

Tesi doctoral presentada per En/Na

David CASANOVA I CASAS

amb el títol

**"Mesures de forma i simetria en química:
algorismes i aplicacions"**

per a l'obtenció del títol de Doctor/a en

QUÍMICA

Barcelona, 28 de juny del 2006.

Facultat de Química
Departament de Química Inorgànica



UNIVERSITAT DE BARCELONA



7. ÍNDEX DE SIMETRIA ELECTRÒNICA

1. Introducció

En aquest capítol es pretén definir una mesura que quantifiqui les propietats de simetria de la densitat electrònica molecular. Aquesta aportarà una informació complementària a la informació obtinguda amb les diferents mesures, classificades com a geomètriques, que s'han estudiat als capítols anteriors (CSM i SI). L'estudi de les propietats de simetria de la funció de densitat electrònica intenta cobrir un dels aspectes que no es tenen en compte ni en les CSM ni en els SI. En aquestes dues mesures de les propietats de simetria només entren en joc les posicions atòmiques moleculars, però no es considera quins són els àtoms que formen la molècula o com és l'estructura electrònica d'aquesta. De fet, aquest és un dels aspectes que no contemplen les mesures de tipus geomètric en general. Per altra banda, aquelles eines capaces de descriure part de les característiques d'aquesta estructura electrònica poden servir per interpretar, entendre i correlacionar algunes de les propietats de les entitats moleculars no relacionades amb les mesures geomètriques.

D'aquesta manera, aquesta part vol ser una continuació del treball fet a partir de les CShM, les CSM i els SI per tal d'obtenir una descripció precisa i potent de les propietats de forma i simetria molecular, aquest cop enfocades a l'estudi de l'estructura electrònica.

L'eina que aquí es presenta per a l'estudi de les densitats electròniques és l'*índex de simetria electrònica* (ESI). Aquest índex dóna una idea del contingut respecte una certa operació de simetria del núvol electrònic molecular.

En aquest capítol es presenten alguns estudis referents a les propietats de simetria d'inversió per a diferents molècules. El treball exhaustiu de l'obtenció i l'estudi de la simetria de reflexió, així com de les rotacions C_n i les rotacions impròpies S_n , queda obert a treballs posteriors dins aquest àmbit i, per qüestions bàsicament d'extensió i de temps, no s'han inclòs en aquesta tesi.

2. Mancances de les mesures de tipus geomètric de la simetria molecular: CSM i SI

Com els seus autors ja indiquen,^[1] tant les mesures contínues de simetria com l'índex simetria són mesures que fan referència exclusivament a les posicions atòmiques, però que no tenen en consideració altres aspectes com són la massa o les distribucions electròniques. Per altra banda, des del treball realitzat per Gilat referent a la definició d'una mesura de quiralitat de la funció d'ona molecular, a la bibliografia s'han proposat diferents mètodes (veure capítol 1) per mesurar les propietats de simetria de la funció d'ona molecular. Al primer capítol ja s'han indicat algunes d'aquestes mesures, com l'estudi de Grimme,^[2] en què es proposa una mesura contínua de la simetria de la funció d'ona molecular a partir de la introducció del que ell anomenà *operador de simetria*. El càlcul del valor esperat d'aquest operador és un paràmetre que no només inclou les posicions nuclears, sinó que té en compte el conjunt de l'estructura electrònica molecular. Lipkowitz et al.^[3] proposaren l'any 1999 un mètode per quantificar de manera numèrica la quiralitat dels orbitals moleculars. En el seu treball es demostra com per a algunes molècules, tot i que la quiralitat estructural (valor obtingut amb les mesures contínues de quiralitat CCM,^[4] a partir de càlculs de CSM) és relativament petita, el contingut de quiralitat dels orbitals frontera pot ser considerablement important i que, per tant, en alguns casos es fa necessari l'ús d'eines que mesurin aquestes propietats més enllà de les mesures que es refereixen a les posicions dels nuclis atòmics. Més recentment s'ha publicat també un treball de Bellarosa i Zerbetto^[5] en què es realitza un càlcul del solapament entre orbitals moleculars i orbitals amb unes certes propietats de simetria. Per altra banda, els nombrosos estudis realitzats per Carbó i d'altres^[6,7] en l'estudi de les propietats de la densitat electrònica molecular a partir del desenvolupament de la teoria de la semblança quàntica (capítol 1), són un bon exemple de l'interès per trobar una mesura que quantifiqui les propietats relacionades amb la forma de la distribució electrònica.

Tots aquests treballs i d'altres, posen de manifest els límits de les diferents mesures geomètriques de simetria com les CSM i l'SI, i proposen solucions alternatives i complementaries a aquests. Com a paràmetre estructural que són, les CSM i els SI són útils per a un estudi geomètric de l'estructura molecular, cosa que pot permetre la realització de correlacions estructura-propietat. Per altra banda, aquests paràmetres estan limitats pel fet que

no contenen la informació referent al tipus d'àtoms ni a la càrrega de la molècula, o dit d'altra manera, no informen de com és l'estructura electrònica.

En molts casos, i sobretot en química, no és suficient conèixer les característiques geomètriques de la distribució nuclear de la molècula i la distribució electrònica al voltant dels nuclis té una importància cabdal. Un dels exemples més senzills, i que il·lustra de manera clara aquesta deficiència que presenten tant les CSM com l'SI, són les mesures d'inversió per a molècules diatòmiques. Si es realitzen les mesures de l'SI per a molècules diatòmiques s'obté sempre un valor de la mesura de 0 (màxima simetria). Aquesta mesura és independent del fet de que la molècula sigui homo o heteronuclear. Així, l'SI (i també les CSM) assigna la màxima simetria d'inversió a molècules tant diferents com H_2 , HF, F_2 o ClF, ja que no té en compte la diferent naturalesa dels àtoms que formen la molècula.

Per altra banda, els núvols electrònics d'algunes d'aquestes molècules (figura 7.1) presenten característiques ben diferents i per tant les propietats de simetria associades també ho seran.

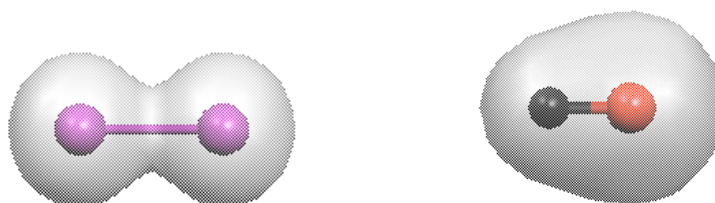


Figura 7.1. Representació del núvol electrònic per a una molècula homodinuclear (esquerra) i una d'heterodinuclear (dreta).

Aquestes diferències es fan més que evidents si es representa el perfil de densitat electrònica del fluorur d'hidrogen. A la figura 7.2 es pot veure que la forma de la densitat electrònica d'aquesta molècula és totalment asimètrica i bàsicament està formada per un pic de densitat sobre l'àtom de fluor. El perfil de densitat per a la molècula F_2 (i en general per a molècules diatòmiques homonuclears) serà totalment diferent, amb un contingut perfecte de simetria d'inversió.

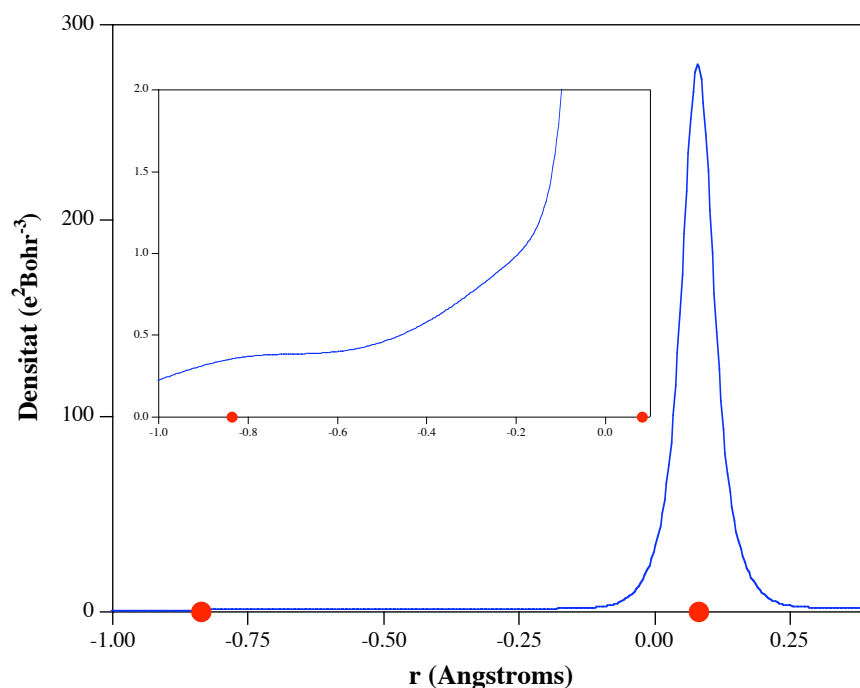


Figura 7.2. Perfil monodimensional de la densitat electrònica al llarg de l'enllaç entre els àtoms d'hidrogen i fluor en la molècula HF. A la part superior esquerra es mostra una ampliació del perfil de la densitat electrònica entre els dos àtoms. També s'indiquen les posicions nuclears (●).

Les mesures anomenades geomètriques, no distingeixen entre el fet de tenir un àtom de F o un àtom d'H i per tant, moltes de les propietats químiques (com ara el moment dipolar) no poden estar ben descrites simplement per les coordenades geomètriques atòmiques.

3. Característiques de la densitat electrònica

Abans d'introduir les expressions i definicions corresponents a l'índex de simetria electrònica, és necessari recordar algunes de les característiques principals de la densitat electrònica molecular. Aquestes seran de molta utilitat per poder interpretar i comprendre els resultats obtinguts en l'estudi de les seves propietats de simetria.

La funció de distribució de probabilitat electrònica o densitat electrònica, $\rho(\mathbf{r})$, informa de quina és la densitat de probabilitat de presència d'un electró en funció de la seva posició a l'espai. Així, la seva expressió vindrà determinada en funció del vector de posició \mathbf{r} . En aquells punts en què el seu valor sigui més gran, més probable serà la presència electrònica i a l'inversa.

Per altra banda, la funció de densitat electrònica d'una molècula amb N electrons es pot obtenir de manera teòrica, i dins el marc de la mecànica quàntica, a partir de l'aplicació de l'operador de densitat sobre la funció d'ona molecular de $4N$ variables (3 variables d'espai i una referent a l'spin per a cada electró) (equació 7.1).

$$\left. \begin{aligned} \hat{\rho}(\mathbf{r}) &\equiv \sum_{i=1}^N \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \\ \Psi &= \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \end{aligned} \right\} \rightarrow \langle \Psi | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = \rho(\mathbf{r}) \quad (7.1)$$

Clarament, la densitat electrònica és una funció definida no negativa, que s'anul·la a l'infinit i que la seva integració a tot l'espai dóna com a resultat el nombre total d'electrons del sistema (equacions 7.2 i 7.3).

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (7.2)$$

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (7.3)$$

A diferència de la funció d'ona, la densitat electrònica és un observable i pot ser mesurada experimentalment per difracció de raigs X. Això fa que es pugui considerar com a entitat física, cosa que no passa per la funció d'ona. De tota manera, aquest treball no pretén entrar en el debat sobre la validesa o realitat física de la funció d'ona, i simplement s'intenta analitzar les propietats que presenten les distribucions electròniques moleculars.

