

UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE
BARCELONA

TOPOLOGÍA DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA Y
EL POTENCIAL ELECTROSTÁTICO EN EL
FOSFATO DE L-HISTIDINA – ÁCIDO FOSFÓRICO.
NUEVAS PERSPECTIVAS DEL ANÁLISIS
TOPOLÓGICO

Memoria presentada por

Ignasi Mata Martínez

para optar al título de Doctor en Ciencia de Materiales

Bellaterra, Mayo 2003

Dirigida por:

Prof. Elies Molins i Grau

*No he estado enumerando
las manchas en el sol,
pues sé que en una sola mancha
cabe el mundo.*

SILVIO RODRÍGUEZ

Agradecimientos

El primer puesto de esta larga lista corresponde, por supuesto, a Elies Molins, con quien me inicié en la investigación y sin quien este trabajo no habría sido posible. A él debo agradecer, más que conocimientos concretos, una forma de ver la ciencia que busca abrir nuevos caminos a partir de ideas originales, escapando de los caminos trillados y la rutinaria acumulación de datos.

Quiero agradecer a Enrique Espinosa el interés mostrado por mi trabajo y el seguimiento realizado a pesar de la distancia y las dificultades. Además de hacerme un hueco en el apretado horario del investigador en busca de plaza, le debo mucho de lo que sé sobre cómo funciona este mundillo por dentro.

A Waldemar Maniuckiewicz, quien me introdujo en el campo de las densidades electrónicas, quiero agradecer especialmente la hospitalidad con la que me acogió en mi breve estancia en Lodz, donde llegué a sentirme casi como en casa.

De Nour-Eddine Ghermani y Nouzha Bouhmaida, con quienes colaboré en el análisis del potencial electrostático, quiero resaltar la forma como, durante mi tan corta como intensa estancia en su laboratorio, me aceptaron como uno más en el equipo más compenetrado que he visto nunca.

A Claude Lecomte, Niels Hansen y Mohamed Souhassou debo la oportunidad de aprender en uno de los centros de referencia en el estudio de las densidades electrónicas por difracción de rayos X. Mis visitas a su laboratorio de Nancy fueron tan breves como productivas y sirvieron para poner en marcha esta tesis.

De Alain Couson aprendí lo que sé sobre difracción de neutrones, aunque lo que más le agradezco es su sentido del humor, su hospitalidad y su ayuda con la kafkiana burocracia del CEA-Saclay.

A Ibon Alkorta quiero agradecer sus útiles consejos y su disponibilidad al otro lado del correo electrónico y en sus visitas relámpago a Barcelona, tan intensas como amenas.

No quiero dejar de mencionar a Joseph Zyss e Isabelle Ledoux, a pesar de que el trabajo desarrollado en su laboratorio de Cachan ha quedado fuera de esta tesis. Me encantó su capacidad de sorprenderse constantemente y su apertura a nuevas ideas. Visitar su laboratorio, donde el trasiego de gente de todo el mundo es constante, es siempre una experiencia enriquecedora.

Volviendo al ICMAB, quiero tener un recuerdo muy especial para Anna Roig, por su impresionante capacidad de organización, por estar por la gente que la rodea, por su carisma y por su sentido del humor.

También quiero recordar a los becarios de mi grupo, pasados y presentes, con los que he compartido el día a día durante los años de doctorado. Dos de ellos han estado conmigo durante casi toda la tesis: Magda, de quien admiro su espíritu y su actitud, y Lluís, el geólogo más atípico y divertido dentro y fuera de las fronteras dels Païssos Catalano-Occitans. El resto, que

son o han sido compañeros durante más o menos tiempo, dejarán en mi un recuerdo no menos grato: Eli y su don de gentes, Martí y su don de lenguas, Raúl, Mónica, Mihaela, Ramón y Elena.

Y eso sin olvidar al personal no investigador del grupo: Joana, con quien he sobrevivido al microclima del despacho 1.31 y que tantas atenciones ha tenido conmigo durante estos años, y Mercé, la encargada de los difractómetros mejor cuidados a este lado de los Urales.

Y por supuesto, agradecer a todo el personal del ICMAB, desde la dirección hasta las conserjes, el hacer de este centro uno de esos sitios agradables donde se trabaja a gusto. En especial quiero mencionar a los becarios, un colectivo de unas cuarenta personas que son los principales responsables del buen ambiente que se respira aquí.

Quiero agradecer a todos los miembros de D-Recerca y Precarios que, repartidos por todo el estado y buena parte del extranjero, realizan una labor tan importante como poco reconocida para que la voz de los jóvenes investigadores llegue a los responsables de nuestro sistema científico y a la sociedad en general. Me han contagiado su ilusión y he aprendido muchas cosas con ellos. Para mí, una de las experiencias más gratificantes del doctorado ha sido ser uno más con María, Hèctor, Xavi, Miquel, Teresa, Marc, Ana, Mar, Cesca, Judith, Elena, Mar, Pablo, María José, Toni, María José, Olga, Miguel, Christian, Diana, Navas, Gonzalo, Ana, David y tantos, tantos otros.

Aunque salen casi al final y su única relación con el mundo de la ciencia consiste en haber criado a un par de físicos, mis padres son sin duda las dos personas más importantes y a las que más debo de toda esta lista. Los motivos son tan obvios como difíciles de explicar.

Por último, recordar a toda la gente, sin ninguna relación con el mundo de la investigación en la mayoría de los casos, con la que he pasado tantos buenos momentos y con la que he podido contar en los no tan buenos. Algunos difícilmente podrán leer estas líneas y ya prácticamente forman parte de mi pasado, otros se diría que han estado siempre ahí y espero que sigan, y otros acaban de llegar y ojalá se queden mucho tiempo. Son demasiados para dar sus nombres uno por uno así que no lo haré, aunque no quiero acabar sin mencionar a Rafa, por saber ver la botella medio llena, y a su encantadora familia; a Mabel, por todos los años de sincera amistad; a Raúl, a quien debo el nombre de Valokius, y a Montse, por muchos motivos; a Sir Sergius por casi toda una vida de buen rollo; a Víctor, Víctor, Gemma y Miquel, la vía de escape ideal con la que evadirse de la realidad de tanto en tanto, a David, por todos los quilómetros tras nuestras botas, y a Charo, nuestro ángel de la guarda; a Nico, por todas las veces que hemos arreglado el mundo, y a Silvia, por ese punto de locura; a Álex y Nuria, los amigos perdidos y felizmente reencotrados; a Montse, tantos años conociéndonos sin conocernos, por su apoyo en los últimos momentos; a Sara, Mónica y Mireia, tres bellísimas personas con quienes siempre es un placer perderse; a Christian, a quien debo unos cuantos favores y toda mi gratitud; a Oliver, un auténtico alemán con espíritu mediterráneo; a Aziz, por su capacidad para crear buen ambiente; y a Javi, Marcel, Marisol, Dani, Judith, Antonio, Toni, Joan, Sophie, Natacha, Claude, Mónica, Jesús, Amelia, Laura, Emiel, Karine y unos cuantos más.

Índice general

Introducción	1
I Metodología	5
1. La difracción en los cristales	7
1.1. El cristal. Conceptos básicos	7
1.2. Dispersión elástica de la radiación por un cristal	9
1.2.1. La onda difractada y la red recíproca	9
1.2.2. El factor de estructura	10
1.3. El experimento de difracción	13
1.3.1. El difractómetro de monocristal	13
La geometría del difractómetro	13
La radiación	14
El dispositivo de baja temperatura	17
1.3.2. Toma de datos con el difractómetro	18
1.3.3. Tratamiento de los datos de difracción	20
Obtención de las intensidades integradas	20
Obtención de las reflexiones únicas a partir de las equivalentes	22
1.4. Análisis de los datos de difracción	23
1.4.1. El método de mínimos cuadrados	23
1.4.2. La estructura	24
1.5. Correcciones a los datos experimentales	26
1.5.1. La corrección de decaimiento	26
1.5.2. La corrección de absorción	27
1.5.3. La corrección de dispersión anómala	29
1.5.4. La corrección de extinción	30
Bibliografía	31
2. La densidad electrónica	35
2.1. La densidad electrónica	35
2.2. La densidad electrónica por difracción de rayos X	36
2.2.1. La densidad electrónica en el cristal	36
2.2.2. El modelo de átomos independientes	37
2.2.3. El modelo de pseudoátomos	38
2.2.4. El afinamiento multipolar	40
2.2.5. Los métodos X-X, X-N y X-(X+N)	42

2.3.	La densidad electrónica por métodos <i>ab initio</i>	43
2.3.1.	El método de Hartree-Fock	43
2.3.2.	La teoría de funcional de densidad	46
2.3.3.	Las funciones base	47
2.3.4.	Optimización geométrica	48
2.4.	La teoría de átomos en moléculas	49
2.4.1.	Topología de la densidad electrónica	49
2.4.2.	Las propiedades atómicas	54
2.4.3.	Las componentes de la energía	55
2.4.4.	El laplaciano de la densidad electrónica	56
2.4.5.	Caracterización de las interacciones interatómicas	58
2.5.	El potencial electrostático	60
2.5.1.	El potencial electrostático	60
2.5.2.	La topología del potencial electrostático	62
2.6.	La función de localización electrónica	65
	Bibliografía	67
3.	La topología en los enlaces de hidrógeno	71
3.1.	Los puntos críticos y la distancia de enlace	71
3.2.	Las densidades de energía local	72
3.3.	El potencial de interacción	75
3.4.	Extensión al rango completo de distancias	79
	Bibliografía	80
 II Análisis de la densidad electrónica del fosfato de L-histidina		
- ácido fosfórico		83
4.	La densidad electrónica del LHP	85
4.1.	La densidad electrónica del LHP por difracción	85
4.1.1.	Los cristales de LHP	85
4.1.2.	El espectro de difracción del rayos X del LHP	86
4.1.3.	La estructura del LHP a partir de difracción de neutrones	89
	Toma y tratamiento de los datos	89
	La estructura del LHP por difracción de neutrones	91
4.1.4.	La densidad electrónica del LHP por el método X-X	94
	El modelo de átomos independientes del LHP	94
	El modelo de pseudoátomos del LHP	96
4.1.5.	La densidad electrónica del LHP por el modelo X-(X+N)	103
4.1.6.	El afinamiento kappa	104
4.2.	Obtención de la densidad electrónica <i>ab initio</i>	105
	Bibliografía	106
5.	Análisis de la densidad electrónica en el LHP	109
5.1.	La estructura del LHP	109
5.2.	La densidad estática del LHP	112
5.3.	Los hidrógenos en la densidad por rayos X del LHP	114

5.4.	El laplaciano de la densidad electrónica	118
5.5.	Topología de la densidad en el LHP	121
5.5.1.	Propiedades de los puntos críticos de enlace en el LHP	121
5.5.2.	Comparación con la histidina neutra	127
5.6.	Integración sobre los dominios atómicos	130
5.6.1.	Las cargas atómicas	130
5.6.2.	Los momentos dipolares	132
5.6.3.	Efecto de la configuración	135
5.7.	El potencial electrostático del LHP	137
5.8.	La función de localización electrónica	143
5.8.1.	Los enlaces P-O	144
5.8.2.	Los enlaces de hidrógeno	145
	Bibliografía	146

III Análisis topológico comparado en varios sistemas 151

6. Análisis topológico del potencial 153

6.1.	Los sistemas modelo	153
6.2.	Dominios finitos e infinitos	154
6.3.	Puntos electrófilos y nucleófilos	158
6.4.	Zonas de influencia finitas	162
6.5.	Descripción topológica de los dominios exteriores	167
6.5.1.	Subdominios en dos dimensiones	167
6.5.2.	Subdominios en tres dimensiones	174
	Bibliografía	179

7. Propiedades de los puntos críticos de enlace 181

7.1.	El conjunto de interacciones	181
7.2.	La posición de los puntos críticos	182
7.3.	Los puntos de enlace en la densidad electrónica	186
7.3.1.	Las propiedades topológicas	186
7.3.2.	Las densidades de energía local	191
7.4.	Los puntos de enlace en el potencial electrostático	197
	Bibliografía	202

Conclusiones 205

Apéndices 211

A. Topología en el modelo de Hansen-Coppens 213

A.1.	Consideraciones geométricas	213
A.2.	La densidad electrónica	216
A.3.	El potencial electrostático	217

Introducción

Desde que hace casi un siglo se utilizó por primera vez radiación de rayos X para determinar la disposición de los átomos en los cristales de sal común, las técnicas de difracción han sido ampliamente utilizadas en el análisis de la materia cristalina. Las técnicas de difracción se han convertido en una herramienta de uso común en campos que van desde la bioquímica a la mineralogía pasando por el desarrollo de nuevos materiales o la farmacología. Ésto ha sido posible gracias al desarrollo tecnológico de las últimas décadas, que se ha reflejado en todos los aspectos relacionados con estas técnicas, desde el uso de fuentes de radiación cada vez más intensas, como la radiación sincrotrón, hasta el rápido avance de la informática, que ha permitido desarrollar métodos muy potentes de análisis de los datos experimentales, pasando por el desarrollo de detectores cada vez más eficientes. De la primera aplicación a la sal común se ha pasado hoy día al uso de rayos X para conocer la estructura de moléculas de interés biológico con miles de átomos, para estudiar el comportamiento de la materia en condiciones extremas de presión y temperatura o para analizar procesos de reacción.

Entre las muchas posibilidades que ofrecen hoy día las técnicas de difracción de rayos X, se encuentra la determinación de la distribución de los electrones alrededor de los átomos. De esta forma es posible conocer, además de las posiciones de los núcleos atómicos, las deformaciones en la capa de valencia producidas por las interacciones interatómicas tales como los enlaces químicos. Estos resultados pueden ser contrastados con los obtenidos al aplicar métodos matemáticos que permiten determinar la función de onda y magnitudes derivadas, entre ellas la distribución electrónica, a partir de cálculos mecánico-cuánticos.

El uso combinado de difracción de rayos X y métodos mecánico cuánticos ha permitido profundizar durante las últimas décadas en la comprensión de los mecanismos de interacción interatómica, desde la formación de enlaces químicos a la interacción electrostática entre moléculas alejadas. Esta información ha sido útil en multitud de campos donde es importante conocer el comportamiento de los sistemas a nivel atómico y molecular, como el análisis de procesos que tienen lugar en los seres vivos o el estudio de la relación entre la estructura de los materiales y sus propiedades.

Estos estudios han revelado que la distribución electrónica contiene una información muy rica sobre las propiedades de los sistemas formados por átomos. La aplicación de técnicas como el análisis topológico de la distribución electrónica ha permitido relacionar ésta con las propiedades de los enlaces químicos o con la localización de los electrones. También se ha conseguido derivar, a partir de la distribución electrónica, otras magnitudes tales como el potencial electrostático o las componentes de la energía electrónica. La importancia de la distribución electrónica está atestiguada por el teorema de Hohenberg-Kohn, según el cual esta magnitud determina completamente las propiedades de un sistema formado por átomos en su estado fundamental.

En el presente trabajo las herramientas de análisis de la distribución electrónica se han aplicado a los cristales de fosfato de L-histidina ácido fosfórico con un doble objetivo. El primero es el estudio del material en sí, ya que estos cristales pertenecen a una familia de sales en las cuales la presencia de moléculas con momento dipolar alto se combina con un empaquetamiento no centrosimétrico, dos condiciones que favorecen la eficiencia óptica no lineal de estos materiales. Las propiedades ópticas no lineales están relacionadas con la distribución electrónica en los materiales, ya que la interacción de la luz se produce con los electrones. La comprensión del empaquetamiento cristalino y por lo tanto de las interacciones intermoleculares es otro factor fundamental para optimizar las propiedades de estos materiales, ya que la disposición de las moléculas en el cristal está directamente relacionada con las propiedades

ópticas no lineales del material. Una de las moléculas que forman este material es además un péptido con gran interés biológico, por lo que la distribución electrónica obtenida en este trabajo ha sido introducida en una base de datos de distribuciones electrónicas de péptidos que está siendo utilizada en cristalografía de proteínas.

El otro objetivo está relacionado con los métodos de análisis de la distribución electrónica. Los recientes resultados que muestran una conexión directa entre el comportamiento de esta magnitud en puntos concretos del espacio y la energía de las interacciones, ponen de relieve las capacidades todavía poco exploradas del análisis topológico de la distribución electrónica. Los resultados obtenidos para este cristal, junto a otros ejemplos tomados de la literatura, ha sido utilizada para analizar aspectos como el análisis de las líneas de campo eléctrico o de los puntos críticos de la densidad electrónica, obteniendo resultados que pueden ampliar las posibilidades de la distribución electrónica como herramienta para el estudio de sistemas moleculares.

Este trabajo se ha dividido en tres partes. En la primera parte se exponen los métodos más comunes de obtención y análisis de la distribución electrónica a partir de experimentos de difracción o de cálculos mecánico-cuánticos. En la segunda estos métodos de análisis se aplican al fosfato de L-histidina ácido fosfórico, cuya distribución electrónica es objeto de un estudio detallado. En la tercera parte, la distribución electrónica obtenida es utilizada, junto a los resultados de otros estudios similares, para explorar las posibilidades de nuevas herramientas de análisis que permitan obtener más información a partir de esta magnitud.

Parte I
Metodología

Capítulo 1

La difracción en los cristales

1.1. El cristal. Conceptos básicos

Un cristal es un material donde los átomos están dispuestos ordenadamente en el espacio de tal forma que se puede definir un volumen, denominado *celda*, cuyo contenido se repite periódicamente a lo largo de todo el volumen del cristal. Para comprender mejor la ordenación de los átomos en el espacio se define el *cristal perfecto* como una estructura matemática ideal donde la repetición periódica del contenido de la celda se extiende hasta el infinito en las tres direcciones del espacio.

El cristal perfecto presenta un conjunto de operaciones de simetría que lo dejan inalterado, formado por translaciones, rotaciones, centros de inversión y combinaciones de estos tres tipos de operaciones, que forma un grupo denominado *grupo espacial*. Los grupos espaciales pueden clasificarse según los elementos de simetría que contienen, apareciendo un total de 230 tipos de grupo compatibles con la geometría de un cristal infinito tridimensional (Prince, 1982; Wondratschek, 1992), lo que permite clasificar los cristales atendiendo a su grupo espacial.

El conjunto de todas las translaciones puras forman un subgrupo dentro del grupo espacial cuyos elementos son las translaciones definidas por los vectores:

$$\mathbf{T} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c} \quad (1.1)$$

donde m , n y p son números enteros y \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} son tres vectores coplanares, denominados *parámetros de celda*, que forman las aristas de un paralelepípedo denominado *celda primitiva*. Los parámetros de celda, utilizados para definir la celda, son los módulos de los vectores de celda (a , b y c) y los ángulos entre estos pares de vectores: α entre \mathbf{b} y \mathbf{c} , β entre \mathbf{a} y \mathbf{c} y γ entre \mathbf{a} y \mathbf{b} . El conjunto de los vectores \mathbf{T} forma una red tridimensional, por lo que el grupo de translaciones es denominado *red directa* y los vectores \mathbf{T} *puntos de red*. No existe una única definición de la celda primitiva que permita generar todos los puntos de red. Sin embargo, independientemente de la definición, una celda primitiva sólo puede contener un punto de red dentro de su volumen. En ocasiones es conveniente definir celdas no primitivas cuyo volumen contiene más de un punto de red.

Todos estos conceptos se pueden visualizar para el caso bidimensional en la Figura 1.1. En esta figura se ha representado un cristal bidimensional formado por átomos de un único tipo que se disponen regularmente en el espacio. Los vectores \mathbf{a} y \mathbf{b} corresponden a translaciones que dejan inalterado el cristal y definen una celda. Las combinaciones lineales de estos vectores forman los puntos de red, que son las intersecciones de las líneas en el dibujo. Cualquier vector

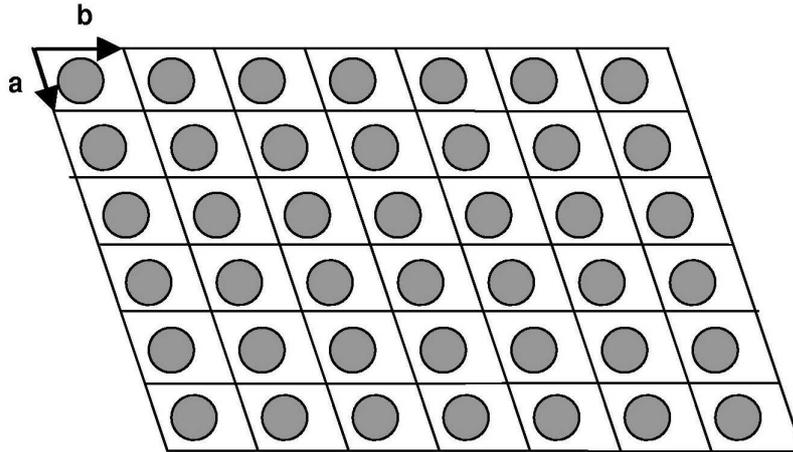


Figura 1.1: Esquema de un cristal bidimensional con un único átomo por celda.

que una dos puntos de red define una translación que deja inalterado el cristal. Es más, cualquier operación de simetría de translación corresponde a uno de estos vectores, por lo que la celda definida por \mathbf{a} y \mathbf{b} es primitiva. Gracias a este formalismo, el cristal puede visualizarse como la repetición del contenido de la celda en todas las direcciones del espacio.

Los grupos espaciales se clasifican en 14 tipos según las propiedades de su red directa. Cada una de estas clases se identifica por la *celda de Bravais*, que es una celda no necesariamente primitiva donde los vectores de celda están relacionados con elementos de simetría no translacional, como ejes de rotación o planos de reflexión, lo que hace más fácil el tratamiento geométrico del cristal. Las celdas a su vez se clasifican en 7 *sistemas cristalinos* según las relaciones que existen entre sus parámetros de celda. Así, los cristales se clasifican por su sistema cristalino, su celda de Bravais y su grupo espacial.

Las coordenadas de un punto en el cristal se pueden expresar como una combinación lineal de la forma:

$$\mathbf{r} = (m + X)\mathbf{a} + (n + Y)\mathbf{b} + (p + Z)\mathbf{c} \quad (1.2)$$

donde los coeficientes m , n y p indican en qué celda se encuentra el punto mientras que X , Y y Z son las *coordenadas fraccionarias*, que indican la posición del átomo dentro de la celda, expresada como fracciones de los parámetros de celda. Dos puntos en el cristal son *equivalentes* cuando están relacionados por un punto de simetría, denominándose *unidad asimétrica* a la fracción de celda definida por el volumen más grande formado por puntos no equivalentes. Aplicando al contenido de la unidad asimétrica todas las operaciones de simetría del grupo espacial es posible generar todo el volumen del cristal ya que cualquier punto en el exterior de la unidad asimétrica es equivalente a un punto en el interior de esta.

Todo este formalismo sólo es válido en el caso de cristales infinitos. Si bien un cristal real es finito, se puede considerar infinito a efectos de operaciones de simetría si el volumen de la celda es mucho más pequeño que el del cristal y el número de átomos en la superficie es mucho menor que en el interior. Estas condiciones se cumplen con facilidad ya que el cristal es a menudo macroscópico mientras que la celda es microscópica.

1.2. Dispersión elástica de la radiación por un cristal

1.2.1. La onda difractada y la red recíproca

Cuando un haz de radiación incide sobre un material cristalino se produce una interacción entre la onda incidente y los átomos que forman el cristal. Si el haz incidente es una onda plana monocroma y la interacción con los átomos es elástica, se genera como resultado de la interacción una onda esférica centrada en la posición de cada átomo y que presenta la misma longitud de onda que la radiación incidente.

A una distancia lo bastante lejana del cristal se puede considerar que todas las ondas esféricas están centradas en un mismo punto y que éstas se combinan formando una única onda esférica. Si la distancia entre átomos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda del haz incidente, la amplitud de la onda esférica resultante depende únicamente de la dirección en el espacio. Conociendo la amplitud de la onda generada por la interacción del haz incidente con los átomos individuales y la posición de los átomos en el cristal, se puede calcular la amplitud de la onda resultante en cualquier dirección. En un cristal, donde el número de celdas es muy grande, la amplitud de la onda dispersada viene dada por:

$$\mathbf{A}(\mathbf{S}) = \mathbf{F}(\mathbf{S}) \sum_{\mathbf{H}} \delta(\mathbf{S} - \mathbf{H}) \quad (1.3)$$

La amplitud $\mathbf{A}(\mathbf{S})$ es una magnitud compleja y de ahí su carácter vectorial. En esta expresión $\mathbf{F}(\mathbf{S})$ es la amplitud de la onda dispersada por una única celda. La dirección viene dada por \mathbf{S} , que es un vector de espacio recíproco definido como:

$$\mathbf{S} = \frac{(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)}{2\pi} \quad (1.4)$$

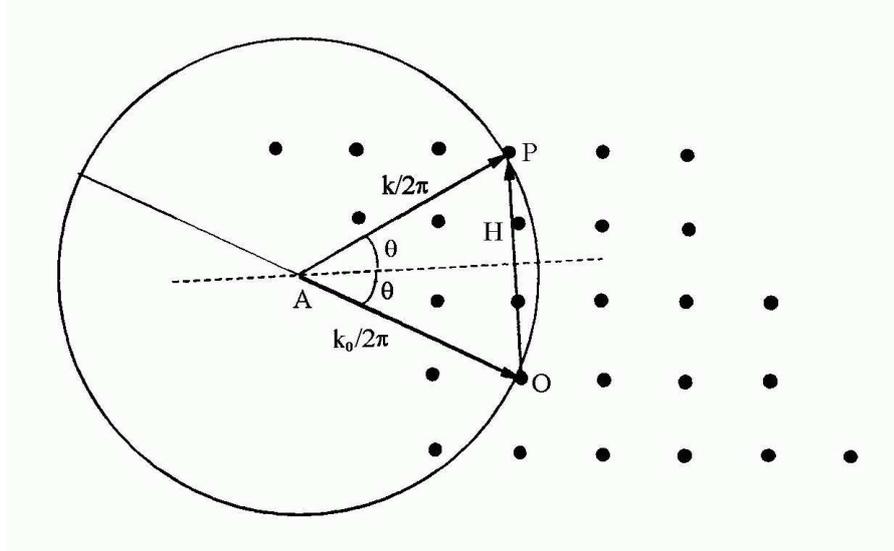
donde \mathbf{k} y \mathbf{k}_0 son los vectores de onda de las ondas dispersada e incidente respectivamente. Los vectores \mathbf{H} , que definen las direcciones en las que la amplitud de la onda dispersada es diferente de cero, son los vectores de espacio recíproco que cumplen:

$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (1.5)$$

donde h , k y l son números enteros y \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* tres vectores definidos a partir de los vectores de celda según:

$$\begin{aligned} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* &= 1 & \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* &= 0 & \mathbf{a} \cdot \mathbf{c}^* &= 0 \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{a}^* &= 0 & \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* &= 1 & \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}^* &= 0 \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{a}^* &= 0 & \mathbf{c} \cdot \mathbf{b}^* &= 0 & \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* &= 1 \end{aligned} \quad (1.6)$$

Los vectores \mathbf{H} son los puntos de una red análoga a la red directa pero definida en el espacio recíproco (Shmueli, 1993). Los vectores de celda de esta red, denominada *red recíproca*, son \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* . Para saber cuándo se cumple la condición de difracción ($\mathbf{S} = \mathbf{H}$) se utiliza una construcción geométrica en el espacio recíproco, la *esfera de Ewald* (Stout y Jensen, 1968), esquematizada en la Figura 1.2. La esfera de Ewald se define situando el vector $\mathbf{k}_0/2\pi$ con el extremo final en el origen del espacio recíproco. La esfera de Ewald es entonces la esfera con centro en el origen de \mathbf{k}_0 que pasa por el origen del espacio recíproco. Cuando un vector \mathbf{H} coincide con la superficie de la esfera de Ewald se genera un haz difractado en la dirección definida por \mathbf{k} , donde $\mathbf{k}/2\pi$ es el vector que va del origen de la esfera al extremo de \mathbf{H} . Los


 Figura 1.2: Esquema de la esfera de Ewald (Aslanov *et al.*, 1998).

haces difractados, denominados reflexiones, se pueden identificar por las componentes $(h k l)$ de su vector \mathbf{H} asociado, denominadas *índices de Miller*. El *ángulo de la reflexión*, θ , se define como la mitad del ángulo entre los haces incidente y difractado y se relaciona con el módulo de \mathbf{H} según la *ley de Bragg*:

$$\lambda H = 2 \operatorname{sen} \theta \quad (1.7)$$

donde λ es la longitud de onda de la dirección incidente.

