



**HAL**  
open science

# Nuevas herramientas para el estudio del enlace químico en el espacio real: orbitales naturales adaptativos y dominios de probabilidad máxima

Marcos Menendez San Francisco

## ► To cite this version:

Marcos Menendez San Francisco. Nuevas herramientas para el estudio del enlace químico en el espacio real: orbitales naturales adaptativos y dominios de probabilidad máxima. Analytical chemistry. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI; Universidad de Oviedo, 2015. Español. NNT : 2015PA066044 . tel-01234654

**HAL Id: tel-01234654**

**<https://theses.hal.science/tel-01234654>**

Submitted on 5 Jul 2017

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Université Pierre et Marie Curie

École Doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris-Centre

*Laboratoire de Chimie Théorique*

# Universidad de Oviedo

Departamento de Química Física y Analítica

*Grupo de Química Cuántica*

## **Nuevas herramientas para el estudio del enlace químico en el espacio real : Orbitales Naturales Adaptativos y Dominios de Probabilidad Máxima**

*Nouveaux outils pour l'étude de la liaison chimique dans  
l'espace réel: Orbitales Naturelles Adaptatives et Domaines  
de Probabilité Maximale*

Par M. Marcos MENÉNDEZ SAN FRANCISCO

Thèse de doctorat de Chimie Physique

Dirigée par Mme Mónica CALATAYUD et M. Ángel MARTÍN PENDÁS



## AGRADECIMIENTOS

Quisiera en primer lugar expresar mi más sincero y profundo agradecimiento a mis directores Ángel Martín Pendás y Mónica Calatayud. Sin su apoyo, infinita paciencia y dedicación, difícilmente podría haber visto el final.

Asimismo, este trabajo no habría sido posible sin el concurso de diversos factores. Por un lado, de la financiación económica disponible a través de un contrato FPI del Ministerio de Economía y Competividad. Por otro, de la estancia realizada en el grupo del Profesor Mauro Causà en la Università degli Studi Federico II de Nápoles. Finalmente, la colaboración mutua entre la Universidad de Oviedo y la Université Pierre et Marie Curie de París, mediante un convenio de cotutela (Merimée) suscrito por ambas universidades, me ha brindado la posibilidad de disfrutar de varias estancias en el Laboratoire de Chimie Théorique, a cargo de Andreas Savin y Benoît Braïda, a los que estoy realmente agradecido.

Me gustaría mostrar mi gratitud a todos los integrantes del grupo de Química Cuántica de la Universidad de Oviedo. En especial, a Evelio, Aurora, Michi y Víctor. Y, por supuesto, a todos mis compañeros de laboratorio durante todo este tiempo: Mamel, David, Alberto, Marco, Miriam, Alfonso, Jose, Daniel, Fernando, Marian, Hussien y al parisino de adopción Roberto. Ha sido un verdadero placer.

Guardo especial cariño a París y a todas las personas a las que allí encontré y conocí, en especial en el LCT: Christophe, Julia, Elisa, Amélie, Sehr, Neus, Abdou y un largo etcétera. Sin duda, es uno de los mejores recuerdos que me llevo de todos estos años.

Quiero acordarme también de mis compañeras Isabel y Ana por todos los buenos momentos vividos con ellas desde que empezáramos el Máster.

Al grupillo de la facultad, por todos y cada uno de los grandes momentos compartidos juntos, que espero duren mucho tiempo.

A mis amigos y mi familia, que siempre han estado ahí para lo que fuera necesario.



*A mis padres y hermanos.*

*A Mario,  
para que cada nuevo día  
sea una nueva batalla ganada.*



# ÍNDICE GENERAL

<b>I. Introducción y objetivos</b>	<b>1</b>
1. Introducción	3
1.1. Referencias	19
<b>II. Fundamentos teóricos y metodología</b>	<b>25</b>
2. Métodos mecanocuánticos y de estructura electrónica	27
2.1. Métodos mecanocuánticos y de estructura electrónica	27
2.1.1. La aproximación de Hartree-Fock	29
2.1.2. Métodos post-Hartree-Fock	36
2.1.3. Teoría del Funcional de la Densidad	43
2.2. Distribución electrónica	51
2.2.1. Funciones densidad	51
2.2.2. Matrices densidad (reducidas)	53
2.2.3. Densidades cumulantes	59
2.3. Referencias	63
3. El enlace químico en el espacio real	65
3.1. Análisis topológicos	65
3.1.1. Espacios topológicos	65
3.1.2. Topología inducida por un sistema dinámico	66
3.1.3. Topología de la densidad electrónica	71
3.1.4. Topología de la Laplaciana de la densidad electrónica	78
3.2. Herramientas para el estudio del enlace en el espacio real	81
3.2.1. Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas	81
3.2.2. Función de Localización Electrónica	84
3.2.3. Función de distribución del número de electrones	88
3.3. Referencias	95
4. Análisis de población generalizado	99
4.1. Pares electrónicos, correlación y localización/deslocalización	99
4.1.1. Pares electrónicos y densidad de pares	99
4.1.2. Hueco de cambio y correlación y correlación electrónica	104
4.1.3. Localización y deslocalización electrónica	106
4.2. Orbitales Naturales Adaptativos	110
4.2.1. Huecos de Fermi promediados en dominios (DAFHs)	110



## Índice general

4.2.2. Hacia la generalización de los DAFHs: Orbitales Naturales Adaptativos . . . . .	122
4.3. Referencias . . . . .	131
5. Dominios de probabilidad máxima . . . . .	135
5.1. Función de probabilidad . . . . .	135
5.2. Cálculo de las probabilidades $p_v(\Omega)$ . . . . .	140
5.3. El código computacional MPD . . . . .	145
5.3.1. Algoritmos de optimización . . . . .	146
5.3.2. Proceso general para el cálculo y maximización de $p_v$ . . . . .	148
5.4. Dominios de probabilidad máxima . . . . .	149
5.4.1. Aplicación para la búsqueda de capas atómicas . . . . .	149
5.4.2. Partición del espacio y complementariedad de dominios . . . . .	151
5.4.3. Ausencia de unicidad de las soluciones . . . . .	153
5.4.4. Similitudes y diferencias con otros métodos interpretativos . . . . .	156
5.4.5. Algunas aplicaciones . . . . .	159
5.5. Referencias . . . . .	176
<b>III. Dominios de Probabilidad Máxima: Discusión de resultados</b>	<b>179</b>
6. On the stability of some analytically solvable MPDs . . . . .	181
6.1. Discusión de resultados y conclusiones . . . . .	182
7. A view of covalent and ionic bonding from MPDs . . . . .	193
7.1. Discusión de resultados y conclusiones . . . . .	194
8. ELF and MPD analysis of oxides, surfaces and surface defects . . . . .	207
8.1. Discusión de resultados y conclusiones . . . . .	208
<b>IV. Orbitales Naturales Adaptativos: Discusión de resultados</b>	<b>219</b>
9. One-electron images in real space: NAdOs . . . . .	221
9.1. Discusión de resultados y conclusiones . . . . .	222
<b>V. Conclusiones y resumen</b>	<b>237</b>
10. Conclusiones . . . . .	239
11. Resumen en francés . . . . .	243
12. Resumen en inglés . . . . .	255

## **Parte I**

# **Introducción y objetivos**



# 1

## INTRODUCCIÓN

A comienzos del siglo XX la Química continuaba siendo una ciencia de naturaleza casi exclusivamente experimental. No faltaría mucho, sin embargo, para que sin abandonar su ámbito original, se adentrara en una nueva etapa donde junto con distintas ramas de la ciencia, como la Física y las Matemáticas, recorrería un largo camino a lo largo del cual habría de sufrir una revolución constante. El desencadenante que supondría el punto de inflexión para la Química sería el desarrollo de la teoría cuántica, que ya venía gestándose desde hacia unos años en un intento de dar una explicación convincente de la naturaleza de la luz y de su interacción con átomos y moléculas. Su aparición supondría un cambio tan profundo en la ciencia en general, y en la Química en particular, que trastocaría por completo la visión de los científicos y sus explicaciones e interpretaciones sobre las manifestaciones experimentales.

Un conocimiento total de los fenómenos químicos en términos mecano-clásicos no es posible dado que los electrones no obedecen las leyes de la mecánica clásica. Todo intento de estudio y comprensión de dichos fenómenos habrá de estar basado en los pilares sobre los que se fundamente la mecánica cuántica. La química cuántica (i.e. la mecánica cuántica aplicada a los problemas químicos) hace uso de las herramientas que esta última proporciona para obtener la función de onda y la correspondiente energía y geometría de una molécula, resolviendo la ecuación fundamental o de Schrödinger. Puesto que dicha ecuación no se puede resolver de manera exacta excepto para un conjunto muy reducido de sistemas, entre los que se encuentra el átomo de hidrógeno, el uso de aproximaciones adquiere una importancia capital. En muchas situaciones, las soluciones obtenidas a los problemas planteados son de una gran exactitud y precisión. Por otro lado, a medida que el tamaño del sistema crece, la obtención de soluciones precisas, con un moderado coste computacional, se ha transformado en uno de los grandes retos actuales de la disciplina.

De entre el gran abanico de fenómenos químicos susceptibles de ser estudiados por métodos teóricos y/o computacionales, el enlace químico constituye uno de los más fundamentales, pues las interpretaciones que de su estudio se desprenden constituyen el pegamento cohesionador de toda la disciplina, siendo centrales en la construcción de la denominada *intuición química*, que ha resultado básica en la predicción de la estructura, geometría, estabilidad y reactividad de las sustancias. La evolución histórica del concepto de enlace químico así como su entendimiento ha sido progresiva y ha constituido uno de los grandes retos a los que se han tenido que enfrentar los científicos. El estudio de las reacciones entre gases realizado por R. Boyle, J. L. Gay-Lussac y muchos otros, llevó a for-

mular a comienzos del siglo XIX la hipótesis por la cual las sustancias químicas están formadas por átomos, que constituirían la pieza básica de la materia, y que se combinaban entre sí en ciertas proporciones conservando su número e identidad para dar lugar a las sustancias. Mucho camino habría de recorrerse, a lo largo del cual se forjarían algunos conceptos fundamentales de la Química, hasta la pérdida del carácter indivisible del átomo gracias al descubrimiento del electrón a finales del siglo XIX. Este proceso abriría una nueva etapa para el desarrollo de una teoría electrónica del enlace químico, en el que el trabajo cumbre de G. N. Lewis *The atom and the molecule* constituiría el punto de partida.

Desde el primer momento del desarrollo de conceptos como molécula y enlace, la comunidad química ha estado intrigada sobre varias cuestiones fundamentales: ¿Qué es un enlace químico? ¿Cuáles son las fuerzas responsables que permiten mantener los átomos cercanos unos a otros? ¿Por qué se combinan los átomos en ciertas proporciones fijas? ¿Qué determina la estructura tridimensional de los átomos en una molécula? A pesar de los numerosos esfuerzos realizados, aún no se comprenden perfectamente todos los factores que determinan la respuesta a las preguntas anteriores. Hoy en día, y como resultado de un vasto número de técnicas, tenemos a nuestra disposición una ingente y detallada cantidad de información, tanto teórica como experimental, que ofrece respuestas parciales a todos estos problemas básicos. A pesar del gran avance realizado, nuestro conocimiento está aún lejos de ser completo, y a medida que nuevas moléculas se descubren y/o se sintetizan, ciertas ideas supuestamente inamovibles han de ser progresivamente reconsideradas.

La naturaleza del enlace químico continúa intrigando a la comunidad científica por varias razones. Una de ellas estriba en el difícil maridaje entre la imagen clásica de Lewis y la proporcionada por la mecánica cuántica. La primera, basada en el concepto básico de par de electrones y su compartición entre diferentes especies químicas ha resultado extremadamente fructífera, pero su fundamento mecanocuántico dista mucho de ser obvio. No hay pares de Lewis en una función de onda multielectrónica, el objeto mecanocuántico básico que contiene toda la información accesible sobre un sistema. Las funciones de onda son objetos matemáticos multidimensionales complejos, que residen en un espacio abstracto (de Hilbert) y que no pueden determinarse experimentalmente de forma directa. No dan lugar, por tanto, a representaciones visuales intuitivas de los diversos conceptos usados en química, quizá con la excepción de los sistemas moleculares más simples.

Otra procede de la ausencia de un operador observable que pueda asociarse al *enlace químico*. Así, el pilar interpretativo de la química no puede ser determinado experimentalmente. Sumando estas dos observaciones comprendemos por qué los químicos teóricos se han visto (se ven) obligados a desarrollar teorías, métodos, herramientas, conceptos . . . , a partir de los cuales sea posible *leer* la información contenida en la función de onda en el lenguaje de la química. El desarrollo de tales métodos no es una tarea simple.

Hay varios obstáculos de gran tamaño en el camino que conduce a una lectura química de la mecánica cuántica. En primer lugar tenemos el problema de la reducción de dimensionalidad. Es necesario compactar la información contenida en la función de onda hasta el espacio tridimensional en el que juegan los químicos. El vector de estado alberga mucha más información de la que necesitamos extraer y, sin compactación, nuestro empeño permanecería irrealizable. Además, es obligado consensuar de qué modo se va a extraer la información con el fin de adecuarla a los conceptos en los que estamos interesados. Aunar los modelos tan profundamente enraizados en la mente de los químicos con los resultados que la mecánica cuántica pone a nuestro alcance no es una empresa fácil.

La química moderna, en la que el concepto de enlace químico entre átomos juega un papel primordial, surge a principios del siglo XX cuando G. N. Lewis, en su artículo seminal de 1916 *The atom and the molecule* [1], establece que los pares electrónicos constituyen los bloques fundamentales de la materia. Lewis introduce el modelo del átomo cúbico y el apareamiento electrónico para explicar el enlace químico y, en su argumento original, cuando la mecánica cuántica estaba aún en su fase embrionaria, postula la violación de la ley de Coulomb para el acoplamiento electrónico. Lewis fue consciente de que la formación de pares electrónicos no se podía entender sólo en términos electrostáticos, aunque no supo explicar los mecanismos subyacentes a dicha violación hasta que la mecánica cuántica hizo su aparición. Fue entonces fácil reconocer en el principio de Pauli al principal culpable. Éste es la consecuencia más inmediata de la profunda conexión espín-estadística, que establece las propiedades de simetría de la función de onda de acuerdo con el espín entero (bosónico) o semientero (fermiónico) de las partículas del sistema. La necesaria antisimetría de la función en el caso electrónico conduce a que dos electrones con las mismas variables espinorbitales no puedan ocupar el mismo estado cuántico. Y en esta prohibición se esconde el germen del par electrónico de Lewis.

Lewis siempre mantuvo su interés por la disposición espacial de los electrones de valencia. En su modelo de "átomo cúbico" los electrones de valencia ocupan las posiciones asociadas a los vértices de un cubo, tan separados como fuera posible. Más tarde abandonaría este modelo por el de pares electrónicos dispuestos en los vértices de un tetraedro. El "átomo cúbico" tuvo que enfrentarse a varios problemas de difícil solución. Un flanco débil lo constituían los enlaces triples, para los que la estructura cúbica no ofrecía una representación simple. Otro lo constituía el átomo de litio, en el que la regla, introducida más tarde por Langmuir [2], y hoy en día conocida como del octeto, no se cumplía. Él mismo era consciente de estas limitaciones y reconocía que, en tales casos, la pareja de electrones constituía el grupo más estable. Finalmente, sugiere que para el enlace entre átomos de carbono los pares de electrones alrededor se disponen de forma tetraédrica. Más tarde, cuando se introduce el concepto de espín electrónico Linnett [3], en su modelo del "doble-cuarteto", considera que para cada conjunto de espín dado los electrones de uno y otro bloque se sitúan en las

posiciones de dos tetraedros interpenetrados, recuperándose el cubo de Lewis. El modelo de Linnett se basaba en que algunos electrones, en general en moléculas lineales, no se apareaban dos a dos, sino que sólo parecían hacerlo aquellos con diferente espín cuya localización en el eje axial de la molécula fuera más probable, dejando al resto de electrones igualmente distribuidos en un anillo alrededor del eje molecular.

El modelo de Lewis, aupado por la regla del octeto de Langmuir, puede entenderse como el origen del actual alfabeto químico, y mantiene su influencia en la imaginaria de la disciplina hasta nuestros días. Pero no fue hasta 1931 en que Linus Pauling, en el primero de su famosa serie de artículos sobre la naturaleza del enlace químico [4], logró compatibilizar la reciente teoría cuántica con el exitoso modelo de Lewis, presentando tanto el enlace constituido por un par electrónico compartido (más comúnmente conocido como enlace covalente en términos actuales) como aquel en el que el par era poseído en exclusiva por uno de los átomos (enlace iónico), como dos casos extremos de un mecanismo general. La estabilización proviene, en el primer caso, de la energía de resonancia debida a la interacción mecanocuántica de los dos electrones acoplados para formar un singlete (un efecto puramente cuántico). En el segundo es la clásica interacción electrostática entre iones la que dirige el proceso. Más recientemente se ha identificado un tercer mecanismo, denominado de desplazamiento de carga (*charge shift*), en el que la estabilización del enlace se debe a la energía de resonancia entre las estructuras covalente e iónica [5–7]. Pensar en términos de estos tres conceptos es útil, puesto que los diferentes tipos de enlace dan lugar a diferentes manifestaciones experimentales, tales como grandes momentos dipolares o roturas heretolíticas en disolventes polares para los enlaces considerados tradicionalmente como iónicos.

La ecuación de onda de Schrödinger describe la evolución mecanocuántica de un sistema en el régimen no relativista. Su solución proporciona la función de onda, que alberga toda la información accesible sobre el sistema en estudio, a pesar de que, en principio, carece de significado por sí misma. Fue Born quien propuso, gracias en parte al comportamiento corpuscular y ondulatorio de la materia introducido por de Broglie, una analogía con el comportamiento estadístico de los fotones. Desde esta perspectiva, la probabilidad de detectar un fotón en un punto del espacio es proporcional al cuadrado de la amplitud de la onda luminosa (su intensidad). Con esta guía, Born propuso interpretar la función de onda como una amplitud. Así, la probabilidad de encontrar un electrón en un punto dado vendría dada por el cuadrado de la función de onda de la partícula,  $\Psi^2$ . Sólo el cuadrado de la función de onda tiene significado físico directo en la teoría cuántica.

Es pues este cuadrado el que determina la distribución espacial de los electrones, y en los primeros intentos por conjugar las realidades química y cuántica se trató de explotar esta característica para retornar desde  $\Psi$  a la estructura tridimensional de las moléculas. Para ello, se sugirió seleccionar las disposicio-

nes más probables de los electrones de valencia, es decir, las posiciones de los electrones que maximizan  $\Psi^2$ . En moléculas simples, tal maximización conduce a disposiciones tetraédricas de los pares de valencia.

A lo largo de los años se han desarrollado una miríada de métodos para extraer información química de interés a partir de las funciones de onda. Desgraciadamente, la mayoría de ellos descansan sobre ciertos pilares que están justificados sólo en el caso de ausencia de correlación electrónica, es decir, cuando la función de onda está representada solamente por un solo determinante de Slater. La inclusión de correlación electrónica suele inducir una separación de los pares. Por ejemplo, en la molécula de agua descrita por una función de onda mono-determinantal, el máximo del cuadrado de la función de onda representa una disposición de los cuatro pares electrónicos que adquieren una geometría tetraédrica, donde los electrones con espines de diferente signo se encuentran en la misma posición. Sin embargo, cuando se introduce correlación electrónica, los electrones de diferente espín tienden a separarse, y el máximo de  $\Psi^2$  se alcanza para una situación en la que los electrones de los enlaces entre los átomos de oxígeno e hidrógeno se separan a lo largo del eje de enlace, mientras que los electrones de los pares solitarios lo hacen en direcciones perpendiculares a los ejes tetraédricos. También es posible encontrar otro máximo local, que bien se podría interpretar como dos tetraedros desplazados uno respecto del otro tal y como proponía Linnett.

En vista de ello, la maximización de  $\Psi^2$  puede no ser el procedimiento más adecuado para poder extraer información sobre la distribución espacial de los electrones. Quizá fuera más fructífero buscar regiones del espacio en las que la probabilidad de encontrar un par de electrones (asociado al par electrónico propuesto por Lewis) fuese relativamente alta. Sobre estas consideraciones se habrá de volver más tarde.

En los años subsiguientes a la aparición de la mecánica cuántica, numerosas teorías surgieron al calor de la nueva etapa que se abría en la ciencia en general, y en la Química en particular, con las que explicar las diferentes manifestaciones experimentales. Dos destacaron por encima del resto: la teoría de orbitales moleculares (*Molecular Orbital Theory*, MO) [8] y la teoría de enlace de valencia (*Valence Bond*, VB), con diferente éxito tanto en su capacidad para predecir resultados como en el futuro que les esperaba a ambas, pues la teoría orbital acabaría por imponerse, por diversos motivos, como herramienta básica para el estudio de los fenómenos químicos.

La teoría MO, sin la cual la ciencia de la química no podría comprenderse actualmente, ha sido (y continúa siendo) de una extraordinaria utilidad para estudiar y explicar multitud de conceptos, incluido el enlace químico, gracias a su extraordinario poder descriptivo y predictivo. Este éxito es debido, en parte, a que los orbitales que se derivan de cálculos simples son fáciles de modelizar. Las explicaciones y racionalizaciones a las que dan lugar conducen con facilidad a conceptos útiles tales como hiperconjugación, efectos estereoelectrónicos, etc.



Además, las explicaciones proporcionadas por el lenguaje orbital han dado lugar a conceptos sencillos, fáciles de aprehender no sólo dentro de la comunidad de químicos teóricos, sino también en el mundo de la química experimental. Por todo ello, el modelo orbital forma realmente la base de lo que conocemos como intuición química, conduciendo a una reducción drástica de la dimensionalidad de la función de onda: de un problema  $3N$  o  $(3 + 1)N$ -dimensional a  $N$  problemas (3 o 4)-dimensionales en los que el electrón mantiene su independencia. Sea mediante el uso de funciones canónicas o localizadas [9], los primeros análisis del enlace químico en la teoría MO se realizaron mediante análisis de población, de entre los que destaca el propuesto por Mulliken [10–13].

Si bien hemos de reconocer que la teoría orbital ha sido básica en el desarrollo de la química teórica, el modelo adolece de ciertas limitaciones enraizadas en su naturaleza monoeléctronica. Por un lado, la función de onda es invariante ante transformaciones orbitales, por lo que cualquier teoría del enlace químico que utilice estas funciones monoeléctronicas debe escoger una versión particular de las mismas, estando sometida a un problema de elección de referencia. Por otro, a medida que se amplía el interés por los sistemas fuertemente correlacionados crece la necesidad de construir modelos sustitutivos que no descansen en magnitudes monoeléctronicas y sean, por tanto, de validez general.

En los últimos años, la teoría de enlace de valencia, *Valence Bond* (VB), prácticamente abandonada durante casi medio siglo por sus dificultades computacionales, ha resurgido de sus cenizas gracias a importantes avances algorítmicos [14–16] que están mejorando su competitividad. Ha de notarse que una de sus limitaciones más importantes, el tamaño de los sistemas y problemas que podían abordarse con ella, ha experimentado un avance significativo [17–20]. En cualquier caso, comparte con la teoría MO una dependencia de la base orbital que define el modelo. Existen varias versiones que varían en el grado de localización u ortogonalidad de las funciones monoeléctronicas con las que se construyen las estructuras VB, y la interpretación química de los resultados que se obtiene con unas u otras versiones puede llegar a ser contradictoria.

Las limitaciones del lenguaje orbital han llevado a multitud de autores a buscar otros acercamientos que permitan discutir y explicar, sin ambigüedad y con un claro fundamento físico, las manifestaciones químicas relacionadas con el enlace. Un conjunto muy importante de estos modelos se conocen con el nombre de teorías del enlace químico en el espacio real, pues utilizan escalares o tensores de diversos órdenes que permanecen invariantes ante transformaciones orbitales y que se encuentran definidos en el espacio real. Esta búsqueda viene precedida por la constatación de que a medida que el paradigma orbital se afianzaba, gracias a los acuerdos sin precedentes entre teoría y experimento, comenzaban a surgir voces que recordaban que las funciones monoeléctronicas eran en realidad arbitrarias y que, por lo tanto, habría que basar la teoría del enlace químico en términos de verdaderos observables químico cuánticos. La adopción de nuevos métodos y herramientas alejadas del paradigma orbital por parte de la comu-

nidad química, en particular por su sector experimental, supone una dificultad añadida a las de tipo algebraico y computacional. Toda comunidad cohesionada es reticente a abrazar nuevos conceptos e ideas que provengan de otras disciplinas. La química teórica ha percibido pronto la necesidad de que el nuevo lenguaje del enlace químico se desarrolle tan parejo como sea posible al orbital, tratando de establecer correlaciones y equivalencias entre ambos lenguajes que faciliten una transición ordenada.

Es pues importante que los nuevos métodos interpretativos permitan una conexión entre los resultados precisos que proporcionan los resultados mecanocuánticos y los conceptos difusos, pero fuertemente arraigados, que viven en la mente de los químicos. Y que dicha conexión no sólo recupere la imagen orbital, sino que sea capaz de proporcionar nuevas ideas. Buscamos métodos que satisfagan los siguientes requisitos: i) que permitan recuperar conceptos químicos, incluido el de enlace, a partir de cálculos mecanocuánticos genéricos, no circunscritos a un determinado procedimiento de cálculo como los métodos MO o VB; ii) que proporcionen imágenes químicas en el espacio real; iii) que sean simples y visuales, es decir, que su fundamento y significado físico sea fácilmente comprensible para la comunidad experimental; iv) que sean capaces de generar modelos que expliquen y racionalicen la información obtenida y sean válidos para realizar predicciones.