Per a la inmensa majoria de les molècules, la densitat electrònica presenta màxims només a les posicions dels nuclis, tant per a l'estat fonamental com per als estats excitats.^[8] En realitat, els màxims locals de la densitat electrònica són punts de divergència (tant de la densitat com de la funció d'ona),^[9] conseqüència de les singularitats de tipus $-Z_A/r_{iA}$ de l'hamiltonià quan $r_{iA} \rightarrow 0$. Les propietats de la densitat electrònica en aquests màxims estan relacionades amb el nombre atòmic (Z_A) dels nuclis (equació 7.4).^[10]

$$\lim_{r_{iA} \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial r} + 2Z_A \right] \bar{\rho}(\mathbf{r}) = 0 \quad (7.4)$$

A l'equació 7.4 $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ és la mitjana esfèrica de $\rho(\mathbf{r})$. Una altra de les propietats característiques de la densitat electrònica és el seu decaïment exponencial a distàncies grans dels nuclis (equació 7.5),

$$\rho(\mathbf{r}) \propto \exp[-2\sqrt{2I}|\mathbf{r}|] \quad (7.5)$$

on I és el potencial d'ionització.

Tot i això, generalment, quan es realitzen càlculs de la funció d'ona molecular (i també de la funció densitat) les expressions s'aproximen a partir de funcions contínues en tot l'espai, producte d'utilitzar funcions de base atòmiques que no presenten discontinuïtats als nuclis. El valor de la densitat electrònica als màxims és molt superior al valor de la densitat de la resta de punts de l'espai (excepte per al cas de l'àtom d'hidrogen). Per als nuclis amb $1 < Z < 55$ experimentalment s'obté que el valor de la densitat al nucli de l'àtom lliure en unitats atòmiques, en molt bona aproximació, segueix la relació $\rho(0) = 0.4798Z^{3.1027}$.^[8] L'aproximació Hartree-Fock (HF) al càlcul de l'estructura electrònica reproduïx aquest comportament de manera bastant fidel, i el valor de la densitat al nucli d'un àtom lliure obtingut amb aquesta aproximació és pràcticament proporcional a la tercera potència del seu nombre atòmic, $\rho(0) = AZ^3$. Per altra banda, als punts crítics d'enllaç, tal i com es pot veure en l'exemple de la figura 7.2, la densitat electrònica és molt menor: $0 \leq \rho_b \leq 1$.

El fet que la densitat electrònica molecular estigui constituïda, bàsicament, per un conjunt de màxims a les posicions dels nuclis atòmics serà un element molt important en les seves propietats de simetria. Com a exemple del perfil de la densitat electrònica molecular, a la figura 7.3 es mostra la densitat electrònica al llarg del pla de la molècula d'etilè.

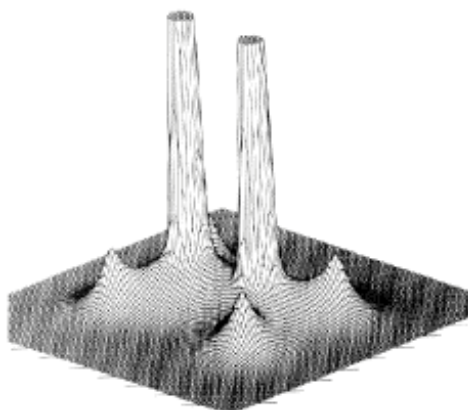


Figura 7.3. Representació de la densitat electrònica molecular del C_2H_4 al llarg del pla de la molècula.

El perfil de densitat electrònica de la figura 7.3 mostra com la densitat als nuclis atòmics és molt més important que la densitat entre nuclis i evidentment molt més important que lluny dels nuclis. Per a la molècula d'etilè es pot veure com el valor de la densitat a la cúspide corresponent als àtoms de carboni és molt superior que els pics de densitat dels nuclis d'hidrogen. De fet, el pic de densitat sobre els carbonis és més de dos ordres de magnitud superior als corresponents als hidrògens. Aquest fet és clau a l'hora d'entendre les característiques de forma dels núvols electrònics moleculars.

4. Definició de l'índex de simetria electrònica: ESI

El paràmetre que aquí s'introdueix pretén reflectir les propietats de simetria de la densitat electrònica molecular. Així, aquest no és més que l'estudi de les propietats d'un observable (la densitat electrònica) i, per tant, és l'estudi d'un objecte amb *sentit físic*, independentment que la funció de densitat s'obtingui a partir de mètodes *ab initio*, per diferents aproximacions a l'estructura electrònica molecular, o experimentalment per difracció de raigs X. Per altra banda, com es veurà més endavant, en molts casos pot ser interessant mesurar les propietats de simetria associades a només una part de la funció de densitat. En aquestes casos no s'estudien les propietats d'un observable, però tot i això aquesta mesura pot aportar una informació molt útil.

Tot i que la seva definició és nova, val a dir que l'ESI és un índex més dins el marc general de la teoria de la semblança quàntica molecular.^[7] Recordant la terminologia emprada (veure capítol 1), es defineix a partir de la semblança entre la funció de densitat molecular i la funció de densitat després d'aplicar-li un transformació de simetria R a través de l'operador $\hat{\mathbb{R}}$ emprant la integral de solapament entre aquestes dues funcions (equació 7.6).

$$Z_R = \int \rho_A(\mathbf{r}) \hat{\mathbb{R}} \rho_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (7.6)$$

A partir de l'equació 7.6, s'obté l'*índex de simetria electrònica* (ESI) de la funció de densitat electrònica de la molècula A com una manipulació matemàtica de la semblança quàntica Z_R (equació 7.7).

$$\Omega_e(A, R) = 50 \left\{ 1 - \frac{\int \rho_A(\mathbf{r}) \hat{R} \rho_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int \rho_A(\mathbf{r}) \rho_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} \right\} \quad (7.7)$$

El terme del denominador de l'equació 7.7 s'anomena autosemblança de A i serveix per normalitzar la mesura (veure annex A). Per altra banda, pensant en les propietats de simetria de la densitat electrònica, l'autosemblança es pot interpretar com una mesura de la identitat. L'autosemblança d' A se sol expressar com a Z_{AA} .

Val a dir que, tenint en compte l'expressió emprada per definir l'ESI, aquest no es pot considerar estrictament un índex de semblança, ja que els seus valors no estan compresos entre 0 i 1. Aquest fet es deu a la voluntat de tenir una expressió els valors de la qual siguin comparables amb els resultats que s'obtenen amb les mesures analitzades als capítols anteriors (CShM, CSM i SI). Per aquest motiu s'ha definit l'ESI com un índex de dissemblança i s'ha escollit l'expressió 7.7 (veure detalls a l'annex A).

Per altra banda, també es fa evident la comparació de l'ESI amb l'índex de simetria SI referit a les posicions nuclears. La idea d'aquestes dues mesures és exactament la mateixa, amb la diferència que aquí es tracta amb un objecte descrit per una funció contínua en l'espai (la funció de densitat electrònica), mentre que per a l'SI l'objecte està descrit per una sèrie de punts a l'espai, cosa que porta a una expressió amb forma discreta (sumatori dels mòduls al quadrat de les distàncies entre els vèrtexs de les estructures inicial i final). Així, l'ESI es pot considerar la *versió contínua* de l'expressió discreta de l'SI. Recordant les possibles classificacions de les mesures (capítol 1), l'SI es classifica com una *mesura geomètrica* (l'objecte analitzat només està descrit per paràmetres estructurals) i l'ESI com una *mesura física* (l'objecte es defineix a partir d'una propietat física, en aquest cas la densitat electrònica).

La interpretació dels valors obtinguts en el càlcul de l'índex de simetria electrònica serà molt similar a la interpretació que es feia per l'SI. El valor d'ESI donarà una idea del contingut de l'operació de simetria R en la funció de densitat de la molècula. Els valors de l'ESI estan compresos entre 0 i 50 (veure annex B). Quan la densitat electrònica contingui l'operació de simetria de manera perfecta, el solapament entre la densitat inicial i la densitat transformada serà màxim. En aquest cas el valor de la semblança Z_R serà igual a

l'autosemblança d'A i el valor de l'ESI serà zero (equació 7.7), cosa que s'interpreta com que la densitat d'A conté de manera perfecta l'operació de simetria R . Valors més grans de l'índex s'interpreten com una pèrdua de la simetria R .

Com s'ha dit, a més d'estudiar les propietats corresponents a diferents operacions de simetria de la densitat electrònica total de les molècules, també es pot fer la mateixa anàlisi per una part de la densitat. Típicament, en química serà interessant estudiar per separat les propietats de simetria de la part associada als electrons més interns de la molècula (de *core*) i de la part de la densitat electrònica associada als electrons de valència, que en general són els electrons que participen en els processos químics i els principals responsables de les propietats químiques moleculars. D'aquesta manera, si s'expressa la densitat electrònica com a suma de diferents contribucions, és possible estudiar les propietats de simetria d'aquella part de la funció de densitat més estretament relacionada amb les propietats que interessin (equació 7.8).

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{core}(\mathbf{r}) + \rho_{val}(\mathbf{r}) \quad (7.8)$$

Dins dels mètodes monodeterminants, com són els models Hartree-Fock o DFT, aquesta separació de la densitat electrònica és immediata degut a la forma de la densitat electrònica (equació 7.9), que no és més que el sumatori dels mòduls al quadrat dels orbitals moleculars que s'obtenen com a combinació dels orbitals atòmics emprats.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_1} \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) + \sum_{i=n_1+1}^n \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) \quad (7.9)$$

Si es disposa d'un criteri definit per classificar els orbitals moleculars, aquesta propietat pot permetre l'estudi de la simetria de només una part de la densitat electrònica escollint aquells orbitals moleculars dels quals se'n volgui mesurar les propietats de simetria. Així per exemple, es pot realitzar l'estudi de la simetria de sistemes π en compostos aromàtics de manera separada respecte les propietats de simetria de la funció de densitat total; es poden analitzar les característiques de simetria de la densitat electrònica associada a l'orbital ocupat més alt en energia (HOMO), o de l'orbital desocupat més baix en energia (LUMO), etc.

De la mateixa manera com s'ha fet per al càlcul de l'índex de simetria *geomètric*, en el càlcul de l'índex es consideren només operacions de simetria pures (sense translació de la densitat electrònica). Per aquest motiu, abans d'aplicar la transformació unitària a la funció de densitat es trasladen les funcions de densitat electrònica al seu centre de càrrega (equació 7.10).

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \rho'(\mathbf{r}) \left| \int \rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \right. \quad (7.10)$$

Serà interessant comparar els valors obtinguts del càlcul de l'ESI respecte diferents operacions de simetria amb la informació de les propietats de simetria de les posicions atòmiques relacionades amb les mesures de tipus geomètric (SI). Aquesta comparació ajudarà a entendre les diferències entre la informació que aporten aquests dos tipus de mesures. A més, ajudarà a clarificar com l'ESI pot cobrir les mancances indicades per les mesures geomètriques (SI i CSM).

5. Autosemblança molecular

Un dels punts importants a l'hora d'interpretar la informació que aporta l'índex de simetria electrònica és entendre les característiques de l'autosemblança, que en la definició de l'ESI s'utilitza com a factor normalitzador de la mesura. Així, en aquest apartat s'intenta obtenir una bona comprensió de l'autosemblança. Per altra banda, les característiques de l'autosemblança permeten que sigui possible associar aquesta a diferents propietats químiques estretament relacionades amb la forma de la distribució electrònica molecular.

