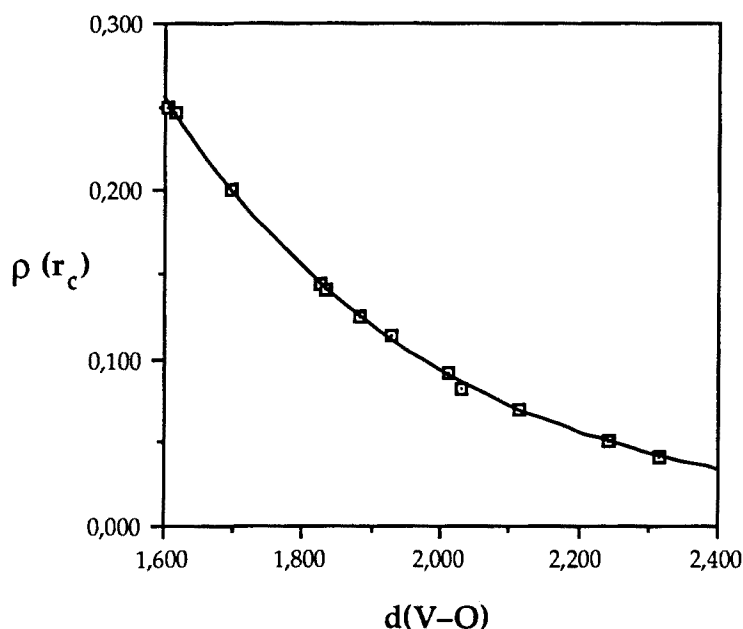
Taula 5.I Propietats dels enllaços en l'ió $[V_{10}O_{28}]^{6-}$

enllaç	d_{V-O} (Å)	$\rho(r_c)^a$	$\nabla^2\rho(r_c)^a$	ϵ^b
V ₂ -O _G	1.605	0.249	0.926	0.002
V ₃ -O _F	1.614	0.246	0.933	0.014
V ₁ -O _E	1.697	0.200	0.723	0.045
V ₃ -O _C	1.826	0.144	0.515	0.013
V ₂ -O _D	1.831	0.141	0.506	0.027
V ₂ -O _C	1.883	0.125	0.441	0.045
V ₁ -O _B	1.927	0.114	0.398	0.036
V ₃ -O _B	2.013	0.092	0.357	0.071
V ₂ -O _E	2.032	0.082	0.351	0.072
V ₁ -O _A	2.116	0.070	0.315	0.007
V ₃ -O _A	2.243	0.050	0.268	0.015
V ₂ -O _A	2.316	0.041	0.229	0.038

^a Valors en unitats atòmiques . ^b Elipticitat.

Podem observar una correlació molt acurada entre el valor de la densitat al punt crític, $\rho(r_c)$, i la corresponent distància V-O en la figura 5.10.

Figura 6.10. Correlació entre la distància d'enllaç V-O i la densitat al punt crític



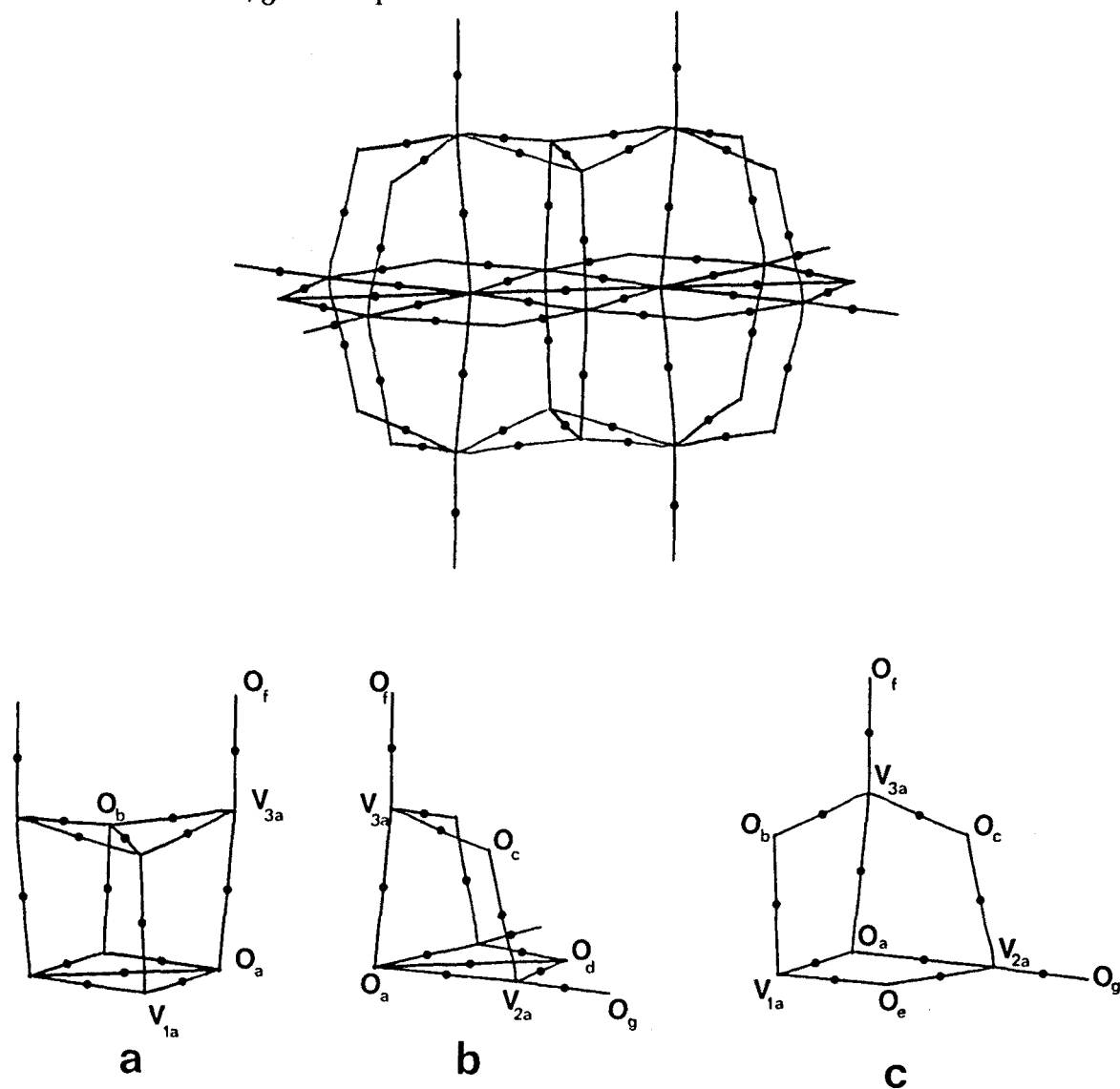
Una relació com aquesta ja ha estat observada per Bader i col. per enllaços C-C en età, benzé, etilè i acetilè [240] i considerant els valors de l'elipticitat, s'ha utilitzat per assignar diferents ordres d'enllaç. Així mateix, Boyd i col. [107] han reportat també correlacions d'aquest tipus en enllaços N-N i S-S. La situació en el nostre cas és quelcom diferent. No hi ha cap elipticitat dels enllaços V-O significativament diferent de zero (taula 5.I). Per tant, amb aquest anàlisi no es pot assignar un caràcter π o oxo a cap enllaç, inclús pel V_2-O_G , el més curt (1.605 Å), o pel V_3-O_F (1.614 Å), que connecten àtoms de vanadi a oxigens terminals. Els valors de $\rho(r_c)$ van de 0.041 u.a. (0.277 eÅ^{-3}) per l'enllaç V-O més llarg (V_2-O_A , 2.316 Å), a 0.249 u.a. (1.680 eÅ^{-3}) per l'enllaç V_2-O_G .

Tots els enllaços V–O es caracteritzen per una corvatura positiva i gran al punt crític al llarg de la direcció del camí d'enllaç (λ_3). El valor de la Laplaciana al punt crític, $\nabla^2\rho(r_c)$, que és igual a la suma de les tres corvatures de la densitat (al punt crític), és ampliament dominada per λ_3 i per tant positiva en tot el marge de distàncies V–O. Per tant, aquestes interaccions V–O estan governades per la contracció de la densitat electrònica cap als nuclis interaccionants. Aquest fet és característic de les *interaccions a capa tancada*, sent els enllaços iònics un cas típic d'aquestes interaccions.

Així mateix, també hem caracteritzat una serie d'enllaços *no esperats*. Concretament entre els oxigens $O_A-O_{A'}$, O_A-O_D i entre $O_B-O_{B'}$. Els valors de la densitat de càrrega en els punts crítics (3,-1) corresponents a aquests parells d'àtoms són respectivament 0.026, 0.026 i 0.037 u.a. Aquests valors tant petits suggereixen un interacció molt feble o residual. Si considerem que els oxigens A tenen una càrrega formal propera a 2 electrons, i que la base per aquests àtoms conté funcions p difuses, podem pensar que aquesta interacció, manifestada en l'existència del punt crític, podria ésser un artefacte que probablement desapareixeria si es realitzés un càlcul amb una base millor o una optimització de la geometria. Entre els oxigens O_c veïns es detecta un punt crític del tipus (3,+1), amb un valor de densitat de 0.015 u.a., originat pel dèbil solapament entre aquests dos àtoms. L'existència d'aquest punt crític suposa la creació d'un cicle (encara que obert) de tres àtoms, $O_c-V_3-O_c$, i com a conseqüència, la creació d'una caixa entre aquests tres àtoms i un oxigen O_A i dos vanadis V_2 i un oxigen O_D , posada en evidència pel punt crític (3,+3) al seu interior. Aquests punts crítics no han de considerar-se representatius de les interaccions que generen l'estructura del sistema, però si són imprescindibles a l'hora de definir les

superfícies de flux zero que constitueixen els contorns de l'espai ocupat pels àtoms en qüestió. En la figura 5.11 es mostra l'estructura molecular del sistema, o "molecular graph", que s'ha disecat en tres subestructures a, b i c, per major claretat. La a apareix dues vegades, la b quatre i la c vuit. Els àtoms estan connectats pels camins d'enllaç, les úniques línies de gradient de la densitat electrònica que uneixen els punts d'enllaç amb els àtoms. Els petits punts estan situats en la posició del punt crític d'enllaç.

Figura 5.11. Gràfic molecular tridimensional i les tres subestructures bàsiques, a, b i c que el constitueixen, generat a partir de la densitat electrònica.