Retomando la idea expuesta anteriormente relativa a la definición de regiones del espacio que permitan ofrecernos información sobre la disposición espacial de los electrones, nos encontramos ante un problema de carácter fundamental: la teoría cuántica no proporciona fronteras definidas entre las regiones en las que se mueven los electrones. De hecho, no existe (no puede existir) una localización perfecta para la posición de un electrón en una región dada del espacio. Sin embargo, y dado que los conceptos de pares electrónicos y enlaces impregnan la visión de los químicos, la comunidad de químicos teóricos se ha esforzado durante mucho tiempo en determinar cómo encontrar una manera fácil, sencilla, y sobre todo rigurosa de dividir el espacio real en regiones con un significado físico y químico.

Este es el paraguas básico que cubre a la mayor parte de las denominadas teorías de enlace en el espacio real (por contraposición al espacio de Fock), en el que tienen lugar los fenómenos químicos. Dicho enfoque también se conoce como el del análisis topológico de la función de onda, y tiene su germen en el trabajo llevado a cabo por Richard F. W. Bader, de la Universidad McMaster, en Canadá, a partir de mediados de la década de 1960. Bader mostró cómo aplicar las leyes de la mecánica cuántica a subsistemas abiertos (en el sentido termodinámico, permeables al intercambio electrónico) en el espacio tridimensional. Dentro de este nuevo paradigma, el espacio se divide en regiones a través de la topología inducida en  $R^3$  por diversos campos escalares, entre los que destaca la densidad electrónica. En los últimos años se ha hecho popular el nombre

de topología químico-cuántica (*Quantum Chemical Topology*, QTC) para guardar bajo un mismo acrónimo a todas las técnicas que comparten estas ideas.

De entre los distintos campos escalares que pueden utilizarse para definir una partición topológica, el más directo para el estudio de la distribución de los electrones es la densidad electrónica. Su capacidad para encerrar toda la información del sistema es consecuencia del artículo fundacional de Hohenberg y Kohn [21]. Su uso topológico procede de la relación prácticamente biunívoca existente entre la posición de los máximos de la densidad electrónica y la de los núcleos del sistema. Recordemos que el primer teorema de Hohenberg y Kohn garantiza que la densidad electrónica determina el Hamiltoniano del sistema, la posición de los núcleos y, por ende, el vector de estado. La teoría cuántica de átomos en moléculas (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*, QTAIM) [22] propuesta por Bader es el máximo exponente de los métodos interpretativos basados en la densidad en el espacio real. La división del espacio siguiendo un esquema topológico de la densidad genera regiones tridimensionales asociadas a cada uno de los núcleos (cuencas atómicas), separadas entre sí por superficies a través de las cuales el flujo de la densidad electrónica se hace nulo. Esta partición es exhaustiva, y las diferentes regiones no solapantes completan el espacio molecular. Como cada máximo está relacionado con una posición nuclear se recupera el concepto del átomo dentro de la molécula, así como el de grupo funcional. Asimismo, y puesto que la división es exhaustiva, los valores esperados de los distintos operadores mecanocuánticos en cada una de estas regiones se suman aditivamente para recuperar el valor esperado del sistema en su conjunto.

Los análisis topológicos no sólo determinan una partición exhaustiva del espacio, sino que lo discretizan. En vez de examinar campos continuos en el espacio molecular, podemos considerar solo su comportamiento en algunos puntos específicos de particular importancia. Bader demostró que los puntos críticos del campo, aquellos en los que el gradiente se anula, pueden ser dotados de significado físico y químico particular. En  $\mathbb{R}^3$  existen cuatro tipos diferentes de éstos, caracterizados por sus curvaturas: máximos, sillas de primer y segundo orden y mínimos locales. La extraordinaria capacidad de compactación de la información que introduce pasar del examen de un campo continuo al del análisis de las características de un conjunto discreto y pequeño de puntos no nos puede dejar impasibles. Debido a ello, el análisis de las propiedades de los puntos críticos no degenerados de la densidad electrónica constituyó uno de los grandes éxitos iniciales de la teoría. Los puntos de silla de primer orden, situados necesariamente sobre la superficie divisoria entre dos regiones atómicas y conocidos como puntos críticos de enlace (*bond critical point*, BCP) fueron rápidamente identificados con enlaces químicos, y las sillas de segundo orden o puntos de anillo, con anillos cerrados de enlaces. Una vez localizados los puntos críticos, el análisis de otros escalares o tensores en sus posiciones aporta información adicional. Por ejemplo, el laplaciano de la densidad en uno de estos puntos determina cómo la densidad electrónica se acumula o fuga localmente del mismo. El laplaciano

contiene, pues, información sobre el tipo de interacción química considerada. A lo largo de los años se han estudiado numerosísimos campos en las posiciones de los puntos críticos moleculares, que han conducido a un gran número de correlaciones con diversas propiedades físicas y químicas de los sistemas investigados: electronegatividad, basicidad, dureza, etc.

Aunque el análisis topológico permite extraer información muy útil acerca del enlace en los sistemas moleculares, no proporciona información directa sobre los pares de Lewis. La partición QTAIM es atómica, y no existen regiones específicas del espacio que alberguen pares de electrones (solitarios, enlazados, de *core*). Comoquiera que estos objetos son también básicos para la comprensión de la estructura electrónica —pensemos en el éxito de la teoría de repulsión de pares electrónicos de valencia (*valence shell electron pair repulsion*, VSEPR) [23]—, ha habido intentos variados de formular particiones del espacio que los proporcione. Los primeros, basados en la laplaciana de la densidad, no tuvieron demasiado éxito, posiblemente por la ausencia de relación directa entre este escalar y la densidad de pares. Pronto se recurrió a ella como una manera eficiente de acceder al grado de localización o deslocalización electrónica en una región espacial dada. Muchas de las propuestas utilizan la repulsión de Pauli, determinada a través del estudio del hueco de Fermi [24] como objeto básico, pero es una función particular la que ha logrado mayor notoriedad y éxito. Nos referimos a la función de localización electrónica propuesta por Becke y Edgecombe en 1990 [25], que habitualmente se conoce por sus siglas en inglés, ELF (*Electron Localization Function*), y que ha demostrado ser particularmente útil en el análisis del enlace químico [26].

La función ELF se propuso en un primer momento a partir de la densidad de probabilidad condicionada de espines paralelos. Sin embargo, pronto se demostró que también puede interpretarse en términos del exceso local de energía cinética debido a la repulsión de Pauli, mediante la diferencia entre la densidad de energía cinética de un sistema bosónico con la misma densidad electrónica (límite inferior de la energía cinética) y la de un sistema fermiónico. Esta diferencia proporciona una idea sobre dónde la reorganización de la densidad debida al principio de Pauli tiene un mayor peso. Es decir, dónde la localización de los electrones adquiere un mayor importancia, que puede interpretarse en cierto sentido como equivalente a aquellas regiones propuestas por el formalismo de Lewis para los pares electrónicos.

Se han propuesto numerosos campos escalares con los que realizar particiones espaciales además de los aquí detallados, pero sólo comentaremos brevemente uno más, el método NCI o de interacciones no covalentes (*Non-covalent interactions*), que utiliza el gradiente reducido de la teoría de los funcionales de la densidad. NCI [27, 28] goza de una clara aceptación en la comunidad y permite obtener información semicuantitativa de la naturaleza de las interacciones intermoleculares.

Detengámonos brevemente en la información que puede obtenerse de una partición espacial exhaustiva. Por ejemplo, preguntémosnos por el número promedio de electrones que encierra cada volumen. Se esperaría encontrar un número promedio de dos electrones asociado a una región donde los modelos de la química afirman que existe un par electrónico. Dado que el operador número no conmuta con el hamiltoniano del sistema, ninguna partición podrá asignar un número definido de electrones a un recinto del espacio tridimensional, por lo que es necesario entender las fronteras de las regiones como permeables a los electrones. Solo podemos hablar de un número promedio de partículas, y por tanto, para caracterizar dicha distribución electrónica, habrán de utilizarse conceptos tales como promedios, fluctuaciones y probabilidades de encontrar tal o cuál número de electrones en un dominio. A menor fluctuación, mayor localización.

El concepto de localización espacial tiene parte de sus orígenes en el trabajo llevado a cabo por Daudel y colaboradores [29] que se interesaron por la función que determina la probabilidad de encontrar un número de electrones dado en una determinada región del espacio. La propuesta inicial de Daudel consistía en encontrar regiones, o como él las denominó *loges*, que minimizaran la entropía de Shannon de una determinada distribución. Debido a las grandes dificultades computacionales y algebraicas encontradas, no fue posible hasta muy recientemente recuperar las ideas seminales de Daudel. Destaca el trabajo de Andreas Savin, que propuso utilizar estas probabilidades con el objeto de analizar la distribución de los electrones en regiones del espacio [30], y también llevar a cabo un análisis de la distribución estadística en las regiones del espacio propuestas por las particiones QAIM y ELF [31].

Asimismo, y continuando sobre las ideas y el trabajo realizado por Savin, A. Martín Pendás y colaboradores, llevaron a cabo el análisis de la distribución estadística de los electrones aplicado a una partición completa del espacio proporcionada por la teoría de átomos en moléculas, extensión que condujo al concepto de la función de distribución del número de electrones (*Electron Number Distribution Function*, EDF) [32–34]. El estudio de estos objetos es el germen de una interpretación estadística del enlace químico, y permite además una conexión entre las características de una EDF en particular con los conceptos clásicos de covalencia e ionicidad de una determinada interacción. Disponemos, por tanto, de los objetos necesarios para llevar a cabo el análisis estadístico de la distribución electrónica una vez propuesta una partición determinada del espacio, y con ellos realizar un estudio sobre el enlace químico en el espacio real desde otro ángulo.

Otra punto de vista interesante es el de generar regiones del espacio que maximicen la probabilidad de encontrar un número determinado de electrones. En lugar de utilizar la división del espacio generada por otros y diversos métodos interpretativos, la idea fundamental consistiría en emplear dichas probabilidades como variable básica para generar una partición del espacio propia. Este es el pilar sobre el que se fundamenta y sustenta el método conocido como de los

dominios de máxima probabilidad (*Maximum Probability Domains*, MPDs). El método MPD satisface los requisitos enumerados anteriormente. Primero, los dominios que maximizan la probabilidad de encontrar 2 electrones pueden ser asociados de manera natural a los pares electrónicos de Lewis. Segundo, las regiones MPDs proporcionan imágenes directas de enlaces y pares solitarios en el espacio real. Asimismo, el concepto de resonancia, de carácter probabilístico en su naturaleza, deviene de forma natural. Además, las cantidades fundamentales del método, es decir, la función de probabilidad y los dominios MPD son al mismo tiempo matemáticamente simples, fáciles de formular y conceptualmente sencillas de entender.

Los dominios MPD se presentan como una poderosa herramienta, a la par que rigurosa, para el redescubrimiento de los conceptos químicos a partir de funciones de onda, aunque la utilización del método sobre sistemas químicos de interés está aún en sus primeras etapas. Después de algunas primeras aplicaciones a través de un programa sencillo [35], así como de cálculos Monte Carlo cuántico [36] en sistemas simples, donde se trabaja directamente con el cuadrado de la función de onda, los resultados obtenidos permiten vislumbrar que la maximización de la probabilidad de encontrar un número de electrones en una región del espacio, puede enriquecer nuestro conocimiento sobre las estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos. En fechas más recientes, se han analizado con el método las propiedades básicas de los dominios [37]. Como resultado de esta tesis, también se ha inspeccionado la imagen ofrecida por el método en dos de los tipos más característicos de enlaces: el enlace iónico y el enlace covalente [38] y se sigue trabajando en el desarrollo de algoritmos y programas capaces de optimizar eficientemente dichos dominios en moléculas y sólidos. La obtención de un MPD se encuadra dentro de la teoría de optimizaciones dependientes de la forma, basada en el concepto de las denominadas derivadas de forma (*shape derivative*). A medida que el número de sistemas analizados con el método crecía, surgieron dudas acerca del verdadero carácter de máximo de los dominios encontrados mediante el algoritmo de optimización. Un reciente artículo que emana de nuestro trabajo [39] ha tratado de arrojar algo de luz sobre esta cuestión. El método MPD no se circunscribe solamente a átomos o moléculas, sino que su capacidad de aplicación sobre todo tipo de sistemas es *a priori* ilimitada, como demuestran los estudios llevados a cabo últimamente en sistemas periódicos [40–43], a los que también hemos contribuido en la presente memoria.

Es un hecho destacable que si bien los métodos QTAIM y ELF generan una partición exhaustiva del espacio, en el método MPD dicha exhaustividad no necesariamente se cumple. A primera vista, esto puede interpretarse como una limitación del método. No existen pruebas rigurosas de dicha ausencia de exhaustividad, por lo que se sigue dudando sobre si el solapamiento entre distintas regiones es provocado por las limitaciones de los algoritmos implementados en la actualidad, o si por el contrario, surge de forma natural. Si así fuera, el sola-

pamiento entre regiones permitiría, por ejemplo, interpretar el carácter fluxional del ion  $\text{CH}_5^+$  que presenta una estructura en la que los protones pueden moverse libremente en el “fluido” generado por los cuatro dominios asociados a los pares electrónicos. O en el sistema  $\text{FHF}^-$ , donde al solapamiento se le ha atribuido un significado químico relevante en términos de coexistencia de distintas estructuras resonantes [36].

En el modelo orbital, que ha evolucionado hasta convertirse en una herramienta extraordinariamente predictiva, la mayor parte de las magnitudes empleadas son difíciles de generalizar cuando la correlación electrónica juega un papel importante. En este sentido, el enlace químico es todavía hoy una teoría monoeléctronica, y cómo la correlación cambia la visión del enlace una de las cuestiones pendientes de la química teórica y computacional. Como las teorías del enlace químico en el espacio real proporcionan cantidades orbitales invariantes y además admiten una generalización inmediata a casos correlacionados, representan una herramienta por explorar en estas nuevas situaciones. Para ello es necesario generalizar a estos nuevos supuestos las cantidades y los índices que se utilizan en los modelos monoeléctronicos. Requeriremos, obviamente, que tiendan suavemente a las magnitudes utilizadas en la teoría MO, introducidas por Mulliken mediante una partición de la población electrónica en centros o grupos de centros atómicos, a medida que la correlación desaparece. Constituirán pues un análisis de población generalizado.

La forma más sencilla de garantizar la invariancia orbital de los nuevos conceptos es basarlos en densidades reducidas o matrices densidad reducidas (*reduced density matrix*, RDMs). Desde este punto de vista, la QTAIM utiliza la densidad de primer orden, y la función ELF y otras técnicas tales como la basada en el indicador de localizabilidad electrónica (*Electron Localizability Indicator*, ELI) [44], o el método de átomos cuánticos interaccionantes (*Interacting Quantum Atoms*, IQA) desarrollado en nuestra Universidad [45] utilizan la matriz densidad de segundo orden. La obtención de índices de enlace de uno o varios centros a partir de RDMs requiere su condensación en regiones espaciales. Tras lo ya comentado en esta introducción, no debe resultar extraño que escojamos alguna de las particiones topológicas que se han introducido brevemente, como la proporcionada por la QTAIM.

El empleo conjunto de RDMs y de particiones QTAIM del espacio permite definir una jerarquía de índices de enlace que evolucionan hacia descriptores ya conocidos a medida que se elimina la correlación electrónica [46]. Las matrices densidad reducidas de orden  $\nu$  ( $\nu$ -RDMs) contienen términos que no se pueden escribir en función de RDMs de orden inferior. Estos términos se conocen como densidades cumulantes (reducidas) de orden  $\nu$  ( $\nu$ -th order (reduced) cumulant densities,  $\nu$ -(R)CDs) o simplemente cumulantes de orden  $\nu$ . Constituyen la parte irreducible de las  $\nu$ -RDMs y contienen las contribuciones asociadas a las correlaciones irreducibles entre las partículas.

En la Universidad de Oviedo se ha demostrado que dos de sus propiedades básicas (la extensividad y la recursividad) permiten la generalización de los índices de enlace tradicionales en el espacio real a funciones de onda arbitrariamente correlacionadas y para un número cualesquiera de centros. Estos índices de enlace multicéntricos se obtienen mediante integración de las CDs en las cuencas generadas por la partición QTAIM. Paul Ziesche [47] ha mostrado que las  $\nu$ -CDs son realmente las generadoras (en el sentido estadístico) de las fluctuaciones de  $\nu$  partículas. Los índices de enlace  $\nu$ -céntricos aquí definidos miden el grado de dependencia estadística existente en una población electrónica dividida en  $\nu$  centros, y establecen una clara y estrecha conexión entre las EDFs y las CDs que, por otra parte, aún no se ha explorado.

Dado que el enlace químico tradicional es básicamente bicéntrico y bielectrónico, el análisis de la densidad de pares gozará de un *status* especial. La densidad de pares puede entenderse como un caso particular de RDM, la parte diagonal de la matriz densidad reducida de orden 2 (2-RDM). Su cumulante (de orden 2) no es más que la densidad de cambio y correlación, ampliamente conocida, y su condensación en el espacio real puede realizarse de varias maneras. Uno de estos procedimientos es el análisis de población de pares propuesto por Robert Ponec, en Praga. Análisis posteriores, sin embargo, llevaron a Ponec a desviar su atención hacia el análisis de las probabilidades condicionadas (que describen la distribución de un electrón cuando otro electrón de referencia se encuentra fijo en una cierta posición o región). Éste conduce a la condensación del hueco de Fermi sobre regiones del espacio tridimensional (generadas por la QTAIM), y a la definición de los denominados huecos de Fermi promediados en dominios (*domain averaged Fermi holes*, DAFH) [48, 49]. Estos objetos han proporcionado un número importante de resultados relevantes sobre la naturaleza del enlace químico.

Ponec mostró que los DAFHs pueden diagonalizarse en la base de orbitales ocupados, conduciendo a una expansión de las densidades atómicas en contribuciones monoeléctricas que denominó orbitales naturales regionales o de dominio (*Domain Natural Orbitals*, DNOs). El lenguaje DNO vuelve a ser monoeléctrico, por lo que resulta más fácil de manipular en términos de tradición química. Los DNOs recuperan las imágenes habituales proporcionadas por la teoría de orbitales moleculares en un marco general basado en funciones de onda correlacionadas. Podría suponer uno de los cimientos con los que reemplazar el modelo orbital.

Aunque el análisis desde el punto de vista de los DAFH puede ser aplicado tanto a funciones de onda correlacionadas como no correlacionadas, sus principales aplicaciones se han llevado a cabo, hasta el momento, sobre las segundas. Su estrecha relación con las EDFs se ha explorado [50] en nuestro laboratorio, estableciéndose que los DNOs describen electrones estadísticamente independientes y que permiten reconstruir la EDF completa en el caso de una partición exhaustiva del espacio en dos regiones. Cuando la correlación electrónica es



crucial, un reciente artículo ha analizado el significado y la interpretación de los DNOs y sus números de ocupación [51].

La brillante idea de Ponec puede generalizarse sin dificultad para analizar enlaces multicéntricos. Los DAFHs no son otra cosa que condensaciones mono-céntricas del segundo cumulante, por lo que podemos imaginar condensaciones multicéntricas de cumulantes de orden superior. Así, promediando un  $\nu$ -CD en  $\nu - 1$  dominios espaciales obtendremos una densidad que podrá ser sometida al procedimiento de diagonalización descrito en el párrafo anterior. Aparece así una jerarquía de funciones monoeléctricas que describen enlaces químicos multicéntricos. Estas funciones han venido en denominarse orbitales naturales adaptativos (*Natural Adaptive Orbitals*, NAdOs), y poco a poco están comenzando a dar resultados satisfactorios [52], algunos de los cuales se presentan en esta memoria.

Con estos preámbulos, el objetivo final en el que se enmarca la presente memoria de tesis es el de avanzar en algunos de los frentes relevantes de la teoría del enlace químico en el espacio tridimensional, en donde se suceden los fenómenos naturales.

La estructura de la memoria de Tesis Doctoral es como sigue. Tras una introducción general (PARTE I) en la que se han examinado los antecedentes y el estado del conocimiento en los modelos y teorías propuestos para estudiar el enlace químico en el espacio real, se abordan los fundamentos metodológicos del trabajo realizado. Así, la PARTE II, consta de un primer capítulo en el que se resumirán brevemente algunos de los métodos de estructura electrónica utilizados para generar las funciones de onda de los sistemas estudiados. Puesto que no se pretende realizar una presentación detallada de los diferentes métodos computacionales, se anima al lector a consultar la bibliografía sugerida para una incursión más específica en cada uno de los métodos. Por lo tanto, solo las nociones generales serán expuestas, incidiéndose quizá de un modo más profundo allí donde algún punto puede tener más relevancia para el trabajo posterior. En este primer capítulo también se presentara uno de los objetos básicos sobre las que se fundamenta el proyecto aquí desarrollado: las matrices densidad reducidas (RDMs). Éstas serán utilizadas para definir índices de enlace multicéntricos mediante condensación espacial.

Comoquiera que el procedimiento basado en las RDMs no puede desarrollarse sin una partición del espacio en regiones químicamente significativas, el segundo capítulo se centra sobre cómo el análisis topológico y la topología que induce un sistema dinámico permiten realizar dicha partición. Centramos la exposición en topología de la densidad electrónica, que ha dado lugar al desarrollo de la QTAIM. La división del espacio generada permite identificar las regiones con entidades atómicas, y por tanto, con una imagen claramente agradable para el químico. También expondremos brevemente el fundamento metodológico del análisis de la función ELF, con dos objetivos básicos: mostrar cómo la partición

espacial que genera está asociada al par de Lewis, e introducir, con su ayuda los conceptos de localización electrónica, par electrónico, etc.

Los capítulos tercero y cuarto aparecen como el resultado convergente de las teorías, métodos, herramientas y conceptos desarrollados en los capítulos precedentes, y constituyen el fundamento metodológico que se empleará en las PARTE III y IV. Asimismo, en el capítulo 3 se introducen las funciones de distribución del número de electrones (EDFs). El empleo de estas herramientas permite conocer la distribución estadística de una población electrónica en un sistema. Esta distribución constituye el germen del método de los dominios de probabilidad máxima (MPD), una de las dos partes más importantes de la presente Tesis Doctoral.

En el capítulo 4, se tratará el análisis de población generalizado. Constituye una parte esencial del análisis teórico del enlace químico. Los fenómenos de localización electrónica, deslocalización, densidad de pares, correlación electrónica, agujero de Fermi, etc. En este capítulo, se pretende mostrar como la generalización del análisis del agujero de Fermi promediado en dominios conduce a los orbitales naturales adaptativos (NAdOs), que creemos constituyen unas herramientas válidas, a la par que eficientes y poderosas, para cambiar la perspectiva de la teoría MO por la perspectiva del espacio tridimensional. Permiten realizar un trasvase de los conceptos relacionados con el enlace químico desde de espacio de Hilbert al espacio real, y recuperar las mismas imágenes obtenidas en el primero.

El capítulo 5 aborda el método de los dominios de probabilidad máxima (MPDs). Como constituye un método novedoso para redescubrir los fenómenos relacionados con el enlace, trataremos de dar respuesta a algunas de las cuestiones básicas acerca del mismo: ¿qué es? ¿en qué se fundamenta? ¿cuáles son sus características? ¿qué imágenes puede proporcionar? ¿en qué se diferencia de otros métodos? Asimismo, se presentará una introducción al código computacional empleado.

Las PARTES III y IV constituyen un compendio de los trabajos científicos publicados o enviados para publicación que son resultado directo del trabajo desarrollado en estos años.

La PARTE III consta de tres capítulos, en los que se hace un recorrido sobre los dominios de probabilidad máxima a través de los artículos científicos publicados, comenzando por el estudio analítico de los MPDs, pasando por el análisis MPD en átomos y moléculas sencillas, y llegando al análisis MPD en sólidos cristalinos. En el primero de ellos, *On the stability of some analytically solvable Maximum Probability Domains* [39], se analiza la estabilidad de un conjunto de MPDs modelo obtenidos analíticamente, mediante la introducción y utilización del concepto denominado Hessiano de forma o *shape Hessian* con el que se puede obtener información acerca de la verdadera naturaleza de las soluciones obtenidas. El capítulo 8 presenta el artículo *A view of covalent and ionic bonding from Maximum Probability Domains* [38]. Muestra cómo se comportan los MPDs

en un conjunto de sistemas moleculares sencillos, caracterizados por presentar enlaces covalentes e iónicos, y analiza las imágenes obtenidas a partir de ellos. Finalmente, en el último trabajo continuamos con la evolución lógica en el estudio de los MPDs para realizar un análisis en sistemas periódicos, enfocando el estudio hacia algunos óxidos covalentes e iónicos. Las conclusiones y resultados obtenidos se resumen en el trabajo *Electron Localization Function and Maximum Probability Domains analysis of semi-ionic oxides crystals, surfaces and surfaces defects*. [43].

El estudio teórico del enlace químico mediante los orbitales naturales adaptativos es parte integrante de la PARTE IV, en la cual se presenta el artículo *One-electron images in real space: Natural adaptive orbitals* [52].

Para finalizar, la PARTE V contiene las conclusiones generales de la Tesis Doctoral, así como un resumen de la misma tanto en lengua inglesa como en lengua francesa.