Per analitzar les propietats de l'autosemblança molecular s'han de tenir en compte les característiques de la funció de densitat. Una de les característiques principals és que la seva integral ha de ser igual al nombre d'electrons (N) de la molècula (equació 7.11).

$$\int \rho_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (7.11)$$

Per a una molècula A , la funció de densitat es pot expressar com a producte del nombre d'electrons per la funció de densitat normalitzada a la unitat, $\eta_A(\mathbf{r})$ (equació 7.12), que descriu la forma de la funció.

$$\eta_A(\mathbf{r}) = \frac{\rho_A(\mathbf{r})}{N} \quad (7.12)$$

Prenent aquesta descripció de la densitat i recordant que l'autosemblança es correspon a la integral a tot l'espai de la funció de densitat molecular al quadrat, Z_{AA} es pot expressar com a producte de dues contribucions (equació 7.13): (i) un terme independent de les coordenades de posició i que es correspon al nombre d'electrons al quadrat, (ii) un segon terme que es correspon a la integral de la funció de densitat normalitzada elevada al quadrat.

$$Z_{AA} = N^2 \int \eta_A^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (7.13)$$

Així, com més electrons contingui la molècula major serà la seva autosemblança. A més, també dependrà de $\eta_A(\mathbf{r})$, i per tant de quina sigui la forma concreta de la funció de densitat. En general, per a les estructures moleculars, la funció de densitat es presenta com una suma de pics de probabilitat sobre els nuclis atòmics. De com siguin aquests pics en dependrà, en gran mesura, l'autosemblança de la molècula. Per veure de quina manera afecta la forma de la densitat corresponent a l'entorn proper als nuclis atòmics, es construeixen dos models senzills per representar la densitat molecular. En primera aproximació es considera el cas de la funció de densitat com a suma de funcions rectangulars centrades a les posicions nuclears $\{\mathbf{R}_i\}$ (equació 7.14).

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^M \frac{n_i}{A_{ix}A_{iy}A_{iz}} \Theta\left(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i + \frac{\mathbf{A}_i}{2}\right) \Theta\left(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \frac{\mathbf{A}_i}{2}\right) \quad (7.14)$$

A l'equació 7.14 $\Theta(\mathbf{r})$ és la funció de Heaviside, M el número total d'àtoms, n_i representa el número d'electrons associats l'àtom i -èssim, N el número total d'electrons i \mathbf{A}_i el vector que defineix el prisma associat l'àtom i -èssim. Evidentment, la integral a tot l'espai d'aquesta funció es correspon al nombre d'electrons de la molècula (equació 7.15).

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^M n_i = N \quad (7.15)$$

L'expressió de l'autosemblança per a una densitat d'aquest tipus, suposant que no hi ha solapament entre els prismes que defineixen els pics de densitat sobre cada nucli, es mostra a l'equació 7.16.

$$\int \rho^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^N \frac{n_i^2}{(A_{ix}A_{iy}A_{iz})^2} \quad (7.16)$$

De l'expressió 7.16 es dedueix que les densitats formades per prismes d'arestes petites, cosa que implica densitats electròniques concentrades (pics estrets i amb valors de densitat grans) donaran a lloc a autosemblances grans, mentre que densitats formades per pics més amples (i per tant amb un valor de la densitat menor) tindran autosemblances més petites.

Una altra possible aproximació és considerar la densitat electrònica d'una molècula de M àtoms com a suma de M funcions gaussianes centrades a les posicions nuclears (\mathbf{R}_i) (equació 7.17).

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^M n_i A_i \exp[-a_i |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|^2] \quad (7.17)$$

A l'equació 7.17 n_i són els electrons associats al nucli i -èssim, A_i és un factor de normalització i a_i defineix el perfil de la funció gaussiana. L'expressió de l'autosemblança, considerant que els termes creuats resultants de multiplicar la funció de densitat per ella mateixa són menyspreables, resulta:

$$\int \rho^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \approx \int \sum_{i=1}^M n_i^2 A_i^2 \exp[-2a_i |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|^2] d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^M n_i^2 \left(\frac{a_i}{2\pi}\right)^{3/2} \quad (7.18)$$

Per a valors d' a_i grans s'obtenen funcions estretes i amb probabilitats al nucli més grans i a la inversa. Així, a partir de l'equació 7.18, aquesta aproximació també porta a la conclusió que les densitats constituïdes per pics alts i estrets donen a lloc a autosemblances majors que per aquelles funcions amb pics més amples i baixos. Aquesta conclusió, que es desprèn de les dues aproximacions a la densitat electrònica molecular considerades, serà un factor a tenir molt en compte en l'estudi de les autosemblances moleculars i per extensió al càlcul de l'ESI. Aquesta aproximació serà vàlida quan s'estudiïn les propietats de la densitat total, mentre que s'haurà d'anar més en compte quan es tracti amb densitats de valència o corresponents als orbitals moleculars més externs, degut al caràcter més difús d'aquestes densitats parcials.

5.1 Exemple d'autosemblances moleculars

Per veure una mica les característiques associades a l'autosemblança molecular es mostra un exemple del comportament d'aquestes per a molècules senzilles. Aquí es pretén mostrar com les consideracions fetes de l'autosemblança en relació a les característiques de la densitat electrònica es compleixen per al conjunt de molècules estudiat. D'aquesta manera s'estudia el comportament de l'autosemblança molecular de la densitat dels hidrurs corresponents als grups periòdics 14 al 17 a més de la funció de densitat electrònica atòmica dels gasos nobles, corresponents als períodes 2-5.

Aquest conjunt de molècules també servirà per veure les diferències de comportament de les autosemblances corresponents a la funció de densitat total i a la densitat associada als electrons de valència.

A la figura 7.4 es mostra la dependència del valor de l'autosemblança amb el nombre atòmic (Z) de l'àtom X per al conjunt de molècules de tipus H_nX ($0 \leq n \leq 4$).

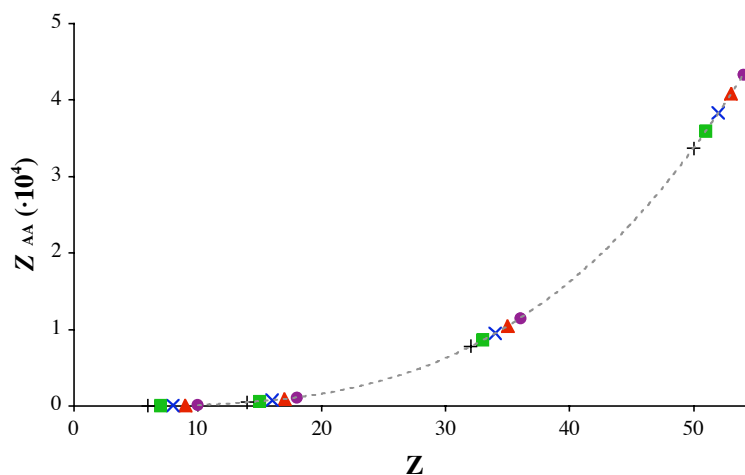


Figura 7.4. Valors de l'autosemblança (en $e^2\text{Bohr}^{-3}$) de la densitat total dels gasos nobles (●), dels halurs d'hidrogen (▲), i de les molècules H_2X (■), XH_3 (×) i XH_4 (+) dels grups 16, 15 i 14 respectivament, en funció del nombre atòmic Z de l'àtom X . El comportament de l'autosemblança s'ajusta a una expressió polinòmica de tercer ordre respecte el nombre atòmic de X (línia discontinua) segons l'expressió $Z_{AA} = 0.359Z^3 - 5.67Z^2 + 66.01Z - 288.4$ amb un coeficient $R^2 = 1$.

La densitat electrònica del conjunt de molècules estudiat està formada, principalment, per un pic de densitat sobre l'àtom X . Com més electrons constitueixen el pic de densitat

electrònica i com més estret i alt sigui aquest, major serà el valor de l'autosemblança. Així, a mesura que augmenta el nombre atòmic de X també augmenta l'autosemblança molecular.

A la figura 7.5 es mostra el comportament de l'autosemblança de la funció de densitat associada als electrons de valència. Totes les molècules estudiades contenen el mateix nombre d'electrons de valència i per tant totes les funcions estan normalitzades a $N = 8$ electrons. Així, les diferències corresponents al valor de l'autosemblança seran degudes a com es distribueixi la densitat electrònica a l'espai.

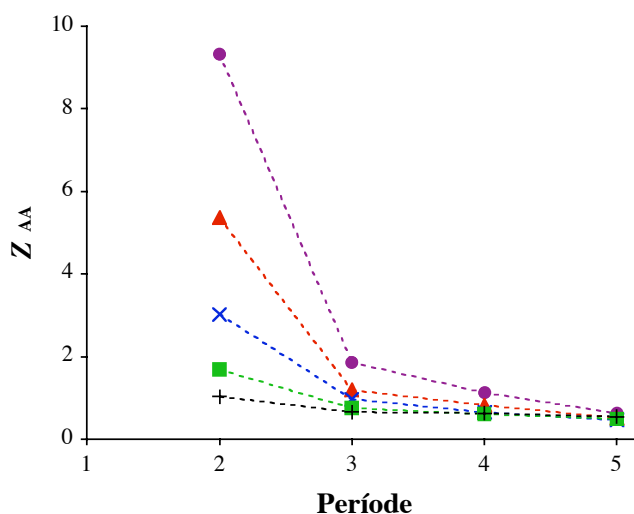


Figura 7.5. Valors de l'autosemblança (en $e^2\text{Bohr}^{-3}$) de la densitat de valència dels gasos nobles (●), dels halurs d'hidrogen (▲) i de les molècules H_2X (■), XH_3 (×) i XH_4 (+) dels grups 16, 15 i 14 respectivament, en funció del període de l'àtom X.

A la figura 7.5 s'observa com dins un mateix grup, a mesura que augmenta el número quàntic principal n corresponent als electrons de valència, el valor de l'autosemblança disminueix. Per a n grans les funcions de densitat són més difuses, cosa que porta a valors petits de l'autosemblança, i a l'inversa. Dins un mateix període, per al qual el valor de n dels electrons de valència serà igual per a totes les molècules, el valor de l'autosemblança augmenta a mesura que augmenta el nombre atòmic de l'àtom X, ja que el nombre d'electrons associats a X augmenta i per tant el pic de densitat sobre aquest nucli es fa més gran i estret.

6. Simetria d'inversió

En aquest apartat es presenten els estudis fets de les propietats de simetria d'inversió d'algunes densitats electròniques. Es mostren, bàsicament, exemples corresponents a la simetria d'inversió de diferents molècules, així com les mesures al llarg de camins d'interconversió polièdrica. A més, quan sigui possible s'intentarà relacionar l'índex de simetria electrònica amb alguna de les propietats fisicoquímiques associades a les entitats moleculars.

Com ja s'ha indicat en el càlcul de l'índex de simetria *geomètric*, a diferència dels plans de reflexió, eixos de rotació i eixos de rotació impròpia, el centre d'inversió està definit unívocament. Tant els plans de reflexió, els eixos de rotació com els eixos de rotació impròpia tenen dos graus de llibertat referents a la direcció de l'element de simetria corresponent, que caldrà optimitzar de manera que el solapament entre densitats sigui màxim i que per tant el valor de l'ESI sigui mínim. Per al cas de la inversió només cal aplicar la transformació a la funció de densitat centrada al centre de càrrega electrònica (equació 7.18). D'aquesta manera el valor de l'índex de simetria electrònica d'inversió donarà una mesura del contingut de centrosimetria de la densitat electrònica considerada.

$$\hat{\mathbb{R}}_{inv}\rho(\mathbf{r}) = \rho(-\mathbf{r}) \quad (7.18)$$

Tenint en compte les característiques descrites per a la densitat electrònica, serà de gran utilitat interpretar els valors de l'ESI considerant la densitat total, bàsicament, com una suma de pics de densitat centrats als nuclis atòmics. A més, s'haurà de tenir en compte que els nuclis amb un nombre atòmic superior donen lloc a màxims de la densitat electrònica que poden ser considerablement superiors ($\rho(0) \propto Z^3$). Això farà que l'índex d'inversió depengui molt de la superposició de nuclis entre la molècula i la molècula invertida, fent que per als casos en què cap dels pics corresponents als nuclis atòmics quedi superposat, les mesures de l'índex indicaran un contingut baix de simetria d'inversió (valors grans de l'ESI), mentre que el valor de l'índex disminuirà de manera important a mesura que la superposició entre els pics nuclears augmenti. Per altra banda, aquest efecte no és tan important quan s'estudien les propietats de la densitat electrònica dels electrons més *externs* de la molècula, com és el cas de les mesures de la densitat associada als electrons de valència, ja que es tracta

de funcions més difuses. Com ja s'ha dit anteriorment, és d'esperar que les propietats químiques moleculars estiguin relacionades, de manera més clara, a les mesures corresponents a la densitat de valència, per ser els electrons més externs de la molècula aquells que participen en els processos químics. Tot això fa que moltes vegades s'opti per l'estudi de les propietats de simetria de la densitat electrònica de la part de valència.