La amplitud de la onda difractada presenta una cierta simetría, consecuencia de la simetría del cristal. Las simetrías de la onda difractada forman también un grupo, el *grupo de Laue*, que está determinado por el grupo espacial del cristal. Las operaciones de simetría del grupo de Laue imponen igualdades entre las intensidades de las reflexiones, siendo un conjunto de reflexiones *equivalentes* cuando, por este motivo, tienen la misma intensidad. Un conjunto de equivalentes se denomina a su vez *reflexión única*.

Una de las propiedades del grupo de Laue es que es necesariamente centrosimétrico, es decir, que uno de sus elementos es el centro de inversión. Como consecuencia de esto las reflexiones con índices $(h k l)$ y $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$ ¹, denominadas *pares de Friedel*, son siempre equivalentes.

1.2.2. El factor de estructura

La amplitud de la reflexión \mathbf{H} es la $\mathbf{F}(\mathbf{H})$ de (1.3), que es conocida como *factor de estructura* y se puede calcular a partir del contenido de la celda (Coppens, 1993). Suponiendo que en la celda hay un conjunto de átomos que se mueven alrededor de su posición de equilibrio debido a la vibración térmica, el factor de estructura viene dado por:

$$\mathbf{F}(\mathbf{H}) = \sum_{\alpha} f_{\alpha}(\mathbf{H}) T_{\alpha}(\mathbf{H}) e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_{\alpha}} \quad (1.8)$$

En esta expresión, \mathbf{r}_{α} es la posición del átomo α , el término $f_{\alpha}(\mathbf{H})$ es el *factor de dispersión*

¹La línea encima de un índice de Miller equivale a un signo negativo

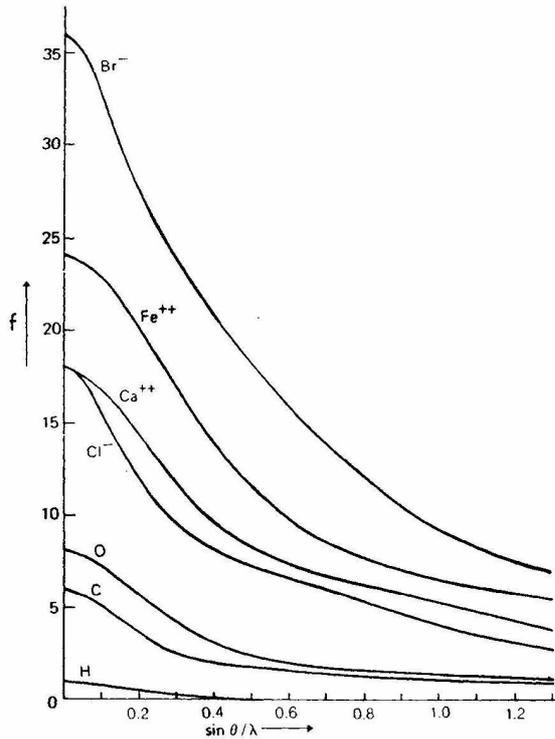


Figura 1.3: Factores de dispersión $f(H)$ con simetría esférica en función de H (Glusker y Trueblood, 1985).

atómico, que es la amplitud de la onda dispersada por el átomo, y $T_\alpha(\mathbf{H})$ es el *factor de temperatura*, que está relacionado con la vibración térmica del átomo.

El factor de dispersión depende de la onda y del tipo de radiación incidente. En el caso de radiación electromagnética, la difracción tendrá lugar cuando la longitud de onda de los fotones sea de la misma longitud de onda que las distancias de enlace químico, lo que nos sitúa en el dominio de los rayos X. La interacción se produce entre los fotones y los electrones, siendo el factor de dispersión la transformada de Fourier de la densidad electrónica del átomo (James, 1982):

$$f_\alpha(\mathbf{H}) = \int \rho_\alpha(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (1.9)$$

donde $\rho_\alpha(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica del átomo situado en el origen. En primera aproximación, se puede suponer que la densidad del átomo en el cristal es la misma del átomo en el vacío, con lo que $\rho_\alpha(\mathbf{r})$ tiene simetría esférica y el factor de dispersión depende sólo del módulo de \mathbf{H} . En general, el factor de dispersión de rayos X es máximo en el origen y decae con el módulo H (Figura 1.3).

Si el haz incidente está compuesto de neutrones la interacción se produce con los núcleos atómicos (Sears, 1995; Fuess, 1991). La amplitud de la onda dispersada por un átomo es por tanto su sección eficaz cuando sobre él inciden neutrones, que es una constante que depende del estado magnético y del número másico del átomo. El factor de dispersión en este caso es la media de las diferentes secciones eficaces que puede presentar el átomo, ponderadas por la proporción de los diferentes isótopos y estados magnéticos, y es denominado *longitud de dispersión* (b_α).

El factor de temperatura da cuenta del hecho de que el átomo no se encuentra en su posición de equilibrio, sino que se mueve a su alrededor debido a la vibración térmica (Willis y Pryor, 1975). El factor de temperatura se define como:

$$T_{\alpha}(\mathbf{H}) = \int P_{\alpha}(\mathbf{u}) e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{u}} d\mathbf{u} \quad (1.10)$$

donde $P_{\alpha}(\mathbf{u})$ es la probabilidad de encontrar el átomo en la posición $\mathbf{r}_{\alpha} + \mathbf{u}$. En primera aproximación se supone que la densidad de probabilidad es el resultado de la vibración del átomo en un potencial armónico. En este caso, $P_{\alpha}(\mathbf{u})$ es una gaussiana en tres dimensiones de la forma:

$$P_{\alpha}(\mathbf{u}) = \sqrt{\frac{|\mathbf{U}_{\alpha}^{-1}|}{(2\pi)^3}} e^{\frac{1}{2} \mathbf{u}^{\top} \cdot \mathbf{U}_{\alpha}^{-1} \cdot \mathbf{u}} \quad (1.11)$$

\mathbf{U}_{α} , que tiene la forma de un tensor simétrico de rango tres, es la amplitud de la gaussiana. Las componentes $U_{\alpha,ij}$ de los tensores \mathbf{U}_{α} son conocidas como los *parámetros de vibración térmica*, los *parámetros térmicos* o los *parámetros de desplazamiento anisótropo*. Suponiendo que la vibración térmica de los átomos es armónica, el factor de temperatura toma la forma:

$$T_{\alpha}(\mathbf{H}) = e^{-2\pi^2 \mathbf{H} \cdot \mathbf{U}_{\alpha} \cdot \mathbf{H}} \quad (1.12)$$

Los parámetros de vibración térmica se representan normalmente mediante los *elipsoides de probabilidad constante*, que son las superficies donde la probabilidad $P_{\alpha}(\mathbf{u})$ es constante, condición que se cumple cuando:

$$\mathbf{u}^{\top} \cdot \mathbf{U}_{\alpha}^{-1} \cdot \mathbf{u} = c \quad (1.13)$$

Esta ecuación representa un elipsoide cuyo tamaño depende del valor de la constante c , fijándose ésta en función de la probabilidad total encerrada por el elipsoide, que es la integral de $P_{\alpha}(\mathbf{u})$ en el volumen de este último. La opción más común es tomar $c = 1,5382$, que corresponde al 50% de probabilidad con lo que el elipsoide encierra un volumen donde el núcleo pasa la mitad del tiempo. Los elipsoides de probabilidad son la base del diagrama ORTEP (Johnson, 1965), que es la forma más habitual de representar el contenido de la unidad asimétrica. En un diagrama ORTEP los elipsoides se representan centrados en las posiciones de los átomos y los átomos químicamente enlazados aparecen unidos por líneas (Figura 1.4).

Una magnitud importante derivada de los $U_{\alpha,ij}$ es el *parámetro de vibración isotrópico* (Hamilton, 1959), que representa la vibración promedio del átomo, sin tener en cuenta su dirección. Se define como:

$$U_{\alpha,iso} = \frac{1}{3} (U_{\alpha,11} + U_{\alpha,22} + U_{\alpha,33}) \quad (1.14)$$

Atendiendo a las definiciones del factor de dispersión y del factor de temperatura, es posible expresar los factores de estructura como:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}(\mathbf{H}) &= \int \sum_{\alpha} \int \rho_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{u}) P_{\alpha}(\mathbf{u}) d\mathbf{u} \cdot e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} && \text{Rayos X} \\ \mathbf{F}(\mathbf{H}) &= \int \sum_{\alpha} \int b_{\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{u}) P_{\alpha}(\mathbf{u}) d\mathbf{u} \cdot e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} && \text{Neutrones} \end{aligned} \quad (1.15)$$

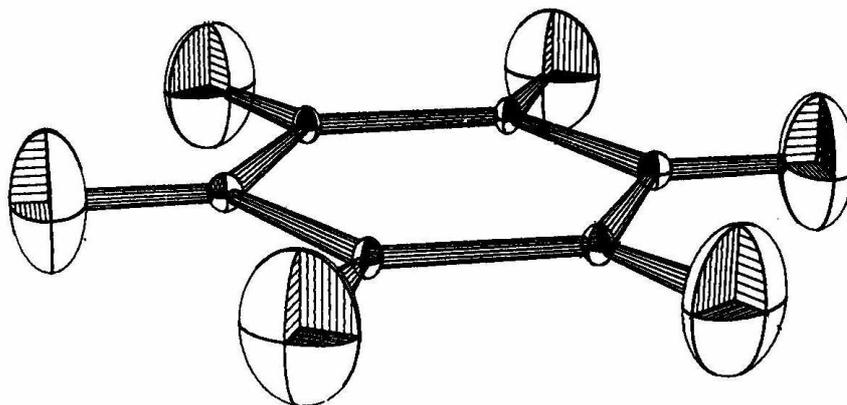


Figura 1.4: Diagrama ORTEP de la unidad asimétrica de un cristal de benceno (Johnson, 1970)

Los factores de estructura son por tanto la transformada de Fourier de la convolución entre $P_{\alpha}(\mathbf{u})$ y la densidad electrónica de los átomos o su longitud de dispersión, según el caso. Por lo tanto, a partir del análisis de la onda dispersada elásticamente por el cristal es posible extraer información sobre los átomos presentes, su posición en la celda y su agitación térmica. Sin embargo, la amplitud compleja de la onda dispersada no es accesible experimentalmente, ya que en un experimento lo que se mide es la denominada *intensidad de Bragg*, que se relaciona con el factor de estructura por:

$$I(\mathbf{H}) = |\mathbf{F}(\mathbf{H})|^2 \quad (1.16)$$

A partir de la intensidad de Bragg sólo se puede acceder al módulo del factor de estructura, pero no a su fase. En las próximas secciones se explica cómo medir experimentalmente la intensidad de Bragg y cómo utilizarla para obtener información sobre el cristal.

1.3. El experimento de difracción

1.3.1. El difractómetro de monocristal

La geometría del difractómetro

El *difractómetro de monocristal* es un dispositivo que permite medir las intensidades de la radiación difractada por un único cristal, a partir de las cuales será posible extraer información sobre el contenido de la celda. El difractómetro consiste en una fuente que genera un haz incidente lo más monocromático, paralelo y homogéneo posible; un detector para medir la intensidad de los haces difractados, y un goniómetro sobre el que está montado el cristal y que permite controlar la orientación de éste respecto al haz incidente. En general la fuente está fija mientras que el goniómetro orienta el cristal para que se cumpla la condición de difracción. Al mismo tiempo, el detector se desplaza para interceptar la trayectoria del haz difractado, midiendo su intensidad y dirección.

Hay diversas disposiciones posibles de los elementos del difractómetro, siendo las más habituales para hacer difracción sobre un cristal único las geometrías de cuatro círculos (Aslanov *et al.*, 1998). En este tipo de difractómetro la orientación del cristal puede variar según tres

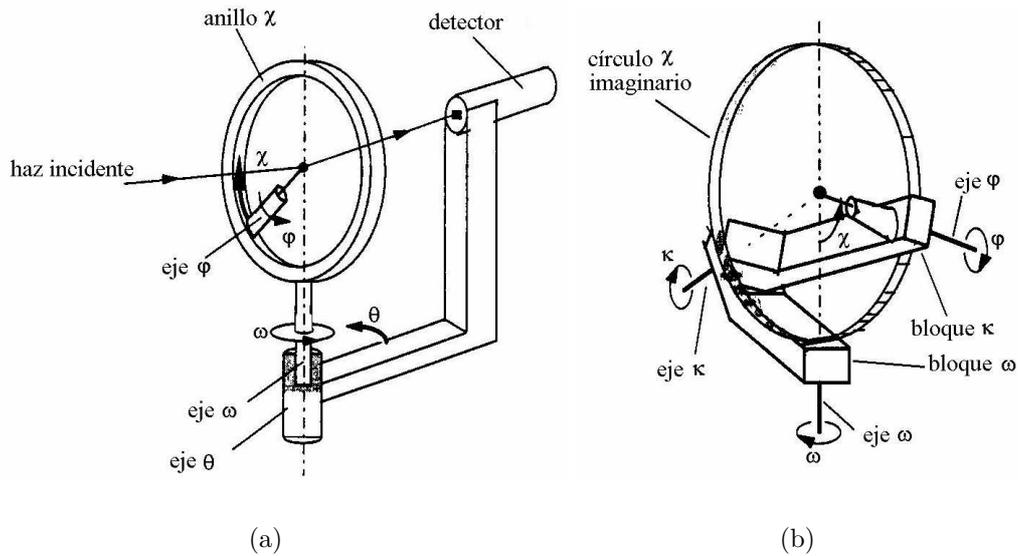


Figura 1.5: Esquema de las geometrías de difractómetro (a) ecuatorial y (b) kappa (Aslanov *et al.*, 1998).

ángulos mientras que el detector se mueve en un círculo centrado en la posición del cristal y que contiene el haz incidente. Para hacer una medida hay que orientar el cristal variando los tres ángulos del goniómetro de tal forma que el haz difractado se genere en el plano en el que está confinado el detector. Según la construcción de Ewald, la posición del detector queda definida por el ángulo de la reflexión.

Un ejemplo de geometría de cuatro círculos es la *geometría ecuatorial* (Figura 1.5(a)), donde el detector se mueve en un plano horizontal, el *plano ecuatorial*. El cristal está instalado en un cabezal que puede girar sobre sí mismo y cuya posición angular viene dada por el ángulo φ . El segundo ángulo de giro del cristal (χ) es alrededor de un eje contenido en el plano ecuatorial. Para conseguir este giro el cabezal se puede desplazar a lo largo de un anillo, el anillo χ , que a su vez gira alrededor de un eje perpendicular al plano ecuatorial que coincide con el diámetro del anillo, dando el último ángulo de giro, el ángulo ω .

Otra geometría de cuatro círculos muy común es la *geometría kappa* (Figura 1.5(b)) (Schagen *et al.*, 1989), donde el anillo χ de la geometría ecuatorial es sustituido por dos bloques, el κ y el ω . Sobre el primero se sitúa el cabezal con el cristal, que puede girar sobre sí mismo variando el ángulo φ . El bloque κ gira alrededor del eje κ , fijado al bloque ω y que forma un ángulo de unos 50° con el eje ω , que es análogo al de la geometría ecuatorial. Esta geometría es muy utilizada debido a que, comparando con la geometría ecuatorial, hay menos posiciones del cristal y el detector inaccesibles al aparato por la disposición de sus partes mecánicas, además de dejar libre la parte superior del cristal, lo que es útil por ejemplo para instalar un sistema de baja temperatura.

La radiación

Todo difractómetro necesita una fuente de radiación y su correspondiente detector. En el caso de rayos X, la fuente más habitual es el *tubo de rayos X* (Stout y Jensen, 1968), que es

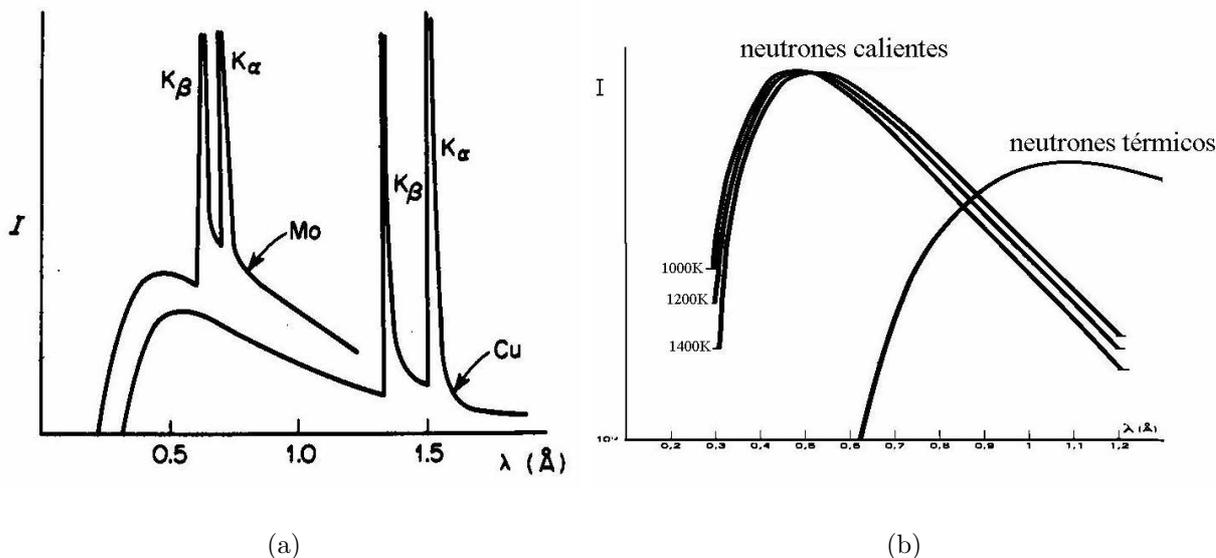


Figura 1.6: Distribución espectral del haz generado (a) por un tubo de rayos X con ánodo de molibdeno y otro con ánodo de cobre y (b) por una fuente de neutrones calientes y otra de neutrones térmicos.

un tubo de vacío con una gran diferencia de potencial entre sus extremos. En el interior del tubo, un filamento incandescente emite electrones que son acelerados por el campo eléctrico, impactando sobre un ánodo metálico situado en el extremo del tubo. Debido a los impactos, los electrones incidentes excitan los átomos de la placa arrancándoles electrones de sus capas internas. En el proceso de desexcitación, el átomo emite fotones con energía igual a las diferencias de energía entre estados del átomo. En la pared lateral de tubo, a una altura tal que el número de fotones dispersado es máximo, hay una ventana de berilio transparente a los rayos X. Para conseguir una mayor intensidad existen tubos donde el ánodo tiene la forma de un cono truncado que gira a gran velocidad, por lo que la superficie sobre la que inciden los electrones cambia constantemente. La distribución espectral de la radiación que sale por la ventana de berilio presenta picos de intensidad en las energías de las transiciones entre niveles electrónicos de los átomos de la placa (Figura 1.6(a)). En particular, hay dos picos muy próximos asociados a dos grupos de transiciones, las K_α y las K_β situados en la región de los rayos X.

La generación de los neutrones requiere una gran instalación, en general un reactor de fisión nuclear donde el núcleo del reactor está diseñado para producir la mayor cantidad posible de neutrones (Lander, 1992). El núcleo del reactor está sumergido en una piscina de agua pesada donde la velocidad de los neutrones se reduce. Alrededor de la piscina se sitúan dispositivos experimentales que utilizan los neutrones, como difractómetros de monocristal, llegando a cada aparato el flujo de neutrones que atraviesa una región de ángulo sólido alrededor del núcleo del reactor. Este flujo, denominado de *neutrones térmicos*, presenta una distribución de longitudes de onda muy amplia, con un pico situado, según la fuente, entre 0,5 y 2,0 \AA . Se puede modificar la posición del pico haciendo que el flujo atraviese un volumen a baja o alta temperatura, generando respectivamente flujos de *neutrones fríos*, con longitudes de onda más larga, o flujos de *neutrones calientes*, con longitud de onda más pequeña (Figura 1.6(b)).

Antes de llegar a la muestra, los fotones o los neutrones generados por la fuente deben atravesar un sistema óptico encargado de conseguir, a partir del flujo generado por la fuente, un haz idóneo para el experimento de difracción. En general, el haz que llega a la muestra ha sido previamente difractado por un cristal, el *monocromador*, sobre el que incide el haz generado por la fuente. Antes de llegar a la muestra la radiación pasa también por un *colimador*, que es un tubo largo con dos diafragmas en sus extremos que sirve para reducir la divergencia del haz.

En el caso de los rayos X, el monocromador selecciona la radiación de las transiciones K_α , que son más intensas que las K_β . El haz generado tras atravesar el colimador tiene una sección inferior al mm^2 y su composición espectral muestra dos picos muy próximos, ya que hay dos transiciones K_α con longitudes de onda muy próximas que no pueden ser separadas por medios ópticos con facilidad.

En el caso de los neutrones la mayor amplitud espectral exige un sistema óptico más complejo, que a menudo incluye dos colimadores, uno antes y uno después del monocromador. Además de los monocromadores convencionales, también se utilizan *monocromadores ópticos*, que consisten en varios cristales monocromadores dispuestos con una geometría tal que además de seleccionar una longitud de onda focalizan el haz incidente, con lo que se consigue un haz más intenso y con menos divergencia que utilizando un monocromador convencional. Otro tipo de dispositivo común en difracción de neutrones que combina monocromador y colimador son los *monocromadores rotatorios*, que consisten en un cilindro que gira a gran velocidad en el cual hay hendiduras o canales que sólo pueden ser atravesados por las partículas que siguen una trayectoria paralela al eje de rotación y que tienen una velocidad determinada. Si bien estos dispositivos no sirven para generar haces de mucha calidad, tienen la ventaja de que las pérdidas de intensidad que producen son mínimas. Independientemente del sistema utilizado, el haz de neutrones, que normalmente presenta una sección superior al cm^2 , es varios órdenes de magnitud menos intenso que el de rayos X y presenta una divergencia mayor.

El último componente esencial del sistema óptico es el detector. En difracción de rayos X los detectores más utilizados hoy día son los de *centelleo* (Parrish, 1992). Cuando un fotón de rayos X llega a uno de estos detectores, es absorbido por un cristal luminiscente, produciéndose una excitación. En el consiguiente proceso de desexcitación el cristal emite fotones de luz visible o ultravioleta que pasan a un fotomultiplicador donde se genera un pulso de corriente que queda registrado como una cuenta. Los detectores de centelleo son *puntuales*, es decir, registran la intensidad de un único haz estrecho cuya dirección viene dada por la orientación del detector, lo que obliga a medir las reflexiones una a una y a invertir mucho tiempo de experimento. Sin embargo, debido a su gran precisión y bajo coste han sido hasta hace poco tiempo mucho más utilizados que los *detectores de superficie*, que permiten medir la intensidad difractada en una región amplia de ángulo sólido, permitiendo así medir varios haces difractados a la vez.

Actualmente los detectores de superficie tipo CCD (de *charge-coupled device*), están desplazando a los detectores de centelleo en difracción de rayos X (Allinson, 1994). El detector CCD consiste en una matriz de dispositivos MOS (de *metal-oxide semiconductor*), que tienen la propiedad de acumular una carga proporcional a la cantidad de fotones que reciben. Varias veces por segundo el detector descarga los MOS al tiempo que registra la carga acumulada en ellos. El CCD funciona por tanto como una cámara de vídeo, suministrando varias imágenes por segundo con la intensidad de la radiación que llega al detector. Existen CCD que registran directamente los rayos X que llegan a los MOS, mientras que en otros dispositivos los rayos X inciden sobre una pantalla fosforescente o una matriz de cristales luminiscentes, generando

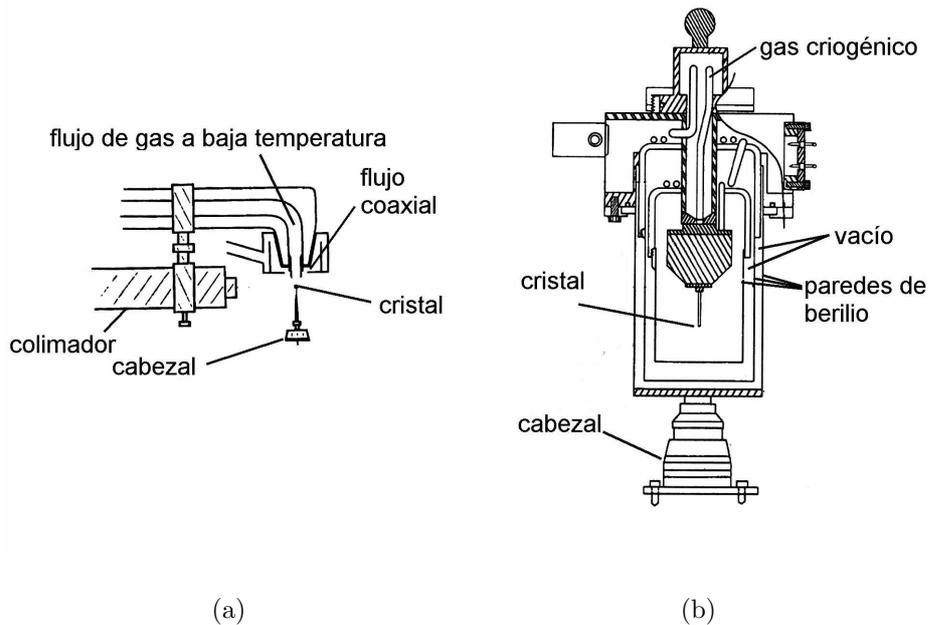


Figura 1.7: Esquema de (a) la boca de un sistema de baja temperatura de flujo y (b) de la cámara en un sistema de criostato (van Bolhuis, 1971; Coppens *et al.*, 1974).

fotones de luz visible con los que se construye la imagen.

Los detectores de centelleo son también utilizados para difracción de neutrones, aunque para este tipo de radiación son también habituales los *detectores de gas ionizado* (Convert y Chieux, 1992). Este último dispositivo consiste en una cámara de gas, normalmente ^3He o $^{10}\text{BF}_3$, entre cuyos extremos hay una diferencia de potencial. El gas absorbe los neutrones, generando una serie de reacciones nucleares en las que se liberan electrones que son registrados en el ánodo, produciendo una corriente que es la señal detectada.

El dispositivo de baja temperatura

Refrigerar el cristal es una práctica común en difracción, ya que al reducir la amplitud de la vibración térmica de los átomos el factor de temperatura toma valores más grandes, produciendo un aumento de las intensidades difractadas, especialmente a ángulos altos (Larsen, 1991). Se han propuesto multitud de soluciones para incorporar al difractómetro dispositivos que permiten reducir la temperatura de la muestra y mantenerla estable durante toda la duración del experimento (Aslanov *et al.*, 1998). Aunque es posible reducir la temperatura a unos pocos grados Kelvin refrigerando con helio, utilizando nitrógeno se puede conseguir un incremento notable de las intensidades difractadas a bajo coste.

La solución más común en difracción de rayos X es enfriar el cristal mediante un flujo laminar de nitrógeno gaseoso a baja temperatura. Este flujo es generado en un evaporador, que es un recipiente Dewar con nitrógeno líquido donde la presión se mantiene constante para conseguir un flujo estable. Desde el evaporador un tubo Dewar transporta el gas hasta una boca situada a unos milímetros del cristal (Figura 1.7(a)). En un difractómetro kappa es posible instalar la boca encima del cristal sin interferir con la geometría del difractómetro mientras que en la geometría ecuatorial hace falta recurrir a soluciones más elaboradas, como hacer que

el tubo Dewar atraviese el anillo χ . Este tipo de dispositivo tiene la ventaja de no interponer ninguna barrera alrededor del cristal que absorba la radiación, pero al estar el cristal al aire libre existe el riesgo de que la humedad ambiental condense y se forme hielo sobre la muestra. Una solución es generar un segundo flujo laminar que rodee el flujo que refrigera el cristal, aislando a este último y evitando la condensación (van Bolhuis, 1971). Este flujo coaxial puede ser generado en el mismo evaporador, aunque para ahorrar nitrógeno a veces se utiliza aire previamente desecado. Las temperaturas y velocidades de ambos flujos son controladas por calentadores con la ayuda de un sensor de temperatura situado en la boca del tubo.