## 1.1 REFERENCIAS

- [1] G. N. LEWIS, *The atom and the molecule*, J. Am. Chem. Soc., 38 (1916), pp. 762–785. (Citada en la página 5.)
- [2] I. LANGMUIR, *The arrangement of electrons in atoms and molecules*, J. Am. Chem. Soc., 41 (1919), pp. 868–934. (Citada en la página 5.)
- [3] J. W. LINNETT, *A modification of the Lewis–Langmuir octet rule*, J. Am. Chem. Soc., 83 (1961), pp. 2643–2653. (Citada en la página 5.)
- [4] L. PAULING, *The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the Quantum Mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules*, J. Am. Chem. Soc., 53 (1931), pp. 1367–1400. (Citada en la página 6.)
- [5] G. SINI, P. MAÎTRE, P. C. HIBERTY, AND S. S. SHAIK, *Covalent, ionic and resonating single bonds*, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 229 (1991), pp. 163–188. (Citada en la página 6.)
- [6] S. S. SHAIK, P. MAÎTRE, G. SINI, AND P. C. HIBERTY, *The charge-shift bonding concept. Electron-pair bonds with very large ionic-covalent resonance energies*, J. Am. Chem. Soc., 114 (1992), pp. 7861–7866. (Citada en la página 6.)
- [7] S. S. SHAIK, D. DANOVICH, W. WU, AND P. C. HIBERTY, *Charge-shift bonding and its manifestations in chemistry*, Nat. Chem., 1 (2009), pp. 443–449. (Citada en la página 6.)
- [8] B. M. GIMARC, *Molecular structure and bonding. The qualitative molecular orbital approach*, Academic Press, New York, 1979. (Citada en la página 7.)
- [9] J. E. LENNARD-JONES, *The spatial correlation of electrons in molecules*, J. Chem. Phys., 20 (1952), pp. 1024–1029. (Citada en la página 8.)
- [10] R. S. MULLIKEN, *Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I*, J. Chem. Phys., 23 (1955), pp. 1833–1840. (Citada en la página 8.)
- [11] R. S. MULLIKEN, *Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. II. Overlap populations, bond orders, and covalent bond energies*, J. Chem. Phys., 23 (1955), pp. 1841–1846. (Citada en la página 8.)
- [12] R. S. MULLIKEN, *Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. III. Effects of hybridization on overlap and gross AO populations*, J. Chem. Phys., 23 (1955), pp. 2338–2342. (Citada en la página 8.)

- [13] R. S. MULLIKEN, *Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. IV. Bonding and antibonding in LCAO and Valence Bond theories*, J. Chem. Phys., 23 (1955), pp. 2343–2346. (Citada en la página 8.)
- [14] W. WU, P. SU, S. S. SHAIK, AND P. C. HIBERTY, *Classical Valence Bond approach by modern methods*, Chem. Rev., 111 (2011), pp. 7557–7593. (Citada en la página 8.)
- [15] B. BRAÏDA, E. DERAT, S. HUMBEL, P. C. HIBERTY, AND S. S. SHAIK, *The Valence Bond workshop in Paris: The phoenix rises from the ashes or, has a love story with MO-Based theories begun?*, Chem. Phys. Chem., 13 (2012), pp. 4029–4030. (Citada en la página 8.)
- [16] D. USHARANI, W. LAI, C. LI, H. CHEN, D. DANOVICH, AND S. S. SHAIK, *A tutorial for understanding chemical reactivity through the Valence Bond approach*, Chem. Soc. Rev., 43 (2014), pp. 4968–4988. (Citada en la página 8.)
- [17] Z. CHEN, Q. ZHANG, AND W. WU, *A new algorithm for energy gradients and orbital optimization in Valence Bond theory*, Science in China B, 39 (2009), pp. 1424–1429. (Citada en la página 8.)
- [18] X. CHEN, Q. CHENG, J. SONG, X. CHI, AND W. WU, *Using automatic differentiation in the optimization of Xiamen software*, Journal on Numerical Methods and Computer Applications, 30 (2009), pp. 21–29. (Citada en la página 8.)
- [19] J. SONG, Z. CHEN, S. S. SHAIK, AND W. WU, *An efficient algorithm for complete active space Valence Bond self-consistent field calculation*, J. Comp. Chem., 34 (2013), pp. 38–48. (Citada en la página 8.)
- [20] Z. CHEN, X. CHEN, AND W. WU, *Nonorthogonal orbital based N-body reduced density matrices and their applications to Valence Bond theory. ii. An efficient algorithm for matrix elements and analytical energy gradients in VBSCF method*, J. Chem. Phys., 138 (2013), pp. 164120:1–12. (Citada en la página 8.)
- [21] P. HOHENBERG AND W. KOHN, *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. B, 136 (1964), pp. 864–971. (Citada en la página 10.)
- [22] R. F. W. BADER, *Atoms in Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1990. (Citada en la página 10.)
- [23] R. J. GILLESPIE, *Fifty years of the VSEPR model*, Coord. Chem. Rev., 252 (2008), pp. 1315–1327. (Citada en la página 11.)
- [24] R. F. W. BADER AND M. E. STEPHENS, *Spatial localization of the electronic pair and number distributions in molecules*, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975), pp. 7391–7399. (Citada en la página 11.)

- [25] A. D. BECKE AND K. E. EDGECOMBE, *A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems*, J. Chem. Phys., 92 (1990), pp. 5397–5403. (Citada en la página 11.)
- [26] B. SILVI AND A. SAVIN, *Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions*, Nature, 371 (1994), pp. 683–686. (Citada en la página 11.)
- [27] E. R. JOHNSON, S. KEINAN, P. MORI-SÁNCHEZ, J. CONTRERAS-GARCÍA, A. J. COHEN, AND W. YANG, *Revealing Noncovalent Interactions*, J. Am. Chem. Soc., 132 (2010), pp. 6498–6506. (Citada en la página 11.)
- [28] J. CONTRERAS-GARCÍA, E. R. JOHNSON, S. KEINAN, R. CHAUDRET, J. PIQUEMAL, D. N. BERATAN, AND W. YANG, *NCIPLOT: A program for plotting noncovalent interaction regions*, J. Chem. Theo. Comp., 7 (2011), pp. 625–632. (Citada en la página 11.)
- [29] R. DAUDEL, *The fundamentals of theoretical chemistry*, Pergamon, Oxford, 1968. (Citada en la página 12.)
- [30] A. SAVIN, *Reviews of Modern Quantum Chemistry*, K. D. Sen, Ed. World Scientific Publishing, Singapore, 2002. (Citada en la página 12.)
- [31] E. CHAMORRO, P. FUENTEALBA, AND A. SAVIN, *Electron probability distribution in AIM and ELF basins*, J. Comput. Chem., 24 (2003), pp. 496–504. (Citada en la página 12.)
- [32] E. FRANCISCO, A. MARTÍN PENDÁS, AND M. A. BLANCO, *Electron number probability distributions for correlated wave functions*, J. Chem. Phys., 126 (2007), pp. 094102:1–13. (Citada en la página 12.)
- [33] A. MARTÍN PENDÁS, E. FRANCISCO, AND M. A. BLANCO, *Spin resolved electron number distribution functions: How spins couple in real space*, J. Chem. Phys., 127 (2007), pp. 144103:1–10. (Citada en la página 12.)
- [34] E. FRANCISCO, A. MARTÍN PENDÁS, AND M. A. BLANCO, *EDF: Computing electron number probability distribution functions in real space from molecular wave functions*, Comp. Phys. Commun., 178 (2008), pp. 621–634. (Citada en la página 12.)
- [35] A. GALLEGOS, R. CARBÓ-DORCA, F. LODIER, E. CANCÈS, AND A. SAVIN, *Maximal Probability Domains in linear molecules*, J. Comput. Chem., 26 (2005), pp. 455–460. (Citada en la página 13.)
- [36] A. SCEMAMA, M. CAFFAREL, AND A. SAVIN, *Maximum Probability Domains from Quantum Monte Carlo calculations*, J. Comput. Chem., 28 (2007), pp. 442–454. (Citada en las páginas 13 y 14.)

- [37] O. MAFRA LOPES JR., B. BRAÏDA, M. CAUSÀ, AND A. SAVIN, *Understanding Maximum Probability Domains with simple models*, Prog. Theor. Chem. Phys., 22 (2012), pp. 173–184. (Citada en la página 13.)
- [38] M. MENÉNDEZ, A. MARTÍN PENDAS, B. BRAÏDA, AND A. SAVIN, *A view of covalent and ionic bonding from Maximum Probability Domains*, Comp. Theor. Chem., (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2014.10.004>. (Citada en las páginas 13 y 17.)
- [39] M. MENÉNDEZ AND A. MARTÍN PENDÁS, *On the stability of some analytically solvable Maximum Probability Domains*, Theor. Chem. Acc., 133 (2014), pp. 1539:1–8. (Citada en las páginas 13 y 17.)
- [40] M. CAUSÀ AND A. SAVIN, *Maximum Probability Domains in the solid-state structures of the elements: the diamond structure*, Z. Anorg. Allg. Chem., 637 (2011), pp. 882–884. (Citada en la página 13.)
- [41] M. CAUSÀ AND A. SAVIN, *Maximum Probability Domains in crystals: The rock-salt structure*, J. Phys. Chem. A, 115 (2011), pp. 13139–13148. (Citada en la página 13.)
- [42] M. CAUSÀ, M. D'AMORE, C. GARZILLO, AND *et al.*, *Applications of Density Functional Theory to Biological and Bioinorganic Chemistry*, vol. 150, M.V. Putz, D.M. Mingos. Book Series: Structure and Bonding, Springer (Berlin, Heidelberg), 2013. (Citada en la página 13.)
- [43] M. CAUSÀ, M. D'AMORE, F. GENTILE, M. MENÉNDEZ, AND M. CALATAYUD, *Electron Localization Function and Maximum Probability Domains analysis of semi-ionic oxide crystals, surfaces and surface defects.*, Comp. Theor. Chem., (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2014.11.001>. (Citada en las páginas 13 y 18.)
- [44] F. R. WAGNER, M. KOHOUT, AND Y. GRIN, *Direct space decomposition of ELL-D: Interplay of charge density and pair-volume function for different bonding situations*, J. Phys. Chem. A, 112 (2008), pp. 9814–9828. (Citada en la página 14.)
- [45] M. A. BLANCO, A. MARTÍN PENDÁS, AND E. FRANCISCO, *Interacting Quantum Atoms: A correlated energy decomposition scheme based on the Quantum Theory of Atoms in Molecules*, J. Chem. Theor. Comput., 1 (2005), pp. 1096–1109. (Citada en la página 14.)
- [46] E. FRANCISCO, A. MARTÍN PENDÁS, M. GARCÍA-REVILLA, AND R. ÁLVAREZ BOTO, *A hierarchy of chemical bonding indices in real space from reduced density matrices and cumulants*, Comp. Theor. Chem., 1003 (2014), pp. 71–78. (Citada en la página 14.)

- [47] P. ZIESCHE, *On relations between correlation, fluctuation and localization*, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 527 (2000), pp. 35–50. (Citada en la página 15.)
- [48] R. PONEC, *Electron pairing and chemical bonds. Chemical structure, valences and structural similarities from the analysis of the fermi holes*, J. Math. Chem., 21 (1997), pp. 323–333. (Citada en la página 15.)
- [49] R. PONEC, *Electron pairing and chemical bonds. Molecular structure from the analysis of pair densities and related quantities*, J. Math. Chem., 23 (1998), pp. 85–103. (Citada en la página 15.)
- [50] E. FRANCISCO, A. MARTÍN PENDAS, AND M. A. BLANCO, *A connection between domain-averaged Fermi hole orbitals and electron number distribution functions in real space*, J. Chem. Phys., 131 (2009), pp. 124125:1–11. (Citada en la página 15.)
- [51] E. FRANCISCO, A. MARTÍN PENDÁS, AND A. COSTALES, *On the interpretation of domain averaged Fermi hole analyses of correlated wavefunctions*, Phys. Chem. Chem. Phys., 16 (2014), pp. 4586–4597. (Citada en la página 16.)
- [52] M. MENÉNDEZ, R. ÁLVAREZ BOTO, E. FRANCISCO, AND A. MARTÍN PENDÁS, *One-electron images in real space: Natural adaptive orbitals*, J. Comput. Chem. (enviado). (Citada en las páginas 16 y 18.)





**Parte II**

**Fundamentos teóricos y  
metodología**



# 2 | MÉTODOS MECANOCUÁNTICOS Y DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

## 2.1 MÉTODOS MECANOCUÁNTICOS Y DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

El objetivo fundamental de los métodos mecanocuánticos de estructura electrónica es resolver, de la manera más precisa y eficaz, la ecuación fundamental que gobierna el comportamiento no relativista de los sistemas, la ecuación de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{d\Psi}{dt} = \hat{\mathcal{H}}\Psi, \quad (2.1)$$

donde  $\Psi$  es la función de onda que describe el sistema y  $\hat{\mathcal{H}}$  es el operador Hamiltoniano. La mayoría de los problemas químicos se pueden resolver considerando estados estacionarios (independientes del tiempo) y no relativistas. En estas condiciones, sea un sistema constituido por  $N$  electrones y  $M$  núcleos, descrito por una función de onda  $\Psi$ , la ecuación de Schrödinger, en unidades atómicas ( $ua$ ), viene dada por

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = E\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M), \quad (2.2)$$

donde  $E$  es la energía del sistema,  $\mathbf{x}_i$  denota conjuntamente las coordenadas espaciales  $\mathbf{r}_i$  y espinoriales  $\sigma_i$  del electrón  $i$  ( $\mathbf{x}_i = \mathbf{r}_i \sigma_i$ ) y  $\mathbf{R}_\alpha$  son las coordenadas espaciales del núcleo  $\alpha$ . El operador Hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}$  representa la energía total y se define como

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \\ & + \sum_{i>j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Los índices  $i, j$  y  $A, B$  denotan a los electrones y a los núcleos respectivamente, y los dos primeros términos representan la energía cinética de electrones y núcleos, siendo  $M_A$  la masa del núcleo  $A$  y  $\nabla_\zeta^2$  el operador laplaciana del electrón  $\zeta$ , que en coordenadas cartesianas es de la forma

$$\nabla_\zeta^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_\zeta^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_\zeta^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_\zeta^2}. \quad (2.4)$$

Los restantes tres términos definen la energía potencial del Hamiltoniano y representan la interacción electrostática entre los núcleos y los electrones, y las interacciones repulsivas electrón-electrón y núcleo-núcleo respectivamente.

Dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer (BO), se considera que los electrones se mueven en un potencial definido por los núcleos, que se mantienen fijos, como consecuencia de la mayor masa de éstos respecto de aquéllos. En estas condiciones, la energía cinética de los núcleos es cero y el potencial núcleo-núcleo deviene en una constante. El Hamiltoniano del sistema se denomina Hamiltoniano electrónico, y queda expresado como

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_{\text{elec}} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i>j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ &= \hat{\mathcal{T}} + \hat{\mathcal{V}}_{Ne} + \hat{\mathcal{V}}_{ee},\end{aligned}\tag{2.5}$$

donde  $\hat{\mathcal{T}}$ ,  $\hat{\mathcal{V}}_{Ne}$  y  $\hat{\mathcal{V}}_{ee}$  son los operadores que representan la energía cinética de los electrones, el potencial núcleo-electrón y el potencial electrón-electrón respectivamente.

De forma análoga a 2.2, es posible escribir

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{elec}}\Psi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}}\Psi_{\text{elec}},\tag{2.6}$$

donde  $\Psi_{\text{elec}}$  representa la función de onda electrónica y  $E_{\text{elec}}$  la energía electrónica del sistema. Ambas dependen explícitamente de las coordenadas de los electrones y paraméricamente de las coordenadas nucleares. La energía total del sistema es por tanto una suma de la energía electrónica y de la constante proveniente de la energía de repulsión núcleo-núcleo

$$E_{\text{total}} = E_{\text{elec}} + E_{\text{nuc}} = E_{\text{elec}} + \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}.\tag{2.7}$$

De ahora en adelante, y dado que la aproximación BO se asumirá a largo de todo el manuscrito, se suprimirá el subíndice “elec”.

De acuerdo con la naturaleza de carácter probabilístico de la mecánica cuántica, solo al cuadrado de la función de onda se le puede atribuir una interpretación física:

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N\tag{2.8}$$

representa la probabilidad conjunta de que los electrones 1, ..., N se encuentren en un elemento de volumen  $d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N$ . Una consecuencia de la interpretación probabilística de la función de onda es que la integral de la ecuación 2.8 sobre todas las coordenadas del sistema es igual a 1, por lo que la probabilidad de encontrar las N partículas en cualquier posición del espacio ha de ser exactamente la unidad. Toda función que cumple esta propiedad se dice normalizada.

Puesto que los electrones son partículas fermiónicas, la función de onda que describe a un sistema constituido de electrones ha de ser antisimétrica ante el intercambio en la coordenadas de las partículas, de tal modo que

$$\hat{P}\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = (-1)^p \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N), \quad (2.9)$$

donde  $\hat{P}$  es un operador que permuta los índices de las  $N$  coordenadas y  $p$  es su paridad. El principio de exclusión de Pauli, resultado de la naturaleza antisimétrica para la función de onda de partículas fermiónicas, constituye uno de los principios mecanocuánticos más básicos. Las consecuencias que subyacen a este principio son enormes y de una naturaleza fundamental.

Para la gran mayoría de sistemas, excepto para los casos más simples, como pueden ser el átomo de hidrógeno y sistemas hidrogenoides tales como  $H_2^+$ , no es posible encontrar soluciones exactas para la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (ec. 2.6). El problema que ha de afrontarse es el de muchos cuerpos, por lo que solo es posible encontrar y describir soluciones aproximadas. La obtención de soluciones más precisas y exactas ha sido posible gracias a los enormes avances computacionales en los últimos tiempos. Sin embargo, el tiempo de cálculo requerido para generar dichas soluciones aún continúa siendo en muchos casos un cuello de botella computacional. En las siguientes secciones, se mostrarán los fundamentos teóricos básicos de los métodos de estructura electrónica más importantes con los que poder obtener aproximaciones a la función de onda.

### 2.1.1 La aproximación de Hartree-Fock

El método de Hartree-Fock [53] es central a la química cuántica pues ha jugado un papel importantísimo en elucidar la estructura electrónica de átomos, moléculas y sistemas periódicos. Constituye la aproximación más simple para resolver la ecuación de Schrödinger. Es, además, el primer paso hacia el diseño de métodos más complejos, en los que la correlación electrónica esté incluida explícitamente. La esencia básica de la aproximación es sustituir el complejo problema de muchos cuerpos por un problema de un solo cuerpo en el que la repulsión interelectrónica se trata de manera promediada.

Bajo este escenario, la función de onda electrónica  $\Psi$  de un sistema  $N$ -electrónico viene dada por un producto antisimetrizado de espinorbitales  $\{\chi_i\}_{i=1,N}$ , conocido como determinante de Slater

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.10)$$

que se puede expresar de manera más compacta como

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det [\chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) \dots \chi_N(\mathbf{x}_N)], \quad (2.11)$$

y donde el factor  $(N!)^{-1/2}$  es una constante de normalización.

Los espinorbitales son los objetos básicos sobre los que se construye la teoría. Son el producto de una función espacial denominada orbital  $\psi(\mathbf{r})$  y una función de espín, que podrá ser  $\alpha$  o  $\beta$  para el caso particular de electrones ( $\alpha(\sigma)$  y  $\beta(\sigma)$ ):

$$\begin{aligned} \chi_i^\alpha(\mathbf{x}) &= \psi_i^\alpha(\mathbf{r})\alpha(\sigma), \\ \chi_i^\beta(\mathbf{x}) &= \psi_i^\beta(\mathbf{r})\beta(\sigma). \end{aligned} \quad (2.12)$$

La función de onda expresada mediante el determinante de Slater (ec. 2.10) cumple el principio de exclusión de Pauli. La aproximación HF es un método variacional en el que la función de onda constituye la mejor aproximación al estado fundamental dada la estructura asumida para  $\Psi$ . De acuerdo con el principio variacional, el valor esperado de la energía obtenido con una función  $\Psi$  bien comportada siempre constituye un límite superior a la energía del estado fundamental ( $E_0$ ). Así,

$$E_{\text{HF}} = \langle \Psi_{\text{HF}} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_{\text{HF}} \rangle \geq E_0, \quad (2.13)$$

donde la igualdad solo se cumpliría en el hipotético caso en el que la función de onda  $\Psi_{\text{HF}}$  fuera la función de onda exacta del sistema.

Como el  $\hat{\mathcal{H}}$  electrónico de un sistema multielectrónico se puede escribir en términos de operadores mono y bielectrónicos

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i^N \hat{h}_i + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \hat{v}_{ij}, \quad (2.14)$$

donde  $\hat{h}_i = \hat{h}(\mathbf{x}_i)$  es el operador monoeléctrico,

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}, \quad (2.15)$$

y  $\hat{v}_{ij} = v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$  es la interacción electrón-electrón

$$\hat{v}_{ij} = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.16)$$

para evaluar el valor esperado de la energía correspondiente al Hamiltoniano será necesario obtener los términos mono y bielectrónicos que surgen de  $\hat{h}_i$  y  $\hat{v}_{ij}$ . La energía HF es, por lo tanto,

$$E_{\text{HF}} = \langle \Psi_{\text{HF}} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_{\text{HF}} \rangle = \sum_i^N h_i + \sum_i^N \sum_{j>i}^N (J_{ij} - K_{ij}). \quad (2.17)$$

El elemento de matriz  $h_i$  es el promedio de la energía cinética y potencial como consecuencia de la atracción electrostática entre los núcleos y el electrón descrito por el espinorbital  $\chi_i$ , y viene dado por la integral monoeléctronica

$$h_i = \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_i \rangle = \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \left[ \frac{-1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \right] \chi_i(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1. \quad (2.18)$$

El elemento de matriz  $J_{ij}$ , denominado integral de Coulomb, es la energía potencial que provoca la repulsión electrostática entre dos electrones, con funciones densidad  $\chi_i^*(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1)$  y  $\chi_j^*(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_2)$ . Se expresa mediante la integral bielectrónica

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle \\ &= \iint \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Por último, el elemento de matriz  $K_{ij}$ , denominado integral de intercambio, se define mediante otra integral bielectrónica tal que

$$\begin{aligned} K_{ij} &= \langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle \\ &= \iint \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \chi_j(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \end{aligned} \quad (2.20)$$

que es cero a menos que los espinorbitales  $\chi_i$  y  $\chi_j$  tengan el mismo espín.

### Las ecuaciones de Hartree-Fock

La minimización de la energía  $E_{HF}$ , sujeta a la condición de que el conjunto de espinorbitales sea ortonormal,  $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$ , conduce a las ecuaciones Hartree-Fock expresadas en su forma integro-diferencial como

$$\left[ \hat{h}(\mathbf{x}_1) + \sum_{i \neq j}^N \hat{J}_j(\mathbf{x}_1) - \sum_{i \neq j}^N \hat{K}_j(\mathbf{x}_1) \right] \chi_i(\mathbf{x}_1) = \epsilon_i \chi_i(\mathbf{x}_1), \quad (2.21)$$

donde  $\epsilon_i$  es la energía orbital del espinorbital  $\chi_i$  y  $\hat{h}$  ya está previamente definido (ec. 2.15). En segundo lugar,  $\hat{J}_j$  es un operador local, se define como el operador de Coulomb y representa el potencial promedio sobre un electrón descrito por  $\chi_i$

$$\hat{J}_j(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1) = \left[ \int \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \chi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \right] \chi_i(\mathbf{x}_1). \quad (2.22)$$

Finalmente,  $\hat{K}_j$ , conocido como operador de intercambio, es un operador no local que es consecuencia de la naturaleza antisimétrica del determinante de Slater. No tiene un análogo clásico como el operador de Coulomb y representa el efecto



que produce el intercambio de dos electrones cualesquiera al actuar sobre un espinorbital,

$$\hat{\mathcal{K}}_j(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \left[ \int \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \chi_i(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \right] \chi_j(\mathbf{x}_1). \quad (2.23)$$

El conjunto de términos entre corchetes en la expresión 2.21 es un operador monoeléctrico que se conoce como operador de Fock,  $\hat{f}$ .

Analizando las ecuaciones 2.22 y 2.23 es fácil mostrar que

$$\left[ \hat{\mathcal{J}}_j(\mathbf{x}_1) - \hat{\mathcal{K}}_j(\mathbf{x}_1) \right] \chi_j(\mathbf{x}_1) = 0, \quad (2.24)$$

por lo que el operador  $\hat{f}$  se puede expresar como

$$\hat{f}(\mathbf{x}_1) = \hat{h}(\mathbf{x}_1) + \sum_j^N \hat{\mathcal{J}}_j(\mathbf{x}_1) - \hat{\mathcal{K}}_j(\mathbf{x}_1). \quad (2.25)$$

Como se puede apreciar, se trata de una suma de dos operadores monoeléctricos: el operador hamiltoniano monoeléctrico  $\hat{h}(\mathbf{x}_1)$  y el operador potencial conocido como operador de Hartree-Fock  $\vartheta^{\text{HF}}(\mathbf{x}_1)$ ,

$$\vartheta^{\text{HF}}(\mathbf{x}_1) = \sum_j^N \hat{\mathcal{J}}_j(\mathbf{x}_1) - \hat{\mathcal{K}}_j(\mathbf{x}_1), \quad (2.26)$$

por lo que

$$\hat{f}(\mathbf{x}_1) = \hat{h}(\mathbf{x}_1) + \vartheta^{\text{HF}}(\mathbf{x}_1). \quad (2.27)$$

Las ecuaciones Hartree-Fock dadas en 2.21, empleando la notación de Dirac, se expresan como

$$\hat{f}|\chi_i\rangle = \epsilon_i|\chi_i\rangle. \quad (2.28)$$

Esta expresión es una ecuación de pseudovalores propios donde el conjunto de los  $\{\epsilon_i\}$  representa los valores propios y el conjunto de los espinorbitales  $\{\chi_i\}$  sus funciones propias (los orbitales Hartree-Fock canónicos). Bajo esta aproximación, se puede apreciar como el método HF es un modelo de partículas independientes en el sentido de que cada espinorbital es una función propia de un operador monoeléctrico,  $\hat{f}$ . Las interacciones entre los electrones se describen de una manera promediada. Es decir, cada electrón no interactúa de manera individual con el campo generado por los restantes  $N - 1$  electrones sino con el campo promedio proporcionado por los operadores de Coulomb e intercambio.