6.1 Molècules diatòmiques

El cas més senzill que es pot considerar en l'estudi de les propietats de simetria d'inversió de la densitat electrònica associada a compostos moleculars és el corresponent a molècules diatòmiques. Per al cas de molècules diatòmiques homonuclears cal esperar que el contingut d'inversió de la seva densitat, igual que la inversió associada a les posicions atòmiques (SI i CSM), sigui perfecte. Efectivament, si es realitzen els càlculs per al conjunt de molècules: H_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 el solapment entre la densitat i la densitat invertida és total i la seva integral és igual al valor de l'autosemblança, cosa que porta a un valor de l'ESI d'inversió de zero, tant si es tracta de la densitat total com de la de valència.

Per a molècules diatòmiques heteronuclears, com ja s'ha indicat a l'apartat referent a les mancances de les mesures geomètriques, també s'obté un valor de zero de l'SI (i de la CSM) d'inversió pel fet de tractar amb estructures formades per dos punts. Per tant, aquestes mesures no distingeixen entre molècules homo i heteronuclears. Per altra banda, l'ESI sí que és capaç de detectar l'asimetria de la distribució electrònica.

Primer de tot s'estudien les propietats de simetria d'inversió dels halurs d'hidrogen HF, HCl, HBr i HI. Evidentment, la funció de densitat d'aquestes molècules presenta una clara asimetria, ja que el pic electrònic sobre l'halur és molt més important que el pic de densitat de l'hidrogen. Per les densitats de valència aquest fet no és tant important. Les funcions associades als electrons de valència presenten una forma més difusa i, per tant, cal esperar que la seva asimetria sigui menor i que els valors de l'índex de simetria electrònica d'inversió de les densitats de valència siguin més petits que els obtinguts per les densitats totals.

	STO-3G		6-311G**	
	Total	València	Total	València
HF	40.41	6.64	29.57	3.05
HCl	39.89	9.17	40.06	11.08
HBr	38.90	8.15	38.96	9.95
HI	38.68	9.07	39.67	10.84

Taula 7.1. Valors de l'ESI d'inversió de les densitats totals i de valència dels halurs d'hidrogen a partir de càlculs HF amb les bases STO-3G (esquerra) i 6-311G** (dreta).

A la taula 7.1 es mostren els càlculs de l'índex de simetria electrònica d'inversió per les densitats electròniques Hartree-Fock obtingudes amb dues bases atòmiques diferents. La simetria d'inversió de les densitats de valència és clarament superior a la de les densitats totals. Per altra banda, excepte per a la molècula de fluorur d'hidrogen, tot i que la qualitat de les bases que s'han escollit és prou diferent, les diferències entre els valors de l'índex amb les dues bases són petites. A més de la diferència de perfils en la densitat electrònica, aquestes diferències són degudes, bàsicament, a la diferent distància H-X que s'obté en l'optimització amb cada base. Cal destacar que el valor de l'ESI de la densitat de valència de la molècula HF és clarament inferior al valor obtingut per a la resta d'halurs d'hidrogen.

També s'ha fet un estudi similar per al conjunt d'halurs d'halogen. La pèrdua de simetria d'aquestes molècules estarà relacionada amb la diferència entre el nombre atòmic dels dos àtoms. Si s'analitzen les densitats de valència, les quals contenen per a totes les molècules 14 electrons, és possible relacionar l'asimetria de la funció de distribució electrònica amb la diferent electronegativitat dels àtoms de la molècula. D'aquesta manera s'obté una relació lineal entre el valor de l'ESI d'inversió i la diferència d'electronegativitats de Pauling (figura 7.6).

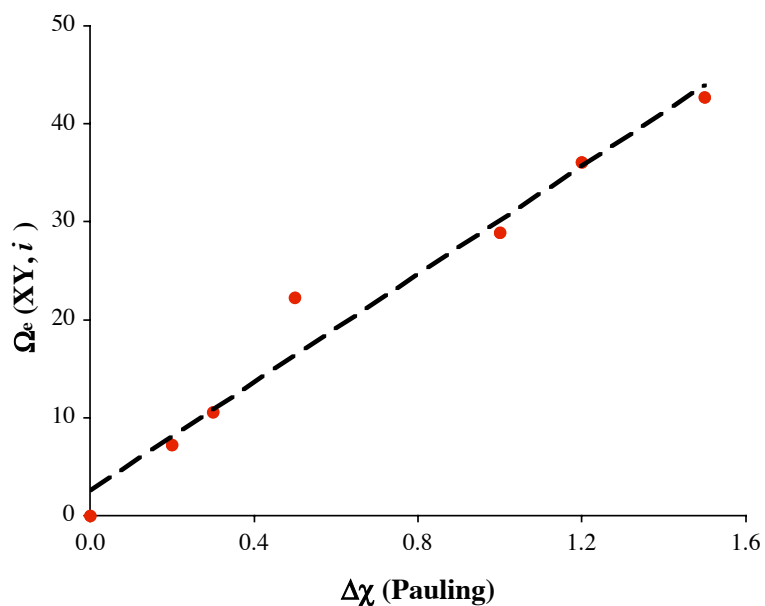
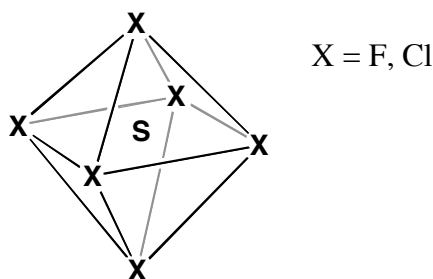


Figura 7.6. Índex de simetria electrònica d'inversió de les densitats electròniques associades als 14 electrons de valència dels halurs d'halogen en funció de la diferència d'electronegativitats de Pauling dels dos àtoms.

Per a les molècules homonuclears la diferència d'electronegativitats és zero i la funció de densitat dels electrons de valència conté de manera perfecta la simetria d'inversió ($\Omega_e(X_2, i) = 0$). A mesura que la diferència d'electronegativitats es fa més gran, augmenta l'asimetria en la densitat de valència cosa que es correspon a valors cada vegada més grans de l'ESI. En el cas més extrem de la molècula IF, amb una diferència d'electronegativitats de 1.5, l'índex de simetria electrònica d'inversió pren el valor més gran (~ 43) indicant l'elevat grau d'asimetria de la funció.

6.2 Halurs de sofre



1

S'ha realitzat l'estudi de les propietats de simetria d'inversió dels halurs de sofre de fórmula general $\text{SCl}_n\text{F}_{6-n}$ amb $0 \leq n \leq 6$ (1). S'han realitzat els càlculs de l'estructura electrònica amb el mètode B3LYP/6-31G* per a les molècules SF_6 , SClF_5 , *cis*- SCl_2F_4 , *trans*-

SCl_2F_4 , *mer*- SCl_3F_3 , *fac*- SCl_3F_3 , *cis*- SCl_4F_2 , *trans*- SCl_4F_2 , SCl_5F i SCl_6 amb l'optimització de tots els graus de llibertat de l'estructura i obtenint per a totes elles una geometria molt propera a l'octaedre. Les diferències estructurals més importants es deuen a les diferents distàncies d'enllaç S-F (entre 1.600 i 1.634 Å) i S-Cl (entre 2.100 i 2.211 Å).

Hom preveu que les propietats de simetria d'inversió de la densitat total i de valència d'aquests sistemes estaran relacionades amb el grau de distorsió geomètrica. A la taula 7.2 es mostren els valors de l'índex de simetria d'inversió de les posicions atòmiques (SI) i de les densitats electròniques totals i de valència (ESI).

Molècula	Total	València	SI
SF₆	0.00	0.00	0.00
SF ₅ Cl	36.45	9.42	0.58
<i>cis</i> -SF ₄ Cl ₂	49.50	18.89	1.16
<i>trans</i>-SF₄Cl₂	0.00	0.00	0.00
<i>fac</i> -SF ₃ Cl ₃	49.72	29.77	1.72
<i>mer</i> -SF ₃ Cl ₃	47.76	12.88	0.61
<i>cis</i> -SF ₂ Cl ₄	49.51	26.96	1.16
<i>trans</i>-SF₂Cl₄	0.00	0.00	0.00
SFCl ₅	48.91	20.83	0.59
SCl₆	0.00	0.00	0.00

Taula 7.2. Índex de simetria electrònica d'inversió de les densitats totals i de valència, i índex de simetria corresponent a les posicions atòmiques (SI) pel conjunt d'halurs de sofre estudiats.

Com és d'esperar, els sistemes en què la distribució geomètrica conté de manera perfecta la simetria d'inversió, aquesta es manté en les funcions de distribució electròniques totals i de valència (SF₆, *trans*-SCl₂F₄, *trans*-SCl₄F₂, SCl₆ en negreta a la taula 7.2). Per a la resta, s'observa que els valors de l'índex de simetria electrònica cobreixen un interval molt ampli (de 0 a 50), mentre que els valors de l'SI es troben en una franja molt petita i propera a la simetria perfecta (SI < 1.8 per a tots els compostos). Aquest fet es deu a que el conjunt d'estructures són molt properes a una geometria octaèdrica, i per tant la simetria d'inversió associada a les posicions atòmiques és important per tots els compostos.

Novament s'obtenen diferències notables en la simetria de la densitat total i de valència. Aquesta última presenta una major simetria d'inversió degut al seu caràcter més difús (taula

7.2), mentre que els valors de l'índex corresponents a les densitats totals indiquen una pèrdua molt important de simetria d'inversió, excepte en les molècules amb simetria d'inversió.

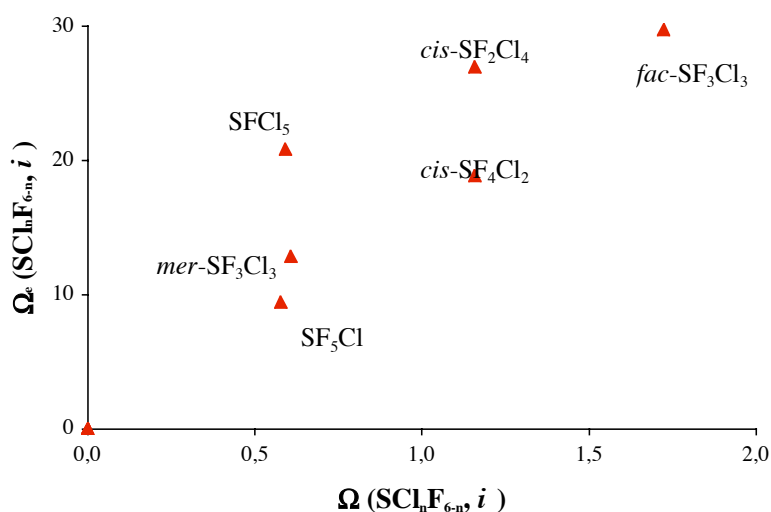


Figura 7.7. Índex de simetria electrònica d'inversió de les densitats electròniques de valència dels halurs de sofre en funció de l'índex de simetria d'inversió de les posicions atòmiques (SI).