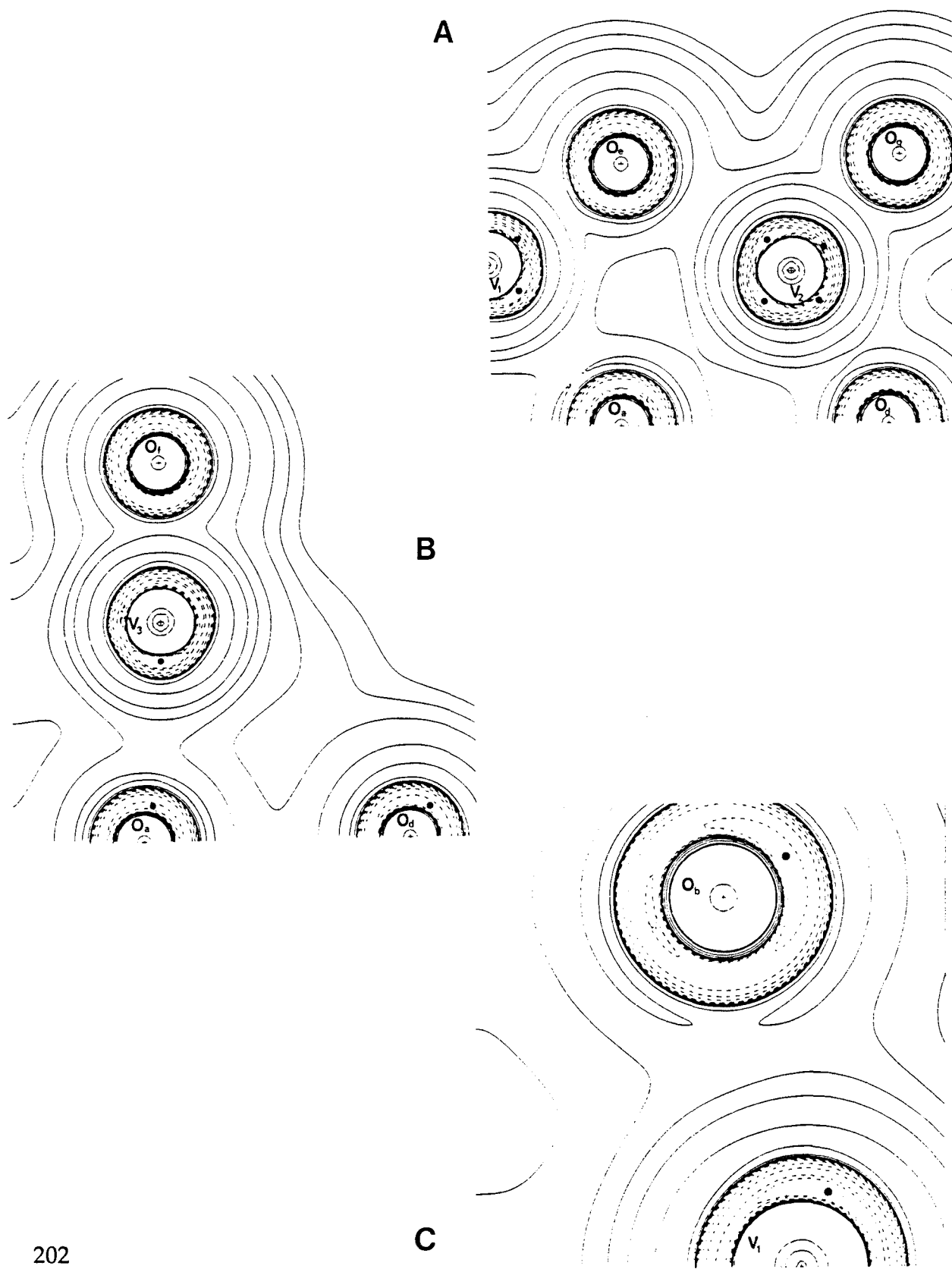
5.5- Topologia de la distribució de la Laplaciana de la densitat electrònica

L'anàlisi dels punts crítics de la densitat electrònica porta al coneixement de quines són les interaccions directes entre els àtoms constituents del sistema molecular, però no de com són aquestes interaccions. De l'anàlisi de la Laplaciana de la densitat electrònica s'obté la informació de com són aquestes interaccions i com els àtoms resulten afectats per elles. En aquest apartat, veurem primer la naturalesa dels àtoms d'oxigen, i com a partir d'aquesta informació i la del potencial electrostàtic podem evaluar quina seria l'orientació dels protons. L'estudi de l'estructura electrònica dels àtoms de vanadi ens permetrà fer una discussió global de l'estructura geomètrica del sistema i relacionar-la amb les interaccions que el formen.

5.5.1- La capa de valència dels àtoms d'oxigen

Els mapes de la figura 5.12 mostren que la distribució de la Laplaciana al voltant dels àtoms d'oxigen exhibeix molt poca polarització. La distribució de la Laplaciana es manté propera a la simetria esfèrica per a tots els àtoms d'oxigen, fet que suggereix un cert caràcter de capa tancada consistent amb la considerable càrrega negativa que suporten. El model d'enllaç iònic en termes de la Laplaciana de la densitat de càrrega que s'ha desenvolupat [66, 109, 112, 241] fa referència a una sola interacció anió-catió, i es basa en les següents consideracions: la càrrega negativa acumulada en la capa de valència de l'anió efectua una força de repulsió en la capa de valència del catió que es polaritza per allunyar-se de l'anió i origina

Figura 5.12. Mapes de Laplaciana en els tres plans més representatius. (A) pla XY, (B) pla XZ i (C) pla YZ. El punts representen les posicions de les concentracions de càrrega.



una concentració de càrrega darrera el catió, en la zona no -enllaçant; al mateix temps, la capa de valència de l'anió sent l'atracció de la càrrega positiva del catió i es polaritza cap a ell, originant una concentració de càrrega en la zona internuclear dirigida cap al catió.

En el nostre cas, cada àtom de vanadi interacciona amb diversos àtoms d'oxigen en diferents direccions, i caldria doncs esperar que el model anterior no fos estrictament vàlid. De fet, apareixen petites concentracions de càrrega en els àtoms d'oxigen en les regions no-enllaçants, en parcial desacord amb el model anteriorment exposat.

Considerem per exemple el cas d'un oxigen de tipus D en posició pont entre dos àtoms V_2 . La Laplaciana no presenta cap màxim local en el pla de l'enllaç (pla XY, figura 5.12A). Dues concentracions de càrrega simètriques apareixen en el pla perpendicular (XZ, figura 5.12B) amb el valor -2.84 u.a. La localització dels punts crítics i els valors de la Laplaciana corresponents es mostren esquemàticament en la figura 5.13, i es llisten a la taula 5.II. Tots els àtoms d'oxigen, excepte els B, exhibeixen una parella de concentracions de càrrega en la zona no-enllaçant. Els oxigens B estan connectats a tres àtoms de vanadi, quedant com a única direcció no-enllaçant l'oposada al trípede metàl·lic. De fet, només es detecta una única regió de concentració de càrrega en aquest lloc, en la direcció esperada.

Figura 5.13. Caracterització dels punts crítics (3,-3) per als àtoms d'oxigen. (A) oxigens D, E i G; (B) oxigens B, C i F. Es mostra el valor de Laplaciana per cada punt crític i, entre parèntesi, els angles que formen amb l'àtom d'oxigen.

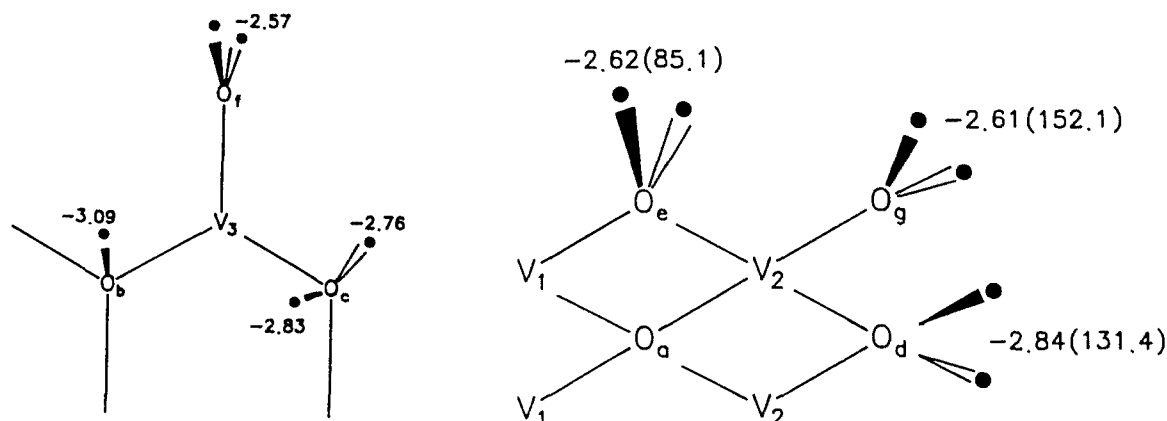
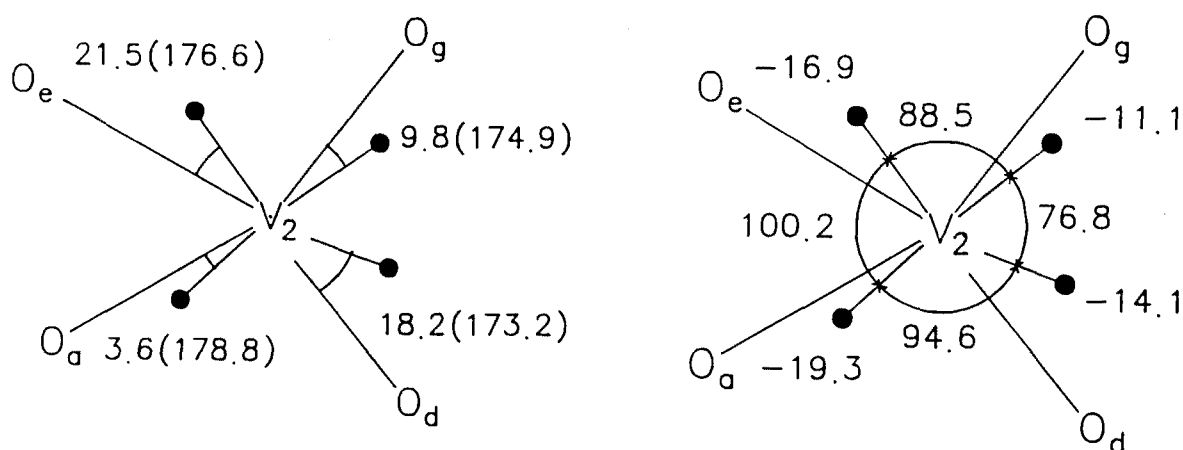


Figura 5.14. Concentracions de càrrega (punts negres) a la VSCC dels àtoms V2. (A) Desviació angular de la direcció V2-punt crític respecte a l'enllaç V-O més proper, i entre parèntesi, respecte a l'enllaç V-O oposat. (B) Valors de Laplaciana a la concentració de càrrega i angles entre elles.



Taula 5.II Direccions Angulars dels Màxims de $-\nabla^2\rho$, dels Mínims de PEM, i dels protons en $[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (en °), definits respecte a l'oxigen proper i als àtoms veïns.