Las ecuaciones HF se han de resolver a través de un proceso iterativo que se conoce como el método del campo autoconsistente (*self-consistent field*, SCF), puesto que el operador de Fock depende de sus funciones propias (los espinorbitales) y son éstas, a su vez, las soluciones del problema.

### Hartree-Fock restringido y no restringido

Dado que el Hamiltoniano electrónico (no relativista) no contiene las coordenadas espinoriales, conmuta con los operadores de espín  $\hat{S}_2$  y  $\hat{S}_z$

$$\left[ \hat{\mathcal{H}}, \hat{S}^2 \right] = 0 \quad \left[ \hat{\mathcal{H}}, \hat{S}_z \right] = 0, \quad (2.29)$$

por lo que las funciones propias del Hamiltoniano deben ser a su vez funciones propias de los operadores de espín:

$$\hat{S}^2 |\Phi\rangle = S(S+1) |\Phi\rangle, \quad (2.30a)$$

$$\hat{S}_z |\Phi\rangle = M_S |\Phi\rangle. \quad (2.30b)$$

Un determinante de Slater construido a partir de  $N_\alpha$  orbitales con espín  $\alpha$  y  $N_\beta$  orbitales con espín  $\beta$  será una autofunción del operador  $\hat{S}_z$  con valor propio  $M_S = 1/2(N_\alpha - N_\beta)$ . El requisito expresado en 2.30b se cumple para toda función de onda representada por un determinante de Slater mientras que casi nunca se satisface para 2.30a.

Si los espinorbitales que describen a los electrones  $\alpha$  y  $\beta$  no comparten la misma función espacial, el método HF se denomina Hartree-Fock no restringido (*unrestricted Hartree-Fock*, UHF). En este caso, las ecuaciones HF toman la forma

$$\hat{f}^\alpha \psi_i^\alpha(\mathbf{r}) = \epsilon_i^\alpha \psi_i^\alpha(\mathbf{r}), \quad (2.31)$$

donde

$$\hat{f}^\alpha = \hat{h} + \sum_j^N \hat{g}_j - \sum_j^{N_\alpha} \hat{\mathcal{K}}_j^\alpha. \quad (2.32)$$

Resulta necesario realizar la distinción acerca de si el operador actúa sobre el orbital  $\alpha$  o  $\beta$  (el operador  $\hat{\mathcal{K}}_j^\alpha$  solo opera sobre los  $N_\alpha$  electrones de espín  $\alpha$ ). Lógicamente, existe una expresión semejante para la parte  $\beta$ .

En el caso particular de que los espinorbitales dispongan de la misma función espacial se tiene que

$$\begin{aligned} \chi_i^\alpha(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r})\alpha(\sigma), \\ \chi_i^\beta(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r})\beta(\sigma), \end{aligned} \quad (2.33)$$

y

$$\hat{f}\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.34)$$

donde

$$\hat{f} = \hat{h} + \sum_j^{N/2} (2\hat{g}_j - \hat{\mathcal{K}}_j). \quad (2.35)$$

En este caso, el determinante es una función propia de los operadores  $\hat{S}^2$  y  $\hat{S}_z$ , (para sistemas de capa cerrada) y el procedimiento se conoce como Hartree-Fock restringido (*restricted Hartree-Fock*, RHF). Resulta más sencillo de resolver que el caso UHF dado que los orbitales  $\alpha$  y  $\beta$  tienen la misma función espacial y por lo tanto, el operador de Fock será idéntico en ambos casos.

Asimismo, se puede aplicar el método RHF a sistemas de capa abierta y adquiere el nombre de Hartree-Fock restringido de capa abierta (*restricted open shell Hartree-Fock*, ROHF). En él, se emplean orbitales moleculares doblemente ocupados para los electrones apareados y orbitales monoocupados para los electrones no emparejados. Al contrario que para la aproximación UHF, la función de onda ROHF es una función propia del operador  $\hat{S}_2$  (no posee contaminación de espín).

### Solución para las ecuaciones RHF

En principio, existe un número infinito de soluciones para la ecuación 2.28. En la práctica, la solución de la ecuación de Hartree-Fock se realiza mediante la introducción de un conjunto de funciones de base espaciales conocidas, lo que conduce a las denominadas ecuaciones de Roothaan, que convierten las ecuaciones de Hartree-Fock integro-diferenciales en un conjunto de ecuaciones algebraicas que se pueden resolver con las técnicas matriciales convencionales.

De este modo, los orbitales moleculares (*molecular orbitals*, MO)  $\{\psi_i\}$  se expanden, generalmente aunque no de manera exclusiva, mediante una combinación lineal de orbitales atómicos (*linear combination of atomic orbitals*, LCAO)  $\{\phi_\lambda\}$  que constituye el conjunto de funciones de base conocidas de dimensión  $N_{\text{basis}}$ ,

$$\psi_i = \sum_{\lambda}^{N_{\text{basis}}} C_{\lambda i} \phi_{\lambda} \quad (2.36)$$

Dentro del esquema proporcionado por LCAO, el cálculo de los orbitales moleculares Hartree-Fock consiste en minimizar la energía con respecto a los coeficientes  $C_{\lambda i}$ , que especifican los MOs. Así pues, utilizando la ecuación 2.36 en la ecuación 2.34, multiplicando por  $\phi_{\mu}^*$  e integrando se tiene

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda}^{N_{\text{basis}}} C_{\lambda i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \hat{f}(\mathbf{r}_1) \phi_{\lambda}(\mathbf{r}_1) \\ = \epsilon_i \sum_{\lambda}^{N_{\text{basis}}} C_{\lambda i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\lambda}(\mathbf{r}_1), \end{aligned} \quad (2.37)$$

que de forma más compacta se escribe como

$$\sum_{\lambda}^{N_{\text{basis}}} C_{\lambda i} \langle \phi_{\mu} | \hat{f} | \phi_{\lambda} \rangle = \epsilon_i \sum_{\lambda}^{N_{\text{basis}}} \langle \phi_{\mu} | \phi_{\lambda} \rangle. \quad (2.38)$$

Si se introducen las matrices de solapamiento  $\mathbf{S}$  cuyos elementos son

$$S_{\mu\lambda} = \langle \phi_\mu | \phi_\lambda \rangle, \quad (2.39)$$

y la matriz de Fock  $\mathbf{F}$  con elementos

$$F_{\mu\lambda} = \langle \phi_\mu | \hat{f} | \phi_\lambda \rangle \quad (2.40)$$

la ecuación 2.38 adquiere la siguiente forma (ecuaciones de Roothaan),

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon. \quad (2.41)$$

En la expresión anterior,  $\epsilon$  representa la matriz diagonal que contiene las energías orbitales  $\epsilon_{ij} = \epsilon_i \delta_{ij}$  y  $\mathbf{C}$  es la matriz de coeficientes de la expansión LCAO.

Los elementos  $F_{\mu\lambda}$  de la matriz de Fock se pueden expresar como

$$F_{\mu\lambda} = H_{\mu\lambda}^{\text{core}} + \sum_{\nu\sigma} P_{\nu\sigma} [2(\phi_\mu \phi_\lambda | \phi_\sigma \phi_\nu) - (\phi_\mu \phi_\nu | \phi_\sigma \phi_\lambda)], \quad (2.42)$$

donde se ha introducido la matriz densidad

$$P_{\nu\sigma} = \sum_i^{N/2} C_{\mu i} C_{\lambda i} \quad (2.43)$$

y  $H_{\mu\lambda}^{\text{core}}$  representa la integral

$$H_{\mu\lambda}^{\text{core}} = \langle \phi_\mu | \hat{h} | \phi_\lambda \rangle. \quad (2.44)$$

La expresión final para la matriz de Fock indicada en 2.42 contiene un parte monoeléctronica  $\mathbf{H}^{\text{core}}$ , que es constante dada una base, un término constituido por la matriz densidad  $\mathbf{P}$  y un conjunto de integrales bielectrónicas,

$$(\phi_\mu \phi_\lambda | \phi_\mu \phi_\sigma) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \phi_\lambda(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_\mu^*(\mathbf{r}_2) \phi_\sigma(\mathbf{r}_2) \quad (2.45)$$

Dado que la matriz de Fock,  $\mathbf{F}$ , depende de la matriz densidad,  $\mathbf{P}$ , que depende a su vez de la matriz de coeficientes,  $\mathbf{C}$ , para resolver las ecuaciones de Roothaan se requiere de un procedimiento SCF. Asimismo, es habitual que el conjunto de funciones de base no sea ortonormal, por lo que es preciso llevar a cabo un proceso de ortogonalización de la base mediante un conjunto de transformaciones unitarias, que den lugar a que las ecuaciones de Roothaan se puedan expresar a través del clásico problema de autovalores de forma matricial.

Es importante destacar que el número de soluciones encontradas no es igual al número  $N$  de electrones sino al número de funciones de base empleadas,  $N_{\text{basis}}$ . En la inmensa mayoría de los casos  $N_{\text{basis}} \gg N$ , por lo que es necesario escoger un subconjunto de soluciones para las ecuaciones Hartree-Fock. Normalmente, se construye el estado fundamental mediante la ocupación de los orbitales más bajos en energía con el conjunto de los  $N$  electrones, obviando el resto de orbitales (principio de Aufbau). El conjunto de orbitales utilizados para definir el estado de referencia se conoce como el de orbitales ocupados, mientras que el resto constituye los orbitales virtuales, que se emplean normalmente para la construcción de funciones de onda para estados excitados o con correlación.

### 2.1.2 Métodos post-Hartree-Fock

El movimiento de los electrones depende de la posición instantánea del resto y, en promedio, están más alejados que los descritos por la función de onda HF. En la aproximación HF, la probabilidad de que dos electrones con espines paralelos se encuentren en el mismo punto del espacio es cero, por lo que su movimiento está correlacionado. Sin embargo, no lo está en el caso de electrones con espines opuestos. Generalmente, la energía de correlación  $E_{\text{corr}}$  se define como

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exacta}} - E_{\text{HF}} \quad (2.46)$$

donde  $E_{\text{exacta}}$  es la energía exacta no relativista del estado fundamental del sistema y  $E_{\text{HF}}$  es la energía Hartree-Fock. Aunque la correlación electrónica no supone una gran cantidad de energía es esencial para describir correctamente la estructura electrónica de los sistemas, por lo que su incorporación es de vital importancia.

#### *Correlación dinámica*

La correlación dinámica está provocada por el movimiento correlacionado de los electrones con espines opuestos, no descrito correctamente dentro del formalismo HF. Tiene su origen en el término de repulsión coulombiana a través de  $1/r_{ij} \equiv 1/|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  del operador Hamiltoniano. Su contribución al formalismo HF no está descrito como consecuencia de la sustitución del término interelectrónico por un campo promedio. Desde un punto de vista matemático, la función de onda exacta de un sistema, además de cumplir la condición de continuidad en todo el espacio de configuración, ha de satisfacer las condiciones de cúspide sobre las singularidades coulombianas:

$$\begin{aligned} \lim_{\mathbf{r}_{i\alpha} \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{r}_{i\alpha}} \right) &= -Z_{\alpha} \Psi(\mathbf{r}_i = 0), \\ \lim_{\mathbf{r}_{ij} \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \right) &= \frac{1}{2} \Psi(\mathbf{r}_{ij} = 0), \end{aligned} \quad (2.47)$$

donde se asume que se ha promediado en todas las direcciones. La primera expresión se refiere al potencial nuclear, siendo  $\mathbf{r}_{i\alpha}$  la distancia del electron  $i$  al núcleo  $\alpha$  con carga atómica  $Z_{\alpha}$ . La segunda corresponde a un par de electrones y está relacionada directamente con el concepto de hueco de Coulomb. Las funciones de onda HF satisfacen la primera de ellas pero no la segunda, que está asociada a la correlación. El término interelectrónico genera alrededor de cualquier electrón una región en la cual la probabilidad de encontrar simultáneamente otro electrón en sus cercanías es nula.

#### *Correlación estática*

La correlación estática (no dinámica), también conocida como de largo rango, proviene de aquellas configuraciones energéticamente bajas que pueden interac-

tuar fuertemente con la configuración del estado fundamental Hartree-Fock. Su origen es la naturaleza inherentemente monodeterminantal del método que resulta inadecuado para describir sistemas en los que existen varias configuraciones próximas en energía. Este tipo de correlación se puede tratar con las técnicas SCF multiconfiguracionales. La incorrecta descripción de la disociación de moléculas a nivel HF se puede corregir mediante el empleo de más configuraciones (determinantes) con energías cercanas a la del estado fundamental. Debido a ello, se dice que este error es consecuencia de los efectos provocados por la cuasidegeneración de estados. Estos efectos son, a su vez, importantes en estados excitados y metales de transición.

### *Método de Interacción de Configuraciones*

El método de Interacción de Configuraciones, conceptualmente sencillo pero no computacionalmente, constituye un posible paso posterior al método HF con el que mejorar la descripción de la estructura electrónica. La idea básica del método consiste en diagonalizar el Hamiltoniano N-electrónico en la base de los posibles determinantes de Slater, dada una base determinada de funciones, que constituyen la expansión de la función de onda. Así, sea una función de onda constituida por un conjunto K de determinantes de Slater,  $\{\psi\}$ , construidos sobre una base, generalmente ortonormal, de M espinorbitales,  $\{\chi\}$ ,

$$\Psi_{CI} = \sum_r^K C_r \psi_r, \quad (2.48)$$

$$\psi_r = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det [\chi_1^r(\mathbf{x}_1) \chi_2^r(\mathbf{x}_2) \dots \chi_M^r(\mathbf{x}_N)], \quad (2.49)$$

donde  $\chi_1^r, \chi_2^r, \dots, \chi_N^r$  es el subconjunto de los  $N < M$  espinorbitales empleados para construir el determinante  $\psi_r$ , y los coeficientes  $C_r$  se obtienen variacionalmente minimizando la energía total,  $E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ .

Los diversos determinantes de Slater se pueden clasificar atendiendo a su diferente constitución relativa respecto a la configuración Hartree-Fock. Por lo tanto, la expansión de la función de onda mediante las distintas clases de determinantes se puede escribir como

$$\begin{aligned} \Psi_{CI} = \sum_r^K C_r \psi_r = C_0 \psi_0 + \sum_{ia} C_i^a \psi_i^a + \sum_{\substack{a>b \\ i>j}} C_{ij}^{ab} \psi_{ij}^{ab} \\ + \sum_{\substack{a>b>c \\ i>j>k}} c_{ijk}^{abc} \psi_{ijk}^{abc} + \dots, \end{aligned} \quad (2.50)$$

donde  $i, j, k, \dots$  son los índices de los espinorbitales ocupados en  $\psi$  mientras que  $a, b, c, \dots$  son los índices que representan a los espinorbitales virtuales, y  $\psi_0$  es la configuración HF. Así pues,  $\psi_i^a, \psi_{ij}^{ab}, \psi_{ijk}^{abc}, \dots$  son los determinantes mono,

bi, tri, ..., excitados en los que los espinorbitales ocupados en  $\psi$  se ha sustituido por espinorbitales virtuales. Por ejemplo,  $\psi_{ij}^{ab}$  denota una configuración donde dos electrones ha sido excitados desde los MOs  $i, j$  hasta los MOs  $a, b$ .

Cuando todas las posibles combinaciones independientes de determinantes se incluyen en la expansión de  $\Psi$ , el método se conoce como *full*-CI. La función CI resulta la mejor aproximación posible, en un sentido variacional, a la  $\Psi$  exacta dentro de la base considerada. Si el conjunto de funciones de base es completo, tiende a infinito, la expansión CI de la función de onda es exacta. En estas condiciones, el valor esperado de la energía resulta ser

$$E_{\text{exacta}} = \langle \Psi_{\text{exacta}} | \hat{H} | \Psi_{\text{exacta}} \rangle, \quad (2.51)$$

que es la que aparece en la ecuación 2.46.

El cómputo de funciones de onda *full*-CI es muy costoso computacionalmente, por lo que su aplicabilidad solo se circunscribe a sistemas relativamente pequeños. Normalmente, no se incluyen todos los determinantes posibles, considerándose solo aquellos en los que las excitaciones de los electrones se truncan hasta un orden determinado, dando lugar a una jerarquía de aproximaciones. De este modo, CIS (*Configuration Interaction with Single excitations*), incluye todas las posibles monoexcitaciones, CISD (*Configuration Interaction with Single and Double excitations*), incluye todas las mono y biexcitaciones posibles, CISDT implica mono, bi y triexcitaciones, etc. La aproximación CISD constituye el nivel de aproximación más habitual, pues son las mono y biexcitaciones las más importantes a la hora de disminuir la energía del estado fundamental.

El truncamiento de las excitaciones hasta un orden determinado implica una limitación en la descripción de  $\Psi$ , que genera que los métodos CI truncados no sean ni *size-consistent* ni *size-extensive*. La primera característica refleja el hecho que la energía de dos sistemas a separación infinita es la suma de la energía de cada sistema por separado. La segunda característica indica que la energía de un sistema ha de comportarse (ha de aumentar) linealmente con el número de subsistemas independientes. El efecto más notorio que la falta de estas características produce es que la precisión del método se verá degradada a medida que el tamaño del sistema aumente (al contrario de lo que ocurre con HF y *full*-CI, que poseen la característica *size-extensive*).

**LA MATRIZ CI** La energía CI se obtiene mediante la diagonalización de la matriz del Hamiltoniano electrónico en la base de los determinantes de Slater. Para mostrar la expresión para la matriz CI, se toma la función de onda  $\Psi_{\text{CI}}$ , expresada de acuerdo con la ecuación 2.50. Para una mayor comodidad de escritura, el conjunto de las monoexcitaciones se representa como  $|S\rangle$ ,  $|D\rangle$  es el conjunto de las biexcitaciones,  $|T\rangle$  las triexcitaciones, etc. El teorema de Brillouin y las reglas de Slater simplifican la estructura de la matriz CI.

- **Teorema de Brillouin:** Los determinantes correspondientes a las monoexcitaciones no interactúan directamente con el determinante Hartree-Fock de referencia.

Así pues, todos los términos  $\langle \psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | S \rangle$  cancelan. Las reglas de Slater provocan que todos los elementos de matriz correspondientes a dos determinantes que difieren en más de dos espinorbitales (i.e.  $\langle \psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | T \rangle$ ,  $\langle S | \hat{\mathcal{H}} | Q \rangle$ , ...) también cancelen. De este modo, la matriz CI tiene la siguiente estructura de bloque:

$$\begin{bmatrix} \langle \psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \psi_0 \rangle & 0 & \langle \psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | D \rangle & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \langle S | \hat{\mathcal{H}} | S \rangle & \langle S | \hat{\mathcal{H}} | D \rangle & \langle S | \hat{\mathcal{H}} | T \rangle & 0 & \dots \\ \langle D | \hat{\mathcal{H}} | \psi_0 \rangle & \langle D | \hat{\mathcal{H}} | S \rangle & \langle D | \hat{\mathcal{H}} | D \rangle & \langle D | \hat{\mathcal{H}} | T \rangle & \langle D | \hat{\mathcal{H}} | Q \rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (2.52)$$

**ENERGÍA DE CORRELACIÓN EN EL MÉTODO CI** La energía de correlación, definida en 2.46, se puede recuperar a partir del estado fundamental a nivel *full*-CI del sistema molecular. Si se toma la función de onda expresada mediante la ecuación 2.50, y se establece una condición de normalización intermedia,

$$\langle \Psi_{CI} | \psi_0 \rangle = 1, \quad (2.53)$$

cuanto mayor sea la contribución de la configuración Hartree-Fock ( $\psi_0$ ) a la función de onda global  $\Psi_{CI}$ , más exacta será la aproximación realizada. Del mismo modo, la energía del estado fundamental  $E_{CI}$  es

$$\hat{\mathcal{H}} | \Psi_{CI} \rangle = E_{CI} | \Psi_{CI} \rangle. \quad (2.54)$$

Mediante la aplicación de la definición para la energía de correlación dada en 2.46, y multiplicando a ambos lado de la ecuación por  $\langle \psi_0 |$ , se tiene

$$\langle \Phi_0 | \hat{\mathcal{H}} - E_{HF} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | E_{CI} - E_{HF} | \Phi_0 \rangle = E_{corr}, \quad (2.55)$$

donde se ha hecho uso de la condición de normalización intermedia. Combinando las reglas de Slater y el teorema de Brillouin,  $E_{corr}$  es de la forma

$$E_{corr} = \sum_{\substack{i < j \\ a < b}} C_{ij}^{ab} \langle \psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \psi_{ij}^{ab} \rangle. \quad (2.56)$$

La energía de correlación se determina únicamente a través de las dobles excitaciones. Las monoexcitaciones solo contribuyen indirectamente mediante su acoplamiento a dobles. Aunque las excitaciones de tercer, cuarto y orden superior están también acopladas, el peso que representan en la expansión CI de la función de onda es menor. Como consecuencia de ello, el método CISD es el que se emplea rutinariamente.



### Método Coupled Cluster

El método *Coupled Cluster* (CC) aborda el problema de la correlación electrónica introduciendo el concepto de operador de onda,  $\hat{\Upsilon}$ , que transforma la función de onda de referencia,  $\Phi_0$ , en la función de onda exacta del sistema,

$$\Psi = \hat{\Upsilon}\Phi_0, \quad (2.57)$$

La definición de dicho operador es flexible y depende del tipo de expansión utilizada para definir la función de referencia. De acuerdo con la expansión proporcionada por CI, la función de onda exacta se escribe como

$$\Psi = \left( \hat{1} + \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \dots \right) \Phi_0, \quad (2.58)$$

donde el operador de onda  $\hat{\Upsilon}$  se define como  $\hat{\Upsilon} = \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \dots$ , siendo los  $\hat{C}_i$  los operadores que generan las mono, bi, tri, ..., excitaciones, que se pueden expresar de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \hat{C}_1 &= \sum_{i,a} C_i^a \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i, \\ \hat{C}_2 &= \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} C_{ij}^{ab} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i, \\ \hat{C}_3 &= \sum_{\substack{i<j<k \\ a<b<c}} C_{ijk}^{abc} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_c^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_j \hat{a}_i, \end{aligned} \quad (2.59)$$

con

$$\begin{aligned} \hat{C}_1\Phi_0 &= \sum_{i,a} C_i^a \Phi_i^a, \\ \hat{C}_2\Phi_0 &= \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}, \\ \hat{C}_3\Phi_0 &= \sum_{\substack{i<j<k \\ a<b<c}} C_{ijk}^{abc} \Phi_{ijk}^{abc}. \end{aligned} \quad (2.60)$$

Los  $C_i^a$ ,  $C_{ij}^{ab}$ ,  $C_{ijk}^{abc}$  ... son los coeficientes de la expansión lineal CI. Se ha hecho uso, además, del formalismo de la segunda cuantización, representando  $\hat{a}^\dagger$  y  $\hat{a}$  los operadores de creación y aniquilación respectivamente.

Dentro del formalismo CC,  $\Psi_{CC}$  se representa mediante la formulación exponencial para el operador de onda,

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}}\Phi_0, \quad (2.61)$$

donde  $\hat{\Upsilon} = e^{\hat{\mathcal{T}}}$ , siendo  $\hat{\mathcal{T}}$  el denominado operador de cluster, que se puede expandir como una suma de operadores de cluster para cada grado de excitación:

$$\hat{\mathcal{T}} = \hat{\mathcal{T}}_1 + \hat{\mathcal{T}}_2 + \hat{\mathcal{T}}_3 + \dots \quad (2.62)$$

Los operadores asociados a cada grado de excitación, empleando a su vez el formalismo de la segunda cuantización, se expresan como

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{T}}_1 &= \sum_{i,j} T_i^a \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i, \\ \hat{\mathcal{T}}_2 &= \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} T_{ij}^{ab} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i, \\ \hat{\mathcal{T}}_3 &= \sum_{\substack{i<j<k \\ a<b<c}} T_{ijk}^{abc} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_c^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_j \hat{a}_i. \end{aligned} \quad (2.63)$$

Los  $T_i^a, T_{ij}^{ab}, T_{ijk}^{abc} \dots$  son las denominadas amplitudes de cluster. Si el operador de onda exponencial se expresa mediante una expansión en serie de potencias de Taylor se tiene

$$\begin{aligned} \hat{\Upsilon} = e^{\hat{\mathcal{T}}} &= \hat{1} + \hat{\mathcal{T}} + \frac{1}{2!} \hat{\mathcal{T}}^2 + \frac{1}{3!} \hat{\mathcal{T}}^3 + \dots \\ &= \hat{1} + \hat{\mathcal{T}}_1 + \left( \hat{\mathcal{T}}_2 + \frac{1}{2!} \hat{\mathcal{T}}_1^2 \right) + \left( \hat{\mathcal{T}}_3 + \hat{\mathcal{T}}_1 \hat{\mathcal{T}}_2 + \frac{1}{3!} \hat{\mathcal{T}}_1^3 \right) + \dots \end{aligned} \quad (2.64)$$

Si se incluyen todos los niveles de excitación hasta orden N, la función de onda  $\Psi_{CC}$  es equivalente a la función de onda *full*-CI. En la práctica, sin embargo, las excitaciones incluidas se truncan a un determinado orden, de una forma equivalente a como se hacía en el método CI. En el caso particular de solo dos operadores  $\hat{\mathcal{T}}_1$  y  $\hat{\mathcal{T}}_2$ , la expansión exponencial de la función de onda CC viene dada por

$$|\Psi_{CCSD}\rangle = \left[ \hat{1} + \hat{\mathcal{T}}_1 + \left( \hat{\mathcal{T}}_2 + \frac{1}{2!} \hat{\mathcal{T}}_1^2 \right) \right] |\Phi_0\rangle, \quad (2.65)$$

que representa el modelo CCSD (*Coupled Cluster Singles and Doubles*) e incluye no solo las excitaciones de primer y segundo orden, sino excitaciones de orden superior que se denominan componentes de cluster desconectados. Sus amplitudes son los productos de los coeficientes de las mono y biexcitaciones. Mediante la expresión para el operador exponencial, todos los componentes de cluster desconectados se recuperan a través del conjunto truncado de componentes conectados. Así pues, a diferencia del método CISD, el método CCSD es *size-consistent* gracias a la inclusión de los componentes de cluster desconectados.