A la figura 7.7 es representa l'ESI d'inversió de les funcions de densitat de valència en funció de la simetria de les posicions atòmiques (SI). En línies generals es pot veure com la simetria de la funció de densitat està relacionada amb el grau de simetria de les posicions nuclears. L'índex de simetria electrònica d'inversió de les densitats de valència permet distingir entre les diferents molècules, mentre que les diferències en les simetries d'inversió de les densitats totals i de les geometries moleculars són molt menors. La molècula amb una simetria d'inversió més petita (tant en l'estructura nuclear com en les densitats total i de valència) és *fac-SCl₃F₃*, seguit de les molècules *cis-SCl₂F₄* i *cis-SCl₄F₂* amb valors molt semblants entre elles. Les molècules SClF_5 i SCl_5F , tot i presentar el mateix valor d'índex geomètric (SI), les seves densitats totals i de valència presenten valors bastant diferents de l'ESI d'inversió. Tant les densitats totals com de valència de SClF_5 presenten una major simetria d'inversió (valors més petits de l'ESI). Aquest fet es pot explicar novament perquè per a la molècula SClF_5 es produeix una superposició de pics més alts i estrets, i per tant s'obté una major semblança entre la funció de densitat i la funció producte de la inversió.

6.3 Metans fluorosubstituïts

Un altre exemple per al qual les propietats de simetria de les posicions atòmiques seran molt diferents a les propietats de la densitat electrònica és el corresponent al conjunt de metans fluorosubstituïts. Les geometries de les molècules CH_4 , CFH_3 , CF_2H_2 , CF_3H i CF_4 són molt similars. Totes elles es poden considerar amb geometries T_d o T_d lleugerament distorsionades, on les diferències més importants entre elles són degudes a les diferents distàncies C-H i C-F i a petits canvis dels angles d'enllaç. Aquest fet fa que si se n'estudia el seu contingut de simetria amb l'SI s'obtinguin valors molt semblants (taula 7.3).

Compost	$\Omega(Q, i)$
CH_4	33.333
CH_3F	33.435
CH_2F_2	32.050
CHF_3	33.402
CF_4	33.333

Taula 7.3. Valors de l'SI d'inversió per al conjunt de metans fluorosubstituïts. Els càlculs s'han fet amb les geometries moleculars optimitzades amb el mètode HF i la base atòmica 6-31G*.

De tota manera, l'aspecte de les densitats electròniques d'aquestes molècules (figura 7.8), mostra que cadascuna d'elles presenta propietats de simetria ben diferents.

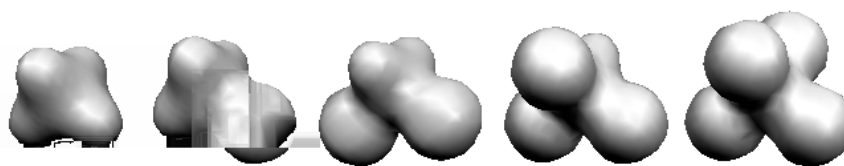


Figura 7.8. Representació de les densitats electròniques (*cut off* de 0.05 a.u.) del metà, i els metans mono, di, tri i tetra fluorosubstituïts obtingudes en càlculs HF amb la base atòmica 6-31G*.

Els valors de l'índex de simetria electrònica de les densitats totals i de valència (taula 7.4) posen de manifest el diferent contingut que s'intueix a partir de la figura 7.8.

Compost	Total	València
CH ₄	0.40	12.66
CH ₃ F	25.52	26.34
CH ₂ F ₂	48.32	25.67
CHF ₃	49.71	44.72
CF ₄	46.85	46.60

Taula 7.4. Valors de l'ESI d'inversió de les densitats totals i de valència obtingudes amb el mètode HF/6-31G* per al conjunt de metans fluorosubstituïts.

Per a la densitat total de la molècula de metà s'obté un valor de l'ESI d'inversió molt proper a zero. En aquest cas, l'aplicació de l'operació d'inversió sobre la funció de densitat deixa invariant el pic de densitat sobre l'àtom de carboni que, en comparació a la densitat al voltant dels àtoms d'hidrogen, és molt més important. Això fa que el solapament entre les dues densitats sigui molt proper a un solapament perfecte. Per la densitat de valència aquest efecte es produeix en un grau molt menor, cosa que fa que s'obtingui un valor de l'índex clarament superior.

Per altra banda, en les densitats associades al tetrafluorometà, tot i que el pic de densitat del carboni es manté invariant, s'observa un contingut molt baix en simetria d'inversió. En aquest cas, la densitat relativa als àtoms de fluor és molt més important que als hidrògens del metà, i com que la geometria de la molècula és tetraèdrica, el solapament que es produeix entre la densitat i la densitat invertida només és la deguda a l'àtom de carboni. Per a la resta de molècules la presència d'un, dos o tres fluorurs a la molècula fa que hi hagi una pèrdua important de la simetria d'inversió tant per a les densitats totals com de valència.

Aprofitant aquest conjunt de molècules, les densitats de les quals presenten diferents graus de simetria d'inversió, es realitza un estudi de quina és la influència de la base atòmica utilitzada en el càlcul de l'ESI. S'ha realitzat el càlcul de l'ESI d'inversió a partir de les funcions de densitat electrònica molecular del càlcul HF amb les bases atòmiques: STO-3G, 3-21G, 6-31G, 6-31G*, 6-31G** i 6-311G. Els resultats obtinguts són molt similars per a les diferents bases estudiades, cosa que indica que la dependència del càlcul amb la base atòmica serà, en general, petita (taules 7.5 i 7.6). Per evitar diferències degudes a canvis dels paràmetres geomètrics de la molècula, s'han considerat les geometries obtingudes de

l'optimització amb la base 6-31G*. D'aquesta manera, les diferències existents es poden associar exclusivament al diferent perfil que aporta cadascuna de les bases atòmiques.

	Total					
	STO-3G	3-21G	6-31G	6-31G*	6-31G**	6-311G
CH ₄	0.42	0.37	0.37	0.40	0.42	0.37
CFH ₃	30.31	24.14	22.80	25.52	25.58	22.77
CF ₂ H ₂	48.26	48.33	48.34	48.32	48.32	48.34
CF ₃ H	49.71	49.70	49.71	49.71	49.71	49.72
CF ₄	46.83	46.85	46.84	46.85	46.85	46.83

Taula 7.5. Índex de simetria electrònica d'inversió de les densitats totals del conjunt de metans fluorosubstituïts estudiats amb diferents bases atòmiques.

	València					
	STO-3G	3-21G	6-31G	6-31G*	6-31G**	6-311G
CH ₄	12.67	11.87	11.71	12.66	13.04	11.68
CFH ₃	27.18	26.17	26.08	26.34	26.50	26.20
CF ₂ H ₂	26.47	25.96	25.91	25.67	25.67	25.97
CF ₃ H	45.26	44.74	44.97	44.72	44.72	45.04
CF ₄	46.88	46.61	46.61	46.60	46.60	46.64

Taula 7.6. Índex de simetria electrònica d'inversió de les densitats de valència del conjunt de metans fluorosubstituïts estudiats amb diferents bases atòmiques.

En general, la dependència de l'ESI amb la base atòmica no és massa important. Les variacions en el perfil de la densitat electrònica obtinguda amb diferents bases atòmiques són presents tant en el numerador com en el denominador de l'expressió de l'ESI i, per tant, en certa manera els efectes de la base poden estar compensats. Per al conjunt de fluorometans, només en el cas de l'índex d'inversió de la densitat total del CFH₃ s'observen diferències considerables en el valor obtingut amb bases diferents.

De la mateixa manera que s'ha estudiat l'efecte de la base atòmica, també es poden comparar els resultats obtinguts per diferents mètodes de càlcul: HF, LDA, BLYP i B3LYP utilitzant el mateix conjunt de molècules. La base utilitzada és 6-31G* i les geometries es corresponen a l'optimització amb HF/6-31G*.

	Total			
	HF	LSDA	BLYP	B3LYP
CH ₄	0.40	0.35	0.39	0.39
CFH ₃	25.52	27.75	28.23	27.45
CF ₂ H ₂	48.32	48.38	48.38	48.37
CF ₃ H	49.71	49.69	49.69	49.70
CF ₄	46.85	46.84	46.84	46.84

Taula 7.7. Índex de simetria electrònica d'inversió de les densitats totals del conjunt de metans fluorosubstituïts estudiats amb diferents mètodes de càlcul.

	València			
	HF	LSDA	BLYP	B3LYP
CH ₄	12.66	10.98	12.12	12.12
CFH ₃	26.34	25.59	25.92	25.96
CF ₂ H ₂	25.67	26.33	26.52	26.30
CF ₃ H	44.72	44.50	44.61	44.64
CF ₄	46.60	46.23	46.32	46.39

Taula 7.8. Índex de simetria electrònica d'inversió de les densitats de valència del conjunt de metans fluorosubstituïts estudiats amb diferents mètodes de càlcul.

Com indiquen les taules 7.7 i 7.8 les diferències entre els mètodes emprats en el valor de l'ESI d'inversió de la densitat total i de valència per al conjunt de molècules estudiades són relativament petites. Vista la dependència amb la base i el mètode, es pot concloure que els valors obtinguts són significatius fins la primera xifra decimal.

6.4 Metà al camí de planarització

A partir d'aquest apartat els estudis que es mostren se centren en l'anàlisi de la centrosimetria al llarg de diferents models moleculars per a la interconversió d'estructures. En aquest estudi es vol posar de manifest com varia la simetria d'inversió de la densitat per a diferents disposicions dels nuclis atòmics, comparant les propietats d'inversió de la densitat total, la de valència i també la simetria d'inversió associada a les posicions nuclears.

Primer de tot s'estudia com varia la simetria d'inversió del metà al llarg del camí d'interconversió polièdrica entre el tetraedre i el quadrat (planarització). Cal recordar que aquest model es correspon a un camí de mínima distorsió entre les dues geometries. En aquest cas s'han considerat 10 estructures amb una distància d'enllaç entre el C i l'H de $d = 1.323 \text{ \AA}$,

que es correspon a la distància d'enllaç obtinguda experimentalment per espectroscòpia de microones.^[11] Els angles moleculars venen fixats per la definició del camí de mínima distorsió entre les geometries tetraèdrica i planoquadrada.

Com s'ha vist en casos anteriors, la coordenada generalitzada d'interconversió, definida a partir de les mesures de forma d'un dels extrems del camí, serveix per descriure amb un sol paràmetre el grau d'interconversió polièdric en un camí de mínima distorsió. En aquest cas el 0% representa una disposició tetraèdrica de les posicions atòmiques, mentre que el 100% d'interconversió es correspon a la geometria planoquadrada.

Les mesures s'han realitzat a partir dels càlculs de l'estructura electrònica Hatree-Fock amb dues bases diferents (STO-3G i 6-31G), i per a la densitat total i de valència. A més també s'ha calculat l'índex de simetria de les posicions atòmiques (SI). Els resultats obtinguts mostren la poca dependència de l'índex per a aquests compostos amb la base utilitzada, tant per als càlculs realitzats amb la densitat total com per als corresponents amb la densitat de valència (figura 7.9).

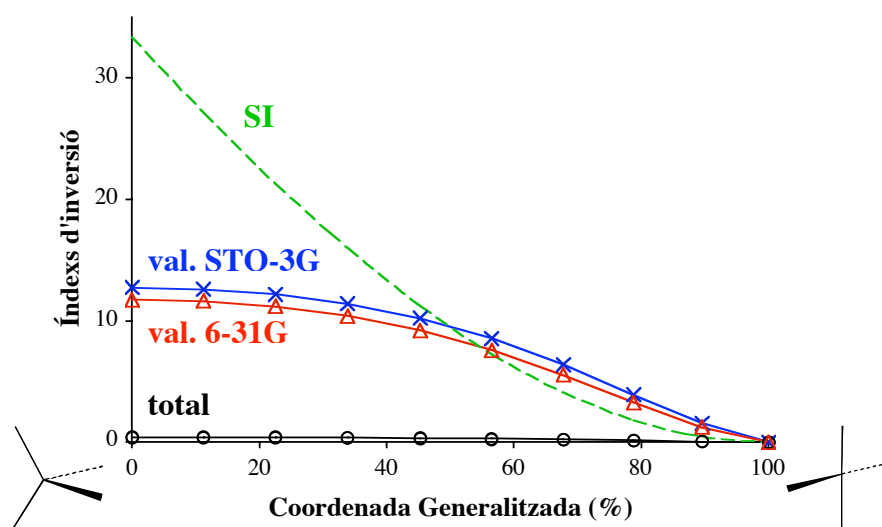


Figura 7.9. Índex de simetria d'inversió SI (línia discontinua) i ESI d'inversió de les densitats totals (cercles negres) i de valència obtingudes amb HF/STO-3G (creus) i HF/6-31G (triangles), del metà al llarg del camí de planarització en funció de la coordenada generalitzada d'interconversió polièdrica.