Angle	X = $-\nabla^2\rho(r_{pc})$	X = PEM _{min}	X = H	$-\nabla^2\rho(r_{pc})$ (u.a.)	PEM _{min} (hartree)
XO_BV_3	117.9	115.0	107.9 ^a 129.5 ^a	3.09	-0.7201
XO_BV_1	105.8	111.2	112.4 ^a		
XO_CV_3	107.3	112.5	117.3		
XO_CV_2	105.2	109.9	113.8	2.83	-0.7040
$\text{XO}_C\text{V}_3\text{O}_F^b$	68.5	60.8	46.5		
XO_CO_B	65.7	71.6	81.8		
$\text{XO}_C\text{X}'$	125.2				
$\text{X}'\text{O}_C\text{V}_3$	102.2				
$\text{X}'\text{O}_C\text{V}_2$	103.1			2.76	
$\text{X}'\text{O}_C\text{V}_3\text{O}_F^b$	64.5				
$\text{X}'\text{O}_C\text{O}_B$	147.4				
XO_DV_2	102.5	108.6		2.84	-0.6829
$\text{XO}_D\text{X}'$	131.4	106.3			
XO_EV_2	125.6				
XO_EV_1	101.0			2.63	
$\text{XO}_E\text{X}'$	85.1				
XO_GV_2	103.5	103.7			
$\text{XO}_G\text{X}'$	152.1	142.2		2.61	-0.6315
$\text{XO}_G\text{V}_2\text{O}_D^b$	93.2	103.2			
XO_FV_3	110.5				
$\text{XO}_F\text{X}'$	133.1			2.57	(-0.6818) ^c
$\text{XO}_F\text{V}_3\text{O}_C^b$	52.3				
XO_AV_3	3.9			2.41	
$\text{XO}_A\text{X}'$	162.0				

^a El protó no està localitzat en el pla XZ. ^b Angle Diedre. ^c Mínim de PEM no associat directament a l'oxigen F.

5.5.2- Posició del protó

Les direccions dels màxims de Laplaciana dels àtoms d'oxigen es troben recollits en la taula 5.II com els angles respecte als àtoms veïns. Aquesta taula mostra que la direcció dels mínims de potencial electrostàtic difereixen per no més de pocs graus de les dels màxims de $-\nabla^2\rho$.

Els valors de la taula 5.II mostren que els protons enllaçats als oxigenes B i C en $[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{3-}$ han estat atrapats a la vora d'un punt crític de concentració de càrrega i d'un mínim de potencial electrostàtic. Aquest anàlisi evidència el paper dels factors locals (les concentracions de càrrega al voltant dels àtoms d'oxigen) en determinar la posició dels mínims de potencial. Les concentracions de càrrega al voltant els àtoms d'oxigen podrien influenciar també l'ordre relatiu d'aquests mínims. En efecte, la concentració de càrrega més important dels àtoms d'oxigen es troba en l'àtom O_B (-3.09 u.a.), en probable relació amb les polaritzacions de càrrega convergents originades pel trípede metàl·lic oposat. El següent màxim de $-\nabla^2\rho$ correspon a la parella de concentracions de càrrega dels O_D (-2.84, taula 5.II), seguides immediatament per les concentracions dels oxigenes O_C (-2.83 u.a.). La correlació amb els valors dels mínims de potencial electrostàtic no és senzilla, doncs hi ha un grant salt de potencial entre els mínims de O_C i O_D , que té en compte els efectes no locals (taula 5.II). Malgrat aquesta anomalia, la coincidència entre el mínim més baix de potencial electrostàtic, la concentració de càrrega més important i el lloc de protonació preferent per $[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}]^{5-}$ certament no és fortuïta.

Així mateix, la formació del dímer $[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_2^{6-}$, representat a la figura 5.3, comporta la protonació dels tres oxigens més bàsics, C, B i C d'un monòmer, i la formació de ponts d'hidrogen amb els oxigens E, E i G de l'altre monòmer. A la figura 5.3 es pot observar com els ponts d'hidrogen van a buscar la direcció de les concentracions de càrrega dels oxigens.

Aquesta mateixa interpretació pot ser extesa a altres sistemes. Day, Klemperer i Schwartz ^[242] han estudiat la reactivitat d'altres polioxoanions, com per exemple $\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{4-}$, davant de grups alquil i silil. Aquest polioxoanió presenta una estructura molt silimilar al $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$. Els oxigens similars als del nostre cas haurien de tenir una estructura de concentracions de càrrega equivalent. L'orientació del grup R concorda amb les direccions on esperariem trobar les concentracions de càrrega dels oxigens.

5.5.3- La capa de valència dels àtoms de Vanadi

La última secció d'aquest apartat es dedica a l'anàlisi de la Laplaciana al voltant dels àtoms de vanadi. A diferència de la distribució pràcticament esfèrica trobada per la capa de valència dels àtoms d'oxigen, la dels àtoms de vanadi està considerablement polaritzada, fet que s'observa clarament en els mapes de la figura 5.12. Es caracteritzen sis màxims de $-\nabla^2\rho$ al voltant dels àtoms V_1 i V_2 i cinc pels V_3 . La figura 5.14 (pàg. 204) mostra l'orientació d'aquests màxims al voltant de V_2 en el pla XY. Un exàmen ràpid de la figura 5.14 podria portar-nos a la conclusió errònia que els punts crítics (3,-3) coincideixen aproximadament amb

les direccions dels quatre enllaços V–O. La desviació mitjana de la posició dels màxims respecte a la que haurien de tenir per coincidir amb l'oxigen que tenen davant, és 13.3° i s'obté una correlació molt millor (desv.mitj. 4.4°) quan la direcció del punt crític es compara amb la de l'enllaç V–O oposat. Aquesta nova anàlisi estaria plenament d'acord amb la interpretació de l'enllaç V–O com iònic, i que genera en el catió concentracions de càrrega fora de la superfície interatòmica. Aquest argument podria no ser suficient per a confirmar aquesta hipòtesi, però n'hi ha d'altres.

L'àtom V_3 exhibeix una significativa piramidalització dels enllaços V–O equatorials (figura 5.1). Els punts crítics (3,-3) d'aquest àtom generen una piràmide de base quadrada, orientada de manera que la base és oposada a la formada pels enllaços V_3-O_B i V_3-O_C . El vèrtex apical d'aquesta piràmide està situat en la direcció V_3-O_F , oposat a aquest enllaç. No es detecta cap punt de concentració de càrrega en la direcció axial, oposat a l'enllaç V_3-O_A , sino un punt (3,-1), en probable relació amb la feblesa de la interacció V_3-O_A i amb l'existència dels quatre màxims oposats als enllaços V–O equatorials.

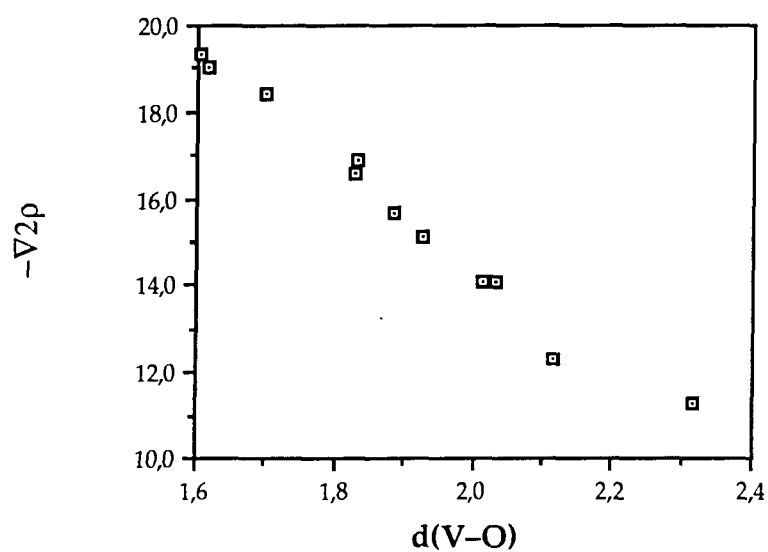
Per altre banda, no es troba cap correlació entre el valor de Laplaciana al punt crític de concentració de càrrega i la longitud de l'enllaç V–O més proper. Tot el contrari. Apareix clarament una correlació inversa entre el valor de $-\nabla^2\rho$ i la longitud de l'enllaç V–O oposat, tal com es mostra amb els valors que es presenten a la taula 5.III i que es representen gràficament en la figura 5.15. Com més curt és un enllaç V–O, més forta és la repulsió que genera l'oxigen sobre la capa de valència de l'àtom de vanadi, i més forta és la concentració de càrrega que origina en la zona no-enllaçant.

Taula 5.III Màxims de $-\nabla^2\rho$ detectats al voltant dels àtoms de vanadi en front la distància V-O oposada.

enllaç	d_{V-O} (Å)	$-\nabla^2\rho$	ρ_{pc}
V_2-O_G	1.605	19.3	1.812
V_3-O_F	1.614	19.0	1.802
V_1-O_E	1.697	18.4	1.750
V_3-O_C	1.826	16.6	1.667
V_2-O_D	1.831	16.9	1.676
V_2-O_C	1.883	15.7	1.631
V_1-O_B	1.927	15.1	1.607
V_3-O_B	2.013	14.1	1.563
V_2-O_E	2.032	14.1	1.561
V_1-O_A	2.116	12.3	1.497
V_3-O_A	2.243	... ^a	... ^a
V_2-O_A	2.316	11.3	1.456

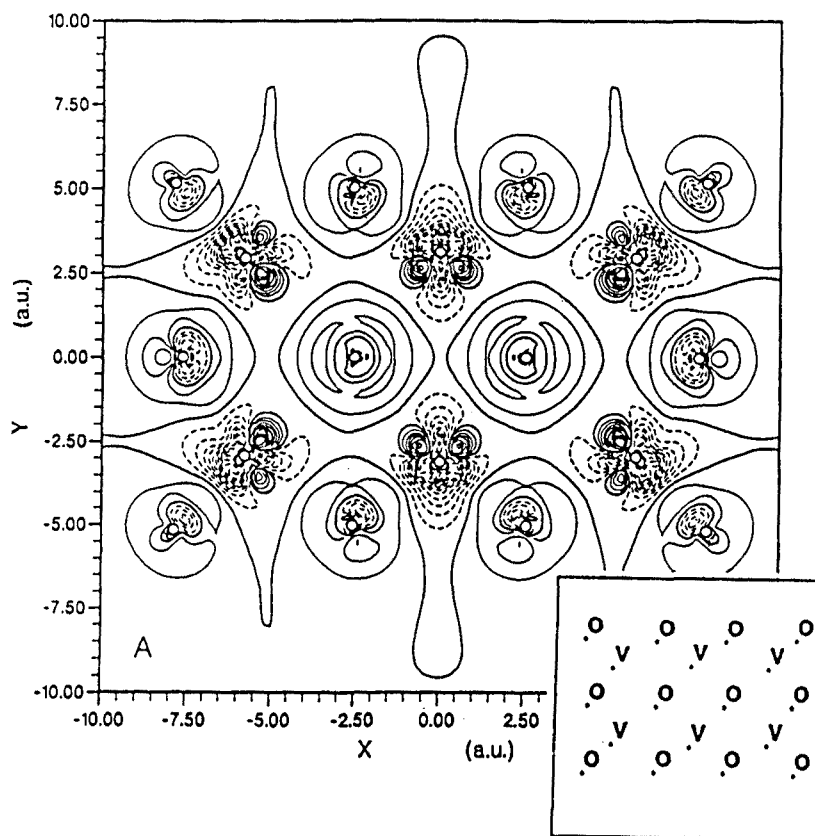
^aNo es detecta cap concentració de càrrega en la direcció V_3-O_F oposada al O_A , sino un punt (3,-1), en probable relació amb la feblesa de la interacció V_3-O_A i amb els quatre punts (3,-3) propers oposats als enllaços V-O equatorials.