Otra solución para refrigerar la muestra es adaptar un criostato al cabezal del difractómetro (Coppens *et al.*, 1974). En este caso el cristal está rodeado por una cámara de doble pared en cuyo interior el gas refrigerante circula manteniendo la temperatura constante (Figura 1.7(b)). Una de las ventajas de este dispositivo es que, al estar equipado con un sistema de circulación, el gasto de gas criogénico es mucho menor. Utilizando un criostato es posible hacer experimentos utilizando helio como refrigerante, lo que es inviable con detectores puntuales debido al elevado precio de este gas. Además, al estar aislado el interior del exterior no existe riesgo de formación de hielo. Los principales inconvenientes del criostato son la dificultad para centrar el cristal dentro del haz incidente, ya que no existe contacto visual, y la necesidad de construir las paredes de la cámara con un material transparente a la radiación incidente lo que, en rayos X, obliga a utilizar materiales como el berilio, que es altamente tóxico.

1.3.2. Toma de datos con el difractómetro

Para calcular la intensidad de Bragg a partir de la composición del cristal se supone que la misma intensidad llega a todas las celdas, por lo que es necesario que el cristal no sea más grande que la sección del haz incidente y que sea lo más perfecto posible. Aun así, es imposible que la misma intensidad llegue a todas las celdas ya que a medida que el haz incidente atraviesa el cristal su intensidad se reduce progresivamente, lo que obliga a hacer correcciones sobre las medidas experimentales. Estas correcciones son más sencillas y fiables si el recorrido es aproximadamente el mismo para todas las reflexiones, por lo que conviene que el cristal tenga sus dimensiones lo más parecidas posible.

La atenuación del haz incidente aumenta con el tamaño del cristal, pero en un cristal más grande la intensidad del haz difractado es mayor al haber más celdas. El tamaño ideal del cristal representa un compromiso entre estos dos efectos y depende principalmente de su composición, que está muy relacionada con los efectos de atenuación. En el caso de cristales principalmente orgánicos, la dimensión ideal es de unos 0,3 mm para difracción de rayos X y aproximadamente 1 cm para difracción de neutrones.

En la construcción de Ewald de la Figura 1.2 los puntos de espacio recíproco no tienen dimensión y la esfera tiene grueso nulo. En la práctica esta estructura debe modificarse para adecuarse a las condiciones experimentales (Mathieson y Stevenson, 1996). Así, en un cristal real no todas las celdas tienen la misma orientación, si no que existe una distribución de orientaciones que se asimila a una gaussiana cuya amplitud es la *mosaicidad*. Debido a la mosaicidad los puntos de espacio recíproco de un cristal real no son puntuales, sino alargados. Además, el haz incidente no es del todo monocromático y paralelo, sino que presenta una amplitud espectral y una divergencia no nulas, por lo que en la construcción de Ewald hay que considerar que en lugar de un único \mathbf{k}_0 hay una distribución de longitudes y orientaciones del vector de onda del haz incidente. Como consecuencia de esto la esfera de Ewald presenta

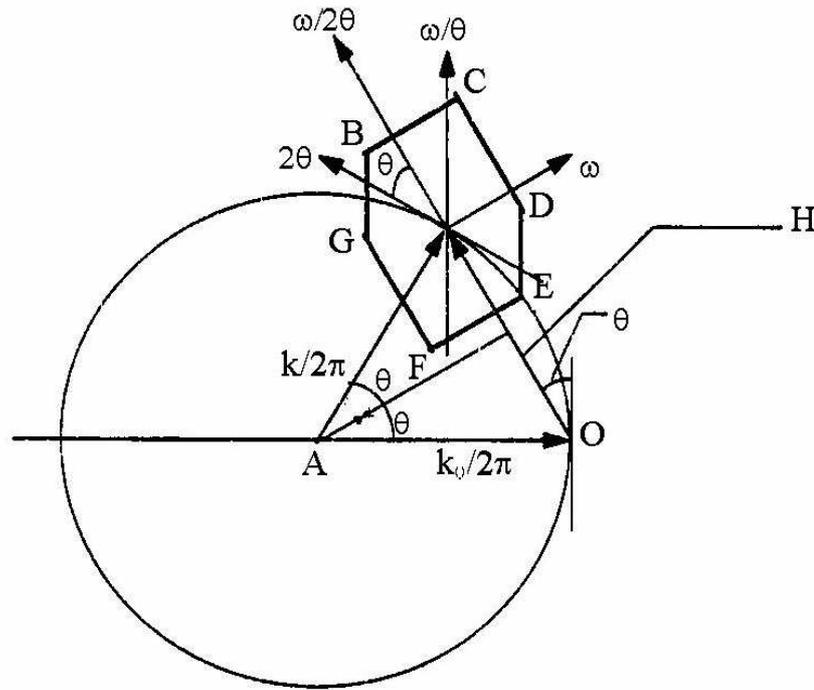


Figura 1.8: Geometría de la mancha de difracción y direcciones de barrido en el espacio recíproco. La escala de la mancha está magnificada respecto a la esfera de Ewald (Kheiker, 1969).

un grueso no nulo.

La construcción de Ewald para un cristal real es por tanto muy compleja. Para facilitar su tratamiento se construye una estructura equivalente donde la esfera tiene grueso nulo y los efectos de la amplitud espectral y divergencia del haz incidente se trasladan a los puntos de espacio recíproco. En esta construcción los puntos de espacio recíproco se denominan *manchas de difracción* y tienen volumen, presentando una forma aproximadamente hexagonal (Kheiker, 1969), donde cada par de lados paralelos está relacionado con uno de los tres efectos antes mencionados (Figura 1.8): mosaicidad (lados EF y BC), amplitud espectral (lados CD y GF) y divergencia del haz incidente (BG y DE). El haz difractado se genera cuando hay una intersección entre la esfera de Ewald y la mancha de difracción, por lo que hay intensidad difractada en un pequeño intervalo de los ángulos y no para un valor único de estos, como era el caso de la construcción de Ewald original.

En la Figura 1.8 el vector $\mathbf{k}/2\pi$ identifica la posición del detector, ya que la intensidad que llega a éste corresponde al punto de espacio recíproco donde acaba este vector. En el caso de un detector puntual, el detector mide la intensidad en una pequeña región de ángulo sólido que en el espacio recíproco equivale a un área centrada en el extremo de $\mathbf{k}/2\pi$. Medir una reflexión equivale a desplazar el extremo del vector $\mathbf{k}/2\pi$ haciendo que la superficie asociada a la entrada del detector trace una trayectoria, denominada *barrido*, que atraviesa toda la mancha de difracción. En un difractómetro de cuatro círculos el barrido se ejecuta con variaciones coordinadas de los ángulos θ y ω . Existen tres barridos principales (Mathieson, 1982), paralelos a los lados del hexágono de la Figura 1.8:

- Barrido ω : El ángulo ω varía sin desplazar el detector, con lo que el $\mathbf{k}/2\pi$ sigue una trayectoria perpendicular a \mathbf{H} .

- Barrido ω/θ : Los ángulos ω y θ varían a la vez. $\mathbf{k}/2\pi$ describe una trayectoria perpendicular a $\mathbf{k}_0/2\pi$.
- Barrido $\omega/2\theta$: El ángulo θ varía a doble velocidad angular que ω . La trayectoria del barrido es paralela a \mathbf{H} .

El tamaño de las manchas de difracción tiende a crecer con el ángulo en la dirección paralela a \mathbf{H} debido a la dispersión espectral de la radiación incidente. Debido a este crecimiento puede ser necesario variar la apertura del detector a lo largo del experimento para conseguir que la mancha completa sea medida y evitar contribuciones externas a esta. Sin embargo el barrido $\omega/2\theta$ es a lo largo de la dirección en que crecen las manchas, por lo que se puede dar cuenta de este crecimiento alargando la amplitud del barrido con θ . Por este motivo, el barrido $\omega/2\theta$ es el más utilizado, especialmente cuando es necesario medir a ángulos altos.

1.3.3. Tratamiento de los datos de difracción

Obtención de las intensidades integradas

Cuando se mide un haz difractado con un detector puntual, el barrido se divide en una serie de *pasos* en cada uno de los cuales se registra el número de cuentas que llega al detector. Las cuentas medidas en cada paso forman lo que se denomina el *perfil de difracción*, que se puede representar con una gráfica como la de la Figura 1.9, donde el número de cuentas está en el eje vertical y los pasos del barrido en el eje horizontal. Si se utiliza un barrido $\omega/2\theta$ en difracción de rayos X el perfil presenta dos picos debido a las dos longitudes de onda de la radiación incidente, aunque en la mayoría de las reflexiones la separación es tan pequeña que no es posible distinguirlos. La varianza del número de cuentas viene dada en primera aproximación por la estadística de Poisson y es $\sigma^2(N) = N$ donde N es en número de cuentas (Prince, 1982). El tratamiento de los datos consiste en obtener a partir de este perfil la intensidad de Bragg y su respectiva varianza.

En el perfil de reflexión se aprecian dos contribuciones, la intensidad de Bragg y el *fondo*, separadas por una línea aproximadamente horizontal. El fondo es radiación dispersada por el cristal en todas las direcciones del espacio y no tiene relación con la difracción, por lo que su contribución debe ser eliminada. Para separar las dos contribuciones es necesario que no haya contribución de la intensidad de Bragg en los extremos del perfil, con lo que los pasos próximos a los extremos sirven para calcular el fondo en todo el barrido. Una vez determinado el fondo, se resta de la intensidad total medida y se integra la diferencia, con lo que se obtiene la intensidad integrada. Para corregir el fondo es por tanto necesario que la amplitud del barrido sea más larga que la mancha de difracción, aunque no demasiado para evitar que otras reflexiones puedan contribuir al perfil.

El procedimiento más habitual para estimar el fondo es suponer que un número fijado de pasos a cada extremo del perfil no contiene contribución de la intensidad de Bragg. Este método da una estimación bastante buena en la mayoría de casos, pero cuando es necesaria una gran precisión en los factores de estructura hay que utilizar procedimientos más elaborados. Un ejemplo es el método implementado en el conjunto de programas DREADD (Blessing, 1987, 1989), donde se hace la determinación de los límites de pico para todas las reflexiones en dos pasos. En el primero se utiliza el algoritmo de Lehmann-Larsen (Lehmann y Larsen, 1974) que permite detectar, a partir del perfil, los límites de pico (l_1 y l_2 en la Figura 1.9). El algoritmo

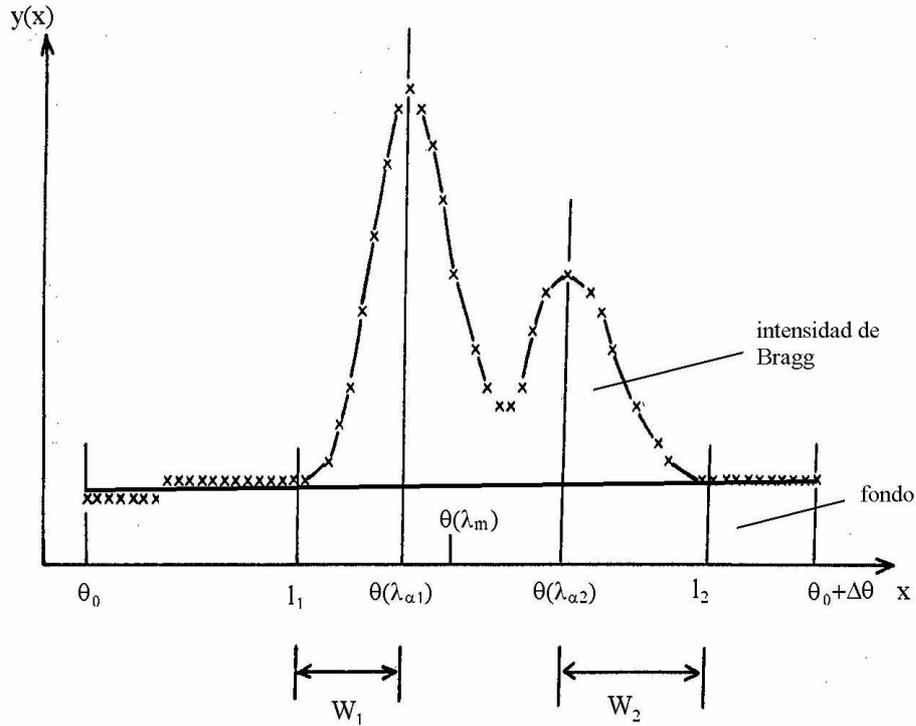


Figura 1.9: Esquema de un perfil de reflexión de rayos X obtenido por difracción sobre monocristal utilizando barrido $\omega/2\theta$ (Blessing, 1987).

es sólo viable cuando la intensidad es alta y los límites de pico están bien definidos, por lo que suele fallar en las reflexiones con menos intensidad. Así, en el segundo paso se utilizan los centros ($\theta(\lambda_m)$) y las amplitudes de pico (W_1 y W_2) determinadas por Lehmann-Larsen para obtener las amplitudes de pico de todas las reflexiones.

Una vez determinados los límites de pico, el fondo se define como una línea recta que une las regiones límite a ambos lados del perfil. Substrayendo el fondo se obtiene un perfil corregido donde sólo está la intensidad de Bragg. Antes de integrar el perfil hay que aplicar sobre él las correcciones de Lorentz y de polarización, que dependen del ángulo de la reflexión. Para aplicar estas correcciones se definen dos factores de corrección P y L (Monaco, 1992) tales que:

$$y_{corr} = LPy \quad (1.17)$$

donde y e y_{corr} son las intensidades antes y después de la corrección.

El *factor de polarización* P sólo se aplica en difracción de rayos X, ya que se debe a que la radiación incidente es una onda electromagnética. La corrección es debida a la diferente intensidad difractada según la polarización del haz incidente respecto al plano donde se encuentran los vectores \mathbf{k} y \mathbf{k}_0 . El factor a aplicar corresponde al caso de un haz inicialmente no polarizado que es difractado por el monocromador y la muestra antes de llegar al detector. En el caso más general, P es:

$$P = \frac{(\cos^2(2\theta) \cos \rho + \sin^2 \rho) |\cos^n(2\theta_M)| + \cos^2(2\theta) \sin^2 \rho + \cos^2 \rho}{1 + |\cos^n(2\theta_M)|} \quad (1.18)$$

donde θ_M es el ángulo de la reflexión que selecciona la longitud de onda incidente en el mono-

cromador, ρ es un ángulo que depende de la geometría del monocromador y n un exponente que depende de las propiedades del cristal monocromador.

El *factor de Lorentz* L es consecuencia del volumen de las manchas de difracción. Las manchas de difracción más grandes están más tiempo en contacto con la esfera de Ewald por lo que dan intensidades proporcionalmente más grandes que las manchas más pequeñas. El valor del factor de Lorentz depende de la geometría del dispositivo experimental. En el caso de un difractómetro de cuatro círculos vale (James, 1982):

$$L = \frac{1}{\text{sen}(2\theta)} \quad (1.19)$$

Obtención de las reflexiones únicas a partir de las equivalentes

Después de haber aplicado todas las correcciones oportunas y de haber obtenido las intensidades de Bragg se calcula la media de las reflexiones equivalentes para así obtener las reflexiones únicas, que son las utilizadas en el análisis de los datos. En este cálculo se supone que las diferencias de intensidad entre reflexiones equivalentes son debidas a la dispersión de las medidas experimentales alrededor de un valor medio, que es la intensidad de Bragg. La media se calcula aplicando un peso estadístico que da menos influencia a las reflexiones más alejadas del valor medio. En el peso estadístico se toma como primera aproximación del valor medio, que todavía no es conocido, la mediana del conjunto de equivalentes (I_{med}). Algunos ejemplos de pesos estadísticos w utilizados para calcular la media de las equivalentes son (Blessing, 1997):

$$w_i = 1 \quad w_i = e^{-\frac{z_i^2}{2}} \quad w_i = \begin{cases} \left(1 - \frac{z_i}{z_{max}}\right)^2 & z_i < z_{max} \\ 0 & z_i > z_{max} \end{cases} \quad (1.20)$$

donde

$$z_i = \frac{|I_i - I_{med}|}{\text{máx} \left(\text{mediana}(\sigma(I_i)), \text{mediana}(|I_i - I_{med}|) \sqrt{\frac{n}{n-1}} \right)} \quad (1.21)$$

El denominador en esta última expresión es una estimación de la amplitud de la distribución de intensidades de las reflexiones equivalentes alrededor del valor medio. De los tres pesos estadísticos en (1.20) el primero no tiene ningún efecto. El segundo corresponde a una distribución gaussiana de los datos experimentales y es a menudo muy restrictivo. Por ese motivo es aconsejable utilizar el tercer peso estadístico, denominado *peso de Tukey*, que corresponde a una distribución más amplia y, en la mayoría de los casos, más próxima a la situación experimental. La amplitud de la distribución en el peso de Tukey está controlada por el coeficiente z_{max} . En general se toma $z_{max} = 6$.

La calidad de los datos será mayor conforme menor sea la dispersión de las equivalentes alrededor del valor medio. A partir de esta dispersión se definen los *parámetros estadísticos*, que sirven de indicador de la calidad de los datos experimentales. Algunos ejemplos de parámetros estadísticos son:

$$R1 = \frac{\sum |I - \langle I \rangle|}{\sum |I|} \quad R_{int} = \sqrt{\frac{\sum (I - \langle I \rangle)^2}{\sum I^2}} \quad R_w = \sqrt{\frac{\sum w(I - \langle I \rangle)}{\sum wI^2}} \quad (1.22)$$

donde I y $\langle I \rangle$ son respectivamente las intensidades de las reflexiones equivalentes y únicas. Las sumas se extienden sobre todas las reflexiones observadas. Contra más bajo es el valor de estos parámetros menor es la dispersión de las equivalentes y mejor es la calidad de los datos. Los parámetros son más grandes conforme mayor es el número de reflexiones medidas, por lo que estrictamente sólo son comparables para conjuntos con el mismo número de reflexiones.

1.4. Análisis de los datos de difracción

1.4.1. El método de mínimos cuadrados

El método de mínimos cuadrados permite resolver el problema de cómo obtener el modelo, descrito por una serie de parámetros, que mejor se ajusta a un conjunto de datos experimentales mucho mayor que el número de parámetros. Este tipo de problema es el que se plantea al analizar los datos de difracción, por lo que los mínimos cuadrados son una herramienta fundamental en cristalografía (Dunitz, 1979; Prince, 1982).

El punto de partida del método de mínimos cuadrados son las n ecuaciones fenomenológicas, una por dato experimental, definidas por:

$$f_{o,i} - f_{c,i}(p) = 0 \quad i = 1 \dots n \quad (1.23)$$

donde los $f_{o,i}$ son los n datos experimentales u *observables* y los $f_{c,i}$ las mismas magnitudes calculadas a partir de un conjunto de parámetros denotado por p . Un conjunto de valores de p que verifica exactamente una de las ecuaciones no tiene por qué verificar las demás. El método de mínimos cuadrados consiste en encontrar los valores de p que minimizan la suma:

$$\sum_{i=1}^n \Delta_i^2 = 0 \quad \Delta_i = f_{o,i} - f_{c,i}(p) \quad (1.24)$$

A partir de esta expresión se define una función a minimizar:

$$S = \sum_{i=1}^n w_i \Delta_i^2 \quad w_i = \frac{1}{\sigma^2(f_{o,i})} \quad (1.25)$$

En esta función los Δ_i^2 están multiplicados por un peso estadístico, relacionado con la precisión con que se conocen los observables, que hace que a mayor error experimental menor sea la contribución de un observable a S . Para minimizar S hay que igualar a cero sus derivadas parciales respecto a todos los parámetros. Haciendo esto y desarrollando en serie $f_{c,i}(p)$ alrededor de los valores de p que minimizan S , que todavía no son conocidos, se obtiene una ecuación por parámetro. El conjunto de todas las ecuaciones se puede expresar en forma de una única ecuación matricial:

$$\mathbf{B} \cdot \Delta \mathbf{P} = \mathbf{A}^\top \cdot \mathbf{F} \quad (1.26)$$

donde $\Delta \mathbf{P}$ es un vector formado por las diferencias entre los valores actuales de los parámetros y los valores de éstos que minimizan S , \mathbf{F} es un vector formado por los $f_{c,i}(p)$ y las matrices \mathbf{A} y \mathbf{B} se definen según:

$$B_{j,k} = \sum_{i=1}^n w_i \frac{\partial f_{c,i}(p)}{\partial p_j} \frac{\partial f_{c,i}(p)}{\partial p_k} \quad A_{i,j} = w_i \frac{\partial f_{c,i}(p)}{\partial p_j} \quad (1.27)$$

En un afinamiento de mínimos cuadrados se calcula, a partir de un primer conjunto de valores de p , las matrices \mathbf{A} y \mathbf{B} y el vector \mathbf{F} . A continuación se invierte la matriz \mathbf{B} y se calculan los desplazamientos $\Delta\mathbf{P}$ con:

$$\Delta\mathbf{P} = \mathbf{B}^{-1} \cdot \mathbf{A}^{\top} \cdot \mathbf{F} \quad (1.28)$$

Los desplazamientos $\Delta\mathbf{P}$ son aplicados a los parámetros obteniendo nuevos valores de éstos que sirven para volver a calcular \mathbf{A} , \mathbf{B} y \mathbf{F} y obtener nuevos desplazamientos. Cada nueva estimación de los parámetros forma un *ciclo* y el conjunto de todos los ciclos forma el *afinamiento de mínimos cuadrados*. El afinamiento se da por finalizado cuando se llega a la *convergencia*, es decir, cuando la variación de los parámetros es más pequeña que una cierta cantidad. En la mayoría de los casos esta cantidad es, para un parámetro dado, su varianza tomada de la *matriz de varianza-covarianza* (\mathbf{V}), que está formada por las varianzas de los parámetros $\sigma^2(p_i)$ en la diagonal y por las covarianzas $\sigma(p_i, q_i)$ fuera de la diagonal. Esta matriz se calcula con la fórmula:

$$\mathbf{V} = \sigma^2 \mathbf{B}^{-1} \quad (1.29)$$

donde σ^2 es un factor de proporcionalidad definido por:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i \Delta_i^2}{n - m}} \quad (1.30)$$

siendo m el número de parámetros. σ es conocido como *bondad del afinamiento* y representa la varianza de un observable con peso estadístico unidad. Si los w_i son realistas y el modelo es correcto se debería cumplir, al final del afinamiento, $w_i \approx \Delta_i^{-2}$. Suponiendo que el número de observables es mucho mayor que el parámetros se debería obtener un σ próximo a la unidad. Si n es similar a m el método pierde eficacia, lo que se refleja en un σ grande, con el consiguiente aumento en las varianzas de los parámetros. Debido a que los elementos de \mathbf{B}^{-1} tienden a ser inversamente proporcionales a los de \mathbf{B} , los valores pequeños de las derivadas parciales en (1.27) implican también varianzas grandes y parámetros mal definidos.

Al definir el modelo se supone que los parámetros son independientes unos de otros, lo que matemáticamente se refleja en $\sigma(p_i, p_j) = 0$. A partir de los elementos de \mathbf{V} se definen los coeficientes de correlación:

$$\rho_{j,k} = \frac{\sigma(p_j, p_k)}{\sigma(p_j) \sigma(p_k)} \quad (1.31)$$

Los coeficientes de correlación varían entre cero, cuando la suposición de parámetros independientes es correcta, y la unidad, que es el caso contrario. Cuando un coeficiente de correlación es grande, los parámetros que relaciona no están bien definidos, pero sí una combinación lineal de ellos (Watkin, 1994).

1.4.2. La estructura

El modelo de la *estructura* es una descripción del contenido de la unidad asimétrica del cristal que consiste en las posiciones de los átomos y su vibración térmica, representada a menudo con diagramas ORTEP. El contenido de la celda puede ser determinado gracias a la relación de transformada de Fourier entre estructura y factores de estructura, expresada en las relaciones (1.15). Sin embargo antes de poder utilizar estas relaciones es necesario obtener

las fases de los factores de estructura a partir de los módulos, lo que se denomina resolver el *problema de las fases*. Éste es un problema complejo que constituye el punto clave para determinar la estructura a partir de datos de difracción. Existen técnicas estadísticas que permiten obtener una primera estimación de las fases (Dunitz, 1979; Ladd y Palmer, 1994; Stout y Jensen, 1968) implementadas en programas de uso común en cristalografía (Sheldrick, 1997; Altomare *et al.*, 1992). Tanto es así que la obtención de una primera estimación de las fases bastante aproximada a la solución correcta es, en la mayoría de los casos y una vez determinado el grupo espacial, un proceso automático.

Con los resultados de esta primera estimación es posible, haciendo la transformada de Fourier de los factores de estructura, obtener un primer modelo de la unidad asimétrica. Este primer modelo es muy aproximado y a menudo incompleto, pero puede servir de punto de partida en un afinamiento de mínimos cuadrados donde las ecuaciones fenomenológicas corresponden a una de las dos expresiones siguientes:

$$\begin{aligned} |\mathbf{F}_{obs}(\mathbf{H})| - k |\mathbf{F}_{calc}(\mathbf{H})| &= 0 \\ |\mathbf{F}_{obs}(\mathbf{H})|^2 - k |\mathbf{F}_{calc}(\mathbf{H})|^2 &= 0 \end{aligned} \quad (1.32)$$

Los $\mathbf{F}_{calc}(\mathbf{H})$ se calculan a partir del modelo de la unidad asimétrica y dependen de los parámetros del afinamiento, que son las posiciones y parámetros térmicos de los átomos. k es el inverso del factor de escala, que es la relación de proporcionalidad que existe entre los $\mathbf{F}_{obs}(\mathbf{H})$ y los $\mathbf{F}_{calc}(\mathbf{H})$ y es otro de los parámetros del afinamiento. Utilizar los módulos en las ecuaciones fenomenológicas en lugar de las intensidades presenta el problema de cómo tratar las reflexiones que, al ser muy débiles y como resultado de fluctuaciones estadísticas, tienen intensidad negativa. El cálculo directo del módulo del factor de estructura no es posible para estas reflexiones por lo que, aunque existen métodos para estimar sus $|\mathbf{F}_{obs}(\mathbf{H})|$ (Wilson, 1976; French y Wilson, 1978) se recomienda, siempre que sea posible, tomar como observables las intensidades.

Cuando se intenta obtener una estructura que contiene átomos de hidrógeno a partir de datos de rayos X hay que tener en cuenta que este tipo de átomo requiere un tratamiento especial ya que contiene un único electrón que no está centrado en la posición del núcleo debido al enlace químico. Utilizar un factor de dispersión esférico para este átomo provocará por tanto errores sistemáticos en la posición de los hidrógenos (Allen, 1986). Además, al tener un único electrón su contribución a las intensidades experimentales es muy pequeña, por lo que sus parámetros térmicos están fuertemente indeterminados en el afinamiento. Ante la imposibilidad de conseguir unos valores fiables de los parámetros U_{ij} la solución es representar la vibración térmica de estos átomos con un único parámetro U_{iso} que, en muchas ocasiones, se fija a un valor calculado a partir de los U_{ij} del átomo enlazado al hidrógeno.

