

Apéndice 3

**Integración atómica de $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$. Cargas
Bader**

Las propiedades topológicas de la densidad de carga fueron determinadas con el paquete de programas AIMPAC.¹ Concretamente, el análisis topológico de la densidad y de la laplaciana se realizaron con el programa PROAIM y los mapas de laplaciana con el programa FLOPO, todos ellos cedidos por el Profesor Bader e implementados por Carles Bo² en los ordenadores de nuestro laboratorio.

Las integraciones de la densidad de carga se realizaron con el programa inicial citado PROAIM y posteriormente con el programa ATOMICI-VECSURF proporcionado por el Profesor Cioslowski,³ el cual es una versión modificada del anterior e implementada en el ordenador CRAY XMP del C.E.S.C.A (Centro de Supercomputación de Catalunya) en Barcelona.

El programa de integración PROAIM que implementa los algoritmos le es indiferente la función de onda construida con gaussianas o con bases Slater. Para utilizar el programa es necesario especificar el número, tipo y coordenadas de los puntos críticos contenidos en la superficie atómica a integrar.

El programa PROAIM determina los valores medios de varias propiedades de un subespacio cuántico. Esto lo realiza integrando las propiedades de la densidad en la región deseada, que está definida por la superficie de flujo cero en el gradiente de la densidad. Las superficies están halladas por “radiación” desde los puntos críticos (3,-1), generando vectores que disminuyen en densidad, restringidas por la condición de que el flujo vale cero a través de ellas. Estas superficies son partidas en triángulos y aproximadas por una función lineal. Después la integración se realiza en coordenadas esféricas centradas en el núcleo de interés. Cioslowski y colaboradores⁴ verifican que las cargas halladas por integración topológica no varían apenas en función de la base, sean exageradas o no, en un estudio comparativo de las cargas atómicas efectivas al variar la base en complejos de metales de transición, mediante el análisis de Mulliken, los tensores polares atómicos generalizados y el análisis topológico de Bader.

El proceso para la obtención de las cargas atómicas, mediante la topología de Bader en el cluster $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$, fue arduo. Una vez conseguida la función de onda optimizada con el conjunto de bases I, se debieron de caracterizar para cada átomo sus puntos críticos, necesarios para llevar a cabo el proceso de integración, es decir, el dominio de cada átomo debía cerrarse completamente dentro de un orden de error contabilizado por el parámetro L (ver ecuación (3.13) en el tercer capítulo).

Reseguiremos tal proceso de integración en función de su complejidad, caracterizando cada dominio atómico de un átomo en particular por los puntos críticos de su densidad de carga electrónica, abreviándolos mediante el siguiente esquema: [(3,-1), (3,+1), (3,+3)]. La identificación de los átomos, descrita en la figura 3.1, es idéntica a la del artículo.

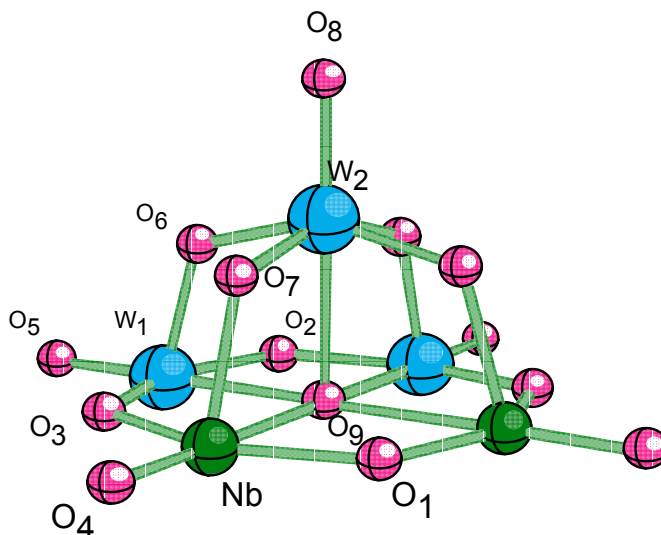


Figura 3. 1. Presentación del semipolioxometalato artificial de fórmula global $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$, con simetría C_{2v} , identificando los átomos distintos.

1. Dominios atómicos [1,0,0] : O_{termNb} , O_{termW}

Los oxígenos terminales enlazados al niobio (O_4) y al wolframio (O_5 y O_8) no presentan ningún problema a la hora de efectuar la integración. Tales dominios sólo poseen un punto crítico (3,-1) en densidad, y el parámetro L en todos los casos es óptimo, entre 6 y 9.1×10^{-5} (ver resumen en la tabla 3.1.).