Figura 5.15. Correlació entre la distància d'enllaç V-O (en Å) i el valor de la Laplaciana (en ua) a la concentració de càrrega oposada.



La densitat electrònica es deprimeix en la part interna dels enllaços més forts i s'acumula cap a la part externa, és a dir, cap als àtoms d'oxigen dèbilment enllaçats com els O_A . Aquest efecte es pot observar clarament en el mapa de densitat de deformació respecte als àtoms neutres de la figura 5.16. Al voltant dels àtoms de vanadi apareixen només dues zones d'acumulació de densitat en el pla XY i una en el pla XZ. La interpretació d'aquest fenomen no es gens clara a la vista de la naturalesa de la Laplaciana, fet bastant usual en els mapes d'aquest tipus. Es ben coneguda la dificultat d'escollir la referència per a fer la resta de la densitat molecular. En aquest cas s'ha fet respecte als àtoms neutres. Probablement, la utilització dels àtoms ionitzats (V^{5+} i O^{2-}) donaria un resultat més en acord amb les quatre concentracions de càrrega caracteritzades, però seria fàcil questionar la validesa d'aquella referència.

Figura 5.16. Mapa de densitat de deformació respecte a una promolècula construïda a partir dels àtoms neutres.



Les consideracions anteriors clarament estableixen una connexió entre l'orientació de les concentracions de càrrega al voltant dels àtoms de vanadi i la dels enllaços V-O oposats. Estariem d'acord doncs amb el model iònic en quan a la interpretació de les concentracions de càrrega de la capa de valència del catió. Per l'anió, però, no havíem trobat concentracions dirigides cap al catió, sino tot el contrari, dirigides cap a la zona no-enllaçant. Si considerem ara l'estructura que presenten els cations, és clar que cada oxigen trobarà al seu davant, en un àtom de vanadi, una concentració de càrrega originada per un altre àtom d'oxigen, i no tindrà més remei que repolaritzar-se cap a la zona no-enllaçant, zona on les concentracions de càrrega minimitzaran les repulsions.

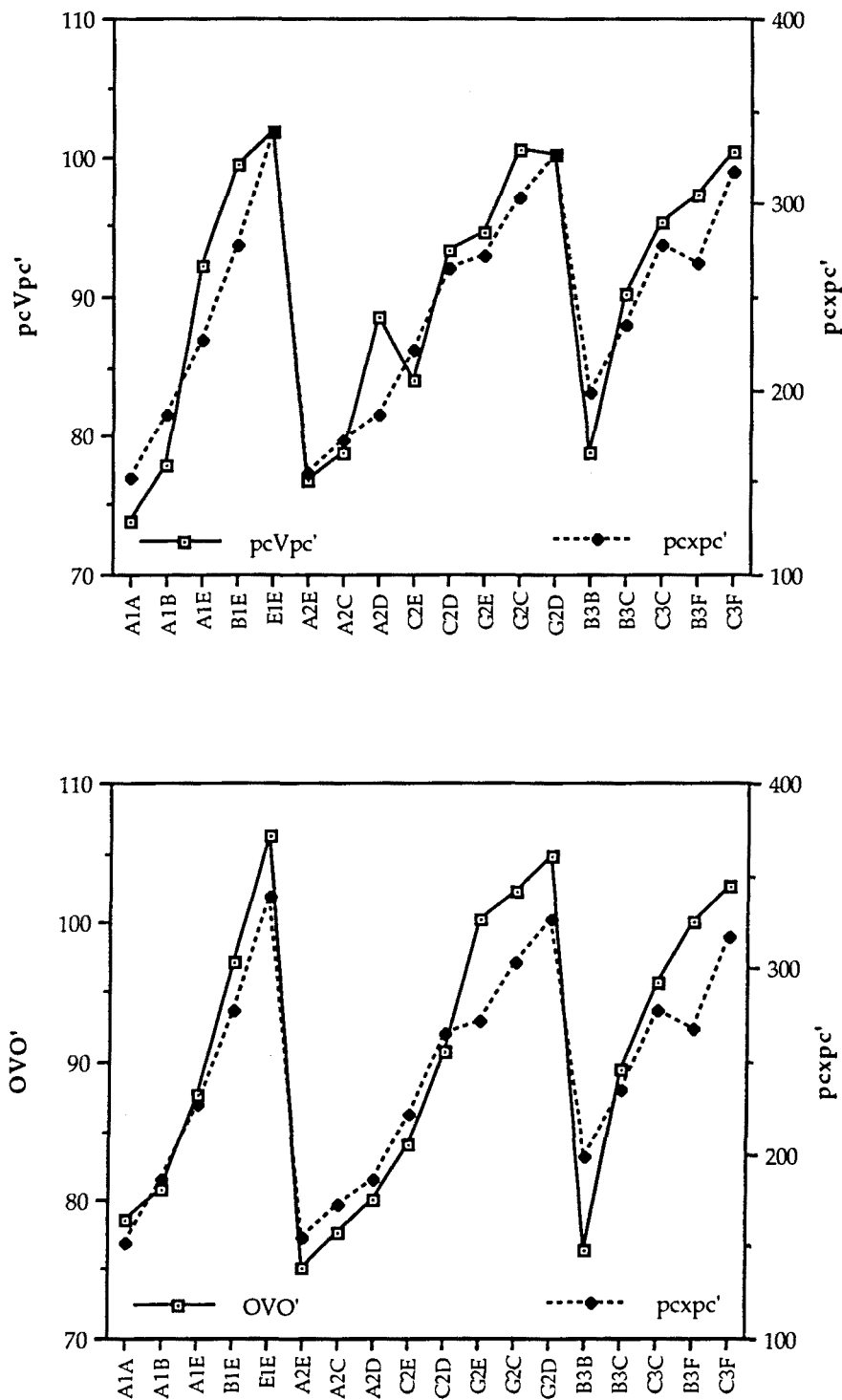
Ara bé, queda per respondre la qüestió de quina interacció domina la direcció de l'altre, i en definitiva la geometria del sistema. En altres paraules, podrien veure's influenciats els valors dels angles V-O per la repulsió electrostàtica de les concentracions de càrrega oposades? En la figura 5.14 podem trobar una primera resposta a aquesta pregunta. En aquesta figura es pot observar, per una banda, que l'angle entre dos punts crítics de l'àtom de vanadi és molt semblant a l'angle O -V-O oposat (per exemple, $P_c-V-P_c=100.2^\circ$, $O-V-O=104.8^\circ$), i que l'angle més gran és el que hi ha entre els dos valors més alts de $\nabla^2\rho$. D'altra banda, l'angle $P_c -V-P_c$ més petit (76.8°) correspon a que també ho sigui l'angle O-V-O oposat (75.0°). Aquesta observació per un àtom de vanadi i quatre de les seves concentracions de càrrega podria ser purament casual o tenir caràcter general. Per investigar aquesta relació, cal extendre l'anàlisi a tot el sistema. La taula 5.IV amplia sistemàticament la correlació comparant el producte de valors de $\nabla^2\rho$ per tots el parells de punts crítics veïns amb l'angle que formen, $P_c-V-P'_c$, i l'angle O -V-O' oposat.

Taula 5.IV. Correlació entre els angles O-V-O' i el producte dels valors de $\nabla^2\rho$ als punts crítics pc i pc' oposats a O i a O' respecte a un àtom de vanadi.

OVO'	Angle OVO'	Angle pcVpc'	$\nabla^2\rho(r_{pc})$	$\nabla^2\rho(r_{pc'})$	pc x pc'
A1A	78.5	73.9	-12.3	-12.3	151.8
A1B	80.8	77.9	-12.3	-15.1	185.7
A1E	87.6	92.1	-12.3	-18.4	226.4
B1E	97.1	99.5	-15.1	-18.4	277.8
E1E	106.2	101.9	-18.4	-18.4	338.6
A2E	75.0	76.8	-11.0	-14.1	155.1
A2C	77.6	78.7	-11.0	-15.7	172.7
A2D	80.0	88.5	-11.0	-16.9	185.9
C2E	84.0	84.0	-15.7	-14.1	221.4
C2D	90.7	93.2	-15.7	-16.9	265.3
G2E	100.2	94.6	-19.3	-14.1	272.1
G2C	102.1	100.6	-19.3	-15.7	303.0
G2D	104.8	100.2	-19.3	-16.9	326.2
B3B	76.4	78.8	-14.1	-14.1	198.2
B3C	89.5	90.1	-14.1	-16.6	234.4
C3C	95.6	95.3	-16.6	-16.6	277.2
B3F	100.0	97.2	-14.1	-19.0	267.5
C3F	102.6	100.4	-16.6	-19.0	316.4

Els valors de la taula 5.IV es representen gràficament en la figura 5.17, on es més senzill observar la correlació entre els valors numèrics. En les dues gràfiques es representen, a l'eix de la dreta, per tots els tríos O-V-O', el producte dels valors de la laplaciana als punt crítics oposats. En la primera es representa els angles O-V-O' i en la segona els angles $P_c-V-P'_c$. D'aquesta manera es pot realitzar d'una sola vegada l'anàlisi de tots els valors. La concordància és realment bona, i és generalitzable a tots els àtoms dels sistema. Malgrat que alguns valors vagin en contra la tendència (per exemple $O_A V_2 O_D$), és clar que l'angle P_c-V-P_c augmenta

Figura 5.17. Correlació entre els angle O-V-O' i els angles $P_c-V-P'_c$.



amb el valor del producte $\nabla^2\rho\times\nabla^2\rho$. La correlació encara és més remarcable quan es fa respecte als angles O–V–O oposats. Es podria dir que l'estructura geomètrica del decavanadat podria resultar d'un procés de "feedback" electrostàtic, doncs les concentracions de càrrega dels àtoms de vanadi s'incrementen amb la fortalesa, es decreixen amb l'elongació de l'enllaç V–O oposat i llavors contribueixen a governar el valor dels angles O–V–O. També es podria considerar que la correlació entre $P_c\text{-V-P}_c$ i $(\nabla^2\rho\times\nabla^2\rho)$ reflecteix la tendència a dos enllaços V–O a repelir-se un a l'altre, donat que es troba que els angles són més grans quan els enllaços són més curts i més forts.

Aquesta relació entre el caràcter iònic i el trencament de la simetria octahèdrica podria ser de caire general. Per exemple, les estructures que presenten alguns alcòxids de oxovanadi ^[196] mostren com la distorsió és adoptada també per aquests sistemes amb marcat caràcter iònic.