En tot el camí d'interconversió entre el tetraedre i el quadrat, només el quadrat conté simetria d'inversió. Per a les estructures dins el camí de planarització, aquelles que es trobin més allunyades del quadrat presentaran un contingut d'inversió menor, essent l'estructura

amb geometria tetraèdrica per la qual s'obtenen els valors més grans per als diferents índexs. Aquest comportament s'obté tant pel que fa a les posicions atòmiques (SI) com per als ESI corresponents a les densitats totals i de valència amb les dues bases emprades.

En general, el contingut d'inversió de les densitats (totals i de valència) al llarg de la planarització és més important que la simetria associada a les posicions atòmiques (SI). Els valors de l'índex d'inversió de la densitat electrònica total indiquen que el conjunt de metans en el camí de planarització presenten un alt grau de simetria d'inversió (valors propers a zero). De fet, numèricament només s'obté el valor mínim per al quadrat, però per a la resta d'estructures s'obtenen valors molt propers. Això es deu al fet que les densitats electròniques per a les diferents geometries del metà, es poden considerar bàsicament com un pic sobre l'àtom de carboni i que la densitat sobre els hidrògens és molt inferior. Al gràfic de la figura 7.9, i per la densitat total, els valors obtinguts amb dues bases atòmiques diferents són molt semblants i queden pràcticament superposats.

Si només es consideren els electrons de valència s'obté una funció més difusa, cosa que fa que el valor relatiu de la densitat sobre al carboni respecte a la densitat als hidrògens sigui inferior. Per aquest motiu, partint de la geometria de tetraedre, amb valors de l'ESI de 12 i 13 per les dues bases, i al llarg del camí de planarització s'obtenen valors de l'ESI superiors que els obtinguts amb la funció de densitat total.

6.5 CF₄ al camí de planarització

A partir d'aquí no es mostraran més exemples referents a la densitat total. Els estudis vistos mostren que les propietats de simetria de la densitat total són molt sensibles a la superposició o no de les posicions atòmiques de l'estructura inicial i transformada. Per altra banda, la majoria de propietats químiques moleculars estan relacionades amb l'estructura electrònica associada als electrons *més externs*. D'aquesta manera, sembla raonable preguntar-se quines són les propietats de simetria de la part de la funció de densitat total que es pot associar a aquests electrons, i que en aquest treball es correspon a un conjunt d'orbitals moleculars, ja siguin els orbitals dels electrons de valència, de l'HOMO o del sistema π .

En aquest cas es realitza el mateix estudi que per al metà, però ara amb àtoms de fluor enlloc dels hidrògens. La distància d'enllaç C-F es correspon al valor experimental de $d = 1.0870 \text{ \AA}$, obtingut per difracció d'electrons^[11] i els angles moleculars estan novament fixats per la distorsió de planarització.

La diferència en la forma de la densitat electrònica pel fet de tenir hidrògens o fluors es fa evident a partir dels càlculs de l'ESI d'inversió. Per al tetrafluorometà la densitat relativa als vèrtexs és molt més important que el que era en el metà i per tant la pèrdua de la simetria d'inversió a mesura que la geometria s'allunya de la geometria quadrada és molt més gran (figura 7.10), ja que la part de la densitat molecular que no es solapa amb la funció invertida és més important.

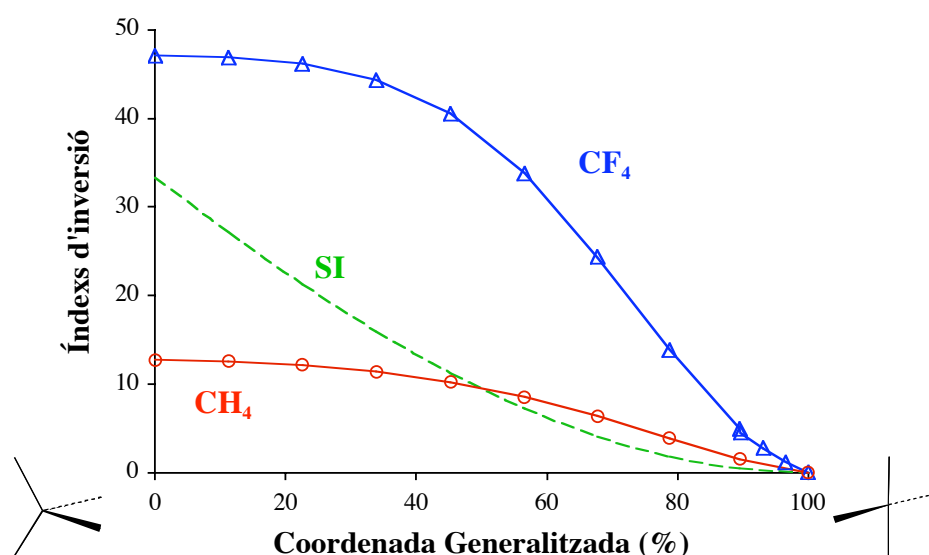
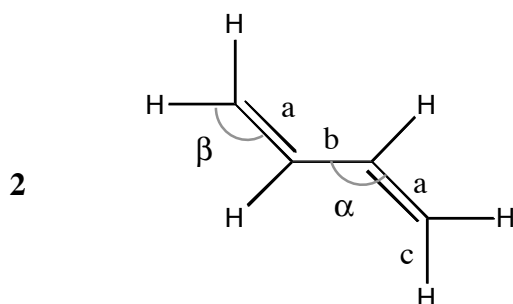


Figura 7.10. Índexs corresponents al contingut d'inversió de les funcions de densitat de valència del metà (cercles) i del tetrafluorometà (triangles) al llarg del camí de planarització per la base atòmica STO-3G. Al gràfic també es representa l'índex corresponent a les posicions atòmiques SI (línia discontinua).

El gràfic de la figura 7.10 mostra que les propietats de simetria de les densitats electròniques del metà i del tetrafluorometà al llarg del camí de planarització són molt diferents, però l'SI no distingeix entre ambdós casos.

6.6 Estudi de la simetria d'inversió de diferents contribucions a la densitat electrònica: interconversió *cis-trans* del 1,3-butadiè



S'ha realitzat l'estudi de les propietats d'inversió de la densitat electrònica del 1,3-butadiè (**2**) per a les geometries compreses entre les conformacions en *trans* i en *cis*. Els resultats obtinguts amb les dues bases atòmiques estudiades (STO-3G i 6-31G) són molt similars i aquí només es mostren els corresponents a la base STO-3G. Els paràmetres que descriuen la geometria molecular utilitzats es corresponen a les dades experimentals obtingudes en fase gas per difracció d'electrons^[11] i es mostren a la taula 7.9.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)
1.349	1.467	1.108	124.4	120.9

Taula 7.9. Paràmetres experimentals del butadiè en fase gas^[11] corresponents a l'esquema **2**.

A més dels càlculs de l'índex d'inversió per a les densitats electròniques de valència, també s'han realitzat les mesures per la densitat electrònica associada als dos últims orbitals moleculars ocupats (4 electrons), que per a les conformacions *cis* i *trans* es corresponen als orbitals del sistema π de la molècula.

De fet, només en la conformació alternada (angle de torsió de 180°) la molècula té la simetria d'inversió, i cal esperar un cert grau de pèrdua de simetria d'inversió per la resta de conformacions. A la figura 7.11 es mostra el comportament del conjunt d'índexs d'inversió de les densitats electròniques i de les posicions nuclears (només considerant els quatre carbonis sp^2) en funció de l'angle de torsió.

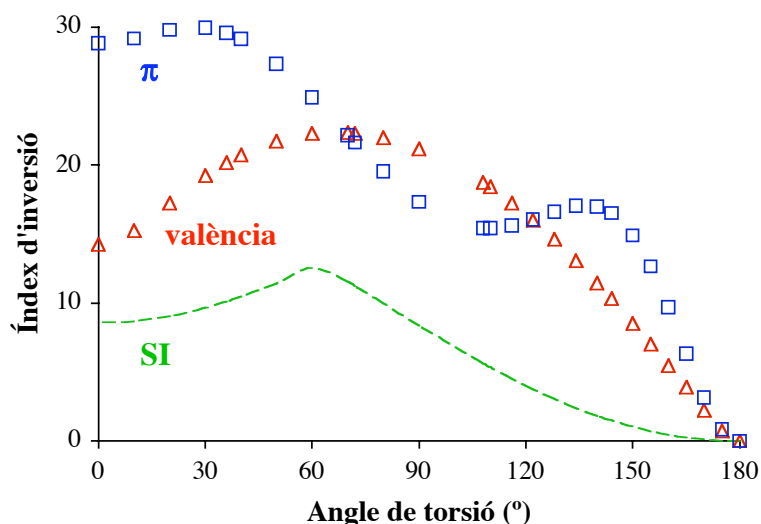


Figura 7.11. Índexs d'inversió de la densitat electrònica de valència (triangles) i dels dos últims orbitals ocupats (quadrats) entre les conformacions en *cis* i en *trans*. També es mostren les mesures de tipus geomètric (línia discontinua).

Els valors de l'SI indiquen que a partir de la conformació en *cis* (0° de torsió), per a la qual s'obté un valor de l'índex de 8.55, es produeix una pèrdua de simetria fins a una torsió de 60° (amb un valor de SI de 12.55). Aquest fet es pot associar a la pèrdua de planaritat de la molècula. A partir d'aquest màxim, i a mesura que les estructures s'aproximen a la configuració en *trans*, l'índex d'inversió de les posicions atòmiques disminueix fins a arribar a una simetria d'inversió perfecta a la conformació *trans*.

Els càlculs referits a la simetria d'inversió de les diferents densitats electròniques mostren valors de l'ESI superiors als geomètrics al llarg de tota la conversió. La densitat electrònica de valència té un comportament similar a l'obtingut amb l'SI. De totes maneres, el valor de l'índex a partir de la configuració en *trans* (angle de torsió de 180°) augmenta més ràpidament. Aquest valor assoleix el seu màxim per un angle al voltant dels 75°, per al qual l'ESI de la densitat de valència és aproximadament 22. A partir d'aquí aquest valor disminueix fins a un valor de 14 per la conformació en *cis*, cosa que es pot deure al fet de recuperar la planaritat de la molècula, que pot afavorir un millor solapament entre la densitat i la densitat invertida fent que l'ESI disminueixi lleugerament.

El grau de simetria d'inversió de la densitat corresponent als dos últims orbitals ocupats, com l'SI i l'ESI de valència, disminueix a mesura que la geometria molecular s'aparta de la conformació en *trans*. En aquest cas, però, apareix un mínim per a un angle de

torsió d'uns 110° amb un índex d'inversió de 15.4. Aquest fet pot ser degut a la forma relativament cilíndrica de la densitat corresponent als quatre electrons més energètics (figura 7.12). Aquesta forma cilíndrica afavoreix un millor solapament entre la densitat i la densitat invertida.