A través de la inclusión de diferentes niveles de excitación se obtienen los distintos grados de teoría en el método. De este modo, el empleo de  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$  da lugar al model CCSDT en el que se incluyen explícitamente, además de las mono y doble excitaciones, las triples.

La naturaleza no lineal de la función de onda  $\Psi_{CC}$  provoca que el número de amplitudes asociados a los términos de cluster desconectados crezca exponencialmente con el nivel de excitaciones incluida. Asimismo, y como también sucede en los métodos CI, la necesidad de disponer de una función de onda de referencia provoca que, incluso con el método monoreferencial CCSD(T) (en el que se añaden las triples excitaciones perturbativamente), no sea posible obtener resultados de precisión para aquellos sistemas en los cuales su estado fundamental esté descrito por un carácter multirreferencial.

### *Métodos multiconfiguracionales SCF*

La función de onda monodeterminantal de Hartree-Fock empleada en los métodos monoreferenciales no proporciona una correcta descripción de los sistemas en la inmensa mayoría de los casos, particularmente en aquellos en los que existen estados degenerados próximos en energía al estado fundamental. En RHF, la restricción asociada a la presencia de dos electrones en cada orbital espacial es responsable de la falta de flexibilidad para tratar correctamente la correlación estática. En UHF, se ignora la simetría de espín de la función de onda proporcionando una correcta descripción de la disociación de moléculas diatómicas. Sin embargo, el comportamiento mostrado en la región intermedia durante el proceso de ruptura del enlace es, generalmente, incorrecto, y la función de onda se ve afectada por el fenómeno conocido como contaminación de espín.

Por otro lado, en el método CI, la construcción de determinantes que dan lugar a distintas configuraciones se lleva a cabo mediante el empleo de los orbitales Hartree-Fock canónicos. Puesto que los orbitales virtuales no contribuyen a la energía HF tampoco son optimizados durante el proceso SCF.

La inclusión en la función de onda de más determinantes de referencia, en los que tanto sus coeficientes como los orbitales moleculares que los caracterizan se optimicen simultáneamente, ofrece un escenario en el que tratar adecuadamente los sistemas con estados degenerados y cuasi degenerados. Esta es la filosofía subyacente al método del campo autoconsistente multiconfiguracional (*Multi-Configuration Self-Consistent Field*, MCSCF) [54]. En esta aproximación la función de onda se expande en términos de un conjunto de determinantes  $\{\psi\}$ ,

$$|\Psi_{MC}\rangle = \sum_i C_i |\psi_i\rangle. \quad (2.66)$$

El método se puede entender como CI pero en el que los coeficientes  $C_i$  y los orbitales moleculares constituyentes de los determinantes  $\psi_i$  se optimizan simultáneamente bajo el paraguas del principio variacional. Este procedimiento

de optimización simultánea tiene un costo computacional elevado, por lo que el número de configuraciones que es posible añadir está limitado. La inclusión de más o menos configuraciones depende de la química del problema a tratar.

De entre el conjunto de métodos configuracionales existentes, el método *Complete Active Space SCF*, CASSCF) y el método *Restricted Active Space SCF*, RASSCF) destacan por encima del resto. En el método CAS [55], el espacio orbital se particiona en un conjunto de bloques dictados por la simetría: el espacio inactivo, el espacio activo y el espacio virtual. Los orbitales inactivos se mantienen doblemente ocupados en todas las configuraciones de la función de onda MCSCF. Los orbitales virtuales permanecen inocupados en todas las configuraciones. Finalmente, el espacio activo,  $CAS(\mu, \nu)$ , contiene un número  $\nu$  de electrones que se distribuyen en un conjunto  $\mu$  de orbitales activos de todas las formas posibles, bajo la restricción dictada por la simetría del espín. En este sentido, el método CASSCF es equivalente al método *full*-CI dentro del espacio activo.

El modelo RAS [56] constituye una extensión del modelo CAS. Los espacios inactivo y virtual tienen las mismas propiedades que en la función de onda CAS, pero el espacio activo se divide en tres subconjuntos: RAS1, RAS2 y RAS3. Los subconjuntos del espacio RAS1 y RAS3 proporcionan un grupo de orbitales en los que el número de agujeros y electrones creados está acotado a un valor máximo. El espacio RAS2 es similar al espacio activo en el modelo CAS en el que están incluidas todas las posibles configuraciones que provienen de la distribución de los electrones activos en los orbitales RAS2.

### 2.1.3 Teoría del Funcional de la Densidad

Los métodos de estructura electrónica introducidos en las secciones previas, englobados bajo el paraguas de métodos *ab initio*, están fundamentados en la obtención de la función de onda que describe el sistema, y cómo a partir de ella, se obtienen todas las propiedades características. La teoría del funcional de la densidad (*Density Functional Theory*, DFT) representa una alternativa a los métodos *ab initio* convencionales puesto que en lugar de ofrecer una descripción explícita de los electrones a través de la función de onda, focaliza el estudio del sistema sobre un objeto más simple, la densidad electrónica, que se puede representar en tres dimensiones y puede ser interpretada desde un punto de vista clásico.

Dentro del formalismo DFT, la energía del estado fundamental de un sistema multielectrónico se puede expresar a través de la densidad electrónica. En principio, cualquier propiedad del sistema se puede obtener a partir de dicha variable básica. El principal inconveniente radica en el hecho de que no se conoce con certeza la relación funcional entre dicha densidad y la energía del sistema.

*La densidad electrónica*

La interpretación probabilística que la mecánica cuántica ofrece sobre la función de onda conduce directamente al objeto básico de la DFT: la densidad electrónica,  $\rho(\mathbf{r})$ . Se expresa mediante la integral múltiple sobre las coordenadas de espín de todos los electrones y sobre todas las variables espaciales excepto una,

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\sigma_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N. \quad (2.67)$$

$\rho(\mathbf{r})$  determina la probabilidad de encontrar uno de los  $N$  electrones dentro del elemento de volumen  $d\mathbf{r}_1$  con un espín dado mientras el resto  $N - 1$  de electrones tienen posiciones y espines arbitrarios en el espacio representado por  $\Psi$ . Estrictamente,  $\rho(\mathbf{r})$ , es una densidad de probabilidad, pero denominarla densidad electrónica es una práctica común.

Matemáticamente es una función muy simple. Siempre es positiva, se anula en el infinito, y su integración sobre todo el espacio proporciona el número total de electrones del sistema,  $N$ ,

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) &= 0, \\ \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= N. \end{aligned} \quad (2.68)$$

La densidad electrónica es un observable por lo que se puede determinar experimentalmente (por ejemplo, mediante difracción de rayos X). Una propiedad importante de la densidad es la presencia de máximos locales alrededor de los núcleos como consecuencia de la interacción de éstos (cargas positivas) con los electrones (cargas negativas). En las posiciones de los máximos locales (no diferenciables) se genera una discontinuidad que provoca condiciones de cúspide, debido a la singularidad que se produce en el término  $-Z_A/r_{iA}$  a medida que  $r_{iA} \rightarrow 0$ . Las propiedades de la cúspide (ya comentadas en la sección 2.1.2) están íntimamente relacionadas con la carga nuclear  $Z$  del núcleo, existiendo una correlación entre la intensidad del máximo local de la densidad y el tipo de átomo en particular que lo provoca.

*Funcional*

Un funcional  $\mathcal{F} \rightarrow \mathcal{F}[f]$  define como obtener un número  $\mathcal{F}[f]$  a partir de la función  $f$  en todo su conjunto. Tomemos, por ejemplo, el número de electrones  $N$  de un sistema, que depende de la densidad electrónica que es una función de la posición. Consecuentemente, existe un funcional que relaciona la densidad electrónica de cada sistema con el número de electrones correspondiente. En este caso, el funcional es muy simple pues se trata de la integración de la propia densidad sobre todo el espacio.

Dentro del formalismo DFT, la idea básica es expresar una parte de la energía electrónica como un funcional de la densidad. El formalismo está fundamentado

sobre una teoría exacta aunque, en la práctica, se requiere del uso de aproximaciones para su implementación.

### Teoría y fundamentos

La teoría del funcional de la densidad fue formulada por Pierre Hohenberg y Walter Kohn en 1964 [57]. Los autores demostraron que la energía del estado fundamental,  $E_0$ , se puede expresar mediante un funcional,  $\mathcal{F}$ , que depende únicamente de la densidad electrónica de dicho estado,  $\rho_0$ ,  $E_0 = \mathcal{F}[\rho_0]$

El verdadero cambio de paradigma que el formalismo DFT ofrece radica en el hecho que es la densidad, y no la función de onda, la que se encuentra en el centro de la teoría. El procedimiento habitual en mecánica cuántica consiste en optimizar una función de onda más o menos complicada. La teoría DFT abre la posibilidad de encontrar la expresión directa de la energía del estado fundamental en función de la densidad electrónica. Para ello, solo es necesario el conocimiento de la posición y carga de los núcleos, y un proceso de optimización de la densidad. Mediante el empleo de la DFT, el problema de la interacción de muchos cuerpos se reduce a un problema de una partícula.

El formalismo DFT descansa sobre los teoremas de Hohenberg y Kohn, acoplado al de la búsqueda de expresiones aproximadas, pero eficientes, del funcional desconocido.

PRIMER TEOREMA En su artículo fundacional, Hohenberg y Kohn establecen:

- *“the external potential  $\mathcal{V}_{ext}(\mathbf{r})$  is (to within a constant) a unique functional of  $\rho(\mathbf{r})$ ; since, in turn  $\mathcal{V}_{ext}(\mathbf{r})$  fixes  $\hat{\mathcal{H}}$  we see that the full many particle ground state is a unique functional of  $\rho(\mathbf{r})$ ”.*

La demostración es simple y comienza por darse cuenta que el potencial externo está determinado, excepto por una constante aditiva, por la densidad  $\rho(\mathbf{r})$ . La demostración se lleva a cabo por *reductio ad absurdum*. Para ello, supongamos un estado fundamental no degenerado cuya densidad  $\rho(\mathbf{r})$  se conoce. Asumamos también que dicha densidad electrónica se puede obtener mediante dos potenciales externos diferentes,  $\mathcal{V}_1(\mathbf{r})$  y  $\mathcal{V}_2(\mathbf{r})$ , junto con dos Hamiltonianos diferentes,  $\hat{\mathcal{H}}_1$  y  $\hat{\mathcal{H}}_2$ , que pertenecen a dos funciones de onda distintas,  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$ , y cuyas correspondientes energías de sus estados fundamentales son  $E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{\mathcal{H}}_1 | \Psi_1 \rangle$  y  $E_2 = \langle \Psi_2 | \hat{\mathcal{H}}_2 | \Psi_2 \rangle$ . De acuerdo con el principio variacional tenemos

$$\begin{aligned} E_1 < \langle \Psi_2 | \hat{\mathcal{H}}_1 | \Psi_2 \rangle &= \langle \Psi_2 | \hat{\mathcal{H}}_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | \hat{\mathcal{H}}_2 - \hat{\mathcal{H}}_1 | \Psi_2 \rangle \\ &= E_2 + \int \rho(\mathbf{r}) [\mathcal{V}_1(\mathbf{r}) - \mathcal{V}_2(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (2.69)$$

$$\begin{aligned} E_2 < \langle \Psi_1 | \hat{\mathcal{H}}_2 | \Psi_1 \rangle &= \langle \Psi_1 | \hat{\mathcal{H}}_1 | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | \hat{\mathcal{H}}_2 - \hat{\mathcal{H}}_1 | \Psi_1 \rangle \\ &= E_1 + \int \rho(\mathbf{r}) [\mathcal{V}_2(\mathbf{r}) - \mathcal{V}_1(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (2.70)$$

Sumando ambas ecuaciones se llega a la siguiente desigualdad

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1, \quad (2.71)$$

que como se puede apreciar es inconsistente y prueba, por lo tanto, que la densidad electrónica del estado fundamental no se puede reproducir por medio de potenciales diferentes.. Es en consecuencia el potencial externo el que define inequívocamente la densidad.

En el trabajo original de Hohenberg y Kohn, la búsqueda de densidades estaba sujeta a aquellas densidades asociadas a un potencial externo dado,  $\mathcal{V}$ . Es decir, la densidad electrónica se obtenía a partir de una función de onda para la cual el Hamiltoniano del sistema incluía el potencial externo. Las densidades así obtenidas reciben el nombre de densidades  $\mathcal{V}$ -representables. Sin embargo, no todas las densidades son  $\mathcal{V}$ -representables, por lo que en un principio, la aplicación del formalismo DFT estaría acotado a ciertas situaciones particulares. En su lugar, la formulación de Levy restringida [58] bordeaba este problema, y mostraba una vez más la relación biunívoca entre la densidad electrónica y la función de onda del estado fundamental. La principal ventaja sobre la formulación de Hohenberg y Kohn es que la densidad no ha de ser forzosamente  $\mathcal{V}$ -representable, sino que solo la condición de N-representabilidad es necesaria (la densidad se obtiene a partir de una función de onda bien comportada y que integra al número total N de electrones). Dado que es bien conocido en qué condiciones una función de onda es N-representable, la aplicación de la DFT, en estas condiciones, es de carácter generalista. Asimismo, la formulación de Levy permite extender los teoremas de Hohenberg y Kohn a estados fundamentales degenerados, vetados en una primera formulación.

## SEGUNDO TEOREMA

- Se puede definir un funcional universal de la energía  $\mathcal{E}[\rho]$  para una densidad dada  $\rho(\mathbf{r})$ , válido para cualquier potencial externo  $\mathcal{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ . Para cualquier  $\mathcal{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  la energía exacta del estado fundamental de un sistema es el mínimo global de dicho funcional, y por lo tanto, la densidad  $\rho(\mathbf{r})$  que minimiza el funcional es la densidad exacta del estado fundamental.

Dado que es la densidad la que determina de manera inequívoca el potencial externo y es éste el que determina la función de onda del estado fundamental, cualquier observable del sistema está también bien definido. Es decir, dado que todas las propiedades del sistema están determinadas por  $\rho$ , cada una de ellas se puede entender como un funcional de la misma.

La energía de un sistema arbitrario se puede escribir como un funcional de la densidad,

$$E = \mathcal{E}[\rho] = \mathcal{F}_{\text{HK}}[\rho] + \int \mathcal{V}_{\text{ext}}\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \mathcal{V}_{\text{NN}}, \quad (2.72)$$

donde el término  $\mathcal{V}_{\text{NN}}$  representa la energía de interacción entre los núcleos y donde  $\mathcal{V}_{\text{ext}}$  es un término que depende del potencial de interacción entre los electrones y los núcleos.  $\mathcal{F}_{\text{HK}}$  es el funcional universal de la densidad que contiene los funcionales asociados a la energía cinética y a la interacción interelectrónica

$$\mathcal{F}_{\text{HK}}[\rho] = \mathcal{T}[\rho] + \mathcal{V}_{ee}[\rho]. \quad (2.73)$$

En el estado fundamental la energía se define por la densidad exacta de dicho estado,  $\rho_0(\mathbf{r})$ , que define el potencial externo exacto del estado fundamental,  $\mathcal{V}_{0,\text{ext}}$ , y la función de onda  $\Psi_0$ . Como consecuencia, la energía del sistema es

$$E_0 = \mathcal{E}[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_0 \rangle. \quad (2.74)$$

De acuerdo con el principio variacional, una densidad diferente a la del estado fundamental,  $\rho_1$ , que se corresponde con un potencial externo,  $\mathcal{V}_1$ , y una función de onda también diferente  $\Psi_1$ , provoca una energía superior a la del estado de referencia

$$E_0 = \mathcal{E}[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi_1 | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_1 \rangle = E_1 = \mathcal{E}[\rho_1]. \quad (2.75)$$

La minimización de la energía del sistema con respecto a la densidad conduce a la obtención de la energía del estado fundamental. Es decir, la densidad exacta que minimiza la energía es la densidad del estado fundamental. Por tanto,

$$\left[ \frac{\delta \mathcal{E}[\rho]}{\delta \rho} \right] = 0. \quad (2.76)$$

El proceso de minimización de la energía, sujeto a la condición de normalización,

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N = 0, \quad (2.77)$$

se lleva a cabo mediante el empleo de los multiplicadores indeterminados de Lagrange, de tal modo que

$$\delta \left[ \mathcal{E}[\rho] - \mu \left( \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right] / \delta \rho = 0, \quad (2.78)$$

donde  $\mu$  es el multiplicador de Lagrange correspondiente. La minimización restringida permite determinar el valor de  $\mu$  en el mínimo,

$$\mu = \frac{\delta \mathcal{E}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \mathcal{V}(\mathbf{r}) + \frac{\delta \mathcal{F}_{\text{HK}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.79)$$

La ec. 2.79 representa la ecuación fundamental de la DFT. Proporciona la expresión para minimizar la energía y determinar la densidad del estado fundamental. Puesto que en dicha expresión aparece el funcional universal de la densidad,  $\mathcal{F}_{\text{HK}}$ , y no se conoce con exactitud la expresión que lo caracteriza, es necesario establecer aproximaciones con el fin de poder explotar eficazmente toda la maquinaria accesible en DFT.



**ELECCIÓN DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD** A la hora de seleccionar las aproximaciones para establecer el funcional de la densidad, conviene dividir el problema en dos partes diferenciadas. Una correspondiente a aquella parte de la energía para la cual la expresión es exacta, y otra parte cuyo funcional no se conoce exactamente, y sobre la que se examinarán distintas aproximaciones.

**UNA PARTE EXACTA** Una de las partes constituyentes de la energía, la componente clásica de la interacción entre electrones, se conoce de manera exacta. Así, el término de repulsión electrostática entre dos densidades de carga,  $\mathcal{U}$ , se puede expresar, por analogía con la ley de Coulomb para la repulsión de dos cargas puntuales, como

$$\mathcal{U}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2, \quad (2.80)$$

donde  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$  son las posiciones de los dos electrones y  $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$  su distancia relativa. La elección de tratar esta parte de la energía electrónica de forma exacta es consecuencia de describir, a su vez de manera exacta, la interacción electrostática entre núcleos y electrones  $\int \mathcal{V}_{Ne}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$ .

Ambos términos electrostáticos son de signo opuesto, y juegan un papel primordial en la descripción del sistema, puesto que una incorrecta descripción de la interacción electrostática podría alterar el equilibrio existente entre los mismos. Por lo tanto, una vez establecido que la interacción electrostática se tratará de forma exacta, queda pendiente encontrar aproximaciones para describir la repulsión de los electrones y los efectos cuánticos.

**ENERGÍA CINÉTICA DE LOS ELECTRONES: MÉTODO DE KOHN-SHAM** La parte cinética de la energía de los electrones constituye un problema particularmente difícil de describir a partir de la densidad. Dado que los electrones son partículas fermiónicas, han de cumplir el principio de exclusión de Pauli, y por tanto, es necesario expresar con sumo cuidado la parte cinética de su energía. No existe actualmente ningún método capaz de extraer con precisión, de manera general, el movimiento de los electrones a partir de la densidad electrónica. Aunque el carácter fermiónico de los electrones impida expresar correctamente el funcional de la energía cinética, éste depende, de manera aún más importante, de diversos factores de distinta índole.

El método de W. Kohn y L. J. Sham [59] permite abordar este problema mediante la introducción de un sistema auxiliar no interaccionante en el cual la energía cinética se calcula de forma explícita, teniendo en cuenta el principio de Pauli. En este sentido, se define un sistema modelo constituido por un conjunto de  $N$  fermiones no interaccionantes que evolucionan bajo un potencial efectivo que asegura que el sistema tiene la misma densidad que el sistema real compuesto de  $N$  electrones. Estos fermiones poseen el mismo espín que los electrones y por lo tanto se ven sometidos a la acción del principio de exclusión. Puesto que se ha supuesto que las partículas no interaccionan entre ellas, cada fermión se puede

tratar individualmente, lo que permite afrontar el problema de muchos cuerpos de forma efectiva. La energía cinética del sistema ficticio difiere de la del sistema real, pero tiene la ventaja de que se puede expresar a partir de un conjunto de funciones monoeléctricas  $\{\varphi_i\}$ , denominados orbitales de Kohn-Sham. De este modo, el sistema se puede vincular directamente con la densidad electrónica. Su energía cinética viene determinada por

$$\mathcal{T} = \frac{1}{2} \sum_i^N \int \nabla_{\varphi_i}^2 d^3\mathbf{r}, \quad (2.81)$$

que se puede calcular exactamente. Aunque ha habido multitud de discusiones sobre el significado físico que pueden poseer los orbitales de Kohn-Sham, la suma de sus cuadrados se relaciona con la densidad electrónica en cada punto del sistema,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.82)$$

Es importante destacar que la introducción de este conjunto de orbitales no está ligado a una aproximación en particular sino que únicamente define el cálculo de una parte del funcional  $\mathcal{F}$ .

El sistema modelo de Kohn-Sham permite definir una energía cinética, que aun no siendo la verdadera energía del sistema real, permite introducir el principio de Pauli. Como consecuencia, se reduce la dificultad en la búsqueda de aproximaciones para la parte restante de la energía (exceptuando la parte cinética y electrostática). Así pues, la diferencia de energía que define la fracción correspondiente a la interacción mecanocuántica de los electrones, denominada energía de cambio y correlación,  $E_{xc}$ , por analogía con las definiciones existentes (aunque sin ser formalmente equivalentes) se puede expresar como

$$\mathcal{E}_{xc}[\rho] = \mathcal{F}[\rho] - \mathcal{U}[\rho] - \mathcal{T}[\rho], \quad (2.83)$$

y debe describir la parte cuántica de la interacción entre los electrones.

Finalmente, la expresión para la energía dentro de la aproximación Kohn-Sham es de la forma

$$E = \mathcal{T}[\rho] + \mathcal{U}[\rho] + \mathcal{E}_{xc}[\rho] + \int \mathcal{V}_{Ne}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}. \quad (2.84)$$

### *Aproximaciones*

Llegados a este punto, solo queda definir las aproximaciones a realizar para obtener la energía  $E_{xc}$  a partir de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ .

Los funcionales más simple son los denominados locales. En ellos, se reconstruye  $E_{xc}$  mediante la integración de la densidad, a través de una función,  $f$ , asociada al valor de la propia densidad en cada punto del espacio, tal que

$\int [f(\rho(\mathbf{r}))] d\mathbf{r}$ . Este tipo de restricción sobre el tipo de funcional constituye la clase de aproximaciones denominadas aproximaciones locales de la densidad (*local density approximation*, LDA). Una vez la función  $f$  está definida, basta conocer el valor de la función  $\rho$  en cada punto del espacio  $\mathbf{r}$  para calcular la energía. Sin embargo, es importante remarcar que el término de energía electrostática  $U$  no se puede describir bajo este escenario, lo que representa un problema.

Por otro lado, es posible generalizar la aproximación LDA haciendo que la función  $f$  dependa, no solo del valor de la densidad en cada punto del espacio  $\mathbf{r}$ , sino también del valor en los alrededores de dicho punto. En la práctica, se utiliza la derivada de la densidad electrónica respecto a la posición en dicho punto. El uso de éstas recibe el nombre de aproximaciones semi locales o aproximaciones del gradiente generalizado (*generalized gradient approximation*, GGA). Es posible incluir la dependencia respecto de derivadas de orden superior, lo que constituye las denominadas aproximaciones meta-GGA. Sin embargo, la inclusión de derivadas de orden superior no ofrece una mejora sistemática hacia la solución exacta.

Los funcionales locales y semilocales dan lugar generalmente a resultados bastante satisfactorios, sobre todo debido a su bajo coste computacional, permitiendo su aplicación al estudio de diversas propiedades de sistemas complejos. A pesar de los resultados medianamente aceptables, sobre todo en relación al término de cambio y correlación  $E_{xc}$ , que se debe tener en cuenta para la incorporación de los sutiles efectos cuánticos, los funcionales LDA y GGA no están exentos de limitaciones.