Para comprobar la calidad del afinamiento se definen los *factores de acuerdo*, que indican la concordancia entre los factores de estructura observados y calculados. Existen varias definiciones posibles de los factores de acuerdo, por ejemplo:

$$R = \sqrt{\frac{\sum_{\mathbf{H}} (|\mathbf{F}_{obs}(\mathbf{H})| - k |\mathbf{F}_{calc}(\mathbf{H})|)^2}{\sum_{\mathbf{H}} |\mathbf{F}_{obs}(\mathbf{H})|}} \quad wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum_{\mathbf{H}} (|\mathbf{F}_{obs}(\mathbf{H})|^2 - k |\mathbf{F}_{calc}(\mathbf{H})|^2)^2}{\sum_{\mathbf{H}} (|\mathbf{F}_{obs}(\mathbf{H})|)^2}} \quad (1.33)$$

También es útil representar la *densidad residual*, que se define como la transformada de Fourier de la diferencia entre los factores de estructura experimentales y calculados (Cruick-

hank, 1949). Como la fase del factor de estructura experimental no se conoce, se utiliza la del factor de estructura calculado. La densidad residual se define por tanto como:

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{H_{medido}} (k^{-1} |\mathbf{F}_{obs}(\mathbf{H})| - |\mathbf{F}_{calc}(\mathbf{H})|) e^{i\varphi_{calc}} e^{-2i\mathbf{H}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.34)$$

La densidad residual se representa sobre secciones bidimensionales de espacio, los *mapas residuales*. Los factores de estructura de neutrones deben dar mapas residuales planos en los que sólo debería observarse ruido. En el caso de los rayos X, si la calidad de los datos es lo bastante buena, los mapas residuales pueden presentar picos entre los átomos o en la región de los pares libres. Esto se debe a la contribución de los electrones en enlaces químicos y pares libres a las intensidades difractadas, que es ignorada en el afinamiento para obtener la estructura.

En el caso de cristales moleculares donde los átomos están unidos por enlaces covalentes otro indicador, en este caso de la calidad de los parámetros térmicos, es la *prueba del enlace rígido* (Hirshfeld, 1976) que consiste en comparar los elipsoides de vibración de los átomos enlazados. La prueba del enlace rígido se basa en la suposición de que las vibraciones que varían las distancias de enlace tienen energías muy altas y por tanto sus amplitudes de vibración son muy pequeñas. Las distancias de enlace se mantienen por tanto constantes a pesar de la vibración térmica, lo que significa que la amplitud de vibración a lo largo del enlace debe ser igual para dos átomos enlazados.

La prueba del enlace rígido consiste en calcular para los enlaces donde no participan hidrógenos las diferencias:

$$\Delta^2 = |\mathbf{n}^\top \cdot \mathbf{U}_1 \cdot \mathbf{n} - \mathbf{n}^\top \cdot \mathbf{U}_2 \cdot \mathbf{n}| \quad (1.35)$$

donde \mathbf{U}_1 y \mathbf{U}_2 son los parámetros térmicos de los átomos enlazados y \mathbf{n} un vector unitario en la dirección del enlace. Si los parámetros térmicos son de buena calidad y representan realmente la vibración térmica los valores de Δ^2 deberían ser muy pequeños, menores de 10^{-3} \AA^2 . La prueba no se aplica a enlaces con hidrógeno ya que estos átomos son muy ligeros y vibran mucho, presentando una amplitud de vibración en la dirección del enlace más grande que la del átomo al que está enlazado.

1.5. Correcciones a los datos experimentales

Las intensidades integradas están afectadas de errores sistemáticos causados por las condiciones experimentales. Existen múltiples causas de error con sus correspondientes correcciones, pero las más comunes y que deben aplicarse casi en todos los experimentos de difracción son el decaimiento y la absorción. En muchos casos la extinción es otro efecto que debe ser corregido. Otra corrección importante en algunos estudios donde son necesarias intensidades de Bragg de muy buena calidad es la dispersión anómala.

1.5.1. La corrección de decaimiento

La intensidad difractada varía en el tiempo por múltiples causas, como inestabilidades en la radiación incidente, fluctuaciones de la temperatura o degradación del cristal por efecto de la radiación (Abrahams, 1973). Para corregir estas fluctuaciones se mide un grupo de reflexiones, siempre las mismas, a intervalos regulares de tiempo. A partir de la evolución

temporal de la intensidad de estas reflexiones, denominadas reflexiones estándar, se calcula un factor corrector que se aplica a todas las reflexiones y que depende del instante de medida. Este factor se denomina *factor de decaimiento* porque generalmente las intensidades de las reflexiones estándar disminuyen con el tiempo.

El número e intervalo de medida de las reflexiones estándar depende del experimento. Contra mayor sea el número y más corto el intervalo habrá más información disponible sobre las fluctuaciones de la intensidad difractada pero más largo será el experimento. La opción más común en rayos X es tomar tres reflexiones preferentemente con alta intensidad y medirlas a intervalos de una o dos horas. En un experimento de neutrones, donde el tiempo de medida es más largo debido a la baja intensidad del haz incidente, se miden sólo una o dos reflexiones cada tres o cuatro horas.

Para aplicar la corrección se ajusta a la evolución temporal de cada reflexión estándar uno o más polinomios, representando así su intensidad en función del tiempo según:

$$y_i(t) = I_i f_i(t) \quad (1.36)$$

donde el subíndice i identifica la reflexión estándar, I_i es la intensidad media de la reflexión y $f_i(t)$ es el polinomio que contiene información sobre la evolución temporal de la intensidad. El factor de decaimiento, $F(t)$, se calcula haciendo la media de los polinomios y se aplica según:

$$y_{corr} = \frac{y}{F(t)} \quad (1.37)$$

En la propagación de errores para calcular la varianza de y_{corr} hay que añadir un término cuadrático con la intensidad que da cuenta de la inexactitud de la estadística de Poisson en la estimación de la varianza del número de cuentas medidas por el detector (McCandlish *et al.*, 1975). Así, la varianza de y_{corr} se expresa según:

$$\sigma^2(y_{corr}) = \frac{\sigma^2(y) + p^2 y^2}{F^2(t)} + \frac{y^2}{F^2(t)} \sigma^2(F^2(t)) \quad (1.38)$$

El coeficiente p se denomina *inestabilidad experimental* porque, si el cristal es estable, depende principalmente de la instrumentación. Para estimar p se calcula un coeficiente de inestabilidad experimental para cada reflexión estándar, los coeficientes p_i . Estos coeficientes expresan la dispersión de las intensidades respecto a la curva $y_i(t)$ y se definen según:

$$p_i = \frac{\sum_t (y_{i,t} - y_i(t))^2 - \sum_t \sigma^2(y_{i,t})}{\sum_t y_{i,t}^2} \quad (1.39)$$

donde $y_{i,t}$ es la medida de la reflexión estándar i realizada en el instante t . La inestabilidad experimental es entonces la media de los p_i , ponderada con el número de reflexiones estándar medidas y el cuadrado de la media de los $y_i(t)$. El valor habitual de p se sitúa entre 0,01 y 0,05.

1.5.2. La corrección de absorción

Cuando el haz incidente atraviesa el cristal, una parte significativa de la radiación interacciona inelásticamente con los átomos, por ejemplo provocando transiciones entre estados

electrónicos en el caso de los fotones, o resultando capturados por los núcleos atómicos en el caso de los neutrones. El conjunto de estas interacciones produce la absorción, que es una disminución de la intensidad del haz incidente a medida que éste atraviesa el cristal. Así, la intensidad de un haz después de recorrer una distancia x dentro del cristal disminuye exponencialmente según:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (1.40)$$

donde I_0 es la intensidad que llega al cristal y μ es el *coeficiente de absorción* (Maslen, 1992), que depende de la composición del cristal y se calcula a partir de la composición y el volumen de la celda. La absorción se corrige aplicando un factor de absorción de la forma:

$$y_{corr} = \frac{y}{A} \quad (1.41)$$

El factor A se denomina factor de transmisión y se define según:

$$A = \frac{1}{V} \int_V e^{-\mu(p(\mathbf{r})+q(\mathbf{r}))} d\mathbf{r} \quad (1.42)$$

donde $p(\mathbf{r})$ es la distancia recorrida por el haz incidente para llegar al punto \mathbf{r} y $q(\mathbf{r})$ es la distancia que debe recorrer el haz difractado para salir del cristal. La integral está extendida sobre todo el volumen del cristal (V). El método más correcto para obtener los coeficientes A es a partir de la corrección de absorción analítica (Meulenaer y Tompa, 1965), consistente en evaluar numéricamente las integrales (1.42). Para evaluar las integrales se construye un modelo del cristal representado por sus caras, identificadas por los índices de Miller del vector \mathbf{H} perpendicular a ellas y por la distancia a un punto origen. Estos datos son suficientes para definir la forma del cristal, siempre y cuando este sea aproximadamente un poliedro convexo (Busing y Levy, 1957). La evaluación de las integrales se realiza por el método de cuadratura gaussiana, que consiste en superponer al cristal una rejilla tridimensional que lo divide en elementos de volumen, convirtiendo la integral (1.42) en una suma sobre los volúmenes.

La corrección analítica es compleja y sólo se aplica cuando la corrección de absorción es muy importante o cuando se necesitan factores de estructura de mucha calidad. En la mayoría de casos es posible conseguir una corrección lo bastante buena con métodos semiempíricos, donde se estiman los coeficientes A a partir de diferencias de intensidad observadas entre reflexiones con la misma intensidad de Bragg. A partir de estas diferencias se obtiene la superficie de transmisión, que es el coeficiente de transmisión en función de las direcciones de los haces incidente y difractado. En los difractómetros equipados con detector puntual es muy utilizado el método de barridos ψ (North *et al.*, 1968), que consiste en seleccionar un conjunto de reflexiones que se miden varias veces con diferente ángulo ψ . La superficie de transmisión se calcula a partir de la evolución de la intensidad de estas reflexiones. Cuando se utiliza un detector CCD es fácil conseguir una buena redundancia de datos, es decir, tener muchas medidas de cada reflexión única. En este caso es posible calcular la superficie de transmisión a partir de las diferencias entre reflexiones equivalentes (Katayama, 1986; Blessing, 1995).

Un tercer tipo de corrección de absorción es la corrección empírica (Walker y Stuart, 1983; Parkin *et al.*, 1995), que necesita un modelo previo del contenido de la celda. A partir de este modelo, que generalmente se obtiene a partir de una resolución previa de la estructura, se calculan las intensidades que se obtendrían si no hubiera absorción. La superficie de transmisión se calcula mediante un ajuste de mínimos cuadrados utilizando como observables las diferencias entre las intensidades observadas y calculadas. Al aplicar este tipo de corrección

se está suponiendo que estas diferencias se deben a la absorción, aunque en la práctica puede ser utilizado para corregir cualquier efecto que produzca diferencias sistemáticas entre las intensidades medidas y calculadas.

1.5.3. La corrección de dispersión anómala

En el caso de difracción de rayos X, una parte de los fotones son absorbidos por los átomos, pasando éstos a estados excitados. En el proceso de desexcitación se emiten fotones que pueden tener la misma longitud de onda de la radiación incidente. Este fenómeno es la *dispersión anómala* y produce una contribución a la intensidad medida que se puede calcular a partir de las funciones de onda del átomo y de la longitud de onda de la radiación. Su efecto es importante sólo cuando los rayos X entran en resonancia con los electrones, lo que sucede cuando los fotones tienen energías próximas a las diferencias de energía entre estados electrónicos del átomo.

La dispersión anómala se representa matemáticamente sumando al factor de dispersión atómico un término complejo que depende de la longitud de la onda incidente. Calculando los factores de estructura a partir del contenido de la celda utilizando estos factores de dispersión complejos no se observa ningún cambio en las intensidades si el cristal es centrosimétrico. Sin embargo, en el caso de cristales no centrosimétricos, los pares de Friedel tienen intensidades diferentes debido a este efecto (James, 1982).

Para corregir la dispersión anómala es necesario un modelo previo del contenido de la celda a partir del cual se calculan los valores de los factores de estructura con y sin efectos de la dispersión anómala. Existen dos métodos para corregir los factores de estructura experimentales utilizando los calculados a partir del modelo previo. Por un lado está la corrección multiplicativa, más sencilla, y la aditiva, más elaborada y también más correcta, especialmente en el tratamiento del error (Souhassou *et al.*, 1995). Para aplicar esta corrección hay que separar las partes real y compleja del factor de estructura y expresar éste según:

$$\mathbf{F}(\mathbf{H}) = A(\mathbf{H}) + iB(\mathbf{H}) \quad (1.43)$$

Las componentes del factor de estructura corregidos, $A^0(\mathbf{H})$ y $B^0(\mathbf{H})$ se calculan aplicando:

$$\begin{aligned} A^0(\mathbf{H}) &= |F_{obs}(\mathbf{H})| \frac{A_{calc}(\mathbf{H})}{|F_{calc}(\mathbf{H})|} - (A_{calc}(\mathbf{H}) - A_{calc}^0(\mathbf{H})) \\ B^0(\mathbf{H}) &= |F_{obs}(\mathbf{H})| \frac{B_{calc}(\mathbf{H})}{|F_{calc}(\mathbf{H})|} - (B_{calc}(\mathbf{H}) - B_{calc}^0(\mathbf{H})) \end{aligned} \quad (1.44)$$

donde $A_{calc}^0(\mathbf{H})$ y $B_{calc}^0(\mathbf{H})$ son las componentes del factor de estructura calculadas suponiendo un factor de dispersión real, sin contribución de la dispersión anómala, y $A_{calc}(\mathbf{H})$ y $B_{calc}(\mathbf{H})$ son las mismas componentes calculadas utilizando un factor de dispersión complejo. A partir de $A^0(\mathbf{H})$ y $B^0(\mathbf{H})$ el módulo del factor de estructura y su error se calculan como:

$$|F_{obs}^0(\mathbf{H})| = \sqrt{(A^0(\mathbf{H}))^2 + (B^0(\mathbf{H}))^2} \quad (1.45)$$

$$\sigma(|F_{obs}^0(\mathbf{H})|) = \sigma(|F_{obs}(\mathbf{H})|) \frac{\sqrt{(A^0(\mathbf{H}) A_{calc}(\mathbf{H}))^2 + (B^0(\mathbf{H}) B_{calc}(\mathbf{H}))^2}}{|F_{obs}^0(\mathbf{H})| |F_{calc}(\mathbf{H})|} \quad (1.46)$$

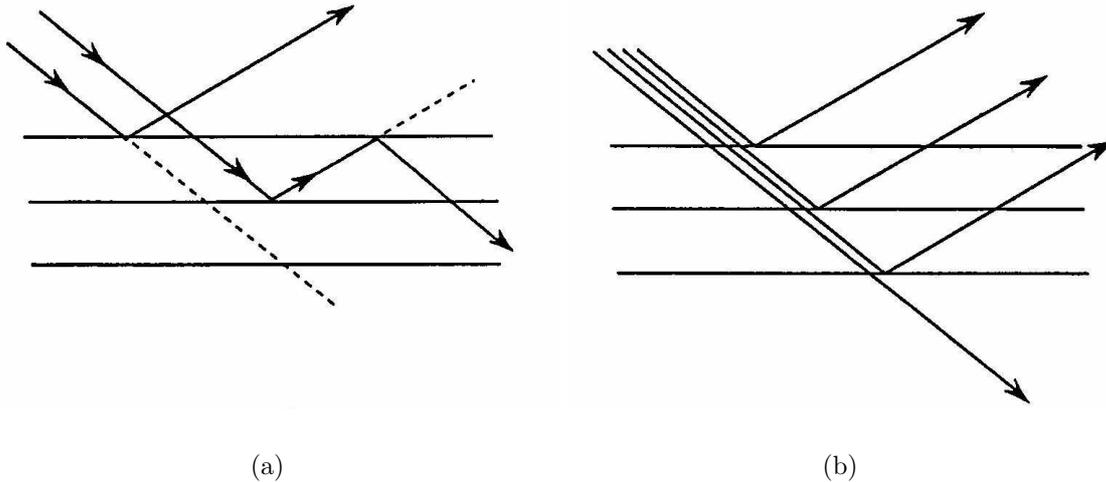


Figura 1.10: Esquema de los efectos de extinción (a) primaria y (b) secundaria.

1.5.4. La corrección de extinción

La *extinción* es una disminución de las intensidades difractadas causado por el comportamiento de los haces dentro del cristal (Becker y Coppens, 1974; Blessing y Lecomte, 1991). Se distinguen dos efectos de extinción:

- La *extinción primaria* (Figura 1.10(a)) se produce cuando el haz difractado vuelve a ser difractado una o más veces antes de salir del cristal. Se generan entonces varios haces con la misma dirección pero, como el fenómeno de difracción provoca cambios en la fase, estos haces pueden interferir destructivamente, produciendo una disminución en la intensidad.
- La *extinción secundaria* (Figura 1.10(b)) se produce porque el haz incidente es difractado a medida que atraviesa el cristal. La intensidad incidente que llega a una región interior del cristal es menor que la intensidad incidente inicial porque una parte ha sido difractada por el camino. La intensidad total difractada es por tanto menor que si todas las celdas hubiesen recibido la misma intensidad incidente.

La extinción es tanto más fuerte cuanto más perfecto es el cristal, es decir, cuanto más pequeña es la mosaicidad. El cristal ideal para un experimento de difracción ha de tener una mosaicidad lo bastante grande como para permitir que la extinción sea despreciable aunque sin que el consiguiente aumento en el tamaño de las manchas de difracción haga que éstas se superpongan. Cuando la extinción es pequeña se puede ignorar la extinción primaria y hacer una aproximación para tratar la secundaria consistente en suponer el cristal dividido en dominios cristalinos, que son tratados como cristales perfectos, cada uno de los cuales tiene una orientación ligeramente diferente. A partir de esta aproximación es posible introducir parámetros en el afinamiento relacionados con la extinción, lo que se consigue sustituyendo los $|\mathbf{F}_{calc}(\mathbf{H})|$ en las ecuaciones fenomenológicas por $y(\theta, \psi, |\mathbf{F}_{calc}(\mathbf{H})|^2, t) |\mathbf{F}_{calc}(\mathbf{H})|$, donde la forma de la función $y(\theta, \psi, |\mathbf{F}_{calc}(\mathbf{H})|^2, t)$ depende de si la mosaicidad es la amplitud de una distribución lorentziana o gaussiana. En esta función, t es la distancia recorrida por el haz

dentro del cristal y ψ una función de los parámetros de extinción a afinar y de las direcciones de los haces incidente y difractado.

La aproximación de dominios cristalinos permite definir dos casos extremos a cada uno de los cuales corresponde una función ψ diferente. En la extinción de tipo I se supone que los dominios y la mosaicidad son mucho mayores que la longitud de onda de la radiación, mientras que la de tipo II corresponde al caso contrario, con dominios y mosaicidad pequeños respecto a la longitud de onda.

En el caso más general, donde la extinción es anisótropa, t y ψ son diferentes para cada reflexión medida, lo que obliga a utilizar como observables todas las reflexiones medidas en lugar de las reflexiones únicas. Si la extinción es pequeña se puede suponer que su efecto es aproximadamente isótropo, lo que simplifica mucho el cálculo, ya que ψ deja de depender de las direcciones de los haces incidente y difractado y es posible tomar un mismo valor de t para todas las reflexiones, lo que permite utilizar las reflexiones únicas como observables.

Bibliografía

- Abrahams, S. C. (1973) *Acta Cryst.* **A39**, 111–116.
- Allen, F. H. (1986) *Acta Cryst.* **B42**, 515–522.
- Allinson, N. M. (1994) *J. Synchrotron Rad.* **1**, 54–62.
- Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A. (1992) *J. Appl. Cryst.* **26**, 343–350.
- Aslanov, L. A., Fetisov, G. V., Howard, J. A. K. (1998) *Crystallographic Instrumentation*. IUCr, Oxford University Press.
- Becker, P. J., Coppens, P. (1974) *Acta Cryst.* **A30**, 129–147.
- Blessing, R. H. (1987) *Cryst. Rev.* **1**, 3–58.
- Blessing, R. H. (1989) *J. Appl. Cryst.* **2**, 396–397.
- Blessing, R. H. (1995) *Acta Cryst.* **A51**, 33–38.
- Blessing, R. H. (1997) *J. Appl. Cryst.* **30**, 421–426.
- Blessing, R. H., Lecomte, C. (1991) En G. A. Jeffrey, J. F. Piniella, eds., *The Applications of Charge Density Research to Chemistry and Drug Design*, págs. 155–185. NATO, Plenum Press.
- Busing, W., Levy, H. D. (1957) *Acta Cryst.* **10**, 180–182.
- Convert, P., Chieux, P. (1992) En A. J. C. Wilson, ed., *International Tables for Crystallography, Volume C*, págs. 561–569. Kluwer Acad. Pub.
- Coppens, P. (1993) En U. Shmueli, ed., *International Tables for Crystallography, Volume B*, págs. 10–22. Kluwer Acad. Pub.

- Coppens, P., Ross, F. K., Blessing, R. H., Cooper, W. F., Larsen, F. K., Leipold, J. G., Rees, B., Leonard, R. (1974) *J. Appl. Cryst.* **7**, 315–319.
- Cruickshank, D. W. J. (1949) *Acta Cryst.* **2**, 5–82.
- Dunitz, J. D. (1979) *X-ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*. Cornell University Press.
- French, S., Wilson, K. (1978) *Acta Cryst.* **A34**, 909–921.
- Fuess, H. (1991) En G. A. Jeffrey, J. F. Piniella, eds., *The Applications of Charge Density Research to Chemistry and Drug Design*, págs. 225–240. NATO, Plenum Press.
- Glusker, J. P., Trueblood, K. N. (1985) *Crystal Structure Analysis: A Primer*. Oxford University Press.
- Hamilton, W. C. (1959) *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- Hirshfeld, F. L. (1976) *Acta Cryst.* **A32**, 239–244.
- James, R. W. (1982) *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*. Cornell University Press.
- Johnson, C. K. (1965) *ORTEP-I Report ORNL-3794*. Oak Ridge Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- Johnson, C. K. (1970) En B. T. M. Willis, ed., *Thermal Neutron Diffraction*, págs. 132–160. Oxford University Press.
- Katayama, C. (1986) *Acta Cryst.* **A42**, 19–23.
- Kheiker, D. M. (1969) *Acta Cryst.* **A25**, 82–88.
- Ladd, M. F. C., Palmer, R. A. (1994) *Structure Determination by X-ray Crystallography*. Plenum Press.
- Lander, G. (1992) En A. J. C. Wilson, ed., *International Tables for Crystallography, Volume C*, págs. 374–375. Kluwer Acad. Pub.
- Larsen, F. K. (1991) En G. A. Jeffrey, J. F. Piniella, eds., *The Applications of Charge Density Research to Chemistry and Drug Design*, págs. 187–208. NATO, Plenum Press.
- Lehmann, M. S., Larsen, F. K. (1974) *Acta Cryst.* **A30**, 580–584.
- Maslen, E. N. (1992) En A. J. C. Wilson, ed., *International Tables for Crystallography, Volume C*, págs. 520–529. Kluwer Acad. Pub.
- Mathieson, A. M. (1982) *Acta Cryst.* **A38**, 378–387.
- Mathieson, A. M., Stevenson, A. W. (1996) *Cryst. Rev.* **6**, 59–155.
- McCandlish, L. E., Stout, G. H., Andrews, L. C. (1975) *Acta Cryst.* **A31**, 245–249.

- Meulenaer, J., Tompa, H. (1965) *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
- Monaco, H. L. (1992) En C. Giacovazzo, ed., *Fundamentals of Crystallography*, págs. 229–318. Oxford University Press.
- North, A. C. T., Phillips, D. C., Mathews, F. S. (1968) *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Parkin, S., Moezzi, B., Hope, H. (1995) *J. Appl. Cryst.* **28**, 53–56.
- Parrish, W. (1992) En A. J. C. Wilson, ed., *International Tables for Crystallography, Volume C*, págs. 539–542. Kluwer Acad. Pub.
- Prince, E. (1982) *Mathematical Techniques in Crystallography and Material Science*. Springer Verlag.
- Schagen, J. D., Straver, L., van Meurs, F., Williams, G. (1989) *CAD4 Users Manual*. Enraf Nonius Delft, Scientific Instruments Division.
- Sears, V. F. (1995) En A. J. C. Wilson, ed., *International Tables of Crystallography, Volume C*, págs. 383–390. IUCr, Kluwer Academic Publishers.
- Sheldrick, G. M. (1997) *SHELX97 Programs for Crystal Structure Analysis*. Göttingen Universität.
- Shmueli, U. (1993) En U. Shmueli, ed., *International Tables for Crystallography, Volume B*, págs. 2–9. Kluwer Acad. Pub.
- Souhassou, M., Espinosa, E., Lecomte, C., Blessing, R. (1995) *Acta Cryst.* **B51**, 661–668.
- Stout, G. H., Jensen, L. H. (1968) *X-ray Structure Determination*. The Macmillan Company.
- van Bolhuis, F. (1971) *J. Appl. Cryst.* **4**, 263–264.
- Walker, N., Stuart, D. (1983) *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.
- Watkin, D. (1994) *Acta Cryst.* **A50**, 411–437.
- Willis, B. T. M., Pryor, A. W. (1975) *Thermal Vibrations in Crystallography*. Cambridge University Press.
- Wilson, A. J. C. (1976) *Acta Cryst.* **A32**, 994–996.
- Wondratschek, H. (1992) En T. Hahn, ed., *International Tables for Crystallography, Volume A*, págs. 712–735. Kluwer Acad. Pub.

Capítulo 2

La densidad electrónica

2.1. La densidad electrónica

En el tratamiento cuántico de un cristal se puede suponer, en primera aproximación, que éste está formado por núcleos atómicos y electrones interaccionando entre ellos. Un sistema de este tipo está definido por una función de onda $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ que depende de las coordenadas de los núcleos \mathbf{R} y los electrones \mathbf{r} . Para obtener la función de onda es necesario resolver una ecuación del tipo (Hirst, 1990):

$$H(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_{TOT} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.1)$$

donde E_{TOT} es la energía del cristal y el operador $H(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ tiene la forma:

$$H(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = T_n(\mathbf{R}) + T_e(\mathbf{r}) + V_{nn}(\mathbf{R}) + V_{ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

En esta expresión, $T_n(\mathbf{R})$ y $T_e(\mathbf{r})$ son las energías cinéticas de los núcleos y los electrones respectivamente y $V_{nn}(\mathbf{R})$, $V_{ee}(\mathbf{r})$, $V_{ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ son los potenciales de interacción entre núcleos, entre electrones y entre núcleos y electrones respectivamente.

La expresión (2.1) resulta notablemente simplificada al aplicar la *aproximación de Born-Oppenheimer*, según la cual los electrones, al ser mucho más ligeros, se mueven mucho más rápido que los núcleos, que son varios órdenes de magnitud más pesados. Ésto permite tratar por separado los electrones y los núcleos, considerando que los primeros se mueven en un potencial estático creado por los segundos. Cualquier modificación en las coordenadas nucleares supone un cambio en el potencial que actúa sobre los electrones, que se adaptan automáticamente al nuevo potencial. Los núcleos por su parte pueden ser tratados como partículas con carga positiva en un potencial efectivo creado por la media de todas las configuraciones electrónicas. Como resultado de la redistribución de los electrones cuando las coordenadas nucleares cambian, este potencial efectivo también resulta modificado por los desplazamientos nucleares. Aplicando la aproximación de Born-Oppenheimer, la ecuación de onda puede separarse en un producto de la forma:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \Theta(\mathbf{R}) \quad (2.3)$$

donde $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ y $\Theta(\mathbf{R})$ son las funciones de onda electrónica y nuclear respectivamente. Como la función de onda nuclear no depende de las coordenadas electrónicas la ecuación (2.1) puede descomponerse en dos ecuaciones, la electrónica:

$$(T_e(\mathbf{r}) + V_{ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r})) \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E(\mathbf{R}) \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.4)$$

y la nuclear:

$$(T_n(\mathbf{R}) + V_{nn}(\mathbf{R}) + E(\mathbf{R})) \Theta(\mathbf{R}) = E_{TOT} \Theta(\mathbf{R}) \quad (2.5)$$

Resolver la ecuación electrónica para una configuración dada de los núcleos permite conocer la distribución de los electrones del sistema. La posición de los electrones está definida por la *densidad electrónica*, que se puede interpretar bien como la densidad de probabilidad de localizar un electrón en un punto del espacio o bien como la densidad de carga electrónica. La densidad electrónica se relaciona con la función de onda electrónica por:

$$\rho(\mathbf{r}) = n \int \dots \int |\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_n \quad (2.6)$$

donde n es el número total de electrones y la integral se extiende a todo el volumen del sistema. Las variables de integración son todas las coordenadas electrónicas menos una. Como la mecánica cuántica requiere que al intercambiar las coordenadas de dos electrones la función de onda experimente sólo un cambio de signo, la selección de la coordenada electrónica que se deja sin integrar es indiferente.