Tabla 3.1. Totalidad de puntos críticos en la integración atómica de $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$.

átomo	total puntos	(3,-1) ρ	(3,+1) ρ	(3,+3) ρ	L	q átomo a)	n° átomos
-------	--------------	---------------	---------------	---------------	---	------------	-----------

	críticos						
O ₄	1	1	0	0	6.0 10 ⁻⁵	-1.1728	2
O ₅	1	1	0	0	8.5 10 ⁻⁵	-1.1166	2
O ₈	1	1	0	0	9.1 10 ⁻⁵	-1.1106	2
O ₁	7	3	2	2	5.1 10 ⁻⁴	-1.3338	1
O ₃	5	2	1	2	2.2 10 ⁻⁶	-1.3041	2
O ₂	5	2	1	2	2.2 10 ⁻⁴	-1.3104	1
O ₇	3	2	1	0	2.2 10 ⁻⁴	-1.3071	4
O ₆	3	2	1	0	6.2 10 ⁻⁴	-1.3074	4
O ₉	30	7	15	8	-9.1 10 ⁻⁴	-1.5907	1
Nb	18	6	8	4	1.6 10 ⁻³	+3.1174	2
W ₁	18	6	8	4	-9.5 10 ⁻³	+3.4607	2
W ₂	18	6	8	4	-3.9 10 ⁻³	+3.4605	2

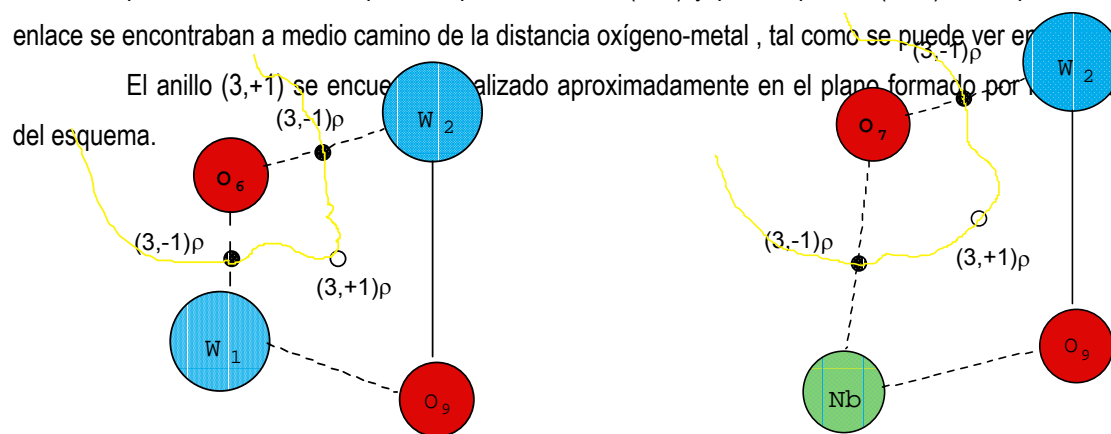
a) Es interesante resaltar que la suma total de todas las cargas es de -4.024 , valor que coincide con la carga iónica del anión.

2. Dominios atómicos [2,1,0] , [2,1,2] y [3,2,2] : O_{puentes}

Los oxígenos puentes enlazados a dos wolframios, o a un niobio y a un wolframio presentan los puntos críticos siguientes :

[2,1,0]: oxígenos puentes situados fuera del plano Nb₂W₂ : OW₂ (O₆) y NbOW (O₇) . Los dominios atómicos quedaban delimitados por dos puntos críticos (3,-1) y por un punto (3,+1) . Los puntos críticos de enlace se encontraban a medio camino de la distancia oxígeno-metal , tal como se puede ver en el esquema 3.2.

El anillo (3,+1) se encuentra realizado aproximadamente en el plano formado por los átomos del esquema.



$$L=6.2 \times 10^{-4} \quad q(O_6)=-1.31$$

$$L=2.2 \times 10^{-4} \quad q(O_7) = -1.31$$

Figura 3. 2. Puntos críticos necesarios en la integración de los oxígenos terminales O₆ y O₇ del polioxometalato [Nb₂W₄O₁₉]⁴⁻.