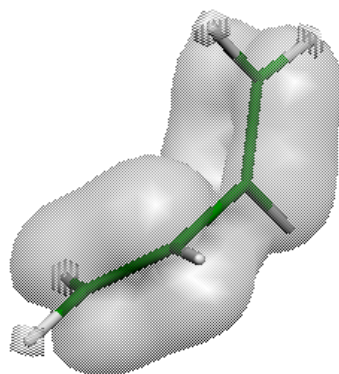
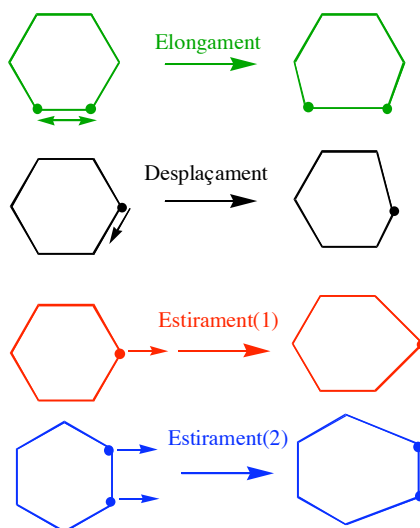


Figura 7.12. Representació de la densitat electrònica corresponent al dos últims orbitals ocupats del 1,3-butadiè amb un angle de torsió de 110° .

6.7 Simetria d'inversió i òptica no lineal: distorsions amb pèrdua d'inversió del benzè

S'ha realitzat un estudi de la pèrdua de simetria d'inversió de la densitat electrònica del benzè considerant diferents distorsions de la geometria molecular (**3**). L'estructura inicial del benzè que es pren per realitzar cada distorsió es correspon als paràmetres que s'obtenen experimentalment en fase gas per difracció d'electrons i per espectroscòpia d'infraroig.^[11]



3

Per a totes les distorsions **3**, a mesura que la geometria molecular s'aparta de la geometria d'hexàgon regular del benzè es produeix una pèrdua de simetria d'inversió

associada a les posicions nuclears i també una pèrdua d'inversió de les densitats de valència (figura 7.13).

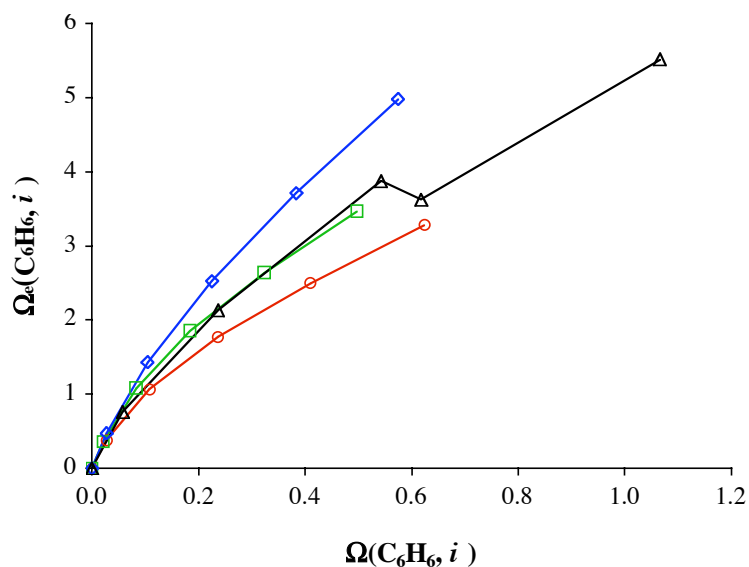


Figura 7.13. Valors d'ESI d'inversió de la densitat de valència per a les diferents distorsions en funció de la distorsió dels nuclis atòmics (SI). Les quatre distorsions corresponents a l'esquema 3 són: elongament (□), desplaçament (△), estirament(1) (○) i estirament(2) (◇).

A la figura 7.13 s'observa com pèrdues en la simetria de les posicions atòmiques es correlacionen amb una pèrdua de simetria de la densitat electrònica de valència. Els rangs ocupats pels valors dels índexs, indiquen que un augment del valor de SI implica una pèrdua de simetria d'inversió de la densitat de valència que es correspon a un valor superior de l'ESI.

Aquesta anàlisi permet veure com al llarg de la distorsió de *desplaçament* (triangles de la figura 7.13) es produeix una petita disminució de la mesura de la densitat de valència. Aquesta és una prova més del fet que en alguns casos no existeix una relació directa entre la pèrdua de simetria *geomètrica* i la corresponent a la densitat (en aquest cas la densitat de valència).

A més d'aquest estudi purament de les propietats de simetria d'inversió per les distorsions fetes sobre el benzè, és possible comprovar com alguna de les propietats de la molècula es troba directament relacionada amb aquestes pèrdues de simetria. En aquest cas s'estudia com varia la resposta òptica no lineal (NLO)^[12] de segon ordre molecular a mesura que es distorsiona la molècula de benzè comparant-la amb la pèrdua de simetria d'inversió.

Formalment, els termes de l'hiperpolaritzabilitat molecular resulten de l'expansió de la polarització total d'una molècula sota l'acció d'un camp elèctric. L'expansió de la polarització es pot expressar com:

$$p_i = \mu_i + \sum_j \alpha_{ij} E_j + \sum_j \beta_{ijk} E_j E_k + \sum_j \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (7.19)$$

on p_i és la coordena i -èssima de la polarització total i μ_i , E_i , α_{ij} , β_{ijk} i γ_{ijkl} són el moment dipolar permanent, el camp electromagnètic, la polaritzabilitat, l'hiperpolaritzabilitat quadràtica i l'hiperpolaritzabilitat cúbica, respectivament. Per a molècules no centrosimètriques la resposta de segon ordre, β , és diferent de zero, i serà més gran com menys centrosimètric sigui el sistema. Aquest fet es fa evident quan es representa l'hiperpolaritzabilitat quadràtica al llarg de les distorsions estudiades en funció dels índexs d'inversió. En aquest cas es representa la relació de l'hiperpolaritzabilitat amb el valor de l'ESI d'inversió de la densitat associada als electrons de valència.

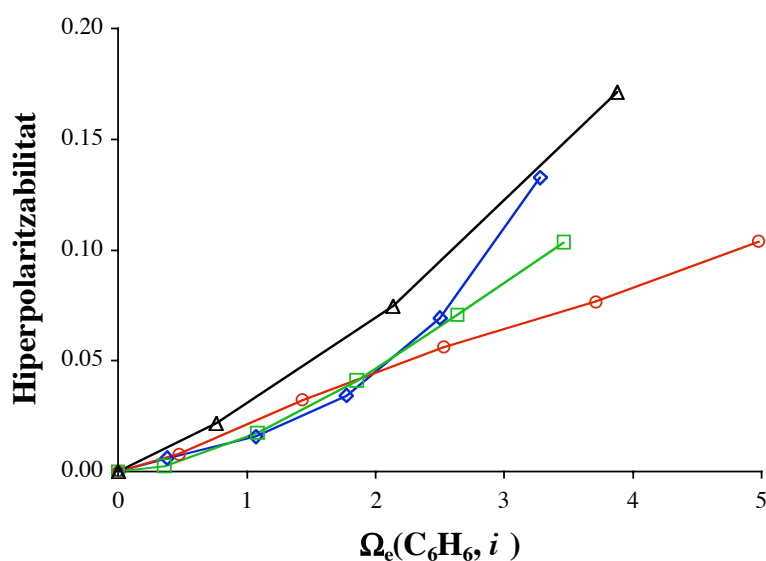


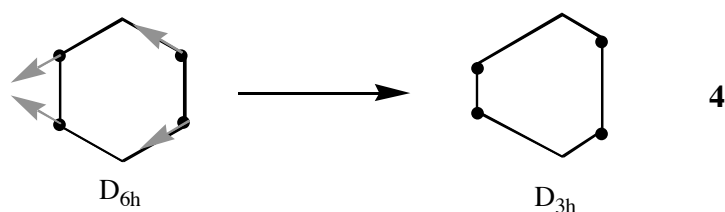
Figura 7.14. Hiperpolaritzabilitat de segon ordre (en $10^{30} \text{cm}^5 \text{esu}^{-1}$) en funció de l'índex d'inversió de la densitat electrònica de valència per diferents distorsions moleculars de la molècula de benzè. Les quatre distorsions corresponents a l'esquema 3 són: elongament (□), desplaçament (△), estirament(1) (○) i estirament(2) (◇).

El gràfic de la figura 7.14 mostra com l'índex de simetria electrònica, en tant que quantifica les propietats geomètriques de la funció de densitat electrònica, pot servir per

correlacionat certes propietats físiques de les entitats moleculars, en aquest cas l'hiperpolaritzabilitat de segon ordre.

6.8 Simetria d'inversió i aromaticitat: distorsió amb simetria D_{3h} del benzè

Una altra distorsió que es pot estudiar per a la molècula de benzè és aquella en què es produeix una pèrdua de simetria D_{6h} tot conservant la simetria D_{3h} (4).



Aquesta distorsió es realitza de tal manera que l'estructura final tingui les distàncies C-C llargues pròximes a la distància C-C en l'età (1.5351 Å)^[11] i les curtes properes a la distància C-C de l'età (1.339 Å).^[11] S'han realitzat els càlculs de l'estructura electrònica amb HF/6-31G*. L'índex de simetria de les posicions nuclears (SI) dels 6 àtoms de carboni indica que, al llarg de la distorsió, la pèrdua de simetria d'inversió és la mateixa que la pèrdua de simetria de rotació d'ordre 6 (C_6) (figura 7.15).

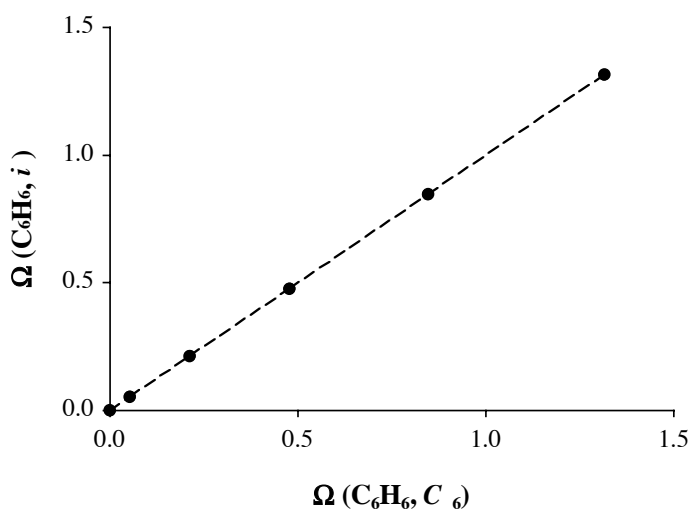


Figura 7.15 Índex de simetria d'inversió en funció de l'SI de rotació C_6 al llarg de la distorsió amb simetria D_{3h} per la molècula de benzè.

També s'ha realitzat l'estudi dels índexs de simetria d'inversió de la densitat de valència i les corresponents als sistemes σ i π al llarg de la distorsió (figura 7.16).

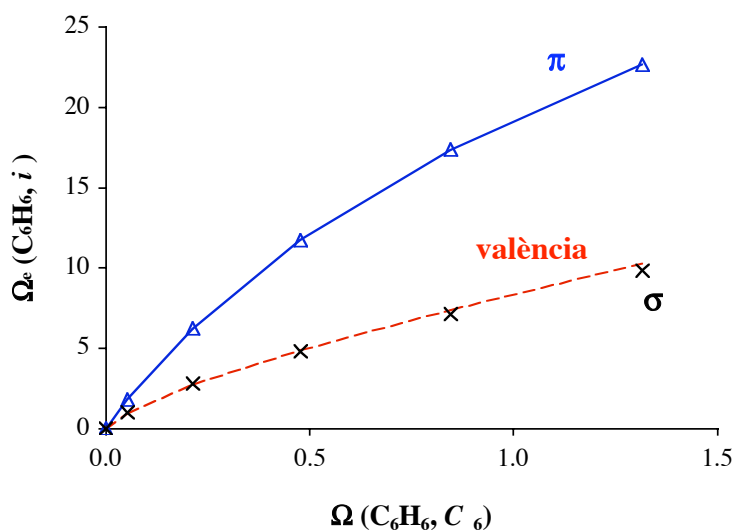


Figura 7.16. Índexs d'inversió de la densitat electrònica de valència (línia discontinua), de la contribució σ (creus) i de la densitat π (triangles), en funció de l'SI de C_6 al llarg de la distorsió estudiada per a la molècula de benzè.