En un sistema infinito periódico, como es el caso de un cristal, el potencial en la función de onda electrónica es también periódico. Como consecuencia de ésto, la función de onda depende sólo de las coordenadas de los electrones en una celda y su módulo tiene la misma periodicidad que el cristal. La densidad electrónica presenta por tanto la periodicidad del cristal y se puede calcular a partir de (2.6) aunque en este caso el número de electrones y el volumen de integración corresponden a una celda.

2.2. La densidad electrónica por difracción de rayos X

2.2.1. La densidad electrónica en el cristal

Como los electrones se concentran principalmente alrededor del núcleo, la función densidad electrónica presenta picos en las posiciones nucleares y valores bajos en las regiones interatómicas. Ésto permite tratar la densidad electrónica total como la superposición de las densidades electrónicas de los átomos individuales, centradas en la posición de los núcleos. Según esta aproximación, la densidad electrónica total estaría definida por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}) \quad (2.7)$$

donde $\rho_{\alpha}(\mathbf{r})$ son las densidades electrónicas de los átomos individuales y \mathbf{r}_{α} su posición.

Las intensidades de Bragg medidas en un experimento de difracción de rayos X son debidas a la dispersión elástica de los fotones del haz incidente por los electrones en el cristal, por lo que los factores de estructura están relacionados con la densidad electrónica en el cristal. Al relacionar densidad electrónica y factores de estructura hay que tener en cuenta la vibración térmica, ya que los núcleos se mueven alrededor de una posición de equilibrio. En el caso cristalino se distingue por tanto la *densidad estática*, que es la densidad según (2.7) tomando como \mathbf{r}_{α} las posiciones de equilibrio de los núcleos, de la *densidad dinámica*, que es el resultado

de convolucionar las densidades atómicas individuales con la distribución de posiciones de los núcleos. La densidad dinámica se define como:

$$\rho_{din}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \int \rho_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{u}) P(\mathbf{u}) d\mathbf{u} \quad (2.8)$$

La densidad estática corresponde a la densidad electrónica sin ningún tipo de vibración térmica, mientras que la densidad dinámica corresponde a la convolución de la densidad estática con la vibración térmica de los átomos. La densidad dinámica se relaciona con los factores de estructura de rayos X por una transformada de Fourier:

$$\mathbf{F}(\mathbf{H}) = \int \rho_{din}(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (2.9)$$

Estas dos últimas relaciones son las que serán utilizadas para conseguir determinar experimentalmente la forma de la densidad electrónica en el interior del cristal.

2.2.2. El modelo de átomos independientes

El modelo más sencillo de la densidad electrónica es el *modelo de átomos independientes*, que consiste en suponer que la densidad de los átomos individuales $\rho_{\alpha}(\mathbf{r})$ es igual a la del átomo aislado y en el vacío, el denominado *átomo independiente*. La densidad del átomo tiene en este caso simetría esférica y depende únicamente del tipo de átomo (Maslen *et al.*, 1992).

Este modelo de la densidad electrónica se construye directamente a partir de la estructura situando la densidad del átomo independiente centrada en la posición atómica. Obtener la estructura a partir de difracción de rayos X equivale a determinar experimentalmente la densidad del modelo de átomos independientes, ya que en general se utiliza como factor de dispersión atómico de rayos X la transformada de Fourier de la densidad electrónica del átomo independiente. El factor de dispersión atómico en este caso se determina a partir de la función de onda del átomo, que puede ser calculada con facilidad debido a que tiene simetría esférica.

El modelo de átomos independientes es por tanto un modelo sencillo y útil para determinar la estructura. Sin embargo tiene serias limitaciones que son patentes al comparar una misma estructura obtenida por difracción de rayos X y neutrones (Allen, 1986; Coppens, 1968), ya que aparecen diferencias entre distancias y ángulos de enlace relacionadas con las desviaciones de la aproximación de átomos independientes. El caso más notable es el del átomo de hidrógeno, cuyo único electrón está involucrado en un enlace atómico, por lo que la densidad del hidrógeno en el cristal es claramente diferente a la que presenta cuando está aislado.

Para comprender la limitación del modelo de átomos independientes conviene distinguir entre la densidad electrónica de las capas interiores de la corteza electrónica y la densidad de la capa de valencia. La primera es aproximadamente esférica y está centrada en la posición del núcleo mientras que la segunda no es esférica ya que contiene los electrones que participan en los enlaces o que están en los pares libres. La aproximación de átomos independientes es válida para las capas interiores, pero no necesariamente para la capa de valencia. Si se calcula por separado la contribución de ambas densidades a los factores de dispersión atómicos (Figura 2.1) se observa que la contribución de las capas internas llega a ángulos más altos mientras que la de la capa de valencia se concentra a ángulos bajos. Ésto se debe a que una función concentrada en el espacio real es difusa en el espacio recíproco, por lo que la densidad de las

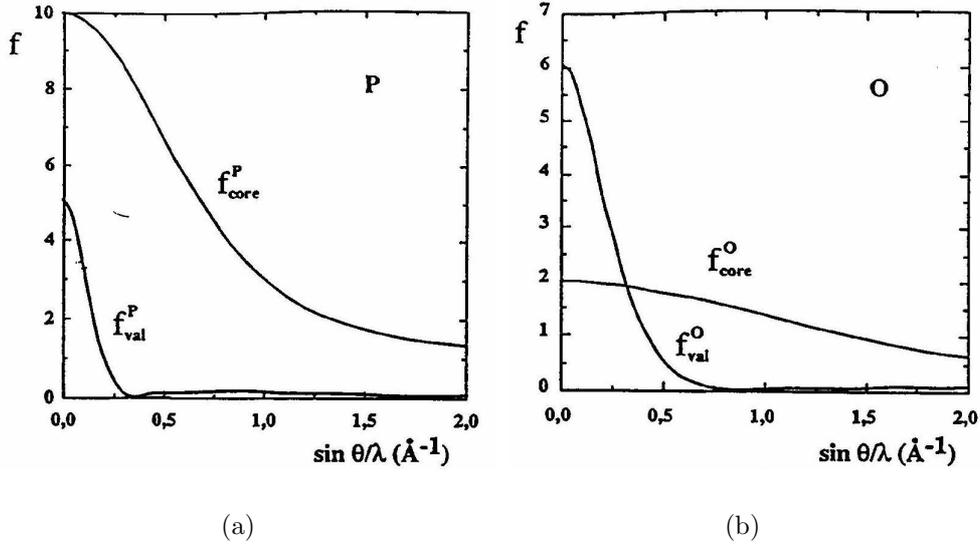


Figura 2.1: Contribución de los electrones de las capas interiores (f_{core}) y de valencia (f_{val}) a los factores de dispersión para los átomos de (a) fósforo y (b) oxígeno.

capas interiores, que está más concentrada que la de valencia en el espacio real, es significativa a ángulos más altos.

Una estrategia para mejorar la calidad de la estructura por difracción de rayos X evitando las limitaciones de la aproximación de átomos independientes es utilizar en el afinamiento sólo reflexiones con ángulo superior a un cierto ángulo mínimo. Siguiendo esta estrategia, denominada *afinamiento de alto orden* (Ruysink y Vos, 1974) quedan fuera del afinamiento las reflexiones de ángulo más bajo, que presentan una contribución significativa de la capa de valencia. Las intensidades observadas presentan únicamente contribución de la densidad de las capas interiores, para la cual la aproximación de átomos independientes es válida. Seleccionar un ángulo mínimo representa un compromiso entre un ángulo lo suficientemente grande como para hacer despreciable la contribución de la capa de valencia a los factores de estructura pero lo bastante bajo como para disponer de un número razonable de observables en los afinamientos de mínimos cuadrados.

2.2.3. El modelo de pseudoátomos

El *modelo de pseudoátomos* (Stewart, 1968) es una definición de $\rho(\mathbf{r})$ más completa que el modelo de átomos independientes ya que contiene información sobre la morfología de la capa de valencia, que según este modelo puede ser no esférica. En este modelo la densidad del átomo individual en (2.7) está compuesta de dos términos:

$$\rho_{\alpha}(\mathbf{r}) = \rho_{\alpha}^0(r) + \Delta\rho_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

donde $\rho_{\alpha}^0(r)$ y $\Delta\rho_{\alpha}(\mathbf{r})$ son, dependiendo de la definición del modelo de pseudoátomos, la densidad de las capas interiores y la densidad de la capa de valencia o, alternativamente, la densidad del átomo independiente y la diferencia entre ésta y la densidad en el cristal. De los dos términos sólo el primero depende únicamente del tipo de átomo y presenta simetría

esférica.

El segundo término consiste en general en una expansión en serie de la forma:

$$\Delta\rho_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_n C_{\alpha,n} R_{\alpha,n}(r) A_n(\theta, \phi) \quad (2.11)$$

donde $C_{\alpha,n}$ es el coeficiente del término, $R_{\alpha,n}(r)$ es la *función radial* y $A_n(\theta, \phi)$ la *función angular*. Esta función depende de la orientación a partir de los ángulos θ y ϕ , que están definidos respecto a un sistema de coordenadas propio de cada átomo, el *sistema local*. Las funciones angulares más utilizadas son los armónicos esféricos (Stewart, 1976), si bien existen modelos que utilizan otro tipo de funciones, como funciones coseno (Hirshfeld, 1971, 1977).

Los dos modelos multipolares basados en armónicos esféricos más utilizados son los modelos Pop (Epstein *et al.*, 1982) y Hansen-Coppens (Hansen y Coppens, 1978). La principal diferencia entre ambos se encuentra en la definición del sistema local, cuyos ejes tienen la misma orientación para todos los átomos en el modelo Pop mientras que en el de Hansen-Coppens la orientación de los ejes se define independiente para cada átomo (Lecomte, 1991). Ésto permite en el modelo de Hansen-Coppens definir los ejes aprovechando la posible simetría local de la densidad electrónica alrededor de un núcleo, con lo que se anula parte de los términos del desarrollo de (2.11) y el cálculo se simplifica (Kurki-Sounio, 1977). En el modelo de Hansen-Coppens la densidad electrónica del pseudoátomo se define como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{int}(r) + P_v \kappa^3 \rho_{val}(\kappa r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l \kappa'^3 R_{nl}(\kappa' r) P_{lm} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2.12)$$

En esta definición de la densidad del pseudoátomo $\rho_{int}(r)$ es la densidad de las capas interiores, que equivale a $\rho_\alpha^0(\mathbf{r})$ en (2.10). $\Delta\rho_\alpha(r)$ está definido por los dos términos restantes, denominados respectivamente términos *kappa* y *multipolar*. El primero de estos términos contiene toda la información sobre la población de la capa de valencia, mientras que el segundo está únicamente relacionado con la forma de ésta. En el término kappa, que conserva la simetría esférica, $\rho_{val}(r)$ es la densidad de la capa de valencia del átomo independiente, P_v representa el número de electrones de la capa de valencia y el parámetro κ está relacionado con la contracción ($\kappa > 1$) o expansión ($\kappa < 1$) de ésta. El término multipolar en (2.12) no tiene necesariamente simetría esférica ya que corresponde a un desarrollo multipolar en armónicos esféricos alrededor de la posición atómica. El conjunto de términos con un mismo valor de l se denomina *término monopolar*, *dipolar*, *cuadrupolar*, *octopolar*, *hexadecapolar*, etc. según corresponda a $l = 0, 1, 2, 3, 4$, etc. En el desarrollo multipolar $R_{nl}(r)$ es la función radial, que se define como una función de Slater de la forma:

$$R_{nl}(r) = \frac{\zeta^{n_l+3}}{(n_l+2)!} r^{n_l} e^{-\zeta r} \quad (2.13)$$

donde ζ y n_l son dos coeficientes que dependen del átomo y del término del desarrollo. $Y_l^m(\theta, \varphi)$ es una función armónica esférica real definida en el sistema local y normalizada según:

$$\int_{\Omega} |Y_l^m(\theta, \varphi)| d\Omega = 2 - \delta_{0l} \quad (2.14)$$

donde la integral se extiende por todo el ángulo sólido y δ es la delta de Kronecker.

Los parámetros en este término son κ' , que es análogo a κ y también está relacionado con las expansiones y contracciones de la capa de valencia, y P_{lm} , que son los coeficientes del desarrollo multipolar. Los parámetros P_{lm} son denominados las *poblaciones* de los multipolos, aunque no son estrictamente poblaciones, ya que los términos del desarrollo representan únicamente deformaciones de la capa de valencia.

Algunos de los términos de este desarrollo multipolar en el modelo de Hansen-Coppens están representados en la Figura 2.2. En la figura se ha representado para cada multipolo las superficies $R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi) = c$ (superficie lisa) y $R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi) = -c$ (superficie rallada) donde c es un coeficiente arbitrario. Se puede apreciar cómo estas funciones dividen el espacio en pares de regiones con signo opuesto. Gracias a la normalización de (2.14) los coeficientes P_{lm} del desarrollo multipolar están definidos de tal forma que el valor de unidad significa el paso de un electron de las regiones negativas de la función a las positivas. El parámetro κ' es un parámetro análogo a κ también relacionado con las expansiones y contracciones de la capa de valencia.

2.2.4. El afinamiento multipolar

La morfología de la densidad electrónica alrededor de un átomo dado está determinada, según el modelo de Hansen-Coppens, por el conjunto de parámetros formado por P_v , P_{lm} , κ y κ' , que son denominados *parámetros multipolares*. Los valores de estos parámetros pueden ser determinados a partir de los datos experimentales de rayos X suponiendo que las diferencias entre intensidades calculadas a partir de la estructura e intensidades experimentales son debidas a las desviaciones del modelo de átomos esféricos. Los parámetros multipolares son obtenidos tras un afinamiento de mínimos cuadrados contra las intensidades de rayos X, el denominado *afinamiento multipolar*, en el que los factores de dispersión atómicos de (1.8) vienen dados por la transformada de Fourier de la densidad del modelo de pseudoátomos. El factor de dispersión así definido, denominado *factor de dispersión generalizado* (Stewart, 1968) deja por tanto de ser constante y esférico, depende de los parámetros multipolares y no presenta necesariamente simetría esférica. En el modelo Hansen-Coppens los factores generalizados se definen como:

$$f(\mathbf{H}) = f_{int}(H) + P_v f_{val}\left(\frac{H}{\kappa}\right) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l i^l P_{lm} \phi_{nl}\left(2\pi \frac{H}{\kappa'}\right) Y_l^m(u, v) \quad (2.15)$$

donde $f_{int}(H)$ y $f_{val}(H)$ son las transformadas de Fourier de $\rho_{int}(r)$ y $\rho_{val}(r)$ respectivamente y u y v son las componentes angulares del vector \mathbf{H} en coordenadas esféricas. Las funciones $Y_l^m(u, v)$ son las mismas de (2.12) ya que las transformadas de Fourier de los armónicos esféricos son también armónicos esféricos. $\phi_{nl}(2\pi H)$ es la transformada de Fourier de la función radial de (2.13). Se puede demostrar que, debido a la ecuación electrostática de Poisson, los valores n_l en la definición de la función radial deben ser mayores que l y que, gracias a esto, $\phi_{nl}(2\pi H)$ toma la forma de polinomios finitos y pequeños (Stewart, 1977).

Una simplificación del afinamiento multipolar es el *afinamiento kappa* (Coppens *et al.*, 1979) en el que los P_{lm} están fijados a cero y sólo se afinan los P_v y κ . En este afinamiento los átomos siguen siendo esféricos pero la población y el tamaño de la capa de valencia se obtienen a partir del afinamiento, lo que permite hacer una estimación de las transferencias de carga entre átomos debidas a los enlaces químicos y las interacciones intermoleculares (Brown y Spackman, 1991).

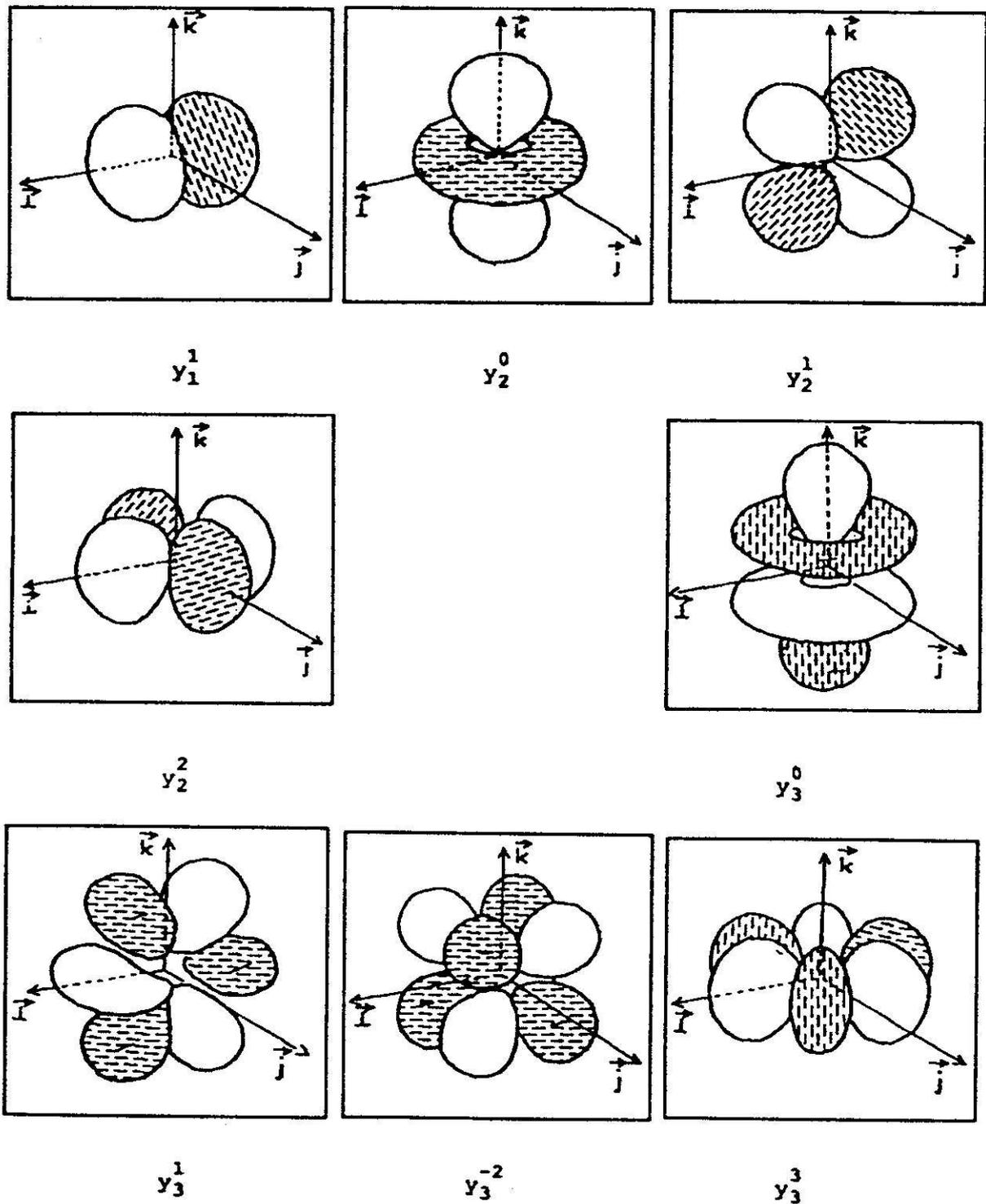


Figura 2.2: Representación de varios términos del desarrollo multipolar, identificados por su armónico esférico Y_l^m (Lecomte, 1991).

Un indicador importante de la calidad del afinamiento es la *densidad residual* definida en (1.34), que es en realidad la diferencia entre la densidad dinámica y la *densidad experimental*, definida esta última como la transformada de Fourier de los factores de estructura experimentales. Si el afinamiento es de buena calidad, las densidades dinámica y experimental coinciden y la densidad residual es prácticamente nula en todo el espacio.

La diferencia entre la densidad descrita por el modelo de pseudoátomos y la densidad del átomo independiente se denomina *densidad de deformación* (Coppens, 1997). En el análisis de la densidad electrónica experimental se distinguen diferentes definiciones de densidad de deformación. A partir de la densidad estática se define la *densidad de deformación estática*, que en el modelo de Hansen-Coppens es:

$$\begin{aligned} \Delta\rho_{stat}(\mathbf{r}) = & \sum_{\alpha} P_{\alpha,v} \kappa_{\alpha}^3 \rho_{\alpha,val}(\kappa_{\alpha}|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\alpha}|) - n_{\alpha} \rho_{\alpha,val}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\alpha}|) \\ & + \sum_{l=0}^{l_{\alpha,max}} \sum_{m=-l}^l \kappa_{\alpha}^{\prime 3} R_{\alpha,nl}(\kappa_{\alpha}'|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\alpha}|) P_{\alpha,lm} Y_l^m(\theta, \varphi) \end{aligned} \quad (2.16)$$

donde n_{α} es el número de electrones de la capa de valencia en el átomo independiente. A partir de la densidad dinámica se define también la *densidad de deformación dinámica*:

$$\Delta\rho_{din}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} (k^{-1} |\mathbf{F}_{cal}(\mathbf{H})| e^{i\varphi_{cal}} - |\mathbf{F}_{ai}(\mathbf{H})| e^{i\varphi_{ai}}) e^{-2i\mathbf{H}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.17)$$

donde los subíndices *cal* y *ai* hacen referencia respectivamente a los modelos de pseudoátomos y átomos independientes. La suma en este caso se extiende a todos los \mathbf{H} . En la práctica sólo es posible medir un número finito de reflexiones, por lo que se define además la *densidad de deformación experimental* como:

$$\Delta\rho_{exp}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}_{medido}} (k^{-1} |\mathbf{F}_{obs}(\mathbf{H})| e^{i\varphi_{cal}} - |\mathbf{F}_{ai}(\mathbf{H})| e^{i\varphi_{ai}}) e^{-2i\mathbf{H}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.18)$$

$\Delta\rho_{exp}(\mathbf{r})$ es la densidad de deformación observada experimentalmente mientras que $\Delta\rho_{din}(\mathbf{r})$ es el resultado de la convolución entre densidad estática y vibración térmica. La diferencia entre ambas se debe al ruido experimental y a los efectos de terminación de serie, que estarán presentes en $\Delta\rho_{exp}(\mathbf{r})$ pero no en $\Delta\rho_{din}(\mathbf{r})$.

2.2.5. Los métodos X-X, X-N y X-(X+N)

En el modelo de átomos independientes que se utiliza como punto de partida para el afinamiento multipolar es necesario que los U_{ij} representen únicamente la vibración térmica y no presenten distorsiones debidas a la densidad de deformación. Una solución para conseguir este modelo inicial es el *método X-X* (Ruysink y Vos, 1974), que consiste en partir de la estructura obtenida en un afinamiento de alto orden, lo que obliga a disponer de un conjunto de reflexiones lo suficientemente grande como para poder determinar la estructura únicamente a partir de las reflexiones de ángulo alto. La principal limitación de este método es el tratamiento de los hidrógenos, ya que su contribución a las intensidades difractadas se concentra a bajos ángulos por lo que su posición y vibración térmica no pueden ser determinadas a partir del afinamiento de alto orden.

Una alternativa al método X–X es el *método X–N*, donde el modelo de átomos independientes inicial se construye utilizando parámetros térmicos obtenidos por difracción de neutrones (Coppens, 1967, 1970) y por tanto no afectados de la densidad de deformación. Además, la difracción de neutrones no tiene las limitaciones de los rayos X en el tratamiento de los hidrógenos, por lo que es posible conseguir parámetros de vibración anisótropos para todos los átomos. El principal inconveniente del método X–N es que los parámetros U_{ij} son muy sensibles a la calidad de los datos y a la temperatura, por lo que es fácil que, debido a cualquier error sistemático en la toma o tratamiento de los datos en uno de los dos experimentos o a una pequeña diferencia de temperatura entre experimentos, el modelo de átomos independientes no sea adecuado para el afinamiento multipolar.

El *método X–(X+N)* (Coppens *et al.*, 1981) consigue eliminar los inconvenientes de los métodos X–X y X–N y aprovechar las ventajas de ambos. Según este método, en el modelo de átomos independientes inicial los U_{ij} provienen de un afinamiento de alto orden mientras que la posición y vibración térmica de los hidrógenos se toma de la estructura de neutrones. De esta forma es posible situar los núcleos de los hidrógenos y utilizar parámetros anisótropos para expresar su vibración térmica, al tiempo que se utilizan U_{ij} de rayos X para el resto de los átomos, más adecuados que los de neutrones. En ocasiones, cuando existen diferencias sistemáticas importantes entre parámetros térmicos de rayos X y neutrones, es conveniente hacer un escalado de los parámetros U_{ij} de los hidrógenos. El escalado consiste en aplicar a los U_{ij} de los hidrógenos una transformación que relaciona los parámetros térmicos de neutrones con los de rayos X y que se obtiene por un afinamiento de mínimos cuadrados utilizando las diferencias entre ambos conjuntos de U_{ij} como observables (Blessing, 1995).

2.3. La densidad electrónica por métodos *ab initio*

2.3.1. El método de Hartree-Fock

En el caso de cristales moleculares, es de esperar que la densidad electrónica de las moléculas en el cristal no sea exactamente igual a la densidad de las mismas moléculas aisladas y en el vacío, ya que el efecto del entorno cristalino puede afectar a la forma de la densidad electrónica. Una forma de estimar el efecto del entorno cristalino sobre la densidad electrónica de la molécula es resolver numéricamente la ecuación de onda electrónica en (2.4) utilizando la configuración en el cristal y comparar las densidades electrónicas de las moléculas en el cristal y en el vacío. Si además de resolver la ecuación electrónica se resuelve también la nuclear de (2.5) se puede estimar además el efecto del entorno cristalino sobre la configuración de la molécula.

Una forma de resolver la ecuación (2.4) es construyendo una función de onda electrónica a partir de funciones de onda para un electrón (Hirst, 1990). Según la mecánica cuántica, los electrones tienen spin $\frac{1}{2}$, lo que significa que la función de onda de un electrón será el producto de una función de onda espacial por una función de spin que puede tener dos formas: α para spin \hbar y β para spin $-\hbar$. Debido al principio de exclusión de Pauli, dos electrones no pueden tener exactamente el mismo estado, por lo que no puede haber dos electrones con la misma función espacial y el mismo spin. Además, como los electrones son fermiones, la función de onda total debe ser antisimétrica, es decir, el único efecto de intercambiar dos electrones es un cambio de signo. Una definición de la función de onda que cumple todas estas condiciones es la siguiente:

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha & \phi_1(\mathbf{r}_1)\beta & \phi_2(\mathbf{r}_1)\beta & \dots & \phi_{\frac{1}{2}n}(\mathbf{r}_1)\beta \\ \phi_1(\mathbf{r}_2)\alpha & \phi_1(\mathbf{r}_2)\beta & \phi_2(\mathbf{r}_2)\beta & \dots & \phi_{\frac{1}{2}n}(\mathbf{r}_2)\beta \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_n)\alpha & \phi_1(\mathbf{r}_n)\beta & \phi_2(\mathbf{r}_n)\beta & \dots & \phi_{\frac{1}{2}n}(\mathbf{r}_n)\beta \end{vmatrix} \quad (2.19)$$

donde n es el número de electrones. Las componentes del determinante son funciones de onda para un electrón cuya parte espacial, $\phi_i(\mathbf{r})$, son los *orbitales moleculares* que, según esta definición, están ocupados cada uno de ellos por dos electrones con spin diferente.