5.6- Càrregues Puntuals

La determinació de les càrregues atòmiques puntuals aporta una informació interessant ja que pot donar una indicació de quan a prop està l'enllaç real d'una descripció purament iònica. Les càrregues topològiques i les de Mulliken es presenten a la taula 5.V.

Taula 5.V. Càrregues atòmiques puntuals (en e^-) deduïdes a partir de l'anàlisi de població de Mulliken standard i modificat i de la integració de la densitat electrònica.

	Mulliken standard	Mulliken modificat ^a	Integració densitat	Àtoms de Vanadi
V ₁	+2.13	+2.13		
V ₂	+2.04	+2.04		
V ₃	+2.05	+2.05		
O _A	-2.62	-1.27	-1.51	6
O _B	-0.94	-1.04		3
O _C	-0.89	-0.93		2
O _D	-0.88	-0.94		2
O _E	-0.75	-0.82	-1.02	2
O _F	-0.68	-0.63	-0.85	1
O _G	-0.74	-0.66	-0.89	1

^a S'ha eliminat la contribució de les funcions gaussianes més difuses sobre els àtoms d'oxigen.

Desafortunadament, la poca qualitat de la partició de l'espai per Mulliken (no per ser democràtica és justa) , s'agrava, en aquest cas, per la presència de funcions de base difuses en els àtoms d'oxigen. Els resultats obtinguts són clarament artificials, com indica, per exemple, la càrrega neta de -2.2 pels àtoms O_A. Una distribució de càrregues més consistent s'obté si s'elimina la contribució de la funció difusa dels oxigens (segona columna taula 5.V). Aquesta contribució globalment suma $2.14 e^-$ que no s'atribueixen a cap centre. La població dels àtoms d'oxigen és doncs sotaestimada. Per integració de la densitat de càrrega en l'espai topològic, s'obtenen les càrregues puntuals pels àtoms d'oxigen. Les càrregues netes obtingudes són -1.51 per O_A, -0.85 i -0.89 per O_F i O_G. No va ser possible obtenir els valors corresponents per O_B, O_C i O_D degut a problemes tècnics de l'algoritme alhora de definir la superfície d'integració. Aquestes càrregues es desplacen aproximadament $0.23 e^-$ respecte als valors de Mulliken modificats. Assumint aquesta hipòtesi, la càrrega negativa dels oxigens es decremента amb el

nombre d'àtoms de vanadi que conecta. Els únics àtoms d'oxigen que poden ser raonablement descrits com O^{2-} són els situats a l'interior del cluster i que connecten 6 àtoms de vanadi. El mape de densitat de deformació de la figura 5.16 i la manca de punts (3,-3) en $-\nabla^2\rho$ en el pla XY, confirmen la simetria practicament esfèrica de la distribució de càrrega per O_A . Tots els altres oxigens externs s'espera que tinguin una càrrega de més o menys 1 electró. Considerant l'anàlisi de Mulliken i l'efecte de la integació en els oxigens, les càrregues netes dels metalls serien similars, i rondarien els $+2.4 e^-$.

Capítol 6

CONCLUSIONS I PRESPECTIVES

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Carles Bo Jané

ANÀLISI DE LA DENSITAT ELECTRÒNICA EN SISTEMES AMB METALLS DE TRANSICIÓ

DL:T-1561-2009/ ISBN: 978-84-692-4520-0

PRIMERA

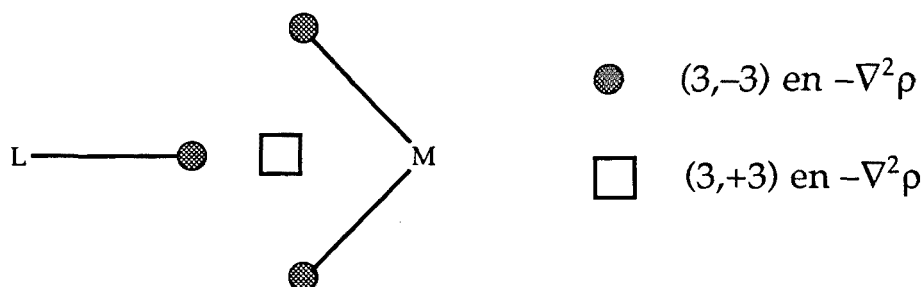
L'enllaç metall-metall en complexos binuclears es caracteritza per les concentracions de càrrega cap als àtoms interaccionants, sent la Laplaciana positiva en tota la zona d'enllaç. Encara que aquestes característiques s'han assignat a interaccions a capa tancada, el feble solapament entre els orbitals dels metalls no és capaç de originar concentració de càrrega, tal com passa entre els àtoms lleugers. Si bé a nivell SCF apareix una feble concentració en alguns sistemes, aquesta desapareix amb la inclusió de la correlació electrònica.

SEGONA

En enllaços senzills metall-metall, es detecta un punt crític (3,-3) de $-\nabla^2\rho$, que tenint en compte el signe positiu de la Laplaciana en aquesta zona, s'interpreta com un mínim de depressió. En enllaços múltiples metall-metall es detecta un punt crític (3,-3) de $-\nabla^2\rho$, que tenint en compte el signe positiu de la Laplaciana en aquesta zona, s'interpreta com un mínim de depressió. En enllaços múltiples metall-metal, el punt crític de $-\nabla^2\rho$ és un punt (3,+1), és a dir, un punt (3,-1) de depressió. En la direcció metall-metall, la depressió de la densitat és mínima mentre que en les direccions perpendiculars, la depressió de la densitat és màxima en el punt d'enllaç, indicant una certa concentració fora d'aquest punt, assignada als enllaços π .

TERCERA

L'enllaç metall-ligand coordinatiu presenta el següent patró:



En la Laplaciana de la densitat electrònica es detecta un màxim de concentració de càrrega en la posició del parell lliure del lligand. La pressió que exerceix en la capa de valència del metall origina la creació d'un forat (punt (3,+3)), mentre que apareixen concentracions de càrrega en les zones on es minimitzen les repulsions amb els parells dels lligands.

QUARTA

La posició de les concentracions de càrrega són un reflex de la població dels orbitals de l'àtom. En altres paraules, es podria dir que la Laplaciana mostra l'anàlisi de població de tots els orbitals a l'hora en l'espai real.

CINQUENA

L'anàlisi topològica de la densitat en aquells sistemes que presenten un feble solapament (i consegüentment la densitat és plana), com en els complexos "bent-bond", ha de tenir en compte l'efecte de la geometria, ja que una petita

variació d'aquesta pot comportar canvis importants en les propietats topològiques.

SISENA

El valor de la Laplaciana a les concentracions de càrrega es veu afectat per la naturalesa de la base, tal com s'ha observat en el complex $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$. Com més contreta és la darrera gaussiane d de la base d'un àtom metàl·lic, més grans són els valors de concentració de càrrega i més a prop estan del nucli atòmic. A part d'aquesta observació, l'efecte de la base en les propietats topològiques és pràcticament inapreciable.

SETENA

Les concentracions de càrrega són més febles i el forats menys pronunciats quan s'inclou la correlació electrònica. D'aquesta manera, la correlació electrònica minimitza les repulsions interelectròniques, promitjades en la descripció SCF.

VUITENA

La coordinació axial en el complex $\text{Rh}_2(\text{tcl})_4$ no podueix canvis significatius en la capa de valència dels àtoms metàl·lics, donada l'existència d'un forat en la zona de coordinació. La diferent estructura de la Laplaciana dels complexos $\text{Mo}_2(\text{PH}_3)_4(\text{OCH}_3)_4$ i $\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2)_4$, que presenten una concentració de càrrega en la direcció axial, implicarà una forta reorganització electrònica dels àtoms metàl·lics per la coordinació addicional en la posició axial.

NOVENA

La Laplaciana de la densitat electrònica és capaç de distingir fàcilment entre un carbonil pont i un carbonil terminal. Així mateix, mostra l'estructura semi-pont d'un carbonil en els sistema $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$, on es detecten dues concentracions de càrrega en la zona no-enllaçant de l'àtom d'oxigen.

DESENA

Les components del moment quadrupolar atòmic permeten distingir la naturalesa d'un lligand carbonil. Els carbonils equatorials del complex $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ presenten un caràcter semi-pont.

ONZENA

La correlació entre la densitat el punt crític d'enllaç i les distàncies interatòmiques V–O en el sistema $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ posa de manifest la dependència exponencial de la densitat amb la distància al nucli.

DOTZENA

La naturalesa iònica de les interaccions que constitueixen el sistema $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ es fa palesa en les propietats de la Laplaciana. Les concentracions de càrrega de la VSCC dels àtoms de vanadi mostren una remarcable relació lineal amb la distància V–O de l'enllaç oposat. Aquestes relacions són aplicables a l'enllaç M–O del sistema $\text{Mo}_2(\text{PH}_3)_4(\text{OCH}_3)_4$.

TRETZENA

La distorsió de la geometria octahèdrica de la coordinació dels àtoms de vanadi del sistema $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ mostra una clara dependència amb les concentracions de càrrega, i per tant, amb la naturalesa iònica d'aquests enllaços.

CATORZENA

L'escala de basicitat dels àtoms d'oxigen del sistema $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ es establerta a partir de les propietats de la Laplaciana i del potencial electrostàtic. Els efectes locals de les concentracions de càrrega determinen les propietats de la distribució del potencial electrostàtic. L'orientació de l'atac d'un protó, definida a partir dels angles que formen les concentracions de càrrega i els pous de potencial electrostàtic, es prediu amb molta precisió.

QUINZENA

L'anàlisi topològica de la Laplaciana es mostra com una eina molt útil per la descripció de sistemes amb molts àtoms, on els mètodes d'anàlisi tradicionals són de difícil aplicació. La interpretació dels mecanismes d'enllaç i de la reactivitat de compostos amb desenes d'àtoms és perfectament viable a través de la Laplaciana, establint-se com una metodologia molt valuosa per la comprensió de l'estructura electrònica.

Voldria acabar apuntant algunes perspectives que obre aquest treball. Els conceptes de duresa absoluta i basicitat podran ser relacionats amb les propietats de la Laplaciana, si bé caldrà tenir en compte els efectes de la geometria i de la correlació electrònica en el treballs futurs. El pas següent de l'aplicació de la teoria d'Àtoms en Molècules es la integració de la densitat per obtenir les propietats atòmiques. Aquesta informació, juntament amb les propietats de la densitat i la Laplaciana permetran relacionar l'estructura i la reactivitat . Així mateix, les diferents components de l'energia total per cada àtom seran una informació molt útil per investigar els fluxes d'energia que provoquen els canvis d'estuctura i la reactivitat, i com aquests es relacionen amb les propietats locals.