Bajo el paraguas de Kohn-Sham sin interacción, el principio de exclusión de Pauli se tiene en cuenta a través de la energía cinética. A medida que se introduce la interacción entre los electrones, el principio de Pauli impone la condición de antisimetría respecto al intercambio en las coordenadas de dos electrones. Para tener en cuenta este principio, es necesario abandonar las aproximaciones locales y semilocales. Sin embargo, éstas ofrecen en la mayoría de los casos buenos resultados. Asimismo, la parte de intercambio ha de tener en cuenta el fenómeno cuántico de la autointeracción, que proviene de la interacción de un electrón consigo mismo, como consecuencia del tratamiento particular de la componente electrostática.

La autointeracción constituye uno de los problemas que aparece de manera habitual. Ahora bien, los métodos de tipo híbrido hacen uso de los orbitales Kohn-Sham para corregir los defectos que las aproximaciones LDA y GGA presentan. De hecho, este conjunto de orbitales permiten describir la parte de intercambio de una manera más sencilla y evitar, por lo tanto, errores asociados a la autointeracción. De entre los orbitales híbridos que más éxito han cosechado se encuentran el funcional PBE0 y el funcional B3LYP.

Finalmente, hay que destacar el éxito del que la DFT ha disfrutado en los últimos tiempos como consecuencia del desarrollo de funcionales precisos. Asimismo, la facilidad en su utilización (solamente se requiere de la geometría del

sistema y de la elección del funcional), así como la rapidez en los cálculos y la fiabilidad de los resultados obtenidos han otorgado a la DFT un auge sin precedentes para el estudio de la estructura electrónica.

En la presente sección se ha presentado de manera bastante general los fundamentos teóricos sobre los que se sustenta la Teoría del Funcional de la Densidad. Para una mayor profundización se recomienda acudir a la bibliografía indicada, tanto al artículo fundacional de Hohenberg y Kohn [57] y al trabajo de Kohn y Sham [59] y a las referencias que en ellos haya, así como a [60–62].

## 2.2 DISTRIBUCIÓN ELECTRÓNICA

En las secciones previas se han mostrado alguno de los diferentes métodos existentes en la actualidad que permiten la obtención de la función de onda que describe el sistema. Sin embargo, a medida que los métodos teóricos crecen en complejidad, las funciones de onda devienen cada vez más en objetos más difusos. No proporcionan una imagen clara e intuitiva acerca de la distribución electrónica, que es la que determina las propiedades físicas y químicas de los sistemas. La necesidad de extraer información sobre la distribución electrónica es crucial para la comprensión de los fenómenos químicos. Esta información está almacenada en un conjunto de funciones de densidad que son, con respecto a la función de onda, más fáciles de visualizar, y pueden ofrecer un escenario más útil para el estudio de los fenómenos químicos.

Por ejemplo, la densidad electrónica, magnitud fundamental en DFT, depende de las coordenadas de un punto del espacio (tridimensional) mientras que la función de onda es  $(3 + 1)N$ -dimensional al incluir a las variables de posición la variable correspondiente al espín. Asimismo, la densidad de pares depende de 6 variables, y ofrece detallada información acerca de los pares electrónicos. Gracias a su análisis y estudio, se ha podido utilizar para obtener índices de deslocalización en las teorías del enlace químico en el espacio real. A través del ejemplo de estos dos objetos se muestra como un conjunto de funciones, que condensan la información disponible en la función de onda, pueden ser de gran utilidad para el estudio de las manifestaciones químicas, no ya solo por su aplicabilidad sino por su relativa sencillez respecto al vector de estado.

### 2.2.1 Funciones densidad

Las funciones de onda obtenidas mediante uno de los métodos de la sección precedente están constituidas de espinorbitales, objetos mono-electrónicos que describen el comportamiento de un electrón con un determinado espín. De acuerdo a la interpretación estadística de la mecánica cuántica, solo el cuadrado de la función de onda tiene un verdadero significado, por lo que al espinorbital, aunque no sea un observable, se le podrá otorgar una clara interpretación física.

En general, dada una función de onda multielectrónica descrita por  $\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ , la probabilidad de encontrar un electrón en un elemento de volumen  $d\mathbf{r}_1$  alrededor de  $\mathbf{r}_1$ , otro electrón en  $d\mathbf{r}_2$  alrededor de  $\mathbf{r}_2, \dots$ , viene determinada por

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N = \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N, \quad (2.85)$$

donde si se supone que  $\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  está normalizada, la distribución de probabilidad anterior satisface

$$\int \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N = 1. \quad (2.86)$$

La probabilidad de encontrar un conjunto de  $\nu$  electrones de los  $N$  posibles en los elementos de volumen  $d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_\nu$  alrededor de los puntos en el espacio  $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\nu$  se puede llevar a cabo mediante la integración sobre las coordenadas espaciales y espinoriales de los restantes  $N - \nu$  electrones:

$$d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_\nu \int \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_{\nu+1} \dots d\mathbf{x}_N. \quad (2.87)$$

Por lo tanto, se define la densidad de probabilidad de orden  $\nu$  como la integral de la expresión anterior, de tal modo que

$$\rho^\nu(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\nu) = \binom{N}{\nu} \nu! \int \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \times \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_{\nu+1} \dots d\mathbf{x}_N. \quad (2.88)$$

Es importante destacar que los  $\mathbf{x}_i$  a la izquierda de la ecuación se refieren a las posiciones  $\mathbf{x}_i$  del espacio en los que se evalúa la densidad de probabilidad, y no a las posiciones de los electrones, dado que la indistinguibilidad de los mismos se tiene en cuenta mediante el factor preintegral. En este caso, dicha normalización se ha supuesto a la aportada por McWeeny [63],  $\binom{N}{\nu} \nu!$ , en lugar de otras disponibles como la de Löwdin [64],  $\binom{N}{\nu}$ . Asimismo, es posible obtener la densidad de probabilidad de orden  $\nu$  independiente del espín, integrando sobre todas las coordenadas de espín de los electrones, de este modo

$$\rho^\nu(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_\nu) = \int \rho^\nu(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\nu) d\sigma_1 \dots d\sigma_\nu. \quad (2.89)$$

Todas las densidades de probabilidad  $\rho_\nu$  están normalizadas del siguiente modo

$$\int \rho^\nu(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_\nu) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_\nu = \binom{N}{\nu} \nu! \quad (2.90)$$

Existen varios casos particulares y de especial importancia cuando  $\nu$  toma un valor concreto. Para  $\nu = 1$ , la densidad de probabilidad independiente del espín no es más que la conocida densidad electrónica,  $\rho(\mathbf{r})$ . Su normalización es equivalente al número total de electrones del sistema,

$$\int \rho^1(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 = N, \quad (2.91)$$

y su interpretación física es inmediata. Cuando  $\nu = 2$ , la densidad de probabilidad de orden 2 es

$$\rho^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N-1) \int \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (2.92)$$

que se conoce generalmente como densidad de pares, y está normalizada a  $N(N-1)$ , es decir, al número de pares de partículas ordenadas, y su interpretación física es también inmediata. La densidad de pares ofrece una idea acerca de la correlación electrónica existente entre una pareja de electrones debido a la interacción entre ellos.

### 2.2.2 Matrices densidad (reducidas)

Las matrices densidad fueron introducidas por primera por Dirac en 1929 para la discusión mecanocuántica de sistemas en lo que sus estados no estaban completamente especificados. Sin embargo, su empleo es también perfectamente válido para aquellos sistemas multielectrónicos en un estado definido. La matriz densidad global, o matriz densidad de orden  $N$ , describe completamente el sistema formado por  $N$  partículas de un modo equivalente al proporcionado por la función de onda. A partir de la matriz densidad global, se pueden definir matrices de orden inferior, conocidas como matrices densidad reducidas de orden  $\nu$  ( $\nu$ -th reduced density matrices,  $\nu$ -RDM). Éstas definen las funciones de distribución "internas" de las partículas.

Estos objetos [65,66] han sido ampliamente estudiados a lo largo de los años pues proporcionan un escenario en el que sustituir las complejas funciones de onda que describen los sistemas, ofreciendo un significado físico más sencillo y directo que las funciones de onda por sí mismas. En su artículo de 1963 [67], A. J. Coleman se cuestionaba: "*Can the wave function be eliminated from quantum mechanics and its role taken over, in the discussion of physical systems, by reduced density matrices?*" La respuesta a esta pregunta es afirmativa. Sin embargo, las condiciones de  $N$ -representabilidad [68], como él mismo las denominó, suponían (y aún suponen) la piedra angular para formalizar dicho cambio de escenario. Hasta el día en que las matrices densidad reducidas se puedan determinar variacionalmente, su obtención ha de llevarse a cabo mediante el uso de funciones de onda previamente calculadas.

Aunque de suma importancia, el estudio de las condiciones antes mencionadas así como una exposición detallada concerniente a las matrices densidad, está

lejos de ser el objetivo que se persigue en el presente documento. A continuación, se presentan las características básicas de las matrices densidad con el objetivo de tener un fundamento físico para las discusiones posteriores.

Dado un sistema compuesto por  $N$  partículas, la descripción física de dicho sistema viene dada por la función de onda  $\Psi$ , que se supone normalizada y antisimétrica respecto del intercambio de partículas si éstas son fermiones. En estas condiciones, la matriz densidad de orden  $N$  del sistema viene dada por

$$\rho^N(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N) = N! \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N), \quad (2.93)$$

donde el punto y coma (;) separa las coordenadas de la parte derecha y de la parte izquierda, que será de utilidad a la hora de indicar los términos matriciales que se encuentran fuera de la diagonal. La matriz densidad de orden  $N$ , que describe el sistema de un modo similar a la descripción proporcionada por la función de onda, es una matriz hermítica, normalizada, antisimétrica en el intercambio de los electrones y semidefinida positiva (i.e. sus autovalores son no negativos).

A partir de ella, cualquier matriz densidad de orden inferior se puede obtener mediante integración. Así, la matriz densidad reducida de orden  $\nu$  ( $\nu$ -RDM) [69] se obtiene integrando las coordenadas de los  $N - \nu$  electrones, de tal modo que

$$\begin{aligned} p^\nu(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\nu; \mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_\nu) &= \\ &= \binom{N}{\nu} \nu! \int \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\nu, \mathbf{x}_{\nu+1}, \dots, \mathbf{x}_N) \times \\ &\times \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_\nu, \mathbf{x}_{\nu+1}, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_{\nu+1} \dots d\mathbf{x}_N. \end{aligned} \quad (2.94)$$

Todas ellas son matrices hermíticas y antisimétricas en cada conjunto de índices, por lo que

$$p^\nu(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_\nu; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_\nu) = p^{\nu*}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_\nu; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_\nu), \quad (2.95)$$

$$p^\nu(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_\nu; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_\nu) = -p^\nu(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\nu; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_\nu), \quad (2.96)$$

donde las condiciones de hermiticidad y antisimetría están representadas por las ecuaciones 2.95 y 2.96 respectivamente.

Una de las propiedades importantes que presentan es que dos matrices densidad de órdenes sucesivos están relacionadas entre sí de tal modo que, mediante recurrencia, la  $(\nu - 1)$ -RDM se puede obtener a partir de la matriz densidad reducida de orden superior  $\nu$ -RDM como

$$\begin{aligned} \rho^{\nu-1}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{\nu-1}; \mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_{\nu-1}) &= \\ &= \frac{1}{N+1-\nu} \int \rho^\nu(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\nu; \mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_\nu) d\mathbf{x}_\nu. \end{aligned} \quad (2.97)$$

Como se señaló en la discusión precedente, la densidad electrónica,  $\rho(\mathbf{x})$ , la densidad de pares,  $\rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  y cualquier otra densidad de probabilidad de orden  $\nu$ ,  $\rho^\nu(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\nu)$ , son casos particulares de la definición general de las matrices densidad reducidas. Así, la parte diagonal de estas últimas son las densidades de probabilidad introducidas en la sección 2.1.1. De este modo

$$\begin{aligned} \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) \Big|_{\mathbf{x}_1=\mathbf{x}'_1} &= \rho^1(\mathbf{x}_1), \\ \rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) \Big|_{\substack{\mathbf{x}_1=\mathbf{x}'_1 \\ \mathbf{x}_2=\mathbf{x}'_2}} &= \rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2), \\ &\dots \\ \rho^\nu(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\nu; \mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_\nu) \Big|_{\mathbf{x}_i=\mathbf{x}'_i} &= \rho^\nu(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\nu), \end{aligned} \quad (2.98)$$

donde, y tal y como se observó previamente, la integración sobre las coordenadas de los electrones correspondientes, ofrece una interpretación física directa. En concreto, para un número de electrones  $\nu$ ,  $\int \rho^\nu(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\nu) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_\nu$ , mide la densidad de probabilidad de encontrar simultáneamente un electrón en  $\mathbf{x}_1$ , otro electrón en  $\mathbf{x}_2$ , etc, sin importar dónde se encuentren los restantes  $N - \nu$  electrones.

Puesto que las matrices definidas en 2.94 son antisimétricas en cada conjunto de índices, si dos o más índices de un conjunto son idénticos las primeras se anularán. En el caso particular de los elementos diagonales y tomando como ejemplo las 2- y 3-RDMs, tenemos

$$\begin{aligned} \rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \Big|_{\mathbf{x}_1=\mathbf{x}_2} &= \rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = 0, \\ \rho^3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) \Big|_{\mathbf{x}_2=\mathbf{x}_3} &= \rho^3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_2) = 0, \end{aligned} \quad (2.99)$$

que muestran como el requerimiento de antisimetría para la función de onda fermiónica da lugar a efectos de correlación para partículas del mismo espín, consecuencia directa del principio de Pauli, y que se conoce normalmente como correlación de Fermi.

Otra propiedad importante de las matrices densidad, que se deduce de la ecuación 2.94, es su normalización combinatoria. Así,

$$\begin{aligned} \int \rho^1(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 &= N, \\ \int \rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 &= N(N-1), \\ &\dots \\ \int \rho^\nu(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\nu) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_\nu &= \binom{N}{\nu} \nu! \end{aligned} \quad (2.100)$$

La integración de la  $\nu$ -RDM sobre todo el volumen recupera el número total de partículas correspondientes.



Asimismo, el valor esperado de cualquier operador multieletrónico se puede expresar mediante el empleo de las  $\nu$ -RDM. De este modo, una magnitud física  $A$  asociada al sistema y representada por un operador hermítico  $\hat{A}$ , se puede describir mediante

$$\hat{A} = \hat{A}_0 + \sum_i \hat{A}_i + \sum_{i < j} \hat{A}_{ij} + \sum_{i < j < k} \hat{A}_{ijk} + \dots, \quad (2.101)$$

donde cada término representa el operador de cero, una, dos, tres, ... partículas respectivamente, y con  $i < j$ ,  $i < j < k$ , ... en los sumatorios se omiten todos los términos que tengan dos o más índices idénticos. Cuando  $\nu = 1$ , el valor del operador monoeléctrico viene dado por

$$\begin{aligned} \langle \hat{A}_1 \rangle &= \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \left( \sum_i \hat{A}_i \right) \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x} \\ &= N \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \hat{A}_1 \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x} \\ &= N \int_{\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}'_1} \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}_N) \hat{A}_1 \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N \\ &= \int_{\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}'_1} \hat{A}_1 \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) d\mathbf{x}_1, \end{aligned} \quad (2.102)$$

donde se establece que  $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}'_1$  después de la acción del operador pero antes de completar la integración. Se introduce esta convención para poder expresar el operador en términos de las RDM. Puesto que en la primera igualdad de la ecuación 2.102, el operador solo puede actuar sobre  $\Psi(\mathbf{x})$  y no sobre  $\Psi^*(\mathbf{x})$ , impediría expresar el valor promedio de dicho operador del siguiente modo

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \hat{A} \Psi(\mathbf{x}) \Psi^*(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \int \hat{A} \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (2.103)$$

a no ser que  $\hat{A}$  fuera solo un multiplicador (alguna función de las coordenadas) y no un operador en el que intervengan operaciones de diferenciación e integración, como suele ser habitual. Sin embargo, gracias al salvoconducto precedente, en el que se intercambian las variables de  $\Psi^*$  para hacerla inmune al operador, es posible escribir

$$\langle \hat{A} \rangle = \int_{\mathbf{x} = \mathbf{x}'} \hat{A} \Psi(\mathbf{x}) \Psi^*(\mathbf{x}') d\mathbf{x} = \int_{\mathbf{x} = \mathbf{x}'} \hat{A} \rho^1(\mathbf{x}; \mathbf{x}') d\mathbf{x}. \quad (2.104)$$

El mismo artificio se puede emplear para el resto de casos multielectrónicos. Así, cuando  $\nu = 2$ , es el operador bielectrónico el que entra en juego, de modo que

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{A}_2 \rangle &= \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \left( \sum_{i < j} \hat{A}_{ij} \right) \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x} = \\
 &= \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \hat{A}_{12} \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x} \\
 &= \binom{N}{2} \int_{\substack{\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}'_1 \\ \mathbf{x}_2 = \mathbf{x}'_2}} \Psi(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}_N) \hat{A}_{12} \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \\
 &= \frac{1}{2} \int_{\substack{\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}'_1 \\ \mathbf{x}_2 = \mathbf{x}'_2}} \hat{A}_{12} \rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \tag{2.105}
 \end{aligned}$$

Procediendo de un modo semejante con los operadores de más cuerpos, se puede expresar el valor promedio del operador  $\hat{A}$  definido en la ecuación 2.101, como

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{A} \rangle &= \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \hat{A} \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x} \\
 &= \hat{A}_0 + \int_{\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}'_1} \hat{A}_1 \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) d\mathbf{x}_1 + \\
 &+ \frac{1}{2} \int_{\substack{\mathbf{x}_i = \mathbf{x}'_i \\ (i=1,2)}} \hat{A}_{12} \rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \\
 &+ \frac{1}{3!} \int_{\substack{\mathbf{x}_i = \mathbf{x}'_i \\ (i=1,2,3)}} \hat{A}_{123} \rho^3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}'_3) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \dots \tag{2.106}
 \end{aligned}$$

Las expresiones para las matrices densidad reducidas dadas por la ecuación 2.94 son válidas para una función de onda arbitraria, es decir, son válidas tanto para funciones de onda con un solo determinante de Slater (*single determinant*, SD) como para funciones multideterminantales (*multi determinant*, MD). Dado que es común trabajar mediante una expansión orbital para la función de onda, las matrices densidad se pueden expandir mediante un conjunto de  $M$  orbitales  $\{\chi\}$  [70], de tal modo que la  $\nu$ -RDM se puede escribir como

$$\begin{aligned}
 \rho^\nu(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N) &= \\
 &= \sum_{\substack{i_1 \dots i_\nu \\ j_1 \dots j_\nu}}^M \nu D_{j_1 \dots j_\nu}^{i_1 \dots i_\nu} \chi_{i_1}^*(\mathbf{x}'_1) \dots \chi_{i_\nu}^*(\mathbf{x}'_\nu) \chi_{j_1}(\mathbf{x}_1) \dots \chi_{j_\nu}(\mathbf{x}_\nu), \tag{2.107}
 \end{aligned}$$

donde  $\nu D$  es la matriz densidad reducida de orden  $\nu$  y  $\{\chi_i\}_{i=1, M}$  es el conjunto de orbitales. Entre todas ellas, las RDM de orden 1 y 2 son importantes pues

a partir de ellas se puede calcular el valor esperado de la energía, de tal modo que

$$\rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) = \sum_{ij}^M {}^1D_j^i \chi_i^*(\mathbf{x}'_1) \chi_j(\mathbf{x}_1) = \sum_i^M n_i \varphi_i^*(\mathbf{x}'_1) \varphi_i(\mathbf{x}_1), \quad (2.108a)$$

$$\rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = \sum_{ijkl}^M {}^2D_{kl}^{ij} \chi_i^*(\mathbf{x}'_1) \chi_j^*(\mathbf{x}'_2) \chi_k(\mathbf{x}_1) \chi_l(\mathbf{x}_2), \quad (2.108b)$$

donde, en la ecuación 2.108a, se muestra también la representación diagonal de la matriz densidad reducida de primer orden en términos de los denominados orbitales naturales  $\{\varphi_i\}_{i=1,M}$  y de sus respectivas ocupaciones  $\{n_i\}_{i=1,M}$ , que se corresponden con los autovectores y autovalores de  ${}^1D$  respectivamente.

Es importante destacar que el cómputo de estos objetos, dada su complejidad computacional, constituye el cuello de botella para su aplicabilidad práctica. A medida que  $\nu$  se hace más grande, los requisitos de almacenamiento para las matrices densidad crecen enormemente. Para  $\nu \leq 4$ , los algoritmos de fuerza bruta puede resultar bastante eficientes, y no muestran serios problemas. Sin embargo, y a pesar de la relativa sencillez con la que obtenerlas, la mayoría de los códigos computacionales de estructura electrónica no ofrecen de manera rutinaria matrices densidad de orden 2 y superiores. En este sentido, E. Francisco y colaboradores han codificado algoritmos eficientes con los que obtener  $\nu$ -RDM ( $\nu \leq 4$ ) a partir de funciones de onda de carácter general, es decir, a partir de  $\Psi$ s multideterminantales [71]. Asimismo, E. Matito *et al.*, han mostrado recientemente una nueva aproximación para el cómputo de la matriz densidad de orden 3, y su aplicación para el cálculo de índices de enlace tricéntricos, que involucra tan solo orbitales naturales y sus números de ocupación [70].

Por otro lado, es útil destacar que las  $\nu$ -RDM en el caso particular de un solo determinante de Slater, adquieren una expresión sencilla y directa, basada en la factorización en términos de las matrices densidad reducidas de primer orden (1-RDM). De esto modo, para el caso general de orden  $\nu$  a nivel SD, se tiene

$$\begin{aligned} \rho_{SD}^\nu(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\nu; \mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_\nu) &= \\ &= \begin{vmatrix} \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) & \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_2) & \cdots & \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_\nu) \\ \rho^1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1) & \rho^1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_2) & \cdots & \rho^1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_\nu) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \rho^1(\mathbf{x}_\nu; \mathbf{x}'_1) & \rho^1(\mathbf{x}_\nu; \mathbf{x}'_2) & \cdots & \rho^1(\mathbf{x}_\nu; \mathbf{x}'_\nu) \end{vmatrix}, \end{aligned} \quad (2.109)$$

que en el caso particular para  $\nu = 2$  es de la forma

$$\rho_{SD}^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) \rho^1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_2) - \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_2) \rho^1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1). \quad (2.110)$$

Si  $\rho_{SD}^2$  se expresa mediante los elementos diagonales e independientemente del espín adquiere la forma

$$\rho_{SD}^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^1(\mathbf{r}_1)\rho^1(\mathbf{r}_2) - \rho^1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)\rho^1(\mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1). \quad (2.111)$$

Es importante notar que incluso en la supresión de las variables primadas, las expresiones para las matrices densidad reducidas de orden 2 y superior, contienen términos fuera de la diagonal que se corresponden con las matrices densidad de primer orden con elementos no diagonales, es decir, con términos del tipo  $\rho^1(\mathbf{r}_i; \mathbf{r}_j)$  con  $i \neq j$ . En la expresión para la ecuación 2.111 se puede apreciar dos contribuciones para  $\rho_{SD}^2$ . El primer término corresponde al producto de las densidades de una sola partícula mientras que el segundo está asociado a la ampliamente conocida matriz densidad de cambio y correlación ( $\rho_{xc}^2 = \rho^1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)\rho^1(\mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1)$ ).

La factorización de la 2-RDM en función de los términos 1-RDM es consecuencia del nivel teórico dentro de la aproximación monodeterminantal e implica que toda magnitud concerniente al sistema está determinada por la función  $\rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1)$ . Este último término también se conoce como matriz densidad de Fock-Dirac, por lo que la factorización de cualquier matriz densidad reducida, a nivel SD, se conoce como expansión de Fock-Dirac.

### 2.2.3 Densidades cumulantes

Las matrices densidad (reducidas) de orden  $\nu$  juegan un papel primordial en el análisis del enlace químico en el espacio real. Analizando su estructura se puede observar que están constituidas por términos que no se pueden expresar mediante RDMs de orden menor a  $\nu$ . Dichos términos se conocen como densidades cumulantes de orden  $\nu$  (*n-th order cumulant densities*,  $\nu$ -CDs) o simplemente cumulantes de orden  $\nu$ , y se denotan como  $\rho_c^\nu$ . Los cumulantes son objetos bien conocidos en la teoría de distribuciones estadísticas. En términos generales, un cumulante de orden  $\nu$  determina la parte irreducible de los momentos centrales del mismo orden en una función de distribución estadística. Es decir, aquella parte de la distribución que no puede expresarse en términos de momentos de orden inferior [72].

Los cumulantes son los objetos clave con lo que obtener índices de enlace químico en el espacio real tanto a nivel HF como a niveles de teoría superiores, puesto que determinan las fluctuaciones de  $\nu$  partículas de una distribución estadística. Es decir, contienen la correlación de  $\nu$  partículas en un sistema dado. Como consecuencia, obtener expresiones explícitas que los definan constituye un problema fundamental. En [71], se muestra el procedimiento con el que obtener

las fórmulas para las  $\nu$ -CDs. A partir de los términos diagonales de las RDMs, las expresiones explícitas para los tres primeros CDs vienen dadas por:

$$\begin{aligned}\rho_c^1(\mathbf{x}_1) &= \rho^1(\mathbf{x}_1), \\ \rho_c^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \rho^1(\mathbf{x}_1)\rho^1(\mathbf{x}_2) - \rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2), \\ \rho_c^3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) &= \rho^1(\mathbf{x}_1)\rho^1(\mathbf{x}_2)\rho^1(\mathbf{x}_3) - \frac{1}{2}\hat{\mathcal{S}}\rho^1(\mathbf{x}_1)\rho^2(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) + \\ &\quad + \frac{1}{2}\rho^3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3),\end{aligned}\tag{2.112}$$

donde  $\hat{\mathcal{S}}$  es un simetrizador de coordenadas, de tal modo que

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{S}}\rho^1(\mathbf{x}_1)\rho^2(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) &= \rho^1(\mathbf{x}_1)\rho^2(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) + \rho^1(\mathbf{x}_2)\rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3) \\ &\quad + \rho^1(\mathbf{x}_3)\rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2),\end{aligned}\tag{2.113}$$

son todos ellos productos totalmente simetrizados. Como se puede apreciar en las ecuaciones dadas en 2.112, el cumulante de primer orden  $\rho_c^1$  y el cumulante de segundo orden  $\rho_c^2$ , no son más que la densidad electrónica ( $\rho$ ) y la densidad de cambio y correlación ( $\rho_{xc}^2$ ) respectivamente.