Sustituyendo esta ecuación de onda en la definición de densidad electrónica (2.6) se obtiene que la densidad electrónica se puede expresar en función de los orbitales moleculares según:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_j n_j |\phi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (2.20)$$

donde n_j es el número de electrones que ocupan el orbital molecular j .

Calcular la densidad electrónica equivale por tanto a determinar la forma y población de los orbitales moleculares, lo que se hace, según el *método de Hartree-Fock*, aplicando un método variacional para minimizar el valor esperado de la energía, definido como:

$$E = \frac{\int \Phi^* H_e \Phi d\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n}{\int \Phi^* \Phi d\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n} \quad (2.21)$$

donde E es la $E(\mathbf{R})$ de (2.4) y H_e es el hamiltoniano electrónico:

$$H_e = \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.22)$$

El potencial de interacción entre electrones en este hamiltoniano es el potencial clásico, por lo que al utilizarlo se están despreciando los efectos cuánticos, que forman la *correlación electrónica*. En muchos casos esta aproximación es razonable, aunque en ocasiones la energía de correlación, relacionada con este efecto, es significativa.

Se puede demostrar que si los orbitales moleculares son ortogonales, es decir, si cumplen:

$$\int \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (2.23)$$

minimizar la energía equivale a resolver las *ecuaciones de Hartree-Fock*:

$$F(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \left(h(\mathbf{r}) + \sum_j (2J_j(\mathbf{r}) - K_j(\mathbf{r})) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

$F(\mathbf{r})$ es conocido como el *operador de Fock*, que es la combinación de tres operadores. El primer operador es $h(\mathbf{r})$, que se define como:

$$h(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} \quad (2.25)$$

Los operadores $J_j(\mathbf{r})$ y $K_j(\mathbf{r})$ vienen dados por las relaciones:

$$\int \phi_i(\mathbf{r}) J_j(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.26)$$

$$\int \phi_i(\mathbf{r}) K_j(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_i(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.27)$$

El método de Hartree-Fock consiste en resolver iterativamente las ecuaciones (2.24). Partiendo de un conjunto de orbitales de prueba se construye el operador de Fock, que se utiliza en (2.24) para obtener un nuevo conjunto de orbitales. Con los nuevos orbitales se vuelve a calcular $F(\mathbf{r})$ y así sucesivamente hasta llegar a la convergencia. La suma en (2.24) representa el potencial electrostático efectivo que actúa sobre un electron en el orbital $\phi(\mathbf{r})$ generado por todos los demás electrones. El proceso iterativo continúa hasta que este potencial efectivo no cambia, por lo que estos métodos también son denominados de *campo autoconsistente*.

En un sistema con simetría esférica, como es el caso de un átomo independiente, las ecuaciones de Hartree-Fock pueden resolverse numéricamente para obtener los orbitales atómicos. De hecho, es así como se obtienen las densidades electrónicas de los átomos independientes cuyas transformadas de Fourier son los factores de dispersión atómicos utilizados en rayos X. En el caso de sistemas de menor simetría, por ejemplo una molécula, aplicar directamente el método de Hartree-Fock no es posible aunque sí que se pueden obtener los orbitales moleculares mediante el método de Hall-Roothaan (Roothaan, 1951), que consiste en expandir los orbitales en forma de una combinación lineal de funciones denominadas *funciones base*:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_q c_{iq} \chi_q(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

Según esta definición, la densidad electrónica se puede expresar como una suma de productos de funciones base de la forma:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \sum_r \sum_s n_j c_{jr} c_{js} \chi_r(\mathbf{r}) \chi_s(\mathbf{r}) \quad (2.29)$$

La densidad electrónica se determina partiendo de un conjunto dado de funciones base y obteniendo los coeficientes c_{ij} , que se calculan a partir del sistema de ecuaciones:

$$\sum_{q=1}^m c_{iq} (F_{pq} - S_{pq} \varepsilon_i) = 0 \quad p = 1 \dots m \quad (2.30)$$

donde m es el número de funciones base. En esta expresión, los elementos de matriz S_{pq} son integrales de la forma:

$$S_{pq} = \int \chi_p(\mathbf{r}) \chi_q(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.31)$$

mientras que los F_{pq} se definen como:

$$F_{pq} = \int \chi_p(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \chi_q(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_j \sum_r \sum_s \left(2c_{jr} c_{js} \int \chi_p(\mathbf{r}) \chi_r(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \chi_q(\mathbf{r}) \chi_s(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - c_{jr} c_{js} \int \chi_p(\mathbf{r}) \chi_r(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \chi_q(\mathbf{r}') \chi_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \right) \quad (2.32)$$

El cálculo de la densidad electrónica se divide según el método de Hall-Roothaan en dos partes. Primero se calculan todas las integrales que aparecen en las definiciones de S_{pq} y F_{pq} y que dependen sólo de las funciones base. A continuación se aplica un método iterativo similar al del método de Hartree-Fock: A partir de un primer conjunto de c_{iq} se calculan los F_{pq} , que son utilizados en (2.30) para, resolviendo el sistema de ecuaciones, obtener nuevos valores de c_{iq} con los que volver a calcular F_{pq} y así sucesivamente hasta alcanzar la convergencia.

Existen procedimientos para introducir el efecto de la correlación electrónica en el método de Hartree-Fock, siendo muy utilizado el *método de Møller-Plesset*, (Møller y Plesset, 1934) que consiste en calcular primero la función de onda mediante el método de Hall-Roothaan para a continuación introducir la correlación como una perturbación al hamiltoniano de (2.22). El hamiltoniano total se expresa entonces como:

$$H = H_e + \lambda V \quad (2.33)$$

Suponiendo que el término perturbativo λV es pequeño respecto a H_e es posible expresar la energía y la función de onda como dos desarrollos en serie de potencias. Aplicando la teoría de perturbaciones de varios cuerpos es posible calcular un término de este desarrollo en función de sus términos precedentes, si bien cada nuevo término es más complejo que el anterior. En la mayoría de ocasiones el cálculo se detiene en el segundo término de la expansión (término MP2) aunque el método está desarrollado para alcanzar hasta el quinto término (MP5) (Raghavachari *et al.*, 1990).

2.3.2. La teoría de funcional de densidad

Los métodos basados en la *teoría de funcional de densidad* (métodos DFT, de *density functional theory*) (Parr y Yang, 1989) permiten introducir el efecto de la correlación electrónica sin que por ello el cálculo sea mucho más largo que en el método de Hartree-Fock. La base de estos métodos está en el teorema de Hohenberg-Kohn (Hohenberg y Kohn, 1964), según el cual las propiedades de un sistema en su estado fundamental son funcionales únicos de la densidad electrónica, lo que significa que las propiedades del sistema están fijadas por su densidad electrónica ya que a partir de ella se puede calcular cualquier otra magnitud. Si bien ésto significa que es posible calcular las energías cinética y potencial en (2.4) directamente a partir de la densidad, los funcionales necesarios para obtener exactamente estas magnitudes no son conocidos, aunque sí que se conocen funcionales aproximados.

Un procedimiento que permite obtener la función de onda utilizando operadores en función de la densidad en lugar de operadores definidos sobre la función de onda es el *método de Kohn-Sham* (Kohn y Sham, 1965), que trata los electrones como partículas independientes a la hora de calcular la energía cinética y la energía potencial e incluye todas las desviaciones a esta aproximación en un potencial efectivo. Con los funcionales energía cinética y energía potencial calculados según esta aproximación se plantean las *ecuaciones de Kohn-Sham* como:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.34)$$

Esta expresión es la ecuación de Schrödinger para un electrón, definida en función de la densidad electrónica. De los tres términos de potencial, los dos primeros corresponden a las interacciones electrón-núcleo y electrón-electrón y son equivalentes a los términos de

potencial en las ecuaciones de Hartree-Fock (2.24). El tercer término de potencial corresponde a un potencial efectivo que da cuenta de la correlación electrónica y del *intercambio*, que es la diferencia entre la energía cinética verdadera y la energía cinética de las partículas independientes. El potencial efectivo viene dado por:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (2.35)$$

donde $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ está relacionado con la energía de intercambio-correlación por:

$$E_{xc} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.36)$$

Para calcular $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ se utiliza la *aproximación de densidad local*, que asimila las propiedades de la densidad electrónica en un punto del espacio a las de un gas homogéneo de electrones con la misma densidad que en ese punto. En general, $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ se expresa como la suma de $\varepsilon_x(\rho(\mathbf{r}))$, debida al intercambio, y $\varepsilon_c(\rho(\mathbf{r}))$, debida a la correlación. Según la aproximación de la densidad local, la primera de estas funciones es:

$$\varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \quad (2.37)$$

mientras que la segunda está definida numéricamente a partir de cálculos mecánico-cuánticos en un gas de electrones homogéneo (Ceperley, 1980).

Al estar los operadores definidos en función de la densidad en lugar de la función de onda, la aplicación de un método autoconsistente es mucho más sencilla que en el método de Hartree-Fock. El método iterativo consiste en este caso en, a partir de un primer conjunto de coeficientes c_{ij} que definen los orbitales moleculares, calcular la densidad según (2.29), plantear las ecuaciones de Kohn-Sham y resolverlas siguiendo un procedimiento similar al del método de Hall-Roothaan. De esta forma se obtienen nuevos orbitales moleculares $\phi_i(\mathbf{r})$ que se utilizan para volver a calcular la densidad y plantear las ecuaciones de Kohn-Sham, y así sucesivamente hasta alcanzar la convergencia.

La aproximación de densidad local es, en muchos casos, demasiado restrictiva ya que se basa en la suposición de que la densidad electrónica varía lentamente. Por este motivo es habitual utilizar versiones modificadas de $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ formadas por la función correspondiente a la aproximación de densidad local además de uno o más términos que pueden depender de las derivadas de $\rho(\mathbf{r})$.

2.3.3. Las funciones base

Tanto los métodos de Hartree-Fock como los de teoría de funcional densidad tratan la densidad electrónica como una superposición de orbitales moleculares, que a su vez están definidos como una combinación lineal de funciones base. La selección de las funciones base es un factor importante ya que, en general, contra más grande es el conjunto de funciones base más preciso es el cálculo pero más tiempo de computación es necesario.

La opción más sencilla y más utilizada para definir las funciones base es a partir del *método de combinación lineal de orbitales atómicos*, consistente en asociar las funciones base a orbitales atómicos centrados en las posiciones de los núcleos. Las primeras funciones base de este estilo correspondían a orbitales de tipo Slater, formadas por el producto de una función

radial de Slater del tipo (2.13) (aunque con diferente normalización) y un armónico esférico. El cálculo de las integrales en (2.32) es mucho más rápido si en lugar de funciones de Slater se utilizan funciones cartesiano-gaussianas de la forma $x^l y^m z^n \exp(-\alpha r^2)$, donde l , m y n son números enteros, por lo que las bases de funciones gaussianas son ampliamente utilizadas, especialmente en el método de Hartree-Fock. Para conseguir resultados satisfactorios con este tipo de bases es necesario utilizar un conjunto de funciones más grande, con lo que la ventaja de las funciones gaussianas se pierde. La solución es utilizar *funciones gaussianas contraídas*, que son combinaciones lineales de funciones cartesiano-gaussianas con coeficientes fijados, reduciendo así el número de funciones base.

Entre los conjuntos de bases más utilizados (Foresman y Frisch, 1996), destacan las denominadas *split-valence*, donde se define, para cada átomo, una función base asociada a los electrones de las capas interiores y dos o más para cada orbital de la capa de valencia, estando cada función base compuesta de una o más gaussianas. Como ejemplo, el conjunto de bases 6-311G (Krishnan *et al.*, 1980) está formado por una base para las capas interiores, definida por 6 gaussianas, mientras que cada orbital de la capa de valencia está descrito por tres bases, una con tres gaussianas y las otras dos con una gaussiana cada una.

Un conjunto de bases más completo y muy común son las *bases polarizadas*, donde se introducen funciones correspondientes a orbitales de la capa de valencia no ocupados. Así, el conjunto de bases 6-311G(d,p) añade orbitales d a los átomos pesados y orbitales p a los hidrógenos (Frisch *et al.*, 1984). También es común ampliar el conjunto de funciones base con funciones difusas (Clark *et al.*, 1983), que son versiones más grandes de las funciones base correspondientes a los orbitales s y p. De esta forma se consigue una mejor descripción de las regiones más alejadas de los núcleos.

2.3.4. Optimización geométrica

Los métodos descritos hasta el momento permiten, dada una configuración de la molécula, encontrar su distribución electrónica. Esta configuración no tiene por qué ser una configuración de equilibrio, lo que correspondería a un mínimo en la E_{TOT} de (2.1). Para obtener la configuración en el equilibrio la estrategia más habitual es definir una superficie de energía potencial (Foresman y Frisch, 1996), que es la energía de la molécula en función de la configuración $E(\mathbf{p})$. Los parámetros de los que depende esta función están relacionados con la geometría de la molécula, como distancias de enlace o ángulos de torsión, lo que facilita el cálculo. El mínimo en la superficie se obtiene utilizando un método de minimización geométrica que parte de una configuración inicial $E(\mathbf{p}_0)$ (Hirst, 1990). La función potencial en los alrededores de esta configuración inicial se aproxima a una superficie cuadrática del tipo:

$$E(\mathbf{p}) = E(\mathbf{p}_0) + \text{grad}E(\mathbf{p}_0)^\top \cdot (\mathbf{p} - \mathbf{p}_0) + \frac{1}{2} (\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^\top \cdot \text{Hess}E(\mathbf{p}_0) \cdot (\mathbf{p} - \mathbf{p}_0) \quad (2.38)$$

donde $\text{grad}E(\mathbf{p}_0)$ y $\text{Hess}E(\mathbf{p}_0)$ son respectivamente el gradiente y la hessiana de la superficie potencial en el punto \mathbf{p}_0 . Igualando a cero la derivada de $E(\mathbf{p})$ según esta expresión se obtiene la siguiente relación:

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 - \text{Hess}E(\mathbf{p}_0)^{-1} \cdot \text{grad}E(\mathbf{p}_0) \quad (2.39)$$

La configuración expresada por \mathbf{p} está más próxima al mínimo que \mathbf{p}_0 y puede ser utilizada como configuración inicial para una nueva estimación del mínimo aplicando (2.39). El cálculo

se repite hasta que el gradiente es tan pequeño que los nuevos valores de los parámetros son prácticamente idénticos a los antiguos, aunque no existe forma de saber si la configuración obtenida corresponde a un mínimo absoluto de la superficie o sólo a un mínimo local. Cada ciclo de cálculo equivale a resolver el hamiltoniano electrónico, por lo que es necesario resolver las ecuaciones de Hartree-Fock o de Kohn-Sham mediante un método autoconsistente. Debido a esto obtener la geometría optimizada es un cálculo largo y complejo.

Para agilizar el cálculo se realiza una estimación de la hessiana en lugar de calcular toda la matriz. El nivel de aproximación de la estimación es un compromiso entre la simplificación en el cálculo de la hessiana y el número de ciclos en el proceso de minimización, ya que contra más simple sea la hessiana más ciclos son necesarios. La aproximación más drástica es sustituir en (2.39) la hessiana por la identidad, aunque se pueden conseguir mejores resultados utilizando una hessiana diagonal u obteniendo la hessiana a partir de un conjunto de funciones base más pequeño que en el cálculo de la energía completa.

2.4. La teoría de átomos en moléculas

2.4.1. Topología de la densidad electrónica

Visualizar la función $\rho(\mathbf{r})$ es complicado ya que se trata de una función definida sobre el espacio tridimensional por lo que, para comprender mejor sus propiedades, conviene tratar con un símil bidimensional como la representación de la Figura 2.3. Un primer análisis de la densidad electrónica muestra la presencia de máximos en las posiciones atómicas debido a la atracción de los núcleos por lo que, en una supuesta densidad bidimensional, aparecerían montañas cuyas cimas se encontrarían en las posiciones atómicas. Los máximos de densidad identifican por tanto las posiciones de los núcleos.

Entre dos montañas cercanas, lo que equivaldría a dos átomos enlazados, aparece un cuello que corresponde al enlace atómico. En el cuello se observa un punto silla, que es un punto donde la densidad es mínima en la dirección del enlace, es decir, en la dirección de una línea que une los picos de las montañas, y máxima en la dirección perpendicular a ésta. En una región rodeada de montañas aparece un valle lo que, en el caso de la densidad, correspondería por ejemplo al interior de un anillo, donde se encuentra un mínimo de densidad electrónica. Finalmente, es posible dividir el espacio en regiones, cada una de las cuales contiene un núcleo atómico, formadas cada una de estas regiones por los puntos que se encuentran sobre las laderas de una misma montaña. Las fronteras de las regiones son las líneas donde las laderas de dos montañas se encuentran, con lo que los puntos silla quedan en las fronteras de las regiones y los mínimos aparecen en los puntos donde se encuentran las laderas de todos los átomos que rodean un valle.

El interés de esta descripción radica en la posibilidad de establecer una equivalencia entre las características de la densidad y los elementos que definen una molécula (átomos, enlaces, anillos), equivalencia que se desarrolla con detalle para la densidad electrónica tridimensional en la *teoría de átomos en moléculas* (Bader, 1990). Esta teoría parte de la descripción del sistema a estudiar, sea una molécula, un conjunto de moléculas o un cristal, como un sistema estacionario formado por átomos. En un sistema de este tipo existen infinitas particiones posibles del espacio, es decir, infinitas formas de dividir el espacio ocupado por el sistema en regiones no superpuestas que lo abarcan completamente. Sólo una de estas particiones permite tratar cada una de las regiones como un subsistema cuántico dentro del cual todas

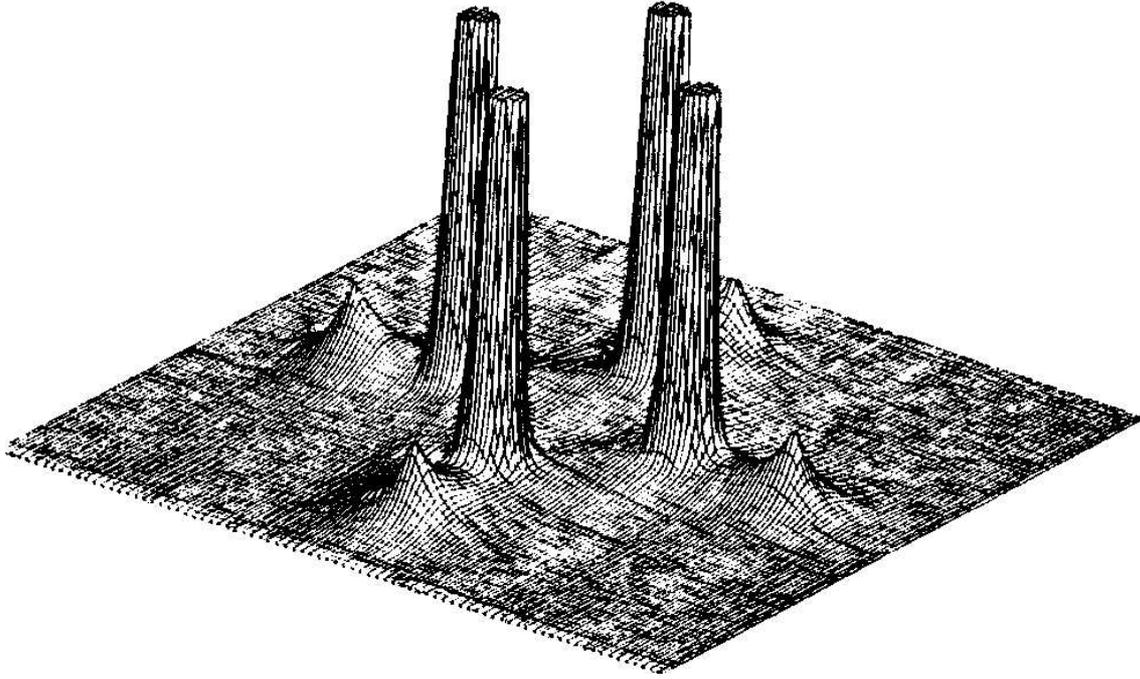


Figura 2.3: Corte bidimensional de la densidad electrónica del $B_4H_6^{-2}$, mostrando el plano definido por cuatro boros (máximos truncados) y cuatro hidrógenos (máximos menores). En el diagrama aparecen las características de la densidad bidimensional: ocho montañas (los ocho núcleos atómicos) con cuellos entre ellas (los enlaces químicos), rodeando los boros un valle (el anillo formado por los cuatro boros) (Bader y Laidig, 1991).

las magnitudes del sistema total están bien definidas. Se puede demostrar (Srebrenik y Bader, 1975) que esta partición está definida por *superficies de flujo cero*, que son las superficies cuyos puntos cumplen la condición:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (2.40)$$

donde \mathbf{n} es un vector perpendicular a la superficie. En general, cada uno de los volúmenes delimitados por las superficies de flujo nulo contiene un único núcleo atómico, por lo que estas regiones son denominadas *dominios atómicos* y su contenido se asigna al átomo correspondiente.

Las características topológicas de la densidad electrónica están descritas por las *líneas de gradiente* y los *puntos críticos*. Las líneas de gradiente son las líneas de campo definidas por el gradiente de densidad y corresponden a las curvas que resuelven las ecuaciones diferenciales:

$$\frac{d\mathbf{r}(s)}{ds} = \nabla\rho(\mathbf{r}(s)) \quad (2.41)$$

donde s es un parámetro que indica la posición en la curva. Como el gradiente es un campo vectorial las líneas de gradiente no se cruzan nunca y son perpendiculares a las superficies de densidad constante.

Los puntos críticos son los puntos donde el gradiente se anula, es decir, los puntos donde:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.42)$$

El origen y el final de las líneas de gradiente están situados sobre puntos críticos, ya que sobre una carga en un punto crítico no actúa ninguna fuerza. Los puntos críticos se clasifican a partir de las propiedades de la matriz hessiana, que es una matriz simétrica formada por las derivadas parciales segundas de la densidad electrónica. En el caso tridimensional la hessiana es:

$$\text{Hess}\rho(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x \partial z} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y \partial z} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (2.43)$$

Los tres valores propios de la matriz hessiana son denominados *curvaturas* y sus signos son los que determinan el tipo de punto crítico. Para facilitar el análisis, los puntos críticos se identifican con dos números (ω, σ) . ω es el *rango*, que es el número de curvaturas diferentes de cero y σ es la *firma*, que es la suma algebraica de los signos de las curvaturas. Una curvatura negativa indica que la densidad es un máximo en la dirección del vector propio asociado, mientras que una curvatura positiva significa que la densidad presenta un mínimo en la dirección del vector propio. Desde un punto de vista topológico, el estado de un sistema formado por un conjunto de átomos está definido por el número y tipo de los puntos críticos. Un estado se considera *estable* cuando cualquier pequeña variación de la densidad electrónica no altera el número y tipo de los puntos críticos. En un estado estable todos los puntos críticos tienen necesariamente rango $\omega = 3$, apareciendo puntos con rango inferior en estados de transición entre estados estables (Tal *et al.*, 1981).

Los diferentes tipos de punto crítico están asociados a características estructurales del sistema. Por ejemplo, en la posición de un núcleo aparece siempre un máximo local, lo que correspondería a un punto $(3, -3)$. Al suponer que los núcleos atómicos son puntuales, la densidad electrónica no es derivable en la posición atómica por lo que, dentro de esta aproximación, aunque existe un máximo, éste no es un punto crítico de la densidad. Aun así, el máximo puede tratarse como un punto crítico ya que la densidad se comporta como si hubiese un punto $(3, -3)$ en la posición atómica.

Como las líneas de gradiente no pueden atravesar las superficies de flujo nulo, todas las líneas de gradiente que parten de un núcleo atómico están confinadas dentro del dominio atómico. El átomo puede definirse por un máximo de densidad y su *dominio atómico*, que es el volumen recorrido por todas las líneas de gradiente que tienen un origen en el máximo (Figura 2.4).

Cuando dos átomos están enlazados se observa que una única línea de gradiente procedente de cada uno de los núcleos acaba en un punto crítico situado sobre la superficie de flujo cero. La densidad electrónica en este punto crítico es máxima sobre la superficie de flujo cero mientras que es mínima en la dirección perpendicular a la superficie y paralela a la dirección del enlace. Este punto crítico, denominado *punto crítico de enlace*, pertenece por tanto al tipo $(3, -1)$ ya que presenta dos curvaturas negativas y una positiva. Las dos líneas de gradiente que acaban sobre el punto crítico de enlace forman el *camino de enlace*, que es una trayectoria que une ambos núcleos (Figura 2.5). Todas las líneas de gradiente en la superficie de flujo cero que separa dos átomos tienen su origen sobre este punto crítico de enlace, por lo que, de la misma forma que un máximo tiene asociado un dominio atómico, un punto de enlace tiene asociada una superficie interatómica que es la superficie de flujo cero. Según la teoría de átomos en moléculas, se pueden asimilar una interacción entre dos átomos a un punto $(3, -1)$

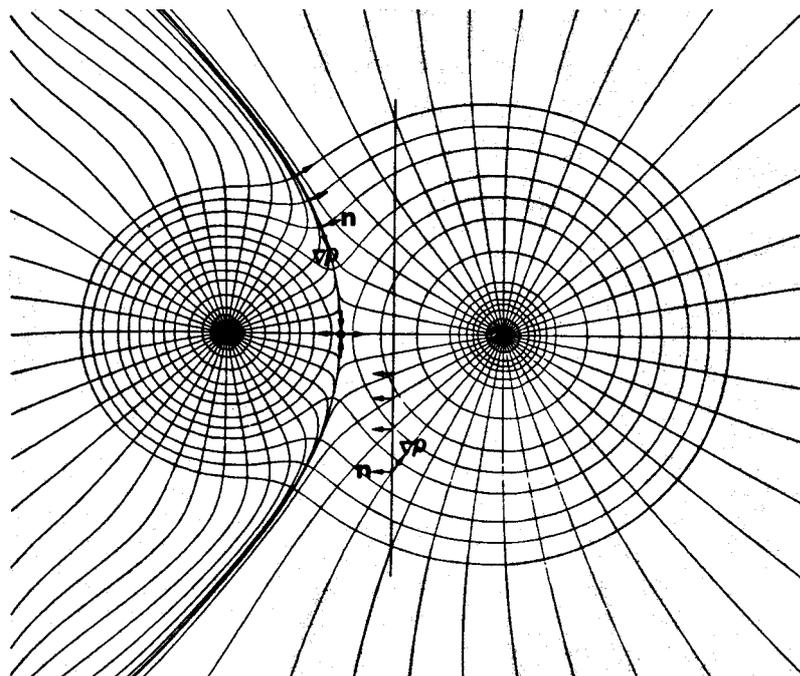


Figura 2.4: Esquema de una molécula de NaCl donde se han representado las líneas de densidad constante y las líneas de gradiente, que son perpendiculares a estas últimas y convergen en los núcleos. Exceptuando el camino de enlace, las líneas procedentes de ambos átomos divergen al llegar a la superficie de flujo cero. (Bader, 1990).

y la superficie que genera.

Cuando un grupo de átomos enlazados forma un anillo aparece un nuevo punto crítico que corresponde a un mínimo de densidad en las direcciones contenidas en el anillo y un máximo en la dirección perpendicular. Este punto, denominado *punto crítico de anillo*, presenta por tanto dos curvaturas positivas y una negativa, perteneciendo al tipo $(3,+1)$ (Figura 2.6). Del punto crítico parten dos únicas líneas de gradiente en las direcciones perpendiculares al anillo, una a cada lado de éste. Por otro lado, el conjunto de todas las líneas de gradiente que acaban sobre el punto $(3,+1)$ forman una superficie denominada *superficie de anillo*. La superficie de anillo está delimitada por los caminos de enlace que unen los átomos que forman el anillo y está formada por trayectorias que parten de los núcleos de estos átomos además de una única línea de gradiente por camino de enlace. Estas líneas de gradiente tienen su origen en el punto de enlace y corresponden a la intersección de las superficies interatómicas con la superficie de anillo. Las superficies interatómicas convergen sobre las dos líneas de gradiente que se originan en el punto $(3,+1)$. Sobre la densidad electrónica un anillo equivale a un punto $(3,+1)$ y a la correspondiente superficie de anillo.