Capítol 7

BIBLIOGRAFIA

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Carles Bo Jané

ANÀLISI DE LA DENSITAT ELECTRÒNICA EN SISTEMES AMB METALLS DE TRANSICIÓ

DL:T-1561-2009/ ISBN: 978-84-692-4520-0

- 1 - R. F. W. Bader, S. G. Anderson i A. J. Duke, *J.A.C.S.*, **101**, 1389-1395 (1979)
- 2 - R. F. W. Bader i T. T. Nguyen-Dang, *Adv. Quantum Chem.*, **14**, 63-124 (1981)
- 3 - R. Daudel, "Electronic densities in molecules, chemical bonds i chemical reactions.", en "Electron i magnetization densities in molecules i crystals", editat per P. Becker, Ed. Plenum, New York (1980)
- 4 - R. McWeeny, *Proc. R. Soc.*, **A223**, 63 (1954)
- 5 - R. McWeeny, *Proc. R. Soc.*, **A232**, 114 (1955)
- 6 - R. McWeeny, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 335 (1960)
- 7 - P. O. Löwdin, *Phys. Rev.*, **97**, 1474 (1955)
- 8 - J. M. Ugalde, C. Sarasola, L. Domínguez i R. J. Boyd, *J. Math. Chem.*, **6**, 51-61 (1991)
- 9 - L. Dominguez, M. Aguado, C. Sarasola i J. M. Ugalde, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **25**, 1137-1145 (1992)
- 10 - C. Sarasola, J. M. Ugalde i R. J. Boyd, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **23**, 1095-1105 (1990)
- 11 - M. Aguado, C. Sarasola, L. Dominguez i J. M. Ugalde, *J. Molec. Struc. (Theochem)*, **253**, 311-318 (1992)
- 12 - C. Sarasola, L. Dominguez, M. Aguado i J. M. Ugalde, *J. Chem. Phys.*, **96**, 6778 (1992)
- 13 - "Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry", E. R. Davidson, Academic Press Inc., New York (1976)
- 14 - "Energy Density Functional Theory of Many-Electron Systems", E. S. Kryachko i E. V. Ludeña, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1990)
- 15 - R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett*, **15**, 609 (1972)
- 16 - M. Hoffmann-Ostenhof i T. Hoffmann-Ostenhof, *Phys. Rev.*, **A16**, 1782 (1977)

- 17 - Y. Tal, *Phys. Rev.*, **A18**, 1781 (1978)
- 18 - J. Katriel i E. R. Davidson, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **77**, 4403 (1980)
- 19 - W. A. Kato, *Commun. Pure. Appl. Math.*, **10**, 151 (1957)
- 20 - E. Steiner, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2365 (1963)
- 21 - W. A. Bingel, *Z. Naturforsch.*, **A18**, 1249 (1963)
- 22 - M. Hoffmann-Ostenhof, T. Hoffmann-Ostenhof i W. Thirring, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **11**, L571 (1978)
- 23 - P. Hohenberg i W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136B**, 864 (1964)
- 24 - G. Hunter, *Int. J. Quantum Chem.*, **XXIX**, 197-204 (1986)
- 25 - "Introduction à la Cristallographie et à la Chimie Structurale", M. Van Meerssche i J. Feneau-Dupont, Oyez Editeur, Leuven (1977)
- 26 - R. Destro, R. Bianchi, C. Gatti i F. Merati, *Chem. Phys. Lett*, **186**, 47-52 (1991)
- 27 - P. Coppens, *J. Phys. Chem.*, **93**, 7979-7984 (1989)
- 28 - R. Daudel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **225**, 886 (1952)
- 29 - "Electron distributions i the chemical bond", editat per P. Coppens i M. B. Hall, Plenum Press, New York (1982)
- 30 - P. Coppens i M. S. Lehmann, *Acta. Cryst.*, **B32**, 1777 (1976)
- 31 - J. M. Savariault i M. S. Lehmann, *J.A.C.S.*, **102**, 1298 (1980)
- 32 - J. D. Dunitz i P. Seiler, *J.A.C.S.*, **105**, 7056 (1983)
- 33 - M. Bénard, P. Coppens, M. L. DeLucia i E. D. Stevens, *Inorg. Chem.*, **19**, 1924-1930 (1980)
- 34 - M. Martin, B. Rees i A. Mitschler, *Acta. Cryst.*, **B38**, 6 (1982)
- 35 - W. H. E. Schwarz i H. E. Mons, *Chem. Phys. Lett*, **156**, 275-280 (1989)
- 36 - W. H. E. Schwarz, P. Valtazanos i K. Ruedenberg, *Theor. Chim. Acta*, **68**, 471-506 (1985)

- 37 - W. H. E. Schwarz, K. Ruedenberg, L. Mensching, L. L. Miller, P. Valtazanos i W. von Niessen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 597-600 (1989)
- 38 - K. L. Kunze i M. B. Hall, *J.A.C.S.*, **108**, 5122-5127 (1986)
- 39 - W. H. E. Schwarz, K. Ruedenberg i L. Mensching, *J.A.C.S.*, **111**, 6926-6933 (1989)
- 40 - L. Mensching, W. Von Niessen, P. Valtazanos, K. Ruedenberg i W. H. E. Schwarz, *J.A.C.S.*, **111**, 6933-6941 (1989)
- 41 - M.-M. Rohmer, *Chem. Phys. Lett*, **116**, 44 (1985)
- 42 - K. Tanaka, E. Elkaim, L. Liang, Z. N. Jue, P. Coppens i J. Landrum, *J. Chem. Phys.*, **84**, 6969 (1986)
- 43 - R. F. W. Bader, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 9-15 (1985)
- 44 - R. F. W. Bader, *Chem. Rev.*, **91**, 893-928 (1992)
- 45 - "Atoms in Molecules. A Quantum Theory", R. F. W. Bader, Clarendon Press, Oxford (1990)
- 46 - L. Seijo i L. Pueyo, "Análisis de Funciones de Onda", en "Química Teórica", editat per S. Fraga, CSIC, Madrid (1987)
- 47 - K. Collard i G. G. Hall, *Int. J. Quantum Chem.*, **XII**, 623-637 (1977)
- 48 - G. R. Runtz, R. F. W. Bader i R. R. Messer, *Can. J. Chem.*, **55**, 3040-3045 (1977)
- 49 - R. F. W. Bader i P. M. Beddall, *J. Chem. Phys.*, **56**, 3320-3329 (1972)
- 50 - R. F. W. Bader, P. M. Beddall i J. Peslak, *J. Chem. Phys.*, **58**, 557-566 (1973)
- 51 - R. F. W. Bader i R. R. Messer, *Can. J. Chem.*, **52**, 2268-2282 (1974)
- 52 - S. Srebrenik i R. F. W. Bader, *J. Chem. Phys.*, **61**, 2536-2539 (1974)
- 53 - S. Srebrenik i R. F. W. Bader, *J. Chem. Phys.*, **63**, 3945-3961 (1975)
- 54 - R. F. W. Bader, S. Srebrenik i T. T. Nguyen-Dang, *J. Chem. Phys.*, **68**, 3680-3691 (1977)
- 55 - R. F. W. Bader, *J. Chem. Phys.*, **73**, 2871-2883 (1980)

- 56 - F. W. Biegler-König, T. T. Nguyen-Dang, Y. Tal, R. F. W. Bader i A. J. Duke, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **14**, 2739-2751 (1981)
- 57 - F. W. Biegler-König, R. F. W. Bader i T. H. Tang, *J. Comput. Chem*, **3**, 317-328 (1982)
- 58 - R. F. W. Bader, T. T. Nguyen-Dang i Y. Tal, *J. Chem. Phys.*, **70**, 4316-4329 (1978)
- 59 - Y. Tal, R. F. W. Bader, T. T. Nguyen-Dang, M. Ojha i S. G. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **74**, 5162-5167 (1981)
- 60 - G. N. Lewis, *J.A.C.S.*, **38**, 762 (1916)
- 61 - "Molecular Geometry", R. J. Gillespie, Van Nostrand Reinhold, Londres (1972)
- 62 - R. F. W. Bader, R. J. Gillespie i P. J. MacDougall, *J.A.C.S.*, **110**, 7329-7336 (1988)
- 63 - R. F. W. Bader, P. J. MacDougall i C. D. H. Lau, *J.A.C.S.*, **106**, 1594-1605 (1984)
- 64 - R. F. W. Bader i P. J. MacDougall, *J.A.C.S.*, **107**, 6788-6795 (1985)
- 65 - "Methods of Theoretical Physics. Part 1", P. Morse i H. Feshbach, McGraw-Hill, New York (1953)
- 66 - R. F. W. Bader i H. J. T. Preston, *Int. J. Quantum Chem.*, **III**, 327-347 (1969)
- 67 - R. F. W. Bader i H. Essén, *J. Chem. Phys.*, **80**, 1943-1960 (1984)
- 68 - H. Weinstein, P. Politzer i S. Srebrenik, *Theor. Chim. Acta*, **38**, 1975 (1975)
- 69 - R. J. Boyd, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **9**, L67 (1976)
- 70 - R. J. Boyd, *J. Chem. Phys.*, **66**, 356 (1977)
- 71 - R. J. Boyd, *Can. J. Phys.*, **56**, 780 (1978)
- 72 - A. M. Simas, R. P. Sagar, A. C. T. Ku i V. H. Smith Jr, *Can. J. Chem.*, **66**, 1923 (1988)
- 73 - A. M. Simas, W. M. Westgate i V. H. Smith Jr, *J. Chem. Phys.*, **80**, 2636 (1984)
- 74 - R. P. Sagar, A. C. T. Ku i V. H. Smith, *J. Chem. Phys.*, **88**, 4367-4374 (1988)

- 75 - Z. Shi i R. J. Boyd, *J. Chem. Phys.*, **88**, 4375-4377 (1988)
- 76 - R. P. Sagar, A. C. T. Ku, V. H. Smith Jr i A. M. Simas, *Can. J. Chem.*, **66**, 1005 (1988)
- 77 - R. P. Sagar, A. C. T. Ku, V. H. Smith i A. M. Simas, *J. Chem. Phys.*, **90**, 6520-6527 (1989)
- 78 - H. Schmider, R. P. Sagar i V. H. Smith, *J. Chem. Phys.*, **94**, 4346-4351 (1991)
- 79 - M. Kohout, A. Savin i H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, **95**, 1928-1942 (1991)
- 80 - H. Schmider, R. P. Sagar i V. H. Smith, *J. Chem. Phys.*, **94**, 8627-8629 (1991)
- 81 - C. Bo, J. M. Poblet i M. Bénard, *Chem. Phys. Lett*, **169**, 89-96 (1990)
- 82 - W. L. Luken i D. N. Beratan, *Theor. Chim. Acta*, **61**, 265-281 (1982)
- 83 - W. L. Luken i J. C. Culberson, *Theor. Chim. Acta*, **66**, 279-293 (1984)
- 84 - R. F. W. Bader, I. Keaveny i P. E. Cade, *J. Chem. Phys.*, **47**, 3381-3402 (1964)
- 85 - R. F. W. Bader, P. M. Beddall i P. E. Cade, *J.A.C.S.*, **93**, 3095-3107 (1971)
- 86 - D. Cremer i E. Kraka, *Croat. Chem. Acta*, **57**, 1259-1281 (1984)
- 87 - T. H. Tang, R. F. W. Bader i P. J. MacDougall, *Inorg. Chem.*, **24**, 2047-2053 (1985)
- 88 - R. J. Boyd i S. C. Choi, *Chem. Phys. Lett*, **120**, 80-85 (1985)
- 89 - D. Cremer i E. Kraka, *J.A.C.S.*, **107**, 3800-3810 (1985)
- 90 - D. Cremer i E. Kraka, *J.A.C.S.*, **107**, 3811-3819 (1985)
- 91 - R. Boyd i S. C. Choi, *Chem. Phys. Lett*, **129**, 62-65 (1986)
- 92 - W. Koch, G. Frenking, J. Gauss, D. Cremer, A. Sawaryn i P. R. Schleyer, *J.A.C.S.*, **108**, 5732-5737 (1986)
- 93 - D. Cremer i J. Gauss, *J.A.C.S.*, **108**, 7467-7477 (1986)
- 94 - K. B. Wiberg, R. F. W. Bader i C. D. H. Lau, *J.A.C.S.*, **109**, 985-1001 (1987)
- 95 - K. B. Wiberg, R. F. W. Bader i C. D. H. Lau, *J.A.C.S.*, **109**, 1001-1012 (1986)