Del mismo modo que las RDM, las CD muestran dos propiedades de suma importancia: la recurrencia y la extensividad. La recurrencia permite que el  $(\nu - 1)$ -CD se obtenga a partir del  $\nu$ -CD mediante integración del electrón  $\nu$ :

$$\rho_c^{\nu-1}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{\nu-1}) = \int \rho_c^\nu(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\nu) d\mathbf{x}_\nu.\tag{2.114}$$

Mediante la aplicación sucesiva de la ecuación 2.114 desde  $\nu, \nu - 1, \dots$  hasta 1, se obtiene el número total de electrones,

$$\rho_c^\nu(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\nu) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_\nu = N,\tag{2.115}$$

que define la propiedad de la extensividad.

Aunque las expresiones para los cumulantes dadas en 2.112 son válidas tanto para los niveles de teoría SD y MD, como ejemplo instructivo se muestra a continuación el empleo de dichas ecuaciones a nivel SD, donde las  $\nu$ -RDM se expresan mediante la expansión de Fock-Dirac a través de los términos no diagonales de las 1-RDM,  $\rho^1(\mathbf{x}_i; \mathbf{x}_j)$ , con  $i \neq j$  (ec. 2.109). En ella, para  $\rho^\nu(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\nu)$ , cada uno de los  $\nu!$  productos son de la forma

$$\pm \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_{\xi_1}) \rho^1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_{\xi_2}) \dots \rho^1(\mathbf{x}_\nu; \mathbf{x}_{\xi_\nu})\tag{2.116}$$

en los cuales  $(\mathbf{x}_{\xi_1}, \dots, \mathbf{x}_{\xi_\nu})$  representa una de todas las posibles permutaciones. Solo el subconjunto  $(\nu - 1)!$  de las  $\nu!$  permutaciones no se puede expresar en términos de RDMs de menor orden que  $\nu$ , y por lo tanto no contribuirán a la parte irreducible de  $\rho^\nu(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\nu)$ , es decir, al cumulante de orden  $\nu$ . Si tomamos, por

ejemplo, la expansión de Fock-Dirac para la matriz densidad reducida de orden 2 a través de sus términos diagonales se tiene que

$$\begin{aligned}\rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \begin{vmatrix} \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_1) & \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) \\ \rho^1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1) & \rho^1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \\ &= \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_1)\rho^1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_2) - \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)\rho^1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1) \\ &= \rho^1(\mathbf{x}_1)\rho^1(\mathbf{x}_2) - \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)\rho^1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1),\end{aligned}\quad (2.117)$$

donde solo el segundo término contribuye a  $\rho_c^2$  (no contiene elementos  $(\mathbf{x}_{\xi_1}; \mathbf{x}_{\xi_1})$ ). Así pues,

$$\rho_c^2 = \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)\rho^1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1) = \rho_{\mathbf{x}_c}^2(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2), \quad (2.118)$$

como ya se ha indicado previamente. Si tomamos  $\nu = 3$ , la expresión para 3-RDM es

$$\begin{aligned}\rho^3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) &= \begin{vmatrix} \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_1) & \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) & \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_3) \\ \rho^1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1) & \rho^1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_2) & \rho^1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_3) \\ \rho^1(\mathbf{x}_3; \mathbf{x}_1) & \rho^1(\mathbf{x}_3; \mathbf{x}_2) & \rho^1(\mathbf{x}_3; \mathbf{x}_3) \end{vmatrix} \\ &= \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_1)\rho^1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_2)\rho^1(\mathbf{x}_3; \mathbf{x}_3) + \\ &+ \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)\rho^1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_3)\rho^1(\mathbf{x}_3; \mathbf{x}_1) + \\ &+ \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_3)\rho^1(\mathbf{x}_3; \mathbf{x}_2)\rho^1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1) - \\ &- \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_3)\rho^1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_2)\rho^1(\mathbf{x}_3; \mathbf{x}_1) - \\ &- \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)\rho^1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1)\rho^1(\mathbf{x}_3; \mathbf{x}_3) - \\ &- \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_1)\rho^1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_3)\rho^1(\mathbf{x}_3; \mathbf{x}_2),\end{aligned}\quad (2.119)$$

en la cual, solo el segundo y tercer término contribuyen al cumulante de orden 3, de tal modo que

$$\begin{aligned}\rho_c^3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) &= \frac{1}{2!} [\rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)\rho^1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_3)\rho^1(\mathbf{x}_3; \mathbf{x}_1) + \\ &+ \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_3)\rho^1(\mathbf{x}_3; \mathbf{x}_2)\rho^1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1)].\end{aligned}\quad (2.120)$$

Generalizando al cumulante de orden  $\nu$ , el factor numérico siempre es  $1/(\nu-1)!$ , que coincide, en valor absoluto, con el coeficiente de  $\rho^\nu$  en la expansión de  $\rho_c^\nu$ . Como se ha mostrado en las ecuaciones previas,  $\rho_c^\nu$  solo contiene elementos de la forma  $\rho^1(\mathbf{x}_i; \mathbf{x}_j)$  con  $i \neq j$ . Los elementos constitutivos de un CD en particular, recorren todos los electrones del sistema mediante un circuito, en el que el factor  $(\nu-1)!$  es el número de formas en las que se puede recorrer el circuito  $1 \rightarrow a \rightarrow b \rightarrow \dots \rightarrow 1$ . Para  $\nu = 3$  solo existen  $2! = 2$  posibilidades:  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$

y  $1 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ , a favor y en contra de las agujas de un reloj respectivamente.  
Para  $\nu = 4$ , existen 6 posibilidades:

$$1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$$

$$1 \rightarrow 2 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 1$$

$$1 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 4 \rightarrow 1$$

$$1 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 2 \rightarrow 1$$

$$1 \rightarrow 4 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$$

$$1 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$$

En general, y excepto para  $\nu = 2$ , existen  $(\nu-1)!/2$  circuitos independientes en los que el sentido de las flechas carece de importancia.

## 2.3 REFERENCIAS

- [53] A. SZABO AND N. S. OSTLUND, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*, Dover Publications, Inc., Mineola, New York, 1996. (Citada en la página 29.)
- [54] M. W. SCHMIDT AND M. S. GORDON, *The construction and interpretation of MCSCF wavefunctions*, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 49 (1998), pp. 233–266. (Citada en la página 42.)
- [55] B. O. ROOS, P. R. TAYLOR, AND P. E. M. SIEGBAHN, *A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach*, *Chem. Phys.*, 48 (1980), pp. 157–1733. (Citada en la página 43.)
- [56] J. OLSEN, B. O. ROOS, P. JØRGENSEN, AND H. J. A. JENSEN, *Determinant based configuration interaction algorithms for complete and restricted configuration interaction spaces*, *J. Chem. Phys.*, 89 (1988), pp. 2185–2192. (Citada en la página 43.)
- [57] P. HOHENBERG AND W. KOHN, *Inhomogeneous electron gas*, *Phys. Rev. B*, 136 (1964), pp. 864–971. (Citada en las páginas 45 y 51.)
- [58] M. LEVY, *Electron densities in search of hamiltonians*, *Phys. Rev. A*, 26 (1982), pp. 1200–1208. (Citada en la página 46.)
- [59] W. KOHN AND L. J. SHAM, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, *Phys. Rev.*, 140 (1965), pp. 1133–. (Citada en las páginas 48 y 51.)
- [60] W. KOCH AND M. C. HOLTHAUSEN, *A chemist's guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, 2001. (Citada en la página 51.)
- [61] R. G. PARR AND W. YANG, *Density Functional Theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, 1989. (Citada en la página 51.)
- [62] J. P. PERDEW, A. RUZSINSZKY, L. A. CONSTANTIN, S. J., AND G. I. CSONKA, *Some fundamental issues in ground-state Density Functional Theory: A guide for the perplexed*, *J. Chem. Theor. Comp.*, 5 (2009), pp. 902–908. (Citada en la página 51.)
- [63] R. MCWEENY, *Some recent advances in density matrix theory*, *Rev. Mod. Phys.*, 32 (1960), pp. 335–369. (Citada en la página 52.)
- [64] P. O. LÖWDIN, *Quantum theory of many-particle systems. I. physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction*, *Phys. Rev.*, 97 (1955), pp. 1474–1489. (Citada en la página 52.)



- [65] E. R. DAVIDSON, *Reduced density matrices in quantum chemistry*, Academic Press., New York, 1976. (Citada en la página 53.)
- [66] J. CIOSŁOWSKI, *Many-electron densities and reduced density matrices*, Kluwer Academic-Plenum Publishers, New York, 2000. (Citada en la página 53.)
- [67] A. J. COLEMAN, *Structure of fermion density matrices*, Rev. Mod. Phys., 35 (1963), pp. 668–687. (Citada en la página 53.)
- [68] D. A. MAZZIOTTI, *Structure of fermionic density matrices: complete N-representability conditions*, Phys. Rev. Lett., 108 (2012), pp. 263002:1–5. (Citada en la página 53.)
- [69] R. McWEENY, *Methods of molecular quantum mechanics*, Academic Press, London, 1992. (Citada en la página 54.)
- [70] F. FEIXAS, M. SOLÀ, J. M. BARROSO, J. M. UGALDE, AND E. MATITO, *New approximation to the third-order density. Application to the calculation of correlated multicenter indices*, J. Chem. Theor. Comp., 10 (2014), pp. 3055–3065. (Citada en las páginas 57 y 58.)
- [71] E. FRANCISCO, A. MARTÍN PENDÁS, M. GARCÍA-REVILLA, AND R. ÁLVAREZ BOTO, *A hierarchy of chemical bonding indices in real space from reduced density matrices and cumulants*, Comp. Theor. Chem., 1003 (2014), pp. 71–78. (Citada en las páginas 58 y 59.)
- [72] W. KUTZELNIGG AND D. MUKHERJEE, *Cumulant expansion of the reduced density matrices*, J. Chem. Phys., 110 (1999), pp. 2800–2810. (Citada en la página 59.)

# 3 REAL

## EL ENLACE QUÍMICO EN EL ESPACIO

### 3.1 ANÁLISIS TOPOLÓGICOS

La definición de regiones del espacio con significado físico dentro de la mecánica cuántica requiere del empleo de determinadas herramientas matemáticas. Una de ellas es la topología, por medio de la cual se ha logrado dividir el espacio físico tridimensional de los sistemas moleculares en contribuciones atómicas. Como veremos, la teoría de sistemas dinámicos proporciona los elementos básicos para fundamentar dichas particiones de  $\mathcal{R}^3$ .

#### 3.1.1 Espacios topológicos

Un espacio topológico es un conjunto de elementos a los que se dota de estructura a través de sus subconjuntos, denominados subconjuntos abiertos, que deben satisfacer tres propiedades. Sea  $\mathcal{X}$  un conjunto de elementos y  $\mathcal{U}$  una colección de subconjuntos de  $\mathcal{X}$  que cumpla:

- $\emptyset \in \mathcal{U}, \mathcal{X} \in \mathcal{U}$ ,
- la intersección de dos miembros de  $\mathcal{U}$  pertenece a  $\mathcal{U}$ ,
- la unión de distintos miembros de  $\mathcal{U}$  también pertenece a  $\mathcal{U}$ .

Una colección de  $\mathcal{U}$  que satisfaga los requisitos anteriores se llama topología de  $\mathcal{X}$ . El conjunto  $\mathcal{X}$  junto con una colección de subconjuntos  $\mathcal{U}$  definen lo que se denomina espacio topológico, que se denota como  $(\mathcal{X}, \mathcal{U})$ . Los distintos miembros de  $\mathcal{U}$ ,  $\{\mathcal{U}_j\}$ , se denominan conjuntos abiertos del espacio topológico  $\mathcal{X}$ .

Si se toma como espacio topológico el espacio métrico  $\mathcal{R}^n$ , y se emplea la métrica Euclídea para definir entornos de dicho espacio, se genera una topología en  $\mathcal{R}^n$ , conocida como topología métrica o usual. Toda topología de un espacio lleva asociada una partición del mismo en diferentes subconjuntos.

De todas las posibles familias de subconjuntos correspondientes a un conjunto  $\mathcal{X}$  que cumplen las condiciones para que  $\mathcal{X}$  sea considerado un espacio topológico, dos de ellos constituyen las situaciones límite. Por un lado, se puede tomar como familia de conjuntos el conjunto vacío y el conjunto completo,  $\mathcal{U} = \{\emptyset, \mathcal{X}\}$ . Esta topología, que se puede definir para cualquier espacio  $\mathcal{X}$  se denomina topología burda o indiscreta de  $\mathcal{X}$ . Por otro lado, si se escoge  $\mathcal{U}$  como el conjunto de todos

los posibles subconjuntos de  $\mathcal{X}$ , la topología se denomina topología discreta de  $\mathcal{X}$ .

Para aclarar un poco los conceptos introducidos, sirva como ejemplo la siguiente situación. Si  $\mathcal{X}$  está formado por dos puntos  $\{a, b\}$ , se puede dotar a  $\mathcal{X}$  de cuatro topologías diferentes:

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_1 &= \{\emptyset, \mathcal{X}\}; & \mathcal{U}_2 &= \{\emptyset, \{a\}, \mathcal{X}\} \\ \mathcal{U}_3 &= \{\emptyset, \{b\}, \mathcal{X}\}; & \mathcal{U}_4 &= \{\emptyset, \{a\}, \{b\}, \mathcal{X}\} \end{aligned}$$

Como se puede apreciar  $\mathcal{U}_1$  y  $\mathcal{U}_4$  constituyen las topologías burda y discreta respectivamente. Si  $\mathcal{U}_2$  es también una topología, por analogía  $\mathcal{U}_3$  también habrá de serlo.  $\mathcal{U}_2$  contiene al conjunto vacío ( $\emptyset$ ) y al conjunto completo ( $\mathcal{X}$ ), por lo que satisface la primera de las condiciones listadas anteriormente. La intersección de  $\emptyset$  con  $\{a\}$  o con  $\mathcal{X}$  es el conjunto vacío, y la intersección de  $\{a\}$  con  $\mathcal{X}$  es el propio conjunto  $\{a\}$ : todas las intersecciones pertenecen a  $\mathcal{U}_2$ . Asimismo la unión del conjunto vacío con  $\{a\}$  es  $\{a\}$ , y tanto la unión de  $\{a\}$  o  $\emptyset$  con  $\mathcal{X}$  es el propio conjunto  $\mathcal{X}$ . De este modo, todos pertenecen a  $\mathcal{U}_2$ , y cumplen las tres condiciones que todo espacio topológico ha de satisfacer.

De manera general, sea un espacio topológico  $\mathcal{X}$ ; un subconjunto  $\mathcal{N}_n \subseteq \mathcal{X}_i$  se dice que es un entorno de  $x \in \mathcal{N}_n$  si existe un subconjunto abierto  $\mathcal{U}_j$  tal que  $x \in \mathcal{U}_j \subseteq \mathcal{N}_n$ . De manera particular, todo conjunto abierto es un entorno de sus puntos. Es decir, todo conjunto  $\mathcal{O}$  con interior no vacío es un entorno de cada uno de los puntos del interior de  $\mathcal{O}$ .

Sea una aplicación  $f : \mathcal{X} \rightarrow \mathcal{Y}$  entre dos espacio topológicos. Se dice que  $f$  es continua si la imagen inversa  $f^{-1}(\mathcal{U})$  de todo conjunto abierto  $\mathcal{U}$  de  $\mathcal{Y}$  es un conjunto abierto en  $\mathcal{X}$ . Si se exige que, además de la condición de continuidad de  $f$ , posea la condición de biyectividad y que su inversa sea continua, se dice que dicha aplicación es un homeomorfismo entre los espacio  $\mathcal{X}$  y  $\mathcal{Y}$ .

Una vez introducidos los conceptos de conjuntos abiertos, se define el concepto de conjunto cerrado. Un subconjunto  $\mathcal{C}$  de un espacio topológico  $\mathcal{X}$  se dice que es un conjunto cerrado si y solo si  $\mathcal{X} - \mathcal{C}$  es abierto. Si se toma el espacio topológico como el espacio euclídeo  $\mathcal{R}^3$ , estos conjuntos cerrados coinciden con los habituales. Una aplicación  $f : \mathcal{X} \rightarrow \mathcal{Y}$  entre dos espacios topológicos es continua si, y solo si, para todo conjunto  $\mathcal{C}$  de  $\mathcal{Y}$ ,  $f^{-1}(\mathcal{C})$  es cerrado. Posee además, una definición equivalente a la anterior.

### 3.1.2 Topología inducida por un sistema dinámico

De la gran cantidad de topologías que se pueden definir en el espacio tri-dimensional  $\mathcal{R}^3$ , es de gran interés para el análisis del enlace químico en el espacio real examinar la topología inducida por un campo escalar.

Consideremos una función escalar  $\varphi$  continua y derivable en  $\mathcal{R}^3$ :

$$\begin{aligned}\varphi : \mathcal{R}^3 &\longrightarrow \mathcal{R} \\ \mathbf{r}(x, y, z) &\longrightarrow \varphi(\mathbf{r}(x, y, z)).\end{aligned}\quad (3.1)$$

Un sistema dinámico [73] asociado a  $\varphi$  es el campo vectorial obtenido mediante la aplicación del operador gradiente a la función  $\varphi$ :

$$\nabla\varphi = \frac{\partial\varphi}{\partial x}\mathbf{i} + \frac{\partial\varphi}{\partial y}\mathbf{j} + \frac{\partial\varphi}{\partial z}\mathbf{k}.\quad (3.2)$$

Este sistema puede describirse de forma simple mediante la identificación del campo vectorial con una velocidad en  $\mathcal{R}^3$

$$\nabla\varphi = \dot{\mathbf{r}} \implies \begin{cases} \dot{x} = \frac{dx}{dt} = \frac{\partial\varphi}{\partial x} \\ \dot{y} = \frac{dy}{dt} = \frac{\partial\varphi}{\partial y} \\ \dot{z} = \frac{dz}{dt} = \frac{\partial\varphi}{\partial z} \end{cases},\quad (3.3)$$

y se conoce como flujo del campo gradiente de  $\varphi$ . De esta forma, las líneas de flujo (o de fuerza o de gradiente) del campo vectorial se identifican con trayectorias, es decir, curvas integrales parametrizadas en  $\mathcal{R}^3$ , tal que

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(t_0) + \int_{t_0}^t \nabla\varphi \cdot \mathbf{r}(t) dt,\quad (3.4)$$

y poseen características bien conocidas:

1.  $\nabla\varphi$  es un función monovaluada, es decir, por cada punto del espacio  $\mathbf{r}$  pasa una y solo una trayectoria de  $\nabla\varphi$ . Como consecuencia, las líneas de campo no se cortan en ningún punto. La única excepción a este regla se presenta en los denominados puntos críticos del campo.
2. En cada punto  $\mathbf{r}$ , el vector  $\nabla\varphi$  es tangente a la trayectoria que pasa por ese punto.
3. Puesto que el vector gradiente apunta siempre en la dirección del máximo crecimiento del campo escalar  $\varphi$ , las trayectoria de  $\nabla\varphi$  son perpendiculares a las líneas isoescalares.
4. Todas las trayectorias deben nacer o morir en los puntos especiales del campo, caracterizados por  $\nabla\varphi(\mathbf{r}) = 0$ , o bien en el infinito.

*Puntos críticos de un campo escalar*

Los puntos críticos de un campo escalar determinan las características básicas del sistemas dinámico en estudio. Los puntos de  $\mathcal{R}^3$  que satisfacen la condición

$$\nabla\varphi(\mathbf{r}) = 0, \tag{3.5}$$

son puntos estacionarios del sistema dinámico, denominados puntos críticos (*critical points*, CP), y se denotan como  $\mathbf{r}_c$ . En el espacio proporcionado por  $\mathcal{R}^3$  pueden existir tres grandes clases de puntos críticos: mínimos, máximos y puntos de silla. Su caracterización puede llevarse a cabo asumiendo que en las cercanías de un punto crítico, el sistema dinámico puede aproximarse, mediante linealización, a un sistema dinámico lineal. Suponiendo, sin pérdida de generalidad, que el punto crítico  $\mathbf{r}_c$  se encuentra en el origen de coordenadas del sistema, en estas condiciones se tiene

$$\dot{\mathbf{r}}_c = \nabla\varphi \simeq \nabla\varphi(0) + \nabla\nabla^t\varphi(\mathbf{r}) = 0 + \nabla\nabla^t\varphi(\mathbf{r}), \tag{3.6}$$

donde  $\nabla\nabla^t\varphi$  es la matriz hessiana ( $\mathbf{H}$ ), cuya construcción es de la forma:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(\mathbf{r}_c = 0) = \nabla\nabla^t\varphi(\mathbf{r}_c = 0) &= \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial\varphi}{\partial x} & \frac{\partial\varphi}{\partial y} & \frac{\partial\varphi}{\partial z} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\varphi}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\varphi}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\varphi}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\varphi}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\varphi}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\varphi}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} \end{pmatrix}_{\mathbf{r}_c=0}, \end{aligned} \tag{3.7}$$

Constituye una matriz de dimensión  $3 \times 3$  real y simétrica, que por lo tanto se puede diagonalizar. Su diagonalización consiste en la resolución de un problema de valores y vectores propios cuyo objetivo es encontrar un nuevo conjunto de coordenadas en el que, tras un proceso de rotación, todos los elementos no diagonales (aquellos que presentan derivadas segundas mixtas de  $\varphi$ ) sean cero. Los nuevos ejes de coordenadas son los denominados ejes principales de curvatura (los autovectores) que describen las direcciones ortogonales de máximo crecimiento o decrecimiento del campo escalar  $\varphi$ . Las correspondientes curvaturas son los autovalores.

Sea  $\mathbf{U}$  la matriz ortogonal que diagonaliza  $\mathbf{H}$  en un punto crítico dado, determina la transformación entre ambos sistemas de referencia. Así,

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= \mathbf{U}\boldsymbol{\eta}, \\ \dot{\mathbf{r}} &= \mathbf{U}\dot{\boldsymbol{\eta}}. \end{aligned} \tag{3.8}$$

Sustituyendo,

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{H}\mathbf{U}\boldsymbol{\eta}. \tag{3.9}$$

$(\omega, \sigma)$	Curvaturas	Descripción	AB	RB
$(3, -3)$	$\lambda_i < 0 \forall_i$	Máximo local (atractor)	3D	0D
$(3, -1)$	$\lambda_1, \lambda_2 < 0; \lambda_3 > 0$	Punto de silla de 1 <sup>er</sup> orden Máximo en $\mathbf{u}_1$ y $\mathbf{u}_2$ ; mínimo en $\mathbf{u}_3$	2D	1D
$(3, +1)$	$\lambda_1, \lambda_2 > 0; \lambda_3 < 0$	Punto de silla de 2 <sup>o</sup> orden Máximo en $\mathbf{u}_3$ ; mínimo en $\mathbf{u}_1$ y $\mathbf{u}_2$	1D	2D
$(3, +3)$	$\lambda_i > 0 \forall_i$	Mínimo local (fuente)	0D	3D
$(2, -2)$	$\lambda_1, \lambda_2 < 0; \lambda_3 = 0$	Máximo local en $\mathbf{u}_1$ y $\mathbf{u}_2$	2D	0D
$(2, 0)$	$\lambda_1 < 0; \lambda_2 = 0; \lambda_3 > 0$	Punto de inflexión Máximo en $\mathbf{u}_1$ y mínimo en $\mathbf{u}_3$	1D	1D
$(2, +2)$	$\lambda_1 = 0; \lambda_2, \lambda_3 > 0$	Mínimo local en $\mathbf{u}_2$ y $\mathbf{u}_3$	0D	2D
$(1, -1)$	$\lambda_1 < 0; \lambda_2 = \lambda_3 = 0$	Máximo local en $\mathbf{u}_1$	1D	0D
$(1, +1)$	$\lambda_1 = \lambda_2 = 0; \lambda_3 > 0$	Mínimo local en $\mathbf{u}_3$	0D	1D
$(0, 0)$	$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 0$		0D	0D

**Tabla 1:** Clasificación de los puntos críticos de una función escalar en  $\mathcal{R}^3$  de acuerdo con su rango,  $\omega$ , y con su firma,  $\sigma$ . AB y RB denotan las dimensiones de las cuencas de atracción y repulsión en cada CP, respectivamente.