Si varias superficies de anillo cierran un volumen, una única línea generada en cada uno de los puntos de anillo converge en un mínimo local de densidad electrónica situado en el interior del volumen denominado *punto crítico de jaula*. Como la hessiana de este punto crítico presenta tres valores positivos el punto de jaula pertenece al tipo $(3,+3)$.

Cada una de las principales características estructurales de un sistema de átomos está por

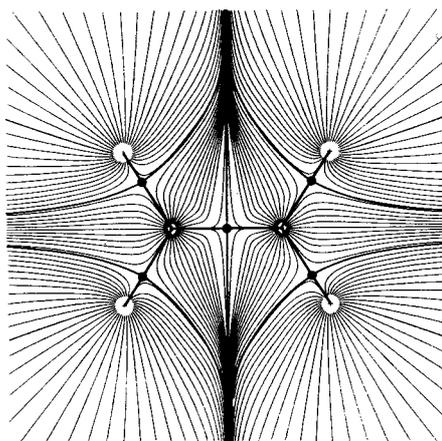


Figura 2.5: Líneas de gradiente para una molécula de etileno en el plano de la molécula. Se han marcado los puntos críticos de enlace, los caminos de enlace y la intersección de las superficies interatómicas con el plano representado (Bader, 1990).

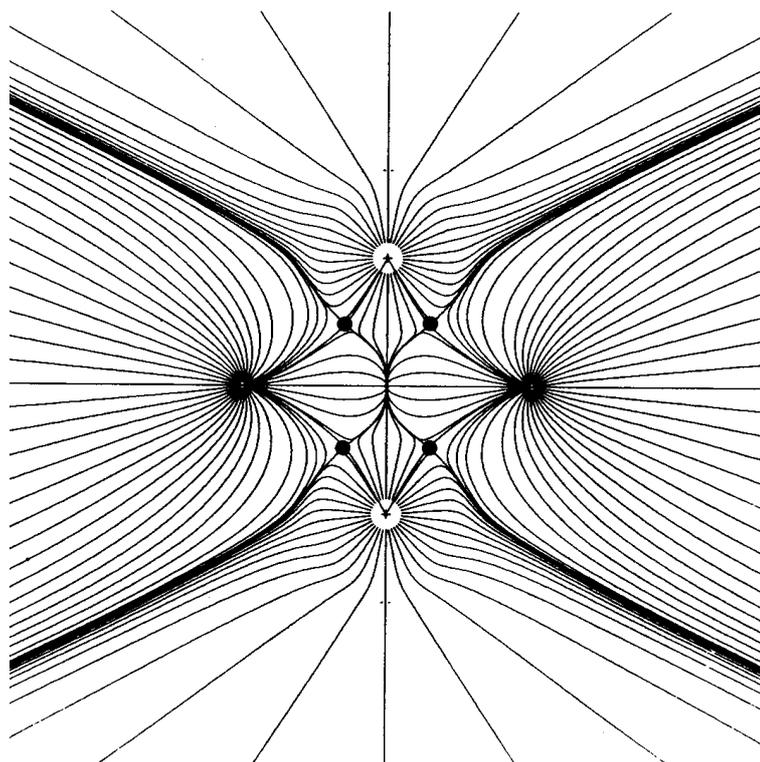


Figura 2.6: Líneas de gradiente en el plano de la molécula de diborano (B_2H_6) definido por dos boros y dos hidrógenos formando un anillo. Se han marcado los caminos de enlace y los puntos de enlace, así como las cuatro líneas de gradiente que convergen sobre el punto crítico de anillo (Bader, 1990).

(ω, σ)	Tipo de punto crítico
(3,-3)	Punto de núcleo
(3,-1)	Punto de enlace
(3,+1)	Punto de anillo
(3,+3)	Punto de jaula

Tabla 2.1: Tipos de punto crítico en la densidad electrónica según su rango y firma.

tanto representada por un punto crítico de la densidad electrónica perteneciente a un tipo concreto. Los diferentes tipos de punto crítico que pueden aparecer y su característica asociada están en la Tabla 2.1. Debido a que $\rho(\mathbf{r})$ es una función continua, el número total de puntos críticos de cada tipo presente en el sistema debe cumplir la relación de Poincaré-Hopf:

$$n - b + r - c = 1 \quad (2.44)$$

donde n , b , r y c son respectivamente el número total de puntos críticos de núcleo, enlace, anillo y jaula.

2.4.2. Las propiedades atómicas

Según la teoría de átomos en moléculas, cada uno de los volúmenes delimitados por superficies de flujo cero se comporta como un subsistema cuántico, por lo que es posible calcular el valor esperado de un operador para cada uno de los átomos del sistema. Si para calcular el valor esperado de un observable A para el sistema completo se debe integrar la función de onda sobre todas las variables, en el caso de un subsistema cuántico el valor esperado $A(\Omega)$ viene dado por:

$$A(\Omega) = \frac{N}{2} \int_{\Omega} d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N (\Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)^* A \Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) + (A \Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N))^* \Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)) \quad (2.45)$$

donde Ω identifica el dominio atómico. A partir de esta expresión se define la densidad de la propiedad A como:

$$\rho_A(\mathbf{r}) = \frac{N}{2} \int d\mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N (\Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)^* A \Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) + (A \Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N))^* \Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)) \quad (2.46)$$

Con esta definición, el valor esperado viene dado por:

$$A(\Omega) = \int_{\Omega} \rho_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.47)$$

El valor de una propiedad para el sistema completo es entonces la suma sobre los valores esperados para los átomos individuales:

$$A = \sum_{\Omega} A(\Omega) \quad (2.48)$$

Esta expresión permite considerar las propiedades del sistema como la suma de las contribuciones de cada uno de los átomos, lo que permite identificar las contribuciones de los átomos individuales al sistema total.

Si el operador A se define como la identidad, la densidad $\rho_A(\mathbf{r})$ se convierte en la densidad electrónica, y el valor esperado para un átomo es la carga de éste:

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.49)$$

Otro ejemplo sencillo es el momento dipolar de un átomo respecto a un punto \mathbf{R} , que se define por el operador $-e(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ donde e es la carga del electrón. El momento dipolar de un átomo se define entonces como:

$$\mathbf{M}(\Omega) = -e \int_{\Omega} (\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.50)$$

Análogamente se pueden definir expresiones para calcular las contribuciones atómicas al momento cuadrupolar y momentos de carga superiores así como otras propiedades tales como la polarizabilidad eléctrica o la magnetización (Jameson y Buckingham, 1980).

2.4.3. Las componentes de la energía

Una de las propiedades que se pueden calcular en los dominios atómicos es la energía de los electrones o *energía electrónica*, que es el resultado de sumar las energías cinética y potencial en los volúmenes atómicos. Al igual que en la carga o el momento dipolar, se puede definir una densidad de energía local para cada una de estas tres propiedades. Las densidades de energía deben cumplir:

$$E_e(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \quad (2.51)$$

donde $E_e(\mathbf{r})$, $G(\mathbf{r})$ y $V(\mathbf{r})$ son respectivamente las densidades de energía electrónica, cinética y potencial. Las densidades de energía se definen utilizando la expresión (2.46), según la cual la densidad de energía cinética local es:

$$G(\mathbf{r}) = N \frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N \nabla \Psi^* \cdot \nabla \Psi \quad (2.52)$$

La densidad de energía potencial local, también conocida como *densidad de virial*, se define como:

$$V(\mathbf{r}) = -\mathbf{r} \cdot \nabla \cdot \Gamma + \nabla \cdot (\mathbf{r} \cdot \Gamma) \quad (2.53)$$

donde Γ es un tensor definido a partir de la función de onda:

$$\Gamma(\mathbf{r}) = N \frac{\hbar^2}{4m} \int d\mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N (\nabla(\nabla \Psi^*) \Psi + \Psi^* \nabla \nabla \Psi - \nabla \Psi^* \nabla \Psi - \nabla \Psi \nabla \Psi^*) \quad (2.54)$$

Las componentes de la energía electrónica están relacionadas con el concepto de *localización* de los electrones. Según la teoría cuántica, la estructura electrónica de un sistema de átomos está formada por pares de electrones con spin diferente. La repulsión entre electrones

depende de si éstos están o no en el mismo par, por lo que en el espacio aparecen regiones donde los electrones están *localizados*, es decir, donde es posible encontrar un par de electrones, y regiones donde están *deslocalizados*, lo que corresponde a regiones donde predomina la repulsión electrónica. El número y disposición de los enlaces formados por un átomo está relacionado por el número y disposición de los pares de electrones, que se predicen a partir de modelos empíricos de la estructura electrónica de los átomos, como el modelo de Lewis o el más elaborado modelo de Gillespie (Gillespie y Hargittai, 1991). En las regiones donde los electrones están localizados predomina la energía potencial ya que la repulsión entre pares de electrones es menor. Por el contrario, la repulsión entre pares de electrones propicia que la energía cinética predomine en las regiones donde los electrones están deslocalizados.

A partir de las densidades de energía local es posible obtener las energías cinética, potencial y electrónica integrando sobre el volumen atómico. Una de las consecuencias de que los dominios atómicos se encuentren delimitados por superficies de flujo cero es que el teorema del virial es aplicable a escala atómica, es decir, que se puede enunciar un *teorema atómico del virial* según el cual:

$$2T(\Omega) = -V(\Omega) \quad (2.55)$$

donde $T(\Omega)$ y $V(\Omega)$ son respectivamente la energía cinética y potencial para el átomo. Según este resultado, las energías electrónica, cinética y potencial para cada átomo cumplen:

$$E_e(\Omega) = -T(\Omega) = \frac{1}{2}V(\Omega) \quad (2.56)$$

2.4.4. El laplaciano de la densidad electrónica

El laplaciano es el resultado de aplicar el operador ∇^2 a una función escalar, lo que equivale a la traza de la matriz hessiana definida en (2.43). Según la teoría de átomos en moléculas, el laplaciano de la densidad electrónica está relacionado con las densidades de energía local según el *teorema local del virial*, que establece:

$$\frac{\hbar}{4m}\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 2G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \quad (2.57)$$

Integrando sobre los volúmenes atómicos se obtiene el teorema atómico del virial ya que, debido al teorema de Gauss, la integral del laplaciano de una función escalar sobre un volumen delimitado por superficies de flujo cero se anula.

Las densidades de energía local están definidas a partir de la función de onda, por lo que no son accesibles directamente a partir de la densidad electrónica. Sin embargo, se puede saber cuál de las dos densidades de energía predomina en una región del espacio a partir de la laplaciana, lo que permite también conocer la localización de los electrones. El teorema atómico del virial indica cómo se reparte la energía electrónica total del sistema entre las componentes cinética y potencial, mostrando que la contribución de la segunda es el doble de importante que la primera. Teniendo en cuenta que $G(\mathbf{r})$ es siempre positiva mientras que $V(\mathbf{r})$ es negativa, el teorema local del virial muestra que cuando el laplaciano es positivo en un punto la densidad de energía cinética está por encima de la densidad de energía cinética media y los electrones están deslocalizados. Cuando, por el contrario, el laplaciano es negativo, la densidad de energía potencial es mayor que la densidad de energía potencial media y los electrones están localizados. Según esta interpretación, la laplaciana debe reflejar los elementos utilizados para

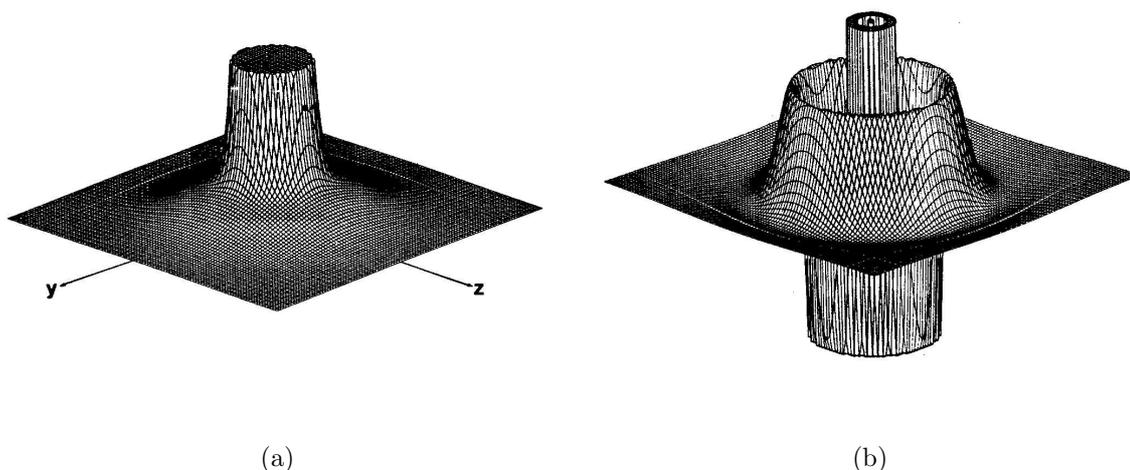


Figura 2.7: (a) Densidad electrónica y (b) negativo del laplaciano para un átomo de argón aislado y en el vacío en un plano que contiene el núcleo (Bader, 1990).

describir la estructura electrónica de los átomos, como son las capas de la corteza electrónica o los pares libres. De esta forma la teoría de átomos en moléculas proporciona un fundamento físico a los modelos empíricos utilizados para predecir la geometría de enlace (Bader *et al.*, 1988).

Las regiones donde los electrones están localizados pueden visualizarse representando la función $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, que presenta máximos relacionados con los pares de electrones. Como ejemplo de las diferentes características de la densidad y el laplaciano, en la Figura 2.7 se ha representado $\rho(\mathbf{r})$ y $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ para un átomo de argón. En la figura se puede observar cómo la densidad electrónica decrece monótonamente a partir del máximo, que en el dibujo aparece truncado, situado en la posición atómica. Sin embargo, los cambios de curvatura a lo largo de la dirección radial provocan que en el laplaciano se alternen las regiones positivas con las negativas, lo que refleja la presencia de regiones concéntricas donde los electrones están localizados, separadas por regiones donde predomina la repulsión. Para los átomos de las primeras líneas de la tabla periódica esta estructura reproduce las capas electrónicas del átomo de Bóhr (Sagar *et al.*, 1988; Shi y Boyd, 1988). En el caso del argón, por ejemplo, el pico en la posición atómica y los dos anillos en la representación bidimensional corresponden a las tres capas entre las que se distribuyen los electrones de este átomo según el modelo de Bóhr.

Representando el negativo del laplaciano de la densidad electrónica se aprecia la posición de la capa de valencia, que es la más externa de las concentraciones esféricas de carga alrededor del átomo. En el caso de un átomo independiente, la capa de valencia es uniforme, pero en presencia de otros átomos la carga se redistribuye, con lo que los pares electrónicos se diferencian sobre la capa de valencia a causa de la interacción con el resto de átomos (Bader *et al.*, 1984). El ejemplo de una molécula de agua está ilustrado en la Figura 2.8, donde se ha representado el negativo del laplaciano en dos planos de esta molécula. Alrededor del oxígeno aparecen, en el plano que contiene los hidrógenos, dos picos correspondientes a los pares de electrones en los enlaces O–H mientras que se observa un tercer pico en el vértice del ángulo

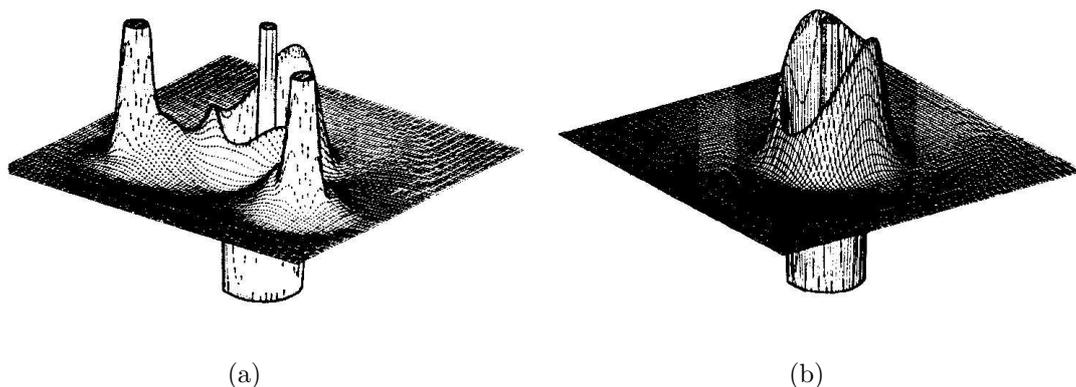


Figura 2.8: Negativo del laplaciano en una molécula de agua aislada en los planos (a) que contiene los tres átomos de la molécula y (b) que bisecta el ángulo H-O-H (Bader, 1990).

H-O-H. En el plano que bisecta este ángulo se aprecia cómo este último pico es en realidad el nexo de dos picos que corresponden a los pares libres del oxígeno.

2.4.5. Caracterización de las interacciones interatómicas

El análisis topológico de la función densidad electrónica revela la presencia de un punto crítico $(3,-1)$ sobre la superficie de flujo cero que separa dos átomos que interactúan. Un análisis más detallado revela que las propiedades de la densidad en el punto crítico contienen información sobre las características de la interacción, por lo que el análisis topológico de la densidad electrónica es una herramienta útil para identificar qué interacciones interatómicas hay en el sistema y cuáles son sus propiedades (Bader y Essén, 1984).

Las magnitudes que se suelen utilizar para caracterizar una interacción entre dos átomos son:

- La densidad en el punto crítico de enlace ρ_c .
- La laplaciana en el punto crítico $\nabla^2 \rho_c$.
- Las curvaturas en el punto crítico λ_1 , λ_2 y λ_3 , donde la última corresponde al vector propio tangente al camino de enlace y las dos primeras a los vectores propios tangentes a la superficie de flujo cero, siendo $|\lambda_1|$ mayor que $|\lambda_2|$. λ_1 y λ_2 son las curvaturas negativas y λ_3 la curvatura positiva.

A partir de estas magnitudes es posible definir otras que ayuden a interpretar las características de la interacción. A esta categoría de propiedades derivadas pertenece la *elipticidad*, que se define a partir de λ_1 y λ_2 como:

$$\varepsilon = \left| \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right| - 1 \quad (2.58)$$

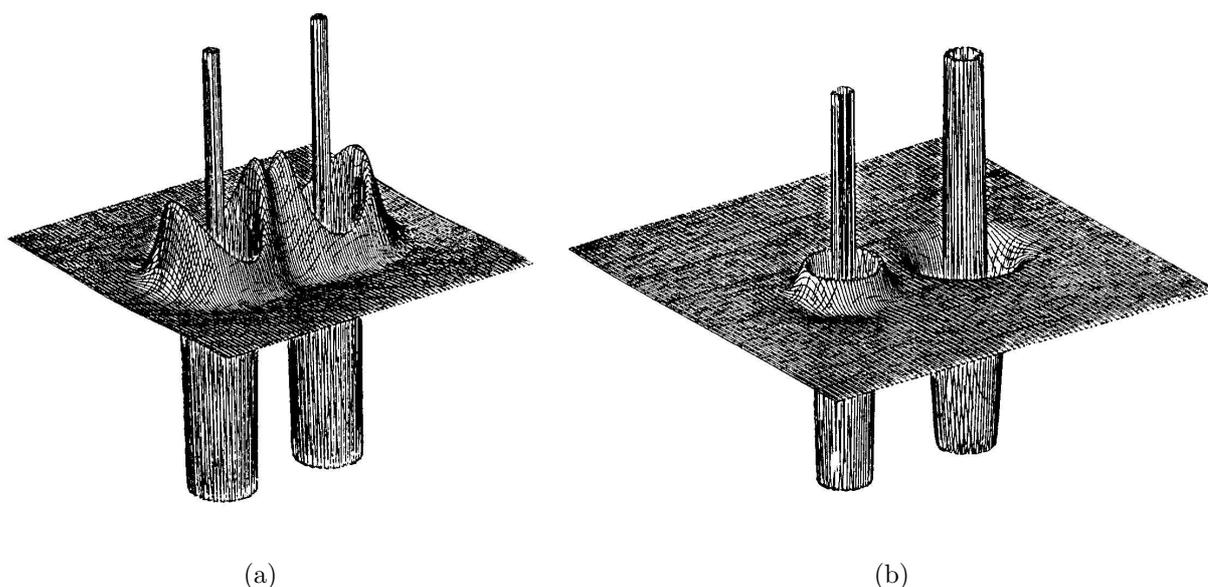


Figura 2.9: Negativo del laplaciano para una molécula de (a) N_2 y (b) de $NaCl$ (Bader y Laidig, 1991).

En el caso de puntos críticos asociados a enlaces covalentes, la elipticidad proporciona una estimación de la simetría cilíndrica del enlace. Si las dos curvaturas negativas son muy similares la elipticidad tiende a anularse, lo que significa que el enlace tiene simetría cilíndrica. Contra mayor es la diferencia entre las dos curvaturas mayor es la elipticidad, lo que indica que la densidad tiende a acumularse en un plano paralelo al enlace que contiene el vector propio de λ_2 en detrimento del plano perpendicular al enlace que contiene el vector propio de λ_1 . La elipticidad puede proporcionar una estimación aproximada del orden del enlace ya que contra más alto es su valor más acentuado es el carácter de doble enlace.

A partir del análisis de este conjunto de magnitudes se puede distinguir entre dos casos extremos de interacciones interatómicas (Bader y Laidig, 1991), las interacciones de *capas compartidas* y de *capas cerradas*. Las primeras corresponden en general a los enlaces covalentes y se caracterizan por un valor de $\nabla^2\rho_c$ grande y negativo, lo que indica una fuerte localización de los electrones entre los átomos y un predominio claro de la energía potencial en esta región. En este tipo de interacción las regiones de laplaciano negativo correspondientes a las capas de valencia de los átomos enlazados se unen (Figura 2.9(a)), formando una única región de laplaciano negativo que rodea ambos átomos. Esta concentración de carga se refleja también en valores relativamente altos de ρ_c y en valores altos de las curvaturas negativas, por lo que $|\lambda_1| > \lambda_3$.

En la categoría de las interacciones de capas cerradas se encuentran los enlaces iónicos, los enlaces de hidrógeno débiles o las interacciones de van der Waals. Estas interacciones se caracterizan por un $\nabla^2\rho_c$ positivo, por lo que la energía cinética predomina en la región interatómica, los electrones no están localizados entre los átomos y la capa de valencia presenta un aspecto similar a la del átomo aislado (Figura 2.9(b)). Como la cantidad de electrones en el enlace es pequeña, ρ_c tiende a ser pequeña y como el laplaciano es positivo $\lambda_3 > |\lambda_1|$.

2.5. El potencial electrostático

2.5.1. El potencial electrostático

Desde un punto de vista electrostático e ignorando el efecto de la vibración térmica, un sistema formado por átomos consta de núcleos, que son cargas puntuales de signo positivo, y electrones, representados por la densidad electrónica, que es una distribución continua de carga definida en el espacio. Esta distribución de cargas positivas y negativas genera un campo eléctrico estático que tiene asociado un potencial escalar ($V(\mathbf{r})$). Este *potencial electrostático* se relaciona con la densidad electrónica a través de la ecuación de Poisson (Jackson, 1999), que para un sistema de átomos toma la forma:

$$\nabla^2 V(\mathbf{r}) = - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}) + \rho(\mathbf{r}) \quad (2.59)$$

El primer término corresponde a los núcleos y el segundo a los electrones. Invirtiendo esta ecuación se obtiene que el potencial electrostático generado por un conjunto de átomos es:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \quad (2.60)$$

El potencial electrostático es por tanto la superposición del potencial generado por los núcleos y los electrones. El primero es siempre positivo mientras que el segundo es negativo, por lo que, en el caso de una molécula, se observan regiones de diferente signo dependiendo de qué contribución predomina (Poltzer y Murray, 1990).

En el modelo de Hansen-Coppens, el potencial electrostático se calcula como la superposición de los potenciales electrostáticos de los pseudoátomos $V_{\alpha}(\mathbf{r})$, centrados en las posiciones atómicas:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} V_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}) \quad (2.61)$$

El potencial electrostático del pseudoátomo, obtenido a partir de la sustitución de la densidad del pseudoátomo en (2.60), es (Su y Coppens, 1992);

$$V_{\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{Z_{\alpha}}{r} - \int \frac{\rho_{\alpha,int}(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - P_v \kappa^3 \int \frac{\rho_{\alpha,int}(\kappa r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.62)$$

$$4\pi \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{m=l} \frac{\kappa' P_{lm}}{(2l+1)} \left(\frac{1}{(\kappa' r)^{l+1}} \int_0^{\kappa' r} t^{l+2} R_{nl}(t) dt + (\kappa' l)^l \int_{\kappa' r}^{\infty} \frac{1}{t^{l-1}} R_{nl}(t) dt \right) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2.63)$$

El potencial electrostático diverge en las posiciones atómicas debido a la contribución positiva de los núcleos. Por otro lado, el potencial está definido en (2.60) de tal forma que se anula en el infinito. El potencial electrostático decae por tanto desde las posiciones atómicas hasta ser prácticamente nulo a una cierta distancia de la molécula. El decaimiento más fuerte tiene lugar en las cercanías de las posiciones atómicas debido a que la mayoría de electrones están concentrados alrededor del núcleo y apantallan la carga positiva de éste.

Más allá de esta región de decaimiento rápido pueden observarse dos comportamientos (Figura 2.10). En los alrededores de las regiones donde hay déficit de electrones el decaimiento

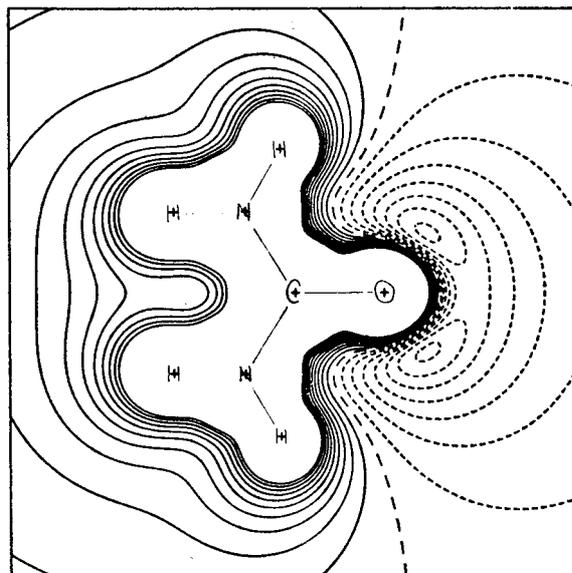


Figura 2.10: Potencial electrostático creado por una molécula de urea. Los contornos continuos corresponden a valores positivos del potencial y los punteados a valores negativos. La línea discontinua corresponde al potencial cero (Stewart, 1991).

rápido se suaviza y el potencial sigue decayendo lentamente con la distancia conservando el signo positivo. Por el contrario, en las cercanías de los átomos más electronegativos, donde se producen fuertes acumulaciones de electrones, el exceso de carga negativa hace que el potencial decaiga por debajo de $V = 0$ y tome signo negativo. En este caso, el potencial pasa por un mínimo y a continuación crece lentamente con la distancia para anularse en el infinito.

El potencial electrostático es una magnitud útil para analizar la reactividad de las moléculas, ya que las interacciones intermoleculares son principalmente de tipo electrostático. En el entorno de la molécula, una zona de potencial negativo indica una zona nucleófila susceptible de un ataque electrófilo, indicando el punto donde se puede producir una interacción que haga perder electrones a la molécula. Análogamente, las zonas de potencial positivo están ligadas a las zonas electrófilas susceptibles de un ataque nucleófilo, es decir, las zonas donde la molécula puede interaccionar ganando electrones.

El potencial sólo permite analizar cómo interaccionan las moléculas cuando la distancia de separación es grande y el potencial alrededor de cada una de las moléculas no resulta notablemente afectado por su entorno. Existen métodos que permiten estimar cómo la distribución de cargas es afectada por un campo externo, lo que permite tener en cuenta en parte las interacciones mutuas entre moléculas, pero el alcance de estos métodos es limitado (Haymet y Oxtoby, 1982).