- 96 - W. L. Cao, C. Gatti, P. J. MacDougall i R. F. W. Bader, *Chem. Phys. Lett*, **141**, 380-385 (1987)
- 97 - C. Gatti, P. Fantucci i G. Pacchioni, *Theor. Chim. Acta*, **72**, 433-458 (1987)
- 98 - J. P. Ritchie i S. M. Bachrach, *J. Comput. Chem*, **8**, 499-509 (1987)
- 99 - J. P. Ritchie i S. M. Bachrach, *J.A.C.S.*, **109**, 5909-5916 (1987)
- 100 - W. Koch, G. Frenking, J. Gauss, D. Cremer i J. R. Collins, *J.A.C.S.*, **109**, 5917-5934 (1987)
- 101 - C. Clavero, M. Duran, A. Lledós, O. N. Ventura i J. Bertrán, *J. Comput. Chem*, **8**, 481-488 (1987)
- 102 - R. J. Boyd i K. E. Edgecombe, *J. Comput. Chem*, **8**, 489-498 (1987)
- 103 - C. Gatti, P. J. MacDougall i R. F. W. Bader, *J. Chem. Phys.*, **88**, 3792-3804 (1988)
- 104 - C. Gatti, M. Barzaghi, L. Bonati i D. Pitea, *Stud. Phys.Theor. Chem.*, **62**, 401 (1988)
- 105 - R. J. Boyd i K. E. Edgecombe, *J.A.C.S.*, **110**, 4182-4186 (1988)
- 106 - J. A. Boatz, M. S. Gordon i R. L. Hilderbrandt, *J.A.C.S.*, **110**, 352-358 (1988)
- 107 - O. Knop, R. J. Boyd i S. S. Choi, *J.A.C.S.*, **110**, 7299-7301 (1988)
- 108 - D. L. Cooper i N. L. Allan, *Chem. Phys. Lett*, **150**, 287-293 (1988)
- 109 - P. J. MacDougall, G. J. Schrobilgen i R. F. W. Bader, *Inorg. Chem.*, **28**, 763-769 (1989)
- 110 - R. F. W. Bader i C. Chang, *J. Phys. Chem.*, **93**, 2946-2956 (1989)
- 111 - R. F. W. Bader i C. Chang, *J. Phys. Chem.*, **93**, 5095-5107 (1989)
- 112 - P. J. MacDougall, M. B. Hall, R. F. W. Bader i J. R. Cheeseman, *Can. J. Chem.*, **67**, 1842-1846 (1989)
- 113 - Y. Aray i J. Murgich, *J. Chem. Phys.*, **91**, 293-299 (1989)
- 114 - S. M. Bachrach, *J. Comput. Chem*, **10**, 392-406 (1989)

- 115 - M. T. Carroll, J. R. Cheeseman, R. Osman i H. Weinstein, *J. Phys. Chem.*, **93**, 5120-5123 (1989)
- 116 - R. J. Boyd i L.-C. Wang, *J. Comput. Chem*, **10**, 367-375 (1988)
- 117 - K. Lammertsma i J. Leszczynski, *J. Phys. Chem.*, **94**, 5543-5548 (1990)
- 118 - M. Alcamí, O. Mó, M. Yáñez, J. L. M. Abboud i J. Elguero, *Chem. Phys. Lett*, **172**, 471-477 (1990)
- 119 - C. Sarasola, S. C. Choi, J. M. Ugalde i R. J. Boyd, *J. Phys. Org. Chem.*, **3**, 143-146 (1990)
- 120 - K. B. Wiberg, C. M. Breneman i T. J. LePage, *J.A.C.S.*, **112**, 61-72 (1990)
- 121 - K. B. Wiberg, *J.A.C.S.*, **112**, 3379-3385 (1990)
- 122 - K. B. Wiberg, *J.A.C.S.*, **112**, 4177-4182 (1990)
- 123 - G. Frenking, W. Koch, F. Reichel i D. Cremer, *J.A.C.S.*, **112**, 4240-4256 (1989)
- 124 - K. B. Wiberg i C. M. Breneman, *J.A.C.S.*, **112**, 8765-8775 (1990)
- 125 - R. Glaser, R. F. Waldron i K. B. Wiberg, *J. Phys. Chem.*, **94**, 7357-7362 (1990)
- 126 - J. Cioslowski, *J. Phys. Chem.*, **94**, 5496-5498 (1990)
- 127 - J. Cioslowski, P. J. Hay i J. P. Ritchie, *J.A.C.S.*, **94**, 148-151 (1990)
- 128 - K. E. Laidig i R. F. W. Bader, *J.A.C.S.*, **113**, 6312-6313 (1991)
- 129 - J. Cioslowski, S. T. Mixon i W. D. Edwards, *J.A.C.S.*, **113**, 1083-1085 (1991)
- 130 - J. Cioslowsky, P. B. O'Connor i E. D. Fleischmann, *J.A.C.S.*, **113**, 1086-1089 (1991)
- 131 - J. Cioslowski, S. T. Mixon i E. D. Fleischmann, *J.A.C.S.*, **113**, 4751-4755 (1991)
- 132 - S. T. Mixon i J. Cioslowski, *J.A.C.S.*, **113**, 6760-6766 (1991)
- 133 - J. Cioslowsky i S. T. Mixon, *J.A.C.S.*, **113**, 4142-4145 (1991)
- 134 - R. Glaser, G. Sik-Cheung Choy i M. K. Hall, *J.A.C.S.*, **113**, 1109-1120 (1991)
- 135 - C. L. Perrin, *J.A.C.S.*, **113**, 2865-2868 (1991)
- 136 - Y. Aray, J. Murgich i M. A. Luna, *J.A.C.S.*, **113**, 7135-7143 (1991)

- 137 - K. A. Nguyen, M. T. Carroll i M. S. Gordon, *J.A.C.S.*, **113**, 7924-7929 (1991)
- 138 - S. M. Bachrach, *J. Org. Chem.*, **56**, 2205-2209 (1991)
- 139 - Z. Lin i M. B. Hall, *Inorg. Chem.*, **30**, 646-651 (1991)
- 140 - Z. Lin i M. B. Hall, *Inorg. Chem.*, **30**, 2569-2572 (1991)
- 141 - A. A. Low, K. L. Kunze, P. J. MacDougall i M. B. Hall, *Inorg. Chem.*, **30**, 1079 (1991)
- 142 - M. S. Gordon, T. J. Packwood, M. T. Carroll i J. A. Boatz, *J. Phys. Chem.*, **95**, 4332-4337 (1991)
- 143 - Z. Shi i R. J. Boyd, *J. Phys. Chem.*, **95**, 4698-4701 (1991)
- 144 - P. J. MacDougall, *Can. J. Phys.*, **69**, 1423-1428 (1991)
- 145 - P. L. A. Popelier i R. F. W. Bader, *Chem. Phys. Lett*, **189**, 542-548 (1992)
- 146 - A. L. Sargent, M. B. Hall i M. F. Guest, *J.A.C.S.*, **114**, 517-522 (1992)
- 147 - A. L. Sargent i M. B. Hall, *Inorg. Chem.*, **31**, 317-321 (1992)
- 148 - Z. Lin i M. B. Hall, *J.A.C.S.*, **114**, 2928-2932 (1992)
- 149 - Z. Lin i M. B. Hall, *Inorg. Chem.*, **31**, 2791-2797 (1992)
- 150 - R. J. Boyd i S. L. Boyd, *J.A.C.S.*, **114**, 1652-1655 (1991)
- 151 - J. Cioslowsky i S. T. Mixon, *J.A.C.S.*, **114**, 4382-4387 (1992)
- 152 - J.-L. M. Abboud, T. Cañada, H. Homan, R. Notario, C. Cativiela, M. D. Diaz de Vellegas, M. C. Bordejé, O. Mó i M. Yáñez, *J.A.C.S.*, **114**, 4728-4736 (1992)
- 153 - J. Y. Kempf, M.-M. Rohmer, J. M. Poblet, C. Bo i M. Bénard, *J.A.C.S.*, **114**, 1136-1146 (1992)
- 154 - R. Ernenwein, M.-M. Rohmer i M. Bénard, *Computational Physics Communications*, **58**, 305 (1990)
- 155 - M.-M. Rohmer, J. Demuyck, M. Bénard, R. Wiest, C. Bachmann, C. Henriet i R. Ernenwein, *Computational Physics Communications*, **60**, 127 (1990)

- 156 - R. Wiest, J. Demuynck, M. Bénard, M.-M. Rohmer i R. Ernenwein, *Computational Physics Communications*, **62**, 107 (1991)
- 157 - R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn i C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett*, **162**, 165 (1989)
- 158 - M. R. Churchill, K. N. Amoh i H. J. Wasserman, *Inorg. Chem.*, **20**, 1609-1611 (1981)
- 159 - I. Hyla-Kryspin, J. Demuynck, A. Strich i M. Bénard, *J. Chem. Phys.*, **75**, 3954 (1981)
- 160 - S. Huzinaga , Technical Report, University of Alberta . Edmonton , Canada (1971)
- 161 - R. S. Lifsey, M. Y. Chouen, L. K. Chou, M. Q. Ahsan, K. M. Kadish i J. L. Bear, *Inorg. Chem.*, **26**, 822 (1987)
- 162 - J. M. Poblet i M. Bénard, *Inorg. Chem.*, **27**, 2935-2941 (1988)
- 163 - A. Veillard i A. Dedieu, *Theor. Chim. Acta*, **65**, 215 (1984)
- 164 - M. H. Chisholm, J. C. Huffman i W. G. Van der Sluys, *J.A.C.S.*, **109**, 2514-2515 (1987)
- 165 - R. Wiest, A. Strich i M. Bénard, *New J. Chem.*, **15**, 801-814 (1991)
- 166 - F. A. Cotton, B. E. Hanson, W. H. Ilsley i G. W. Rice, *Inorg. Chem.*, **19**, 2713-2717 (1979)
- 167 - F. A. Cotton, J. D. Jamerson i B. K. Stults, *J.A.C.S.*, **97**, 1774 (1975)
- 168 - F. Baert, H. Guelzim i P. Coppens, *Acta. Cryst.*, **B40**, 590 (1984)
- 169 - F. Baert, A. Guelzim, J. M. Poblet, R. Wiest, J. Demuynck i M. Bénard, *Inorg. Chem.*, **25**, 1830 (1986)
- 170 - A. J. H. Watchers, *J. Chem. Phys.*, **52**, 1034 (1970)
- 171 - C. H. Wei i L. F. Dahl, *Inorg. Chem.*, **4**, 1 (1965)
- 172 - Y. Wang i P. Coppens, *Inorg. Chem.*, **15**, 1122 (1976)