A la figura 7.16 s'observa que la pèrdua de simetria en la densitat de valència coincideix amb la pèrdua de simetria que es produeix a la densitat σ , fet que indica que les propietats d'inversió de la densitat de valència depenen, principalment, de la densitat σ . La densitat π presenta una pèrdua de simetria més important que per al cas σ o de valència.

La deslocalització del sistema π serà més o menys important segons el grau de distorsió de la molècula, i per tant l'aromaticitat molecular estarà estretament relacionada amb les propietats de simetria de la densitat electrònica. Un dels índexs d'aromaticitat geomètrics per a molècules cícliques més conegut és l'anomenat *BAC* (*bond alternation coefficient*)^[13] (equació 7.20),

$$BAC = \sqrt{\sum_n (R_n - R_{n+1})^2} \quad (7.20)$$

on R_n representa la distància n -èsima entre carbonis adjacents i el sumatori sobre n recorre el conjunt de carbonis de manera cíclica. Per a la molècula de benzè totes les distàncies entre carbonis adjacents són iguals i el valor de l'índex *BAC* és zero. A mesura que es distorsiona la molècula el valor de *BAC* augmenta indicant quin és el grau de distorsió. A la figura 7.17 es

relaciona l'índex d'aromaticitat amb les mesures de l'índex d'inversió de les densitats electròniques.

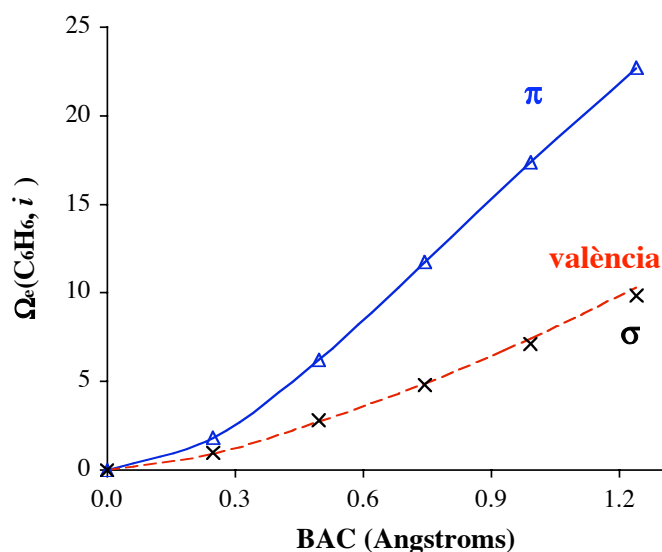


Figura 7.17. Valors de l'ESI d'inversió de les densitats electròniques de valència (línia discontinua), del sistema σ (creus) i del sistema π (triangles), en funció de l'índex d'aromaticitat BAC .

Tant per a la densitat de valència, com per a les densitats σ i π , un augment del valor de l'índex BAC implica també un augment de l'ESI d'inversió, i per tant una pèrdua de simetria. La relació entre l'ESI i l'índex BAC és un nou exemple de les correlacions existents entre la quantificació de les propietats de simetria amb certes propietats moleculars, com en aquest cas l'aromaticitat de molècules cícliques.

7. Conclusions

En aquest capítol s'ha introduït l'índex de simetria electrònica. Aquest permet quantificar el grau de simetria de les densitats electròniques moleculars respecte una operació de simetria.

L'expressió que s'utilitza per a aquest índex ha tingut en compte la definició feta per l'SI. A més, també s'ha indicat com aquestes mesures es troben dins la teoria de la semblança molecular introduïda per Carbó et al.^[7]

S'han analitzat les propietats de l'autosemblança molecular. Aquestes han de servir per entendre amb més profunditat els valors que s'obtenen en els càlculs de l'ESI, però per altra

banda, els càlculs de l'autosemblança també poden servir per a l'anàlisi d'algunes propietats de la forma de les densitats moleculars.

La definició feta de l'ESI permet analitzar les propietats de simetria de la funció de densitat total, i també les propietats de les densitats associades a una part dels electrons de la molècula.

S'ha realitzat un estudi de les propietats de simetria de les densitats totals, de valència i de les densitats associades a certs orbitals moleculars. D'aquesta manera s'han comparat les propietats de simetria d'inversió de les posicions atòmiques obtingudes amb l'SI amb càlculs corresponents a l'ESI.

També s'ha analitzat com varien aquestes propietats de simetria al llarg de diferents distorsions moleculars.

Quan ha estat possible, s'han comparat les propietats de simetria d'inversió amb algunes propietats fisicoquímiques de les molècules com són l'aromaticitat molecular o l'hiperpolaritzabilitat de segon ordre.

8. Annexos

Annex A. Obtenció de l'expressió matemàtica de l'ESI

La definició de l'índex de simetria electrònica que aquí es presenta intenta recollir per una banda els estudis de les propietats de simetria de les posicions atòmiques fets amb les CSM i l'SI, i per altra banda es fonamenta en la teoria de la semblança quàntica desenvolupada per Carbó et al.^[7] Així, a partir del concepte de semblança quàntica, es pretén obtenir una expressió anàloga a la de l'SI, però ara dirigida a les propietats de simetria de la densitat electrònica. Aquesta ha d'informar de les propietats de simetria de les funcions de densitat electrònica comparant aquestes amb les corresponents transformades segons l'operació de simetria estudiada. Així, a l'igual que l'SI, dins la classificació de les mesures de simetria (veure capítol 1) s'ha de considerar com a una mesura del *segon tipus*.

Així, recordant l'expressió de l'SI (equació 6.2) es defineix l'ESI com:

$$\Omega_e(A,R) = 100 \frac{\int |\rho_A(\mathbf{r}) - R\rho_A(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}}{4 \int \rho_A(\mathbf{r})\rho_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} = 50 \left(1 - \frac{\int \rho_A(\mathbf{r})R\rho_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int \rho_A(\mathbf{r})\rho_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} \right) \quad (\text{A.1})$$

Tenint en compte les definicions d'autosemblança i semblança molecular es pot expressar l'equació A.1 com:

$$\Omega_e(A,R) = 50 \left(1 - \frac{Z_R}{Z_{AA}} \right) \quad (\text{A.2})$$

Tot i que ja s'ha dit que estrictament no es pot considerar un índex de semblança, dins la terminologia de la semblança quàntica es podria classificar l'ESI com un "índex" de *tipus D*.

Pels motius ja indicats, en la definició de l'ESI s'utilitza l'expressió A.2, però es podria haver definit un *índex de simetria de Carbó* (equació A.3). Tot i que la informació que s'obtidria seria la mateixa, l'expressió d'aquest índex de Carbó es defineix d'una manera *més natural*.

$$c_R = \frac{Z_R}{Z_{AA}} \quad (\text{A.3})$$

Aquesta expressió si que es correspon estrictament a un índex de semblança, en aquest cas un índex de *tipus C*.

Annex B. Límits de l'ESI

Tot i que l'expressió de l'ESI s'ha obtingut per analogia amb l'expressió de l'SI, el límit superior per aquestes dues mesures de les propietats de simetria no és el mateix. Aquest fet es deu a les característiques corresponents als objectes que tracten cadascuna d'elles. Recordant l'expressió que defineix l'SI (equació 6.2) i la corresponent a l'ESI (equació 7.7), aquestes dues mesures es poden definir de manera conjunta com:

$$\Omega(Q,R) = \frac{100}{2}(1 - \cos\alpha) \quad (\text{B.1})$$

on $\cos\alpha$ es correspon al cosinus generalitzat entre l'objecte Q i el transformat segons l'operació de simetria R . En les mesures de l'SI, aquest cosinus es deriva del producte escalar entre dos vectors amb $3N$ variables, el valor del qual pot ser positiu o negatiu. Això fa que pugui prendre valors entre -1 i 1 , i per tant els valors de l'SI estiguin compresos entre 0 i 100 . Per altra banda, el producte escalar generalitzat en el càlcul de l'ESI es correspon a la integral a tot l'espai entre la densitat associada a Q i la densitat transformada. Aquesta integral està definida com a no negativa i, per tant, el $\cos\alpha$ estarà comprès entre 0 i 1 , fent que els valors de l'ESI estiguin compresos entre 0 i 50 .

Annex C. Càlcul de les integrals de solapament

El codi informàtic necessari per al càlcul de l'ESI ha de contenir els algorismes per calcular les integrals de solapament. La funció de densitat molecular s'obté a partir del càlcul de l'estructura electrònica de les molècules amb el paquet informàtic de Gaussian 03.^[14] Això fa que s'hagin de realitzar diferents manipulacions, productes i integrals entre funcions gaussianes, degut al fet de que el programa Gaussian 03 treballa amb orbitals atòmics definits a partir de funcions gaussianes (GTO). L'expressió de les GTO per a un àtom centrat a \mathbf{R}_A es pot expressar com:

$$\phi_A(\mathbf{r}; \alpha, \mathbf{R}_A, i, j, k) = N_A (x - x_A)^i (y - y_A)^j (z - z_A)^k e^{-\alpha |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^2} \quad (\text{C.1})$$

on α és l'exponent de la gaussiana, i, j i k són enters no negatius relacionats amb la naturalesa de l'orbital ϕ_A , $\mathbf{r} = (x, y, z)$ són les coordenades cartesianes, i N_A és el factor normalització (equació C.2).

$$N_A = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)!(2j)!(2k)!} \right]^{1/2} \quad (\text{C.2})$$

Tant per al càlcul de la funció de densitat com el càlcul del solapament entre densitats serà necessari realitzar productes de funcions gaussianes de la forma general C.1. L'avantatge de treballar amb funcions gaussianes és que el producte entre dues gaussianes es correspon a una nova gaussiana.

Les integrals que caldrà calcular de les funcions gaussianes es basen en l'expressió de l'equació C.3.

$$\int x^n e^{-\alpha |\mathbf{r}|^2} d\mathbf{r} = \frac{\pi}{\alpha} \frac{\Gamma\left[\frac{n+1}{2}\right]}{\alpha^{(n+1)/2}} \quad (\text{C.3})$$

on Γ és la funció gamma corresponent a l'expressió general:

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt, \quad 1 \leq x \leq 2 \quad (\text{C.4})$$

9. Referències

- [1] H. Zaborodsky, S. Peleg, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7843.
- [2] S. Grimme, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *297*, 15.
- [3] K. B. Lipkowitz, D. Gao, O. Katzenelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5559.
- [4] H. Zaborodsky, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 462.
- [5] L. Bellarosa, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1975.
- [6] D. Robert, R. Carbó-Dorca, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1998**, *38*, 469; J. Petke, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 928; E. E. Hodgkin, W. G. Richards, *Int. J. Quantum Chem.* **1987**, *14*, 105.
- [7] R. Carbo, L. Leyda, M. Arnau, *Int. J. Quantum Chem.* **1980**, *17*, 1185.
- [8] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, New York, **1994**.
- [9] T. Kato, *Commun. Pure Appl. Math.* **1957**, *10*, 151.
- [10] E. Steiner, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 2365.
- [11] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 85 ed., CRC Press, New York, **2004**.
- [12] Y. R. Shen, *The Principle of Nonlinear Optics*, Wiley, New York, **1984**; R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, New York, **1992**.
- [13] G. Binsch, E. Heilbronner, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1215.
- [14] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, H. O. Kitao, Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.