Como el interés del potencial electrostático está en las regiones alejadas de los núcleos, en la práctica el cálculo del potencial se realiza para una molécula o un conjunto de moléculas aisladas. En muchas ocasiones se realiza el cálculo sobre conjuntos de moléculas con la misma disposición que en el cristal (Craven y Stewart, 1990), aunque el potencial así obtenido no es el mismo que el potencial en el interior del mismo. Calcular este último es posible directamente a partir de los factores de estructura según (Stewart, 1979):

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi V} \sum_{\mathbf{H}} \frac{(\mathbf{F}_n(\mathbf{H}) - \mathbf{F}(\mathbf{H}))}{H^2} e^{-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.64)$$

donde $\mathbf{F}(\mathbf{H})$ es el factor de estructura para rayos X y $\mathbf{F}_n(\mathbf{H})$ es un factor de estructura para los núcleos que tiene la misma forma que el factor de estructura de neutrones pero sustituyendo la longitud de dispersión por el número atómico. Esta expresión presenta una singularidad para el término $\mathbf{H} = 0$, que en general es ignorado, lo que equivale a dejar el potencial indeterminado por una constante. Evaluar el término $\mathbf{H} = 0$ es posible aunque el procedimiento es complejo (Becker y Coppens, 1990).

2.5.2. La topología del potencial electrostático

El potencial electrostático es un campo escalar definido en el espacio similar a la densidad electrónica, por lo que en principio un análisis topológico similar al desarrollado en la teoría de átomos en moléculas es posible (Shirsat *et al.*, 1992). Este tipo de análisis muestra que el potencial electrostático presenta puntos críticos equivalentes a los puntos de enlace, puntos de anillo y puntos de jaula que pueden ser asimilados a las mismas características estructurales que en la densidad electrónica.

La principal diferencia cualitativa entre la densidad electrónica y el potencial electrostático es que la primera es necesariamente positiva sobre todo el espacio mientras que el segundo no. Ésto tiene como consecuencia principal que los únicos mínimos posibles en la densidad electrónica son los puntos jaula, es decir, mínimos locales en un volumen rodeado de máximos situados en el interior de la molécula. Esta restricción no existe en el potencial electrostático, por lo que aparecen mínimos locales fuera de las regiones que rodean la molécula, como es el caso de los mínimos en las zonas nucleófilas (Gadre *et al.*, 1992).

La topología del potencial electrostático es más rica que la de la densidad electrónica, ya que presenta puntos análogos a los de la densidad electrónica además de puntos adicionales relacionados con la reactividad de la molécula (Leboeuf *et al.*, 1999). Para facilitar el análisis, los puntos críticos se clasifican en $+(\omega, \sigma)$ y $-(\omega, \sigma)$ dependiendo de si se encuentran en una región de potencial positivo o negativo. Los puntos críticos equivalentes a los de la densidad electrónica son en general puntos $+(\omega, \sigma)$, mientras que los puntos relacionados con la reactividad son, en muchos casos, $-(\omega, \sigma)$.

La mayor complejidad de la topología del potencial electrostáticos se refleja en varios aspectos, como la relación de Poincaré-Hopf, que es más compleja en el caso del potencial ya que es necesario tener en cuenta el comportamiento asintótico del potencial al alejarse de la molécula. Esta relación toma en este caso la forma:

$$n - b + r - c = a_+ - a_- \quad (2.65)$$

donde a_+ y a_- es el número de regiones donde el potencial tiende asintóticamente a cero desde valores positivos o negativos respectivamente. En el caso de la densidad electrónica la densidad tiende asintóticamente a cero siempre desde valores positivos por lo que $a_+ = 1$ y $a_- = 0$, que es el caso particular de (2.44).

Otra diferencia cualitativa importante es, en sistemas con simetría interna, la posible aparición de puntos críticos degenerados, que es un grupo infinito de puntos críticos referidos a una misma característica estructural. Por ejemplo, en un sistema con simetría cilíndrica pueden aparecer, fuera del eje de simetría, anillos de puntos críticos.

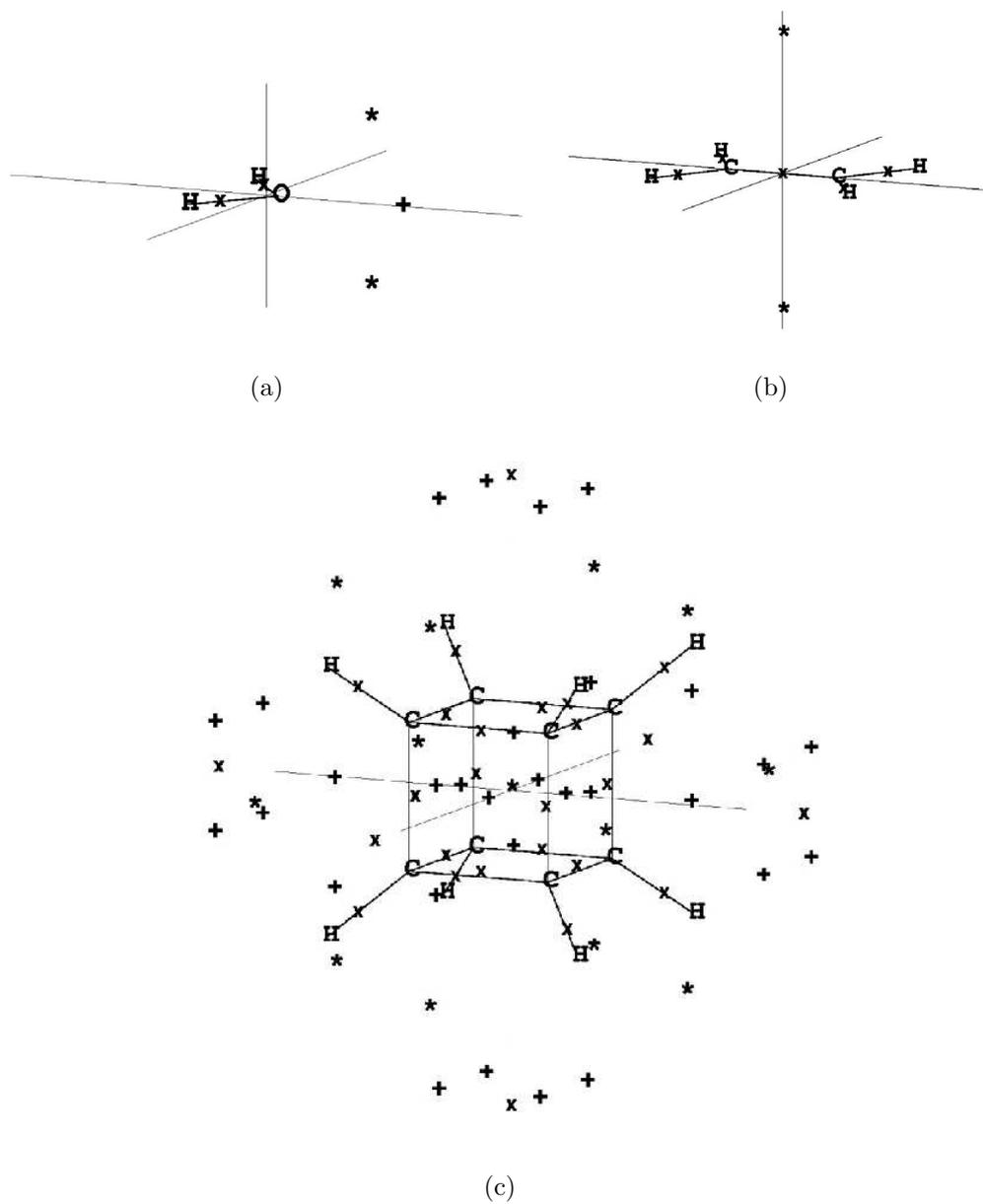


Figura 2.11: Puntos críticos del potencial electrostático en moléculas de (a) agua, (b) etileno y (c) cubano. * corresponde a puntos (3,+3), + a puntos (3,+1) y × a puntos (3,-1) (Leboeuf *et al.*, 1999).

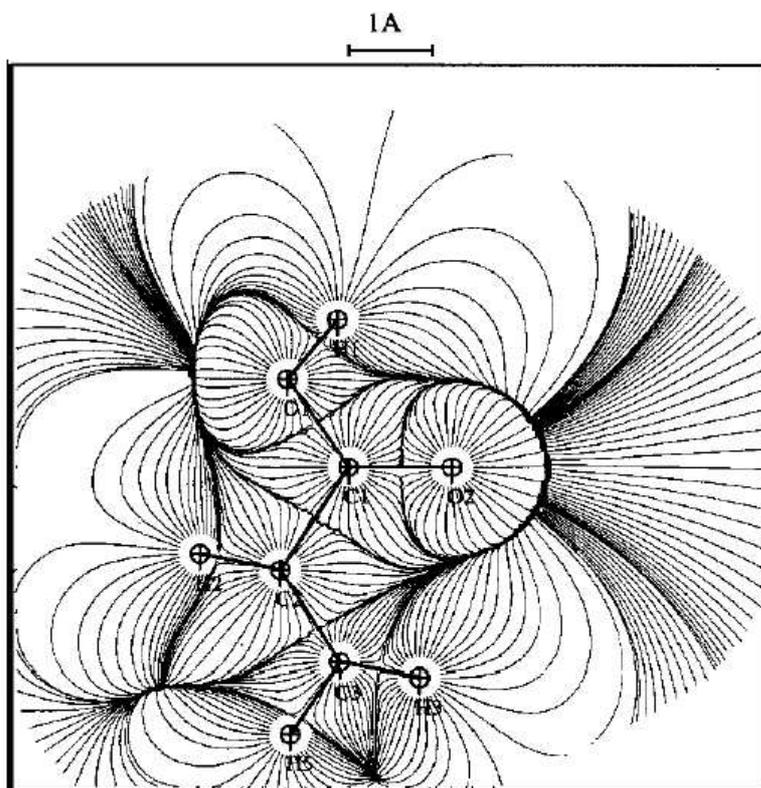


Figura 2.12: Líneas de campo eléctrico en el plano del grupo COOH de una molécula de ibuprofeno aislada (Bouhmaida *et al.*, 2002).

Algunos ejemplos sencillos de los puntos críticos que aparecen fuera de la molécula están en la Figura 2.11, donde se han representado los puntos críticos del potencial para el agua, el etileno y el cubano. Además de los puntos críticos para los enlaces y el anillo de las diferentes moléculas, se observa, en el caso del agua, dos mínimos cerca del oxígeno que corresponden a los pares libres de este átomo. Entre ambos mínimos aparece un punto tipo $-(3,+1)$ que corresponde a un mínimo de potencial en el plano de la molécula y un máximo en la dirección perpendicular. En el etileno aparecen dos mínimos fuera del plano de la molécula, a ambos lados del doble enlace, que identifican los dos puntos donde es posible un ataque electrófilo que rompa el doble enlace. En moléculas más grandes, como el cubano, la estructura de puntos críticos que pueden aparecer en el exterior de la molécula puede ser muy compleja, resultando difícil relacionar todos los puntos críticos observados con las características de ésta.

Las líneas de gradiente para el potencial electrostático son las líneas de campo eléctrico, que también son útiles para analizar la reactividad ya que indican las trayectorias que seguiría una partícula acercándose a la molécula (Bouhmaida *et al.*, 2002). Trazando las líneas de campo se observa cómo las líneas procedentes del exterior de la molécula convergen sobre los mínimos en las zonas electrófilas, mientras que en las zonas nucleófilas las líneas de campo salen hacia el exterior (Figura 2.12).

El comportamiento de los puntos críticos y las líneas de campo eléctrico no ha sido analizado con tanto detalle como las líneas de gradiente y los puntos críticos de la densidad electrónica. En particular, la forma como se relacionan líneas de gradiente, puntos críticos y características estructurales es un campo todavía poco explorado.

2.6. La función de localización electrónica

La *función de localización electrónica* (Becke y Edgecombe, 1990) ofrece una estimación de la localización electrónica ampliamente utilizada en el estudio de las interacciones atómicas a partir de cálculos *ab initio* (Savin *et al.*, 1997). Según la mecánica cuántica, la repulsión entre dos electrones depende de si el spin de los electrones que interactúan es igual o no. Suponiendo que en un punto del espacio \mathbf{r} se encuentra un electrón con spin σ , la densidad de probabilidad de encontrar otro electrón con el mismo spin σ a una distancia s de este punto viene dada por:

$$P_{\sigma\sigma}(\mathbf{r}, s) = \frac{1}{3} D_{\sigma}(\mathbf{r}) s^2 \quad (2.66)$$

La función $D_{\sigma}(\mathbf{r})$ en esta expresión se define como (Becke y Roussel, 1989):

$$D_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_i^{\sigma} |\nabla\phi_i(\mathbf{r})|^2 - \frac{1}{4} \frac{(\nabla\rho_{\sigma}(\mathbf{r}))^2}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})} \quad (2.67)$$

El símbolo σ en la suma significa que ésta se extiende a todos los orbitales ocupados por electrones con spin σ . $\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica para electrones con spin σ , que se define de forma análoga a (2.20) como:

$$\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_j^{\sigma} |\phi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (2.68)$$

donde σ en la suma tiene el mismo significado que en (2.67).

La función $D_{\sigma}(\mathbf{r})$ proporciona una medida de la localización de los electrones ya que contra más localizado está un electrón más pequeña es la probabilidad de encontrar un segundo electrón con el mismo spin cerca suyo. Los valores bajos de $D_{\sigma}(\mathbf{r})$ indican por tanto las regiones donde los electrones están localizados. La función de localización electrónica se define a partir de $D_{\sigma}(\mathbf{r})$ como:

$$\eta(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + \left(\frac{D_{\sigma}(\mathbf{r})}{D_{\sigma}^0(\mathbf{r})}\right)^2} \quad (2.69)$$

En esta definición, $D_{\sigma}^0(\mathbf{r})$ es la función $D_{\sigma}(\mathbf{r})$ para un gas homogéneo de electrones, que viene dada por:

$$D_{\sigma}^0(\mathbf{r}) = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{\frac{2}{3}} (\rho_{\sigma}(\mathbf{r}))^{\frac{5}{3}} \quad (2.70)$$

La función de localización electrónica está definida de tal manera que su valor varía entre cero y uno. Contra más alto es el valor de la función mayor es la localización de los electrones, correspondiendo $\eta(\mathbf{r}) = 0,5$ a una localización igual a la del gas homogéneo de electrones. Cualitativamente la función $\eta(\mathbf{r})$ presenta un comportamiento similar al laplaciano de la densidad electrónica. En regiones como las capas interiores de la corteza electrónica o los pares de electrones, donde la carga está localizada, se observa cómo $\eta(\mathbf{r}) > 0,5$ y $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$. La función $\eta(\mathbf{r})$ proporciona por tanto una representación complementaria a la del laplaciano que permite cuantificar mejor la localización de los electrones.

La función $\eta(\mathbf{r})$ es una función escalar susceptible de un análisis topológico similar al de la densidad electrónica. En este caso la característica topológica más relevante son los máximos de $\eta(\mathbf{r})$, denominados *atractores*, y sus regiones de espacio asociadas, los *dominios* (Silvi y Savin, 1994), lo que permite realizar una partición del espacio en regiones disjuntas similar a la de la densidad electrónica aunque, al no estar los máximos ligados necesariamente a núcleos atómicos, el número de dominios en $\eta(\mathbf{r})$ es más grande que el de dominios atómicos.

Cuando se representa $\eta(\mathbf{r})$ para un átomo aislado se observa una estructura de capas similar a la del laplaciano de la densidad, con máximos y mínimos de $\eta(\mathbf{r})$ a lo largo del radio de una esfera centrada en el núcleo atómico que reproduce la estructura de capas predicha por la mecánica cuántica. En la función $\eta(\mathbf{r})$ aparece por tanto una serie de máximos, uno situado sobre el núcleo atómico y el resto en forma de esfera centrada en el núcleo. Todos los átomos presentan más de un atractor excepto el hidrógeno y el helio, que sólo tienen una capa.

Cuando los átomos interaccionan, los atractores de las capas interiores conservan su forma mientras que el atractor externo es sustituido por una serie de atractores, en general puntuales, asociados a los pares de electrones de la capa de valencia. Así, entre dos átomos no hidrógenos unidos por un enlace covalente aparecen uno o más atractores entre ambos átomos correspondientes a los pares de electrones que intervienen en el enlace. Además, alrededor de los átomos que presentan pares libres aparecen también atractores ligados a estos pares de electrones no enlazados. En el caso de un hidrógeno enlazado, el único atractor en las cercanías del núcleo corresponde al par de electrones asociado al enlace covalente de este átomo.

Los dominios se denominan *nucleares* si contienen electrones de las capas interiores de los átomos o *de valencia* si están asociados a los electrones de la capa de valencia (Fuster y Silvi, 2000). A la primera categoría pertenecen los dominios asociados a los atractores sobre los núcleos con $Z > 2$ así como los asociados a los atractores esféricos de las capas interiores. En la segunda se encuentran los atractores de los pares enlazados y los pares libres de la capa de valencia. En los dominios de valencia se define además el *orden sináptico* como el número de dominios nucleares con el que está en contacto el dominio de valencia más el número de núcleos de hidrógeno (uno como máximo) que contiene. El orden sináptico de un dominio de valencia asociado a un par libre es uno mientras que si se trata de un dominio ligado a un enlace entre dos átomos es dos. Ocasionalmente pueden aparecer dominios con orden sináptico superior a dos relacionados con interacciones en las que intervienen más de dos átomos (Molina-Molina y Dobado, 2001).

Otro método utilizado para analizar la densidad electrónica son los *dominios de localización*, que son regiones de espacio cerradas por isosuperficies con $\eta(\mathbf{r}) = f$ donde f es una constante. La estructura de dominios que se forma depende del valor de f y no representa una partición completa del espacio. Un dominio particular está definido en un rango de valores de $f_{min} < f < f_{max}$. Cuando $f = f_{min}$ el dominio se encuentra con otros dominios en puntos de contacto que son puntos silla de $\eta(\mathbf{r})$. Por debajo de f_{min} los dominios que están en contacto aparecen unidos en un único dominio.

Análogamente, el dominio en $f = f_{max}$ está compuesto de dos o más subdominios que sólo se tocan en puntos silla y que, cuando $f > f_{max}$, forman dominios independientes. Los valores f_{min} y f_{max} son los *valores de bifurcación*, ya que representan los valores de $\eta(\mathbf{r})$ donde los dominios se dividen. Este esquema de dominios que se dividen a medida que f aumenta permite definir una jerarquía entre dominios. Así, un dominio que existe entre $f_{min} < f < f_{max}$ es *hijo* del dominio del que procede y que se bifurca en $f = f_{min}$, mientras que es a su vez *padre* de los dominios que se forman a partir de él cuando $f = f_{max}$ (Calatayud *et al.*, 2001).

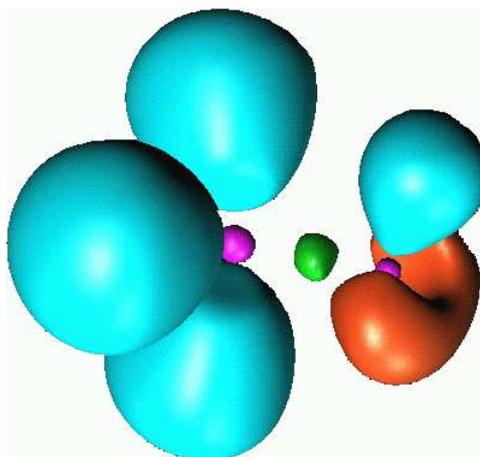


Figura 2.13: Dominios de localización irreducibles para una molécula de etanol. Los dominios azules contienen los núcleos de hidrógeno, los violetas los de carbono y oxígeno, el dominio rojo corresponde a los pares libres del oxígeno y el verde al enlace C–O.

Un dominio de localización que contiene un único atractor no puede dividirse en atractores hijos, por lo que se dice que este atractor es *irreducible*.

Como ejemplo de la estructura de dominios que aparece en una molécula sencilla, en la Figura 2.13 se han representado los dominios irreducibles de una molécula de etanol. Por cada dominio de localización irreducible hay un atractor que tiene asociado un dominio formado por las líneas de gradiente que convergen sobre él por lo que se puede establecer una equivalencia entre los dominios topológicos y los irreducibles. En los dominios de localización se aprecian los dos dominios nucleares de los núcleos de carbono y oxígeno, entre los que se encuentra el dominio disináptico que contiene el par de electrones en el enlace covalente. Además de estos dominios, alrededor de los dos núcleos aparecen cuatro dominios disinápticos y uno monosináptico. Los disinápticos corresponden a los pares de electrones de los enlaces C–H y O–H y contienen los núcleos de hidrógeno mientras que el monosináptico está ligado a los pares libres del oxígeno.

Bibliografía

- Allen, F. H. (1986) *Acta Cryst.* **B42**, 515–522.
- Bader, R. F. W. (1990) *Atoms in Molecules - a Quantum Theory*. Clarendon Press.
- Bader, R. F. W., Essén, H. (1984) *J. Chem. Phys.* **80**, 1943–1960.
- Bader, R. F. W., Gillespie, R. J., MacDougall, P. J. (1988) *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 7329–7336.
- Bader, R. F. W., Laidig, K. E. (1991) En G. A. Jeffrey, J. F. Piniella, eds., *The Application of Charge Density Research to Chemistry and Drug Design*, págs. 23–62. Plenum Press.
- Bader, R. F. W., MacDougall, P. J., Lau, C. D. H. (1984) *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 1594–1605.
- Becke, A. D., Edgecombe, K. E. (1990) *J. Chem. Phys.* **92**, 5397–5404.

- Becke, A. D., Roussel, M. R. (1989) *Phys. Rev. A* **39**, 3761–3767.
- Becker, P., Coppens, P. (1990) *Acta Cryst.* **A46**, 254–258.
- Blessing, R. H. (1995) *Acta Cryst.* **B51**, 816–823.
- Bouhmaida, N., Dutheil, M., Ghermani, N. E., Becker, P. (2002) *J. Chem. Phys.* **116**, 6196–6204.
- Brown, A. S., Spackman, M. A. (1991) *Acta Cryst.* **A47**, 21–29.
- Calatayud, M., Andrés, J., Beltrán, A., Silvi, B. (2001) *Theor. Chem. Acc.* **105**, 299–308.
- Ceperley, D. M. (1980) *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566–569.
- Clark, T., Chandrasekhar, J., Spitznagel, G. W., v. R. Schleyer, P. (1983) *J. Comp. Chem.* **4**, 294–301.
- Coppens, P. (1967) *Science* **158**, 1577–1579.
- Coppens, P. (1968) *Acta Cryst.* **B24**, 1272–1274.
- Coppens, P. (1970) En B. T. M. Willis, ed., *Thermal Neutron Diffraction*, págs. 82–100. Oxford University Press.
- Coppens, P. (1997) *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding*. Oxford University Press.
- Coppens, P., Boehme, R., Price, P. F., Stevens, E. D. (1981) *Acta Cryst.* **A37**, 857–863.
- Coppens, P., Guru-Row, T. N., Leung, P., Stevens, E. D., Becker, P. J., Yang, Y. W. (1979) *Acta Cryst.* **A35**, 63–72.
- Craven, B. M., Stewart, R. F. (1990) En R. Blessing, ed., *Studies of Electron Distributions in Molecules and Crystals*, tomo 26 de *Trans. Amer. Cryst. Assoc.*, págs. 41–54.
- Epstein, J., Ruble, J. R., Craven, B. M. (1982) *Acta Cryst.* **B38**, 140–149.
- Foresman, J. B., Frisch, E. (1996) *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian, Inc.
- Frisch, M. J., Pople, J. A., Binkley, J. S. (1984) *J. Chem. Phys.* **80**, 3265–3269.
- Fuster, F., Silvi, B. (2000) *Theor. Chem. Acc.* **104**, 13–21.
- Gadre, S. R., Kulkarni, S. A., Shrivastava, H. (1992) *J. Chem. Phys.* **1992**, 5253–5260.
- Gillespie, R. J., Hargittai, Z. H. (1991) *The VSEPR model of molecular geometry*. Allyn and Bacon.
- Hansen, N. K., Coppens, P. (1978) *Acta Cryst.* **A32**, 909–921.
- Haymet, A. D. J., Oxtoby, D. W. (1982) *J. Chem. Phys.* **77**, 2466–2474.
- Hirshfeld, F. L. (1971) *Acta Cryst.* **B27**, 769–781.

- Hirshfeld, F. L. (1977) *Israel J. of Chem.* **16**, 226–229.
- Hirst, D. M. (1990) *A Computational Approach to Chemistry*. Blackwell Scientific Publications.
- Hohenberg, P., Kohn, W. (1964) *Phys. Rev.* **136**, B864–B871.
- Jackson, J. D. (1999) *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons.
- Jameson, C. J., Buckingham, A. D. (1980) *J. Chem. Phys.* **73**, 5684–5692.
- Kohn, W., Sham, L. J. (1965) *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138.
- Krishnan, R., Binkley, J. S., Seeger, R., Pople, J. A. (1980) *J. Chem. Phys.* **72**, 650–654.
- Kurki-Sounio, K. (1977) *Israel J. of Chemistry* **16**, 115–123.
- Leboeuf, M., Köster, A. M., Jug, K., Salahub, D. R. (1999) *J. Chem. Phys.* **111**, 4893–4905.
- Lecomte, C. (1991) En G. A. Jeffrey, J. F. Piniella, eds., *The Applications of Charge Density Research to Chemistry and Drug Design*, págs. 121–153. NATO, Plenum Press.
- Maslen, E. N., Fox, A. G., O’Keefe, M. A. (1992) En A. J. C. Wilson, ed., *International Tables for Crystallography, Volume C*, págs. 476–511. Kluwer Acad. Pub.
- Molina-Molina, J., Dobado, J. A. (2001) *Theor. Chem. Acc.* **105**, 328–337.
- Møller, C., Plesset, M. S. (1934) *Phys. Rev.* **46**, 618–622.
- Parr, R. G., Yang, W. (1989) *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press.
- Politzer, P., Murray, J. S. (1990) En R. Blessing, ed., *Studies of Electron Distributions in Molecules and Crystals*, tomo 26 de *Trans. Amer. Cryst. Assoc.*, págs. 23–39.
- Raghavachari, K., Pople, J. A., Replogle, E. S., Head-Gordon, M. (1990) *J. Phys. Chem.* **94**, 5579–5586.
- Roothaan, C. C. J. (1951) *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69–89.
- Ruysink, A. F. J., Vos, A. (1974) *Acta Cryst.* **A30**, 503–506.
- Sagar, R. P., Ku, A. C. T., Smith, V. H., Simas, A. M. (1988) *J. Chem. Phys.* **88**, 4367–4374.
- Savin, A., Nesper, R., Wengert, S., Fässler, T. F. (1997) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 1808–1832.
- Shi, Z., Boyd, R. J. (1988) *J. Chem. Phys.* **88**, 4375–4377.
- Shirsat, R. N., Bapat, S. V., Gadre, S. R. (1992) *Chem. Phys. Lett.* **200**, 373–378.
- Silvi, B., Savin, A. (1994) *Nature* **371**, 683–686.
- Srebrenik, S., Bader, R. F. W. (1975) *J. Chem. Phys.* **63**, 3945–3961.

Stewart, R. F. (1968) *J. Chem. Phys.* **51**, 4569–4577.

Stewart, R. F. (1976) *Acta Cryst.* **A32**, 565–574.

Stewart, R. F. (1977) *Israel J. Chem.* **16**, 124–131.

Stewart, R. F. (1979) *Chem. Phys. Lett.* **65**, 335–342.

Stewart, R. F. (1991) En G. A. Jeffrey, J. F. Piniella, eds., *The Applications of Charge Density Research to Chemistry and Drug Design*, págs. 63–101. NATO, Plenum Press.

Su, Z., Coppens, P. (1992) *Acta Cryst.* **A48**, 188–197.

Tal, Y., Bader, R. F. W., Nguyen-Dang, T. T., Anderson, S. G. (1981) *J. Chem. Phys.* **74**, 5162–5167.