[2,1,2]: oxígenos puentes situados en el plano Nb₂W₂ : OW₂ (O₂) y NbOW (O₃). La integración de los átomos O₂ y O₃ requirió localizar un total de cinco puntos críticos (figura 3.3). Además de los dos puntos (3,-1) y un anillo (3,+1), fue preciso situar las dos cajas (3,+3) en densidad generadas por el "hueco" que forman tres metales, el oxígeno central y tres oxígenos puente.

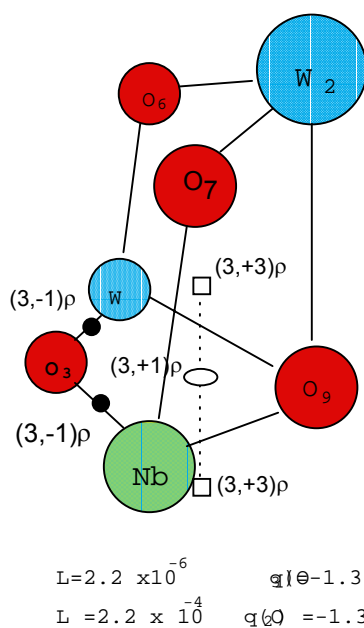


Figura 3.3. Puntos críticos necesarios en la integración de los oxígenos terminales O₃ y O₂ del polioxometalato [Nb₂W₄O₁₉]⁴⁻.

[3,2,2]: oxígeno puente enlazado a los dos niobios ONb₂ (O₁) .

La principal diferencia que presenta este dominio atómico del resto, es la presencia de un punto crítico de enlace (3,-1) entre el oxígeno O₁ y el oxígeno central O₉ (figura 3.4). La elipticidad de este punto alcanza el valor de 13.96 y densidad 0.024, valores muy lejanos de los estándares, como por ejemplo para el enlace O₁-Nb de elipticidad 0.038 y densidad 0.122. Tal punto crítico de enlace nos genera dos puntos de anillo en cada uno de los planos O_{central}-Nb-O₁.

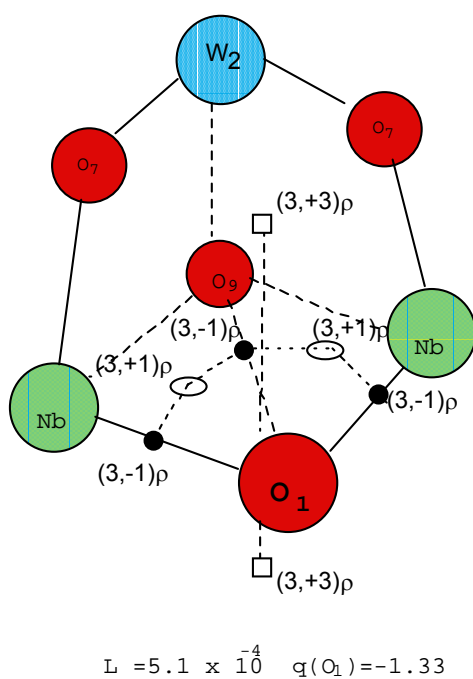
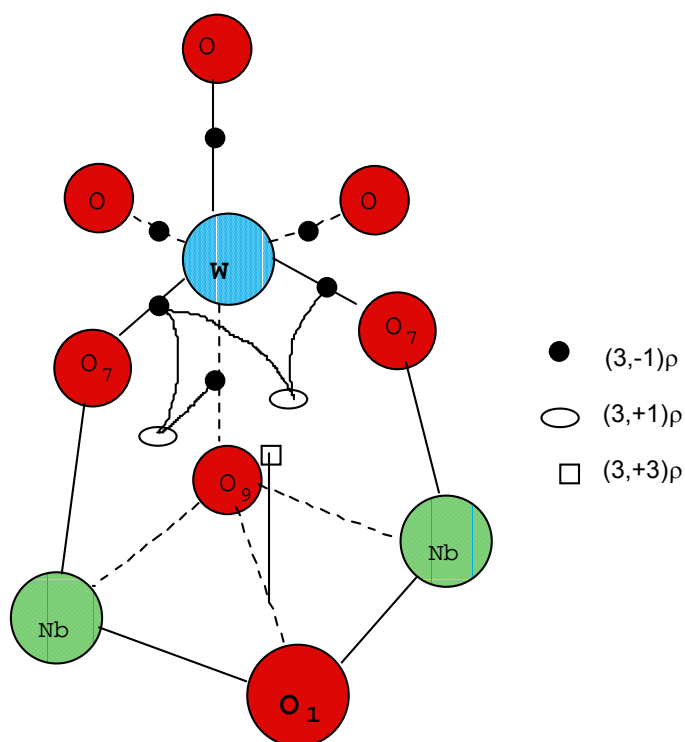


Figura 3. 4. Puntos críticos necesarios en la integración del oxígeno terminal O₁ del polioxometalato [Nb₂W₄O₁₉]⁴⁻.