- 173 - W. C. Trogler, *J. Chem. Educ.*, **57**, 424-427 (1980)
- 174 - M. B. Hall, "Computation i Interpretation of Electron Distribution in Inorganic Molecules", en "Electron Distributions i The Chemical Bond", editat per P. Coppens i M. B. Hall, Plenum Press, New York (1982)
- 175 - J. L. Bear, C. Y. Yuo, L.-M. Liu, F. J. Capdevielle, J. D. Korp, T. A. Albright, S.-K. Kang i K. M. Kadish, *Inorg. Chem.*, **28**, 1254 (1989)
- 176 - A. Mitschler, B. Rees, R. Wiest i M. Bénard, *J.A.C.S.*, **104**, 7501-7509 (1982)
- 177 - K. Hino, Y. Saito i M. Bénard, *Acta. Cryst.*, **B37**, 2164-2170 (1981)
- 178 - B. E. Bursten i W. F. Schneider, *Inorg. Chem.*, **28**, 3292-3296 (1989)
- 179 - R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, **27**, 734-740 (1988)
- 180 - "Multiple Bonds Between Metal Atoms", F. A. Cotton i R. A. Walton, J. Wiley, New York (1982)
- 181 - J. Losada, S. Alvarez, J. J. Novoa , F. Mota, R. Hoffmann i J. Silvestre, *J.A.C.S.*, **112**, 8998-9000 (1990)
- 182 - H.-J. Werner i P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.*, **89**, 5804-5814 (1988)
- 183 - R. D. Davy i M. B. Hall, *J.A.C.S.*, **111**, 1268-1275 (1989)
- 184 - D. L. Thorn i R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **17**, 126 (1978)
- 185 - E. L. Andersen, T. P. Fehlner, A. E. Foti i D. R. Salahub, *J.A.C.S.*, **102**, 7422-7429 (1980)
- 186 - H. Van Dam, D. J. Stufkens, A. Oskam, M. Doran i I. H. Hillier, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **21**, 47 (1980)
- 187 - R. L. DeKock, E. J. Baerends i A. Oskam, *Inorg. Chem.*, **22**, 4158-4159 (1983)
- 188 - R. L. DeKock, E. J. Baerends i R. Hengelmolen, *Organometallics*, **3**, 289 (1984)
- 189 - M. Bénard, *J.A.C.S.*, **100**, 7740 (1978)
- 190 - R. E. Ginsburg, R. K. Rothrock, R. G. Finke, J. P. Collman i L. F. Dahl, *J.A.C.S.*, **101**, 6550-6562 (1979)

- 191 - C. Claver, P. Kalck, M. Ridmy, A. Thorez, L. Oro i i. col., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1523 (1988)
- 192 - J.-J. Bonnet, P. Kalck i R. Poilblanc, *Inorg. Chem.*, **16**, 1514 (1977)
- 193 - "Organometallics in Organic Syntesis", editat per P. Kalck, A. de Meijere i M. T. Dick, Springer-Verlag, (1987)
- 194 - C. Claver, A. M. Masdeu, N. Ruiz, C. Foces-Foces i i. col., *J. Organomet. Chem.*, **398**, 177-186 (1990)
- 195 - F. A. Cotton, *Prog. Inorg. Chem.*, **21**, 1 (1976)
- 196 - W. Pribsch i D. Rehder, *Inorg. Chem.*, **29**, 3013-3019 (1990)
- 197 - E. D. Jemmis, A. R. Pinhas i R. Hoffman, *J.A.C.S.*, **102**, 2576-2584 (1980)
- 198 - M. Bénard, A. Dedieu i S. Nakamura, *Nouv. J. Chim.*, **8**, 149 (1984)
- 199 - B. J. Morris-Sherwood, C. B. Powell i M. B. Hall, *J.A.C.S.*, **106**, 5079-5083 (1984)
- 200 - A. L. Sargent i M. B. Hall, *J.A.C.S.*, **111**, 1563-1569 (1989)
- 201 - A. L. Sargent i M. B. Hall, *Polyhedron*, **9**, 1799 (1990)
- 202 - C. Q. Simpson II i M. B. Hall, *J.A.C.S.*, **114**, 1641-11645 (1992)
- 203 - M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. (France)*, **18**, C71 (1951)
- 204 - J. Chatt i L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, 2939 (1953)
- 205 - R. Bertoncello, G. Granozzi, P. Carsky, R. Wiest i M. Bénard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2581-2585 (1986)
- 206 - L. Pauling i Z. S. Herman, *J. Chem. Educ.*, **61**, 582 (1984)
- 207 - Z. S. Herman, *Int. J. Quantum Chem.*, **23**, 921 (1983)
- 208 - R. H. Summerville i R. Hoffman, *J.A.C.S.*, **101**, 3821 (1979)
- 209 - C. W. Bauschlicher Jr, *J. Chem. Phys.*, **84**, 872 (1986)
- 210 - C. Mealli i D. M. Proserpio, *J. Organomet. Chem.*, **386**, 203-208 (1990)
- 211 - C. Bo i A. Dedieu, *Inorg. Chem.*, **28**, 304-309 (1989)

- 212 - A. Dedieu, F. Ingold i C. Bo, "Carbon Dioxide organometallic chemistry: theoretical developments", en "NATO ASI Series, in press", editat per D. Salahub i N. Russo,
- 213 - J. Cioslowski, *J.A.C.S.*, **111**, 8333-8336 (1988)
- 214 - "Inorganic Chemistry", D. F. Shriver, P. W. Atkins i C. H. Langford, Oxford University Press, Oxford (1990)
- 215 - F. Illas, M. Bachs, J. Rubio i J. M. Ricart, *J. Chem. Phys.*, **91**, 5466-5475 (1989)
- 216 - P. E. M. Siegbahn i U. Wahlgren, *International Journal of Quantum Chemistry*, **42**, 1149-1169 (1992)
- 217 - G. Pacchioni, F. Illas, M. R. Philpott i P. S. Bagus, *J. Chem. Phys.*, **95**, 4678-4684 (1991)
- 218 - M. H. Whangbo i E. Canadell, *Acc. Chem. Res.*, **22**, 11 (1989)
- 219 - E. Canadell i M. H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **29**, 2256 (1990)
- 220 - J. K. Burdett, G. J. Miler, J. W. Richardson i J. V. Smith, *J.A.C.S.*, **110**, 8064 (1988)
- 221 - W. Lambrecht, B. Djafari-Rouhani i J. Veunik, *Surface Sci.*, **126**, 558 (1983)
- 222 - V. W. Day, W. G. Klemperer i D. J. Maltbie, *J.A.C.S.*, **109**, 2991 (1987)
- 223 - C. J. Besecker, V. W. Day, W. G. Klemperer i M. R. Thompson, *J.A.C.S.*, **106**, 4125 (1984)
- 224 - V. W. Day, W. G. Klemperer i C. Schwartz, *J.A.C.S.*, **109**, 6030 (1987)
- 225 - W. G. Klemperer i W. J. Shum, *J.A.C.S.*, **99**, 3544 (1977)
- 226 - N. Pullman, Ph.D. Dissertation, Rutgers University (1966)
- 227 - A. Durif, M. T. Averbuch-Pouchot i J. C. Guitel, *Acta. Cryst.*, **B36**, 680 (1980)
- 228 - M.-M. Rohmer, R. Ernenwein, M. Ulmschneider, R. Wiest i M. Bénard, *Int. J. Quantum Chem.*, **40**, 723 (1991)
- 229 - E. Scrocco i J. Tomasi, *Adv. Quantum Chem.*, **11**, 116 (1978)

- 230 - B. Pullman, *Int. J. Quantum Chem.*, **17**, 81 (1990)
- 231 - J. S. Murray, T. Brinck, P. Evans i P. Politzer, *J. Mol. Graphics*, **8**, 81 (1990)
- 232 - G. G. Hall, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **5**, 115 (1986)
- 233 - A. Kumar i P. C. Mishra, *Int. J. Quantum Chem.*, **38**, 11 (1990)
- 234 - N. Sreerama i S. Vishweshwara, *J. Biosci.*, **12**, 175 (1987)
- 235 - F. J. Luque, F. Illas i M. Orozco, *J. Comput. Chem*, **11**, 416 (1990)
- 236 - F. J. Luque, M. Orozco, F. Illas i J. Rubio, *J.A.C.S.*, **113**, 5203 (1991)
- 237 - M. T. Carroll, C. Chang i R. F. W. Bader, *Molec. Phys.*, **65**, 695 (1988)
- 238 - S. R. Gadre, S. A. Kulkarni i I. H. Shrivastava, *J. Chem. Phys.*, **96**, 5253-5260 (1992)
- 239 - E. D. Stevens i P. J. Coppens, *J. Cryst. Mol. Struct.*, 251 (1978)
- 240 - R. F. W. Bader, T. S. Slee, D. Cremer i E. Kraka, *J.A.C.S.*, **105**, 5061-5068 (1983)
- 241 - R. F. W. Bader i W. H. Henneker, *J.A.C.S.*, **87**, 3063-3068 (1965)
- 242 - V. W. Day, W. G. Klemperer i C. Schwartz, *J.A.C.S.*, **109**, 6030-6044 (1987)
- 243 - M. Costas, C. Bo, J.M. Poblet, *Chem. Phys. Lett.* (en premsa)
- 244 - F.A. Cotton, J.M. Troup, *J.Chem. Soc. Dalton Trans.*, **8**, 800 (1979)
- 245 - F.A. Cotton, J.D. Jamerson, B.R. Stults, *J.A.C.S.*, **98**, 1774 (1976)

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Carles Bo Jané

ANÀLISI DE LA DENSITAT ELECTRÒNICA EN SISTEMES AMB METALLS DE TRANSICIÓ

DL:T-1561-2009/ ISBN: 978-84-692-4520-0

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Carles Bo Jané

ANÀLISI DE LA DENSITAT ELECTRÒNICA EN SISTEMES AMB METALLS DE TRANSICIÓ

DL:T-1561-2009/ ISBN: 978-84-692-4520-0

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Carles Bo Jané

ANÀLISI DE LA DENSITAT ELECTRÒNICA EN SISTEMES AMB METALLS DE TRANSICIÓ

DL:T-1561-2009/ ISBN: 978-84-692-4520-0