3. Dominios atómicos [6,8,4]: átomos metálicos

Los tres átomos metálicos, dos W y un Nb requirieron una forma similar en la definición de sus espacios atómicos: seis puntos críticos de enlace, debidos a las interacciones metal-oxígeno, cuatro puntos anillo situados cada uno en el plano metal-O_{puentes}-O_{central}, cuatro puntos anillo localizados en el plano "hundido" metal-dos O_{puentes}, y para completar cuatro puntos de caja (figura 3.5). La importancia de los últimos cuatro puntos (3,+1) fue fundamental para poder tener éxito en el proceso de integración, ya que en un caso (W₂) sin ellos no se pudo integrar y en los otros dos se mejoraron el cierre de las superficies.



$$L = -3.9 \times 10^{-3} \quad q(W_2) = +3.46$$

$$L = -9.5 \times 10^{-3} \quad q(W_1) = +3.46$$

$$L = 1.6 \times 10^{-3} \quad q(Nb) = +3.12$$

Figura 3. 5. Puntos críticos necesarios en la integración de los átomos metálicos W_1 , W_2 y Nb del polioxometalato $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$.

4. Dominio atómico [7,15,8]: O_{central}

El oxígeno central es el que posee mayor número de puntos críticos (figura 3.6). Seis puntos de enlace con los átomos metálicos y uno peculiar con el oxígeno ONb_2 . En el plano Nb_2W_2 podemos localizar cinco puntos anillo delimitados por una pareja de puntos de enlace (3,-1). Los cuatro planos perpendiculares al plano Nb_2W_2 , poseedores del átomo central de oxígeno y dos metales, generan además cada uno un (3,+1). Así mismo, como consecuencia del (3,-1) entre el oxígeno central y el ONb_2 encontraremos otro (3,+1). Estos últimos cinco pertenecen a la parte superior del plano Nb_2W_2 , y como consecuencia sus otros cinco simétricos de la parte inferior generan un total de diez. En total quince puntos críticos de anillo. Tendrán que tenerse en cuenta ocho puntos de caja, cuatro que pertenecen a los cuatro huecos superiores al plano Nb_2W_2 y cuatro a los inferiores. En total treinta puntos críticos.

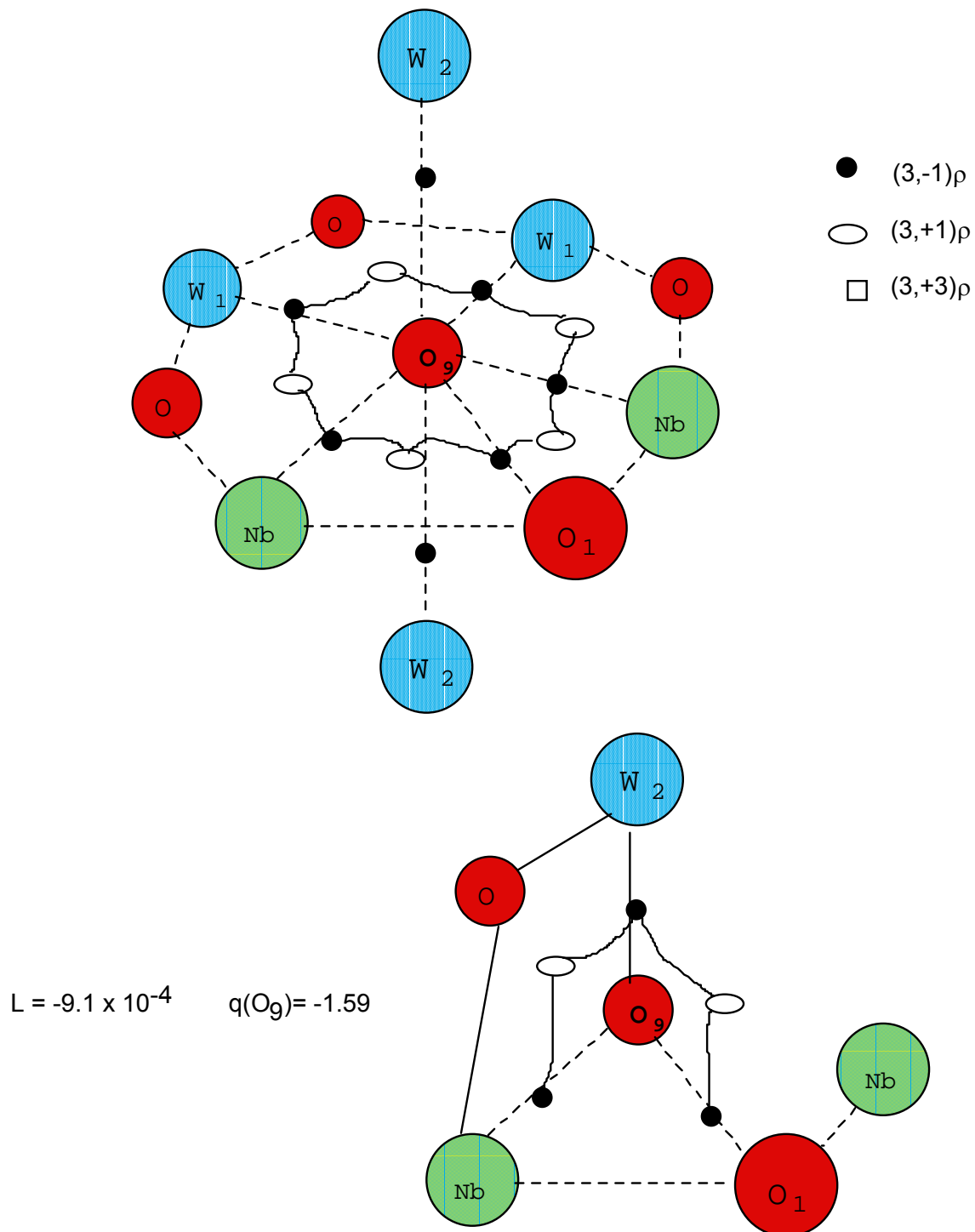


Figura 3. 6. Puntos críticos necesarios en la integración del oxígeno central O_9 del polioxometalato $[Nb_2W_4O_{19}]^{4-}$.

Regla de Poincaré-Hopf

La regla de Poincaré-Hopf basada en el teorema de Poincaré, nos relaciona el número de átomos de una molécula con sus correspondientes puntos críticos de enlace, ciclos y cajas. Su expresión es:

$$n \text{ átomos} - n \text{ enlaces} + n \text{ ciclos} - n \text{ cajas} = 1$$

Verificándola, vamos a globalizar todos los puntos críticos del anión de 25 átomos. El número total de enlaces es 37, ya que en el plano Nb_2W_2 existen diecisiete puntos (3,-1), más diez en la parte superior y otros diez en la inferior, esquematizándolos en las dos representaciones siguientes, situadas en las figuras 3.7 y 3.8:

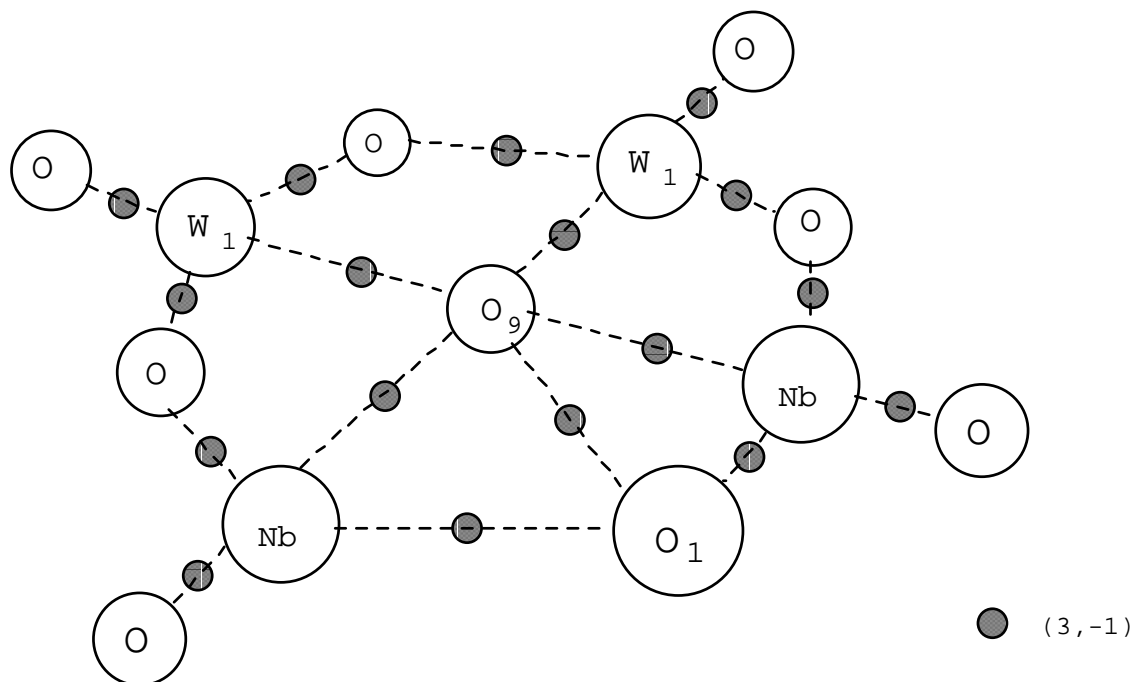


Figura 3. 7. Puntos críticos (3,-1) situados en el plano Nb_2W_2 del polioxometalato $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$.

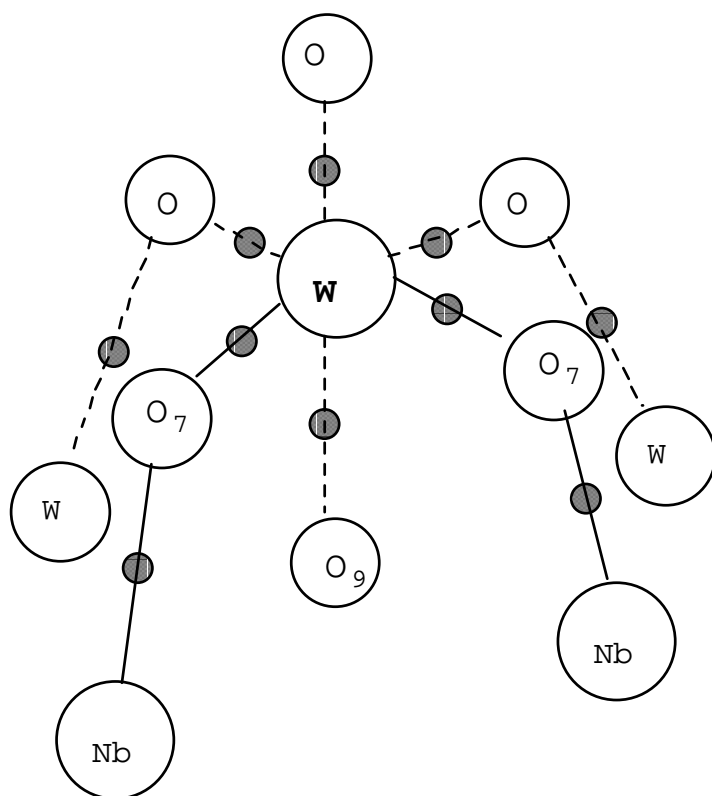


Figura 3. 8. Puntos críticos (3,-1) situados en la parte superior del plano Nb_2W_2 del polioxometalato $[Nb_2W_4O_{19}]^{4-}$.

Veintiuno son los ciclos. En la integración del átomo central se ha podido constatar la existencia de cinco puntos de anillo en el plano Nb_2W_2 . Fuera de este plano, en la integración del átomo metálico W, se ha requerido ocho puntos más. Considerando la parte superior y la inferior de la molécula nos generan $5 + 2 \times 8 = 21$.

Las cajas globalizan un total de ocho. Se han necesitado cuatro puntos de caja (3,+3) para integrar el átomo de W fuera del plano Nb_2W_2 , con lo que la totalidad nos da ocho.

De esta forma verificamos que se cumple la regla de Poincaré-Hopf:

$25 - 37 + 21 - 8 = 1$, resultando un total de 66 puntos críticos en el anión empleando la base I. En la tabla 3.1 presentamos todos los datos obtenidos.

¹ Biegler-Konig, F. W.; Bader, R. F. W.; Tang, T. H. *J. Comput. Chem.* **1982**, 3, 317.

² Carles Bo i Jané. Tesis Doctoral: "Anàlisi de la densitat electrònica en sistemes amb metalls de transició". U.R.V. 1992.

³ Cioslowski, J.; Nanayakara, A.; Challacombe, M. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 203, 137. Cioslowski, J. *J. Chem. Phys.* **1992**, 194, 73.

⁴ Cioslowski, J.; Hay, P. J.; Ritchie, J. P. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 148.