Combinando  $\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{U}\dot{\boldsymbol{\eta}}$  en la ecuación anterior y multiplicando el resultado por la matriz inversa de  $\mathbf{U}$  se llega a

$$\dot{\boldsymbol{\eta}} = \mathbf{U}^{-1}\mathbf{H}\mathbf{U}\boldsymbol{\eta}. \tag{3.10}$$

El producto  $\mathbf{U}^{-1}\mathbf{H}\mathbf{U} = \boldsymbol{\Lambda}$  es la matriz diagonal de valores propios,  $\boldsymbol{\Lambda} = \text{diag}(\lambda_i)$ . Los valores propios  $\lambda_i (i = 1, 3)$  de la matriz hessiana en el punto crítico son números reales. Para su obtención, basta con resolver el determinante secular

$$\det|\mathbf{H} - \lambda\mathbf{I}| = 0. \tag{3.11}$$

Ordenaremos los valores propios tal que  $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ . Los CP del sistema dinámico quedan completamente caracterizados por el valor y signo de las curvaturas. De acuerdo con la notación habitual empleada por Bader [74], a cada punto crítico se le asignan dos índices que describen la notación conjunta  $(\omega, \sigma)$ . El rango,  $\omega$ , es el número de curvaturas (autovalores) no nulas. La firma,  $\sigma$ , es simplemente la suma algebraica de los signos de los autovalores, es decir, la diferencia entre el número de curvaturas positivas y negativas. Los diferentes puntos críticos que pueden coexistir en  $\mathcal{R}^3$  se muestran la Tabla 1. Los puntos críticos que aparecen con mayor frecuencia son aquellos que presentan un rango igual a la dimensión del espacio,  $\omega = 3$ , y se denominan puntos críticos no degenerados o puntos de Morse.

Los puntos críticos  $(3, -3)$  son aquellos que presentan todas las curvaturas negativas, y todas las líneas de campo convergen hacia el punto crítico. En estas condiciones, el punto crítico se denomina sumidero o atractor de las líneas de flujo. En el caso opuesto, cuando todos los autovalores son positivos, nos

encontramos ante un punto crítico cuyo rango y firma es  $(3, +3)$ . Dicho CP se caracteriza porque todas las líneas de campo emanan de él en las tres direcciones, y se conoce por lo tanto como fuente del campo, en contraposición al sumidero. En las situaciones intermedias, cuando la firma es  $\sigma \neq \pm 3$ , se pueden encontrar dos tipos de soluciones. Una de ellas corresponde a  $\sigma = 1$ . En el punto crítico finalizan dos líneas de campo a lo largo del eje de curvatura  $\mathbf{U}_3$ . El resto de ellas nacen en el CP, y emanan en la superficie bidimensional caracterizada por los vectores  $\mathbf{U}_1$  y  $\mathbf{U}_2$ . El punto crítico representa un punto de silla de segundo orden. La otra situación viene caracterizada por  $\sigma = -1$ . En este caso particular, las líneas de campo se dirigen hacia el punto crítico en el plano definido por los vectores  $\mathbf{U}_1$  y  $\mathbf{U}_2$ . En la dirección perpendicular,  $\mathbf{U}_3$ , las líneas de flujo nacen del CP, que se denomina punto de silla de primer orden.

### *Cuencas, separatrices y topologías inducidas*

A medida que una trayectoria se aproxima a un punto crítico,  $\nabla\varphi$  decrece y el valor del parámetro  $t$  (ecuación 3.4) aumenta. En el CP,  $\nabla\varphi = 0$  y  $t \rightarrow \pm\infty$ . El parámetro  $t$  de una trayectoria varía, pues, entre los límites  $-\infty$  (en el CP fuente o punto  $\alpha$ ) y  $+\infty$  (atractor o punto  $\omega$ ). Puesto que a cada punto perteneciente a  $\mathcal{R}^3$  ( $\mathbf{r} \in \mathcal{R}^3$ ) se le asocia una única trayectoria, y cada una de ellas posee dos puntos críticos bien definidos, es posible, por tanto, establecer una relación entre los puntos de  $\mathcal{R}^3$  y los CPs de  $\varphi$ . Para ello, se introducen los conceptos de conjuntos  $\alpha$  y  $\omega$  límite de un punto crítico. Así pues, se define:

- Conjunto  $\alpha$ -límite de un CP  $i$ : lugar geométrico de todos los puntos del espacio tridimensional  $\mathbf{r} \in \mathcal{R}^3$ , a los que se llega a través de líneas de campo que nacen en dicho punto crítico  $i$ -ésimo.
- Conjunto  $\omega$ -límite de un CP  $i$ : lugar geométrico de todos los puntos del espacio tridimensional,  $\mathbf{r} \in \mathcal{R}^3$  a los que se llega a través de líneas de campo que mueren en dicho punto crítico  $i$ -ésimo.

Si nos concentramos en uno de los ejes principales asociados a un CP, el conjunto  $\alpha$ -límite es monodimensional y el conjunto  $\omega$ -límite posee dimensión cero si el CP es un mínimo de la función potencial en dicha dirección. Por el contrario, el conjunto  $\alpha$ -límite presenta dimensión cero y el  $\omega$ -límite es monodimensional en el caso de que el punto crítico sea un máximo de la función potencial. En las dos situaciones previas, el CP es una fuente y un atractor de líneas de flujo, respectivamente. Como una interpretación semejante es posible para el resto de los ejes principales de curvatura, desde un punto de vista general, un atractor o fuente exhibe un entorno tridimensional que es invariante al flujo de  $\nabla\varphi$ . Así pues, cada línea de campo que se origina (finaliza) en dicho entorno termina (comienza) en el atractor (fuente). El mayor entorno abierto de un punto crítico que cumple esta propiedad se denomina cuenca de atracción (*attraction basin*, AB) o cuenca de repulsión (*repulsion basin*, RB).

Asimismo, se denomina separatriz al conjunto de puntos que no pertenecen ni a la cuenca de atracción ni a la cuenca de repulsión de un punto crítico. Con estos conceptos básicos, es posible dividir el espacio tridimensional en un número finito (en moléculas) de subconjuntos, asociados cada uno de ellos a los conjuntos  $\alpha$  y  $\omega$ -límite de los puntos críticos de la función potencial. Los subconjuntos correspondientes al conjunto  $\alpha$  son las cuencas de repulsión (RB) de los mínimos, mientras que aquellos asociados al conjunto  $\omega$ -límite son las cuencas de atracción (AB) de los máximos.

Así pues, y de manera general, el espacio  $\mathcal{R}^3$  se puede particionar en una serie de subconjuntos abiertos,  $\{\mathcal{O}_j\}$ , denotados como  $(\mathcal{R}^3, \mathcal{O})$ . Puede comprobarse (ver [75]) que este nuevo espacio satisface la definición axiomática de espacio topológico [76]:

1. Tanto el conjunto vacío como el espacio completo constituyen conjuntos abiertos:  $\emptyset \in \mathcal{O}, \mathcal{R}^3 \subset \mathcal{O}$ .
2. La unión de dos conjuntos abiertos cualesquiera también es un conjunto abierto:  $\mathcal{O}_i \cup \mathcal{O}_j \subset \mathcal{O} \quad \forall \mathcal{O}_i, \mathcal{O}_j \subset \mathcal{O}$ .
3. La intersección de dos conjuntos abiertos cualesquiera también es un conjunto abierto:  $\mathcal{O}_i \cap \mathcal{O}_j \subset \mathcal{O} \quad \forall \mathcal{O}_i, \mathcal{O}_j \subset \mathcal{O}$ .

Al conjunto  $\mathcal{O}$  que satisface la condiciones de espacio topológico se le denomina topología inducida por  $\wp$  en  $\mathcal{R}^3$ .

### 3.1.3 Topología de la densidad electrónica

Uno de los primeros intentos con los que obtener información acerca de la densidad electrónica de un sistema molecular estaba basado en medir diferencias de densidad,

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{mol}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{ref}}(\mathbf{r}), \quad (3.12)$$

donde  $\rho_{\text{mol}}(\mathbf{r})$  representa la densidad electrónica molecular y  $\rho_{\text{ref}}(\mathbf{r})$  es la densidad electrónica de una referencia adecuada. De este modo, es posible estudiar y analizar las regiones de acumulación y pérdida de carga. Este tipo de análisis, muy populares a finales de los años 60 y la década de los 70, chocaron con la dificultad básica de establecer adecuadamente el marco de referencia.

La forma más directa y sencilla de establecer la densidad de referencia se basa en el empleo de la densidad atómica del estado fundamental neutro en cada una de las posiciones nucleares, conocida como densidad promolecular. Aunque esta densidad de referencia teórica permite ofrecer mapas de diferencia de densidad que genera zonas de acumulación y carga similares a las regiones de Berlin, la generalización de su uso entraña ciertas dificultades. Por un lado, en aquellos sistemas en los que la densidad de los átomos no sea esféricamente simétrica,



la orientación de los átomos deviene en una cuestión fundamental. Por otro lado, la densidad de referencia promolecular viola el principio de Pauli, al no ser  $N$ -representable para el potencial, y porque permite que dos densidades atómicas solapen sin verse alteradas.

En vista a la discusión previa, se hace necesaria la construcción de un marco de referencia estable que permita el estudio y análisis de la densidad electrónica sin ambigüedad. El método topológico constituye una herramienta adecuada para llevar a cabo dicha empresa. El estudio de la derivadas de un campo escalar está íntimamente relacionado con el de la estructura del campo gradiente asociado. Su aplicación a la densidad electrónica genera un escenario ausente de referencias externas, provoca la partición exhaustiva del espacio  $\mathcal{R}^3$  en regiones bien definidas que proporcionan imágenes tridimensionales muy cercanas a la intuición química.

### *Características generales de $\rho$*

La densidad electrónica,  $\rho$ , definida a partir de la función de onda que describe el sistema en estudio,  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$  se expresa como

$$\rho(\mathbf{r}) = N \sum_{\sigma_1} \int \dots \int d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \int d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_M \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M), \quad (3.13)$$

donde  $\mathbf{x}_i$  denota conjuntamente la coordenada espinorial del electrón  $i$ -ésimo ( $\sigma_i$ ) y su posición en el espacio ( $\mathbf{r}_i$ ) y  $\mathbf{R}_\alpha$  la posición del núcleo  $\alpha$ -ésimo. Bajo la aproximación de Born-Oppenheimer, que separa el movimiento de los núcleos y de los electrones, la función de onda electrónica estacionaria depende de todas las coordenadas electrónicas y paraméricamente de las  $3M$  coordenadas espaciales de los núcleos,  $\mathbf{R}$ ,

$$\rho(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = N \sum_{\sigma_1} \int \dots \int d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}) \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}). \quad (3.14)$$

Conocer el comportamiento de la densidad electrónica es vital si se quiere realizar un análisis sobre ella. El teorema de Hellman-Feynman demuestra el papel primario que juega  $\rho$  para el entendimiento de las fuerzas que acontecen en las moléculas, y en última instancia, para la comprensión del enlace químico. Dicho teorema establece, en su versión electrostática, que

$$\mathbf{F}_\alpha = -\nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \left[ Z_\alpha \int d\mathbf{r} \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} + \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \right], \quad (3.15)$$

donde  $\mathbf{F}_\alpha$  y  $\mathbf{R}_\alpha$  representan la fuerza ejercida sobre el núcleo  $\alpha$  y su vector de posición respectivamente. Para moléculas diatómicas AB con simetría cilíndrica, y tomando como eje internuclear el eje  $z$  (por simetría las componentes de la fuerza en  $x$  e  $y$  sobre los dos núcleos son cero), la fuerza que actúa sobre un núcleo A se reduce a su componente  $z$ ,  $F_{z,A}$ , que viene dada por

$$F_{z,A} = Z_A e^2 \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \frac{\cos \theta_A}{r_A^2} - \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}^2}. \quad (3.16)$$

$R_{AB}$  es la distancia que separa a los núcleos A y B,  $r_A$  es la distancia que separa el núcleo A de un punto del espacio  $\mathbf{r}(x, y, z)$ ,  $e$  es la unidad de carga fundamental,  $Z_A$  y  $Z_B$  son las respectivas cargas atómicas de los diferentes núcleos y  $\theta_A$  y  $\theta_B$  son los ángulos formados entre el vector de posición  $\mathbf{r}$  y el eje internuclear. Al inspeccionar la ecuación, se puede observar que existen dos componentes que describen la fuerza sobre un núcleo. Un término que depende del perfil tridimensional de la densidad electrónica a lo largo de toda la molécula y un término de repulsión entre núcleos.

Berlin [77] demostró que una molécula diatómica se puede particionar en dos regiones bien diferenciadas: una región enlazante y una región antienlazante, que están separadas por dos superficies de revolución, de acuerdo con una función  $f_z(Z_A, Z_B, \mathbf{r})$ :

$$f_z(Z_A, Z_B, \mathbf{r}) = Z_A \frac{\cos \theta_A}{r_A^2} - Z_B \frac{\cos \theta_B}{r_B^2}. \quad (3.17)$$

Un elemento de carga situado sobre una de las dos superficies ejerce una fuerza nula sobre los núcleos. Por el contrario, aquellos elementos de carga situados en un punto del espacio  $\mathbf{r}$  donde  $f_z(Z_A, Z_B, \mathbf{r}) > 0$ , se encuentran en la región enlazante y contribuyen a la estabilidad de la molécula. En el caso opuesto, cuando  $f_z(Z_A, Z_B, \mathbf{r}) < 0$ , la carga situada en la región antienlazante provoca una mayor atracción sobre un núcleo que sobre el otro, provocando que se mantengan alejados.

La estabilidad de una molécula en la situación de equilibrio solo se puede dar cuando las fuerzas atractivas en la región enlazante compensan las fuerzas repulsivas provenientes de la repulsión entre los núcleos y de la fuerza existente sobre un elemento de carga situado en la zona antienlazante. Es necesario, por lo tanto, que se acumule suficiente densidad electrónica en la región de enlace para que se genere una molécula estable. Este requerimiento, junto con el descenso de  $\rho$  cuando se aumenta la distancia respecto del núcleo, da lugar a que la carga electrónica se concentre principalmente a lo largo del eje internuclear.

Los experimentos de difracción, que permiten determinar experimentalmente la densidad electrónica, proporcionan un patrón angular de la intensidad de los haces difractados, a partir de los cuales y tras un proceso de tratamiento de datos, se pueden obtener los factores de estructura. Los factores de estructura  $F(\mathbf{H})$ , donde  $\mathbf{H}$  es el conjunto de índices que ofrecen una dirección de difracción

particular, constituyen la transformada de Fourier de la densidad electrónica de la celda unidad. Así pues,  $\rho(\mathbf{r})$  se puede obtener como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} F(\mathbf{H}) \exp[-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}], \quad (3.18)$$

donde  $V$  es el volumen de la celda unidad.

La morfología básica de  $\rho$  está fuertemente determinada por la posición de los núcleos del sistema, que proporcionan la interacción más intensa de todas las que son sentidas por los electrones. El teorema atómico de Kato [78], generalizado más tarde por Steiner y Bingel [79, 80] a sistemas moleculares, ofrece un estudio analítico de las cúspides nucleares de la densidad electrónica. El teorema de Kato, Steiner y Bingel permite localizar la posición de los núcleos y determinar su carga a partir del análisis de  $\rho$ , de acuerdo con el primer principio de Hohenberg y Kohn [81]. Así pues, en la mayoría de los casos, el aspecto grosero que presenta toda densidad electrónica está basado en grandes cúspides en los núcleos y un comportamiento exponencialmente decreciente en todas direcciones.

Por último, es importante destacar que aunque  $\rho$  no es un verdadero campo diferenciable, pues los núcleos resultan ser cúspides y no puntos críticos, se puede generar un campo con las mismas características que  $\rho$  en todos los puntos salvo en entornos alrededor de los núcleos. En estos entornos, que pueden ser tan pequeños como se desee, se sustituye la verdadera densidad no diferenciable por una aproximación, cambiando de este modo las cúspides por máximos del campo.

### *Análisis topológico de $\rho$*

Como se ha indicado previamente, existen dos topologías inducidas por un escalar, la de los conjuntos  $\alpha$ -límite (cuencas de repulsión) y la de los conjuntos  $\omega$ -límite (cuencas de atracción). Matemáticamente es indiferente hacer uso de unos y otros para caracterizar la topología de  $\rho$ , pero no ocurre lo mismo desde el punto de vista físico y químico. Así, los mínimos se localizan en zonas donde la densidad electrónica es muy plana, mientras que los máximos se encuentran muy bien definidos en aquellas posiciones donde la densidad presenta grandes picos. Puesto que cada máximo (atractor) coincide en número y posición con los núcleos del sistema, el análisis de  $\rho$  basado en cuencas de atracción resulta muy llamativo para el químico.

La densidad electrónica es un campo escalar tridimensional que se caracteriza perfectamente por el análisis de sus puntos críticos, es decir, aquellos puntos que cumplen:  $\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0$ . Cada uno de los subsistemas en los que está dividido el espacio posee una superficie sobre la cual están localizados los distintos CP (*vide infra*). Mediante la caracterización de los puntos críticos se puede llevar a cabo un análisis tipológico de  $\rho$ . La posición y conexión entre los distintos CP mediante líneas del campo  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  se relaciona con los conceptos básicos de enlace químico.

Como se comentó previamente, la característica más sobresaliente de la densidad electrónica es que presenta cúspides en las posiciones nucleares. Esta característica ha servido de fundamento para identificar los atractores del sistema, o puntos críticos  $(3, -3)$ , con los núcleos del sistema. Aunque generalmente la aparición de un punto  $(3, -3)$  está relacionado de manera directa con la posición de un núcleo atómico, en ciertas condiciones también es posible la aparición de un máximo en ausencia del mismo, que se conoce como máximo no nuclear (*non nuclear maxima*, NNM) [82].

Cuando en la química tradicional se dice que existe un enlace entre dos átomos, en el espacio real, este fenómeno se hace patente mediante la presencia de un punto crítico donde la densidad electrónica tiene un valor mínimo en el eje internuclear que une ambos núcleos. Asimismo, dicho punto es un máximo en las dos direcciones perpendiculares restantes. Este lugar geométrico se conoce como punto crítico de enlace (*bond critical point*, BCP), y se identifica como un punto  $(3, -1)$ , un punto de silla de primer orden que presenta dos curvaturas negativas ( $\rho$  es un máximo en el plano definido por sus ejes propios) y una curvatura positiva ( $\rho$  es un mínimo a lo largo del tercer eje). Para cada BCP, existen un par de líneas gradiente que conectan los núcleos, que constituyen la cuenca de repulsión del punto crítico. A esta línea se le denomina camino o línea de enlace (*bond path*).

En general, las superficies que conectan las regiones atómicas están constituidas por las cuencas de atracción bidimensionales de los puntos  $(3, -1)$ . De cada punto  $(3, -1)$  parten dos trayectorias asociadas con el vector propio de curvatura positiva que mueren en cada uno de los núcleos enlazados, separados por la superficie separatriz sobre la que se localiza el punto crítico de enlace. Una de las características más importantes que ofrece el análisis topológico de la densidad es mostrar la existencia de un punto crítico de enlace entre cada pareja de átomos que tradicionalmente se encuentran enlazados. Así por ejemplo, en la molécula de diborano ( $B_2H_6$ ), existen líneas de enlace entre los hidrógenos puente y los boros, pero son inexistentes entre los hidrógenos puente [74].

Aunque los puntos críticos de enlace son los que con más asiduidad aparecen en sistemas moleculares, todos los demás tipos de CPs también pueden encontrarse. Un tipo de ellos lo constituyen los puntos críticos  $(3, +1)$ , puntos de silla de segundo orden, en los que dos curvaturas son positivas y en el cual  $\rho$  es un mínimo en el plano definido por sus ejes característicos (su cuenca de repulsión bidimensional), y un máximo a lo largo del eje principal, con curvatura negativa (cuenca de atracción monodimensional). Cuando varios núcleos se hallan enlazados formando un anillo o un ciclo, las características de la densidad electrónica fuerzan la aparición de este tipo de puntos, que se conocen como puntos de anillo (*ring critical point*). Su recuento permite definir el número de anillos presentes en el esqueleto molecular.

Finalmente, queda un único punto crítico no degenerado que correspondería a una fuente de líneas de campo en las tres direcciones del espacio, pues en

él, todas las curvaturas serían positivas. Dicho punto sería un punto  $(3,+3)$  y se conoce como punto de caja (*cage critical point*). Su presencia se hace patente cuando la molécula tiene una estructura tridimensional cerrada de enlaces, es decir, se localiza en el centro del volumen encerrado por varios anillos no coplanarios.

La red formada por los núcleos y las líneas de enlace define el grafo molecular que normalmente equivale a la representación habitual de la fórmula química estructural. La posición y tipo de los puntos críticos de la densidad electrónica define la estructura topológica inducida por  $\rho$  en el espacio tridimensional. El número y tipo de CPs que pueden coexistir en un estructura no es arbitrario sino que está determinado por la relación de Morse,

$$n - c + r - b = 1 \quad (3.19)$$

donde  $n$  representa el número de núcleos  $(3,-3)$ ,  $c$  es el número es el número de puntos de caja  $(3,+3)$ ,  $r$  es el número de anillos  $(3,+1)$  y  $b$  representa el número de enlaces  $(3,-1)$ .

El análisis topológico de la densidad electrónica permite, además de identificar los enlaces, diferenciar y clasificar diferentes tipos de enlace mediante el estudio de diversas propiedades topológicas asociadas al punto crítico de enlace.

### *Propiedades en los puntos críticos*

En la discusión precedente se ha podido observar cómo las líneas de enlace muestran dónde están localizados los enlaces en una molécula, es decir, qué átomos están unidos unos a otros mediante la acumulación de la densidad electrónica a lo largo de la línea que los enlaza. Puesto que cualquier magnitud varía a lo largo de toda la línea de enlace, para poder comparar distintos sistemas bajo un marco de referencia común es necesario seleccionar un punto a lo largo de dicha línea de manera consistente entre los distintos sistemas. Decidimos que ese punto coincida con el BCP. Tres propiedades de la densidad electrónica en el BCP nos aportan valiosa información acerca del sistema en estudio:

- el valor de la densidad electrónica en el punto crítico de enlace,  $\rho_b$ ,
- la elipticidad,  $\epsilon$ , que proporciona una idea acerca de la forma de la distribución de la densidad electrónica en un plano que contiene al punto crítico de enlace y que es perpendicular a la línea de enlace,
- el radio de enlace,  $r_b$ , que ofrece información sobre dónde se encuentra el punto crítico de enlace y sirve, además, como medida del tamaño de cada átomo.

**DENSIDAD EN EL PUNTO DE ENLACE** La densidad en el punto crítico de enlace,  $\rho_b$ , es la medida más obvia que puede obtenerse en un BCP, y permite comparaciones sencillas en el caso de que los dos átomos enlazados se mantenga

constante. Se ha demostrado en numerosas ocasiones que correlaciona bien con la fortaleza del enlace. Sin embargo, dada la extrema dependencia de  $\rho$  con la carga nuclear, no puede utilizarse de forma inmediata para comparar la fortaleza de enlaces entre parejas de átomos diferentes.

En general, el valor de  $\rho_b$  es grande en el caso de enlaces covalentes y mucho más pequeño en sistemas débilmente enlazados o iónicos. Por ejemplo, en los hidruros de los metales alcalinos y alcalinotérreos  $\rho_b$  es pequeña, y se interpreta en términos del carácter fuertemente iónico que presentan estas moléculas, cohesionados más por fuerzas electrostáticas que por la acumulación de densidad de carga en las regiones enlazantes. Asimismo, el valor de  $\rho_b$  aumenta rápidamente al comparar enlaces en los que uno de los átomos involucrados desciende en un período pudiéndose considerar como una propiedad periódica más. Si la comparación se realiza entre parejas enlazadas idénticas,  $\rho_b$  también se puede utilizar para definir un orden de enlace topológico. Por ejemplo, en la serie de hidrocarburos orgánicos ordinarios se produce un aumento en el valor de  $\rho_b$  al incrementarse el grado de insaturación: 0.249, 0.356 y 0.427 u.a., al pasar desde el etano al eteno y al etino, respectivamente.

**ELIPTICIDAD** La elipticidad,  $\epsilon$ , ofrece una medida acerca de dónde se concentra preferentemente la densidad electrónica. Por ejemplo, en un punto crítico de enlace, la densidad a lo largo de un camino de enlace es mínima. En este punto, la matriz hessiana siempre tiene un valor propio positivo a lo largo de la dirección propia de curvatura que es tangente a la línea de enlace. Posee además dos valores propios negativos a lo largo de las direcciones propias que generan un plano tangente a la superficie interatómica.

Se define la elipticidad de un CP de enlace como

$$\epsilon = \left( \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right) - 1. \quad (3.20)$$

Puesto que siempre existen dos autovalores (curvaturas) negativos ( $\lambda_1, \lambda_2 < 0$ ), y el ordenamiento de los autovalores es tal que  $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ , el cociente entre  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  siempre es mayor que 1 en un BCP,  $\lambda_1/\lambda_2 > 1$ , por lo que la elipticidad será siempre positiva. Si  $\epsilon = 0$ , la densidad electrónica posee simetría circular en el plano interatómico, situación característica de los puntos críticos de enlace de moléculas lineales.

El ejemplo habitual es el enlace C-C en la molécula de eteno, cuya elipticidad cercana a 0.3 indica una acumulación de carga en el plano perpendicular al molecular. Para moléculas planas, como el propio eteno o la molécula de benceno,  $\epsilon$  se puede considerar una medida del carácter  $\pi$  de un enlace C-C, aunque no siempre es el caso. La elipticidad del triple enlace en la molécula de etino es cero, como se esperaría de un sistema lineal, incluso cuando se considera el modelo de enlace  $\sigma - \pi$  con dos contribuciones  $\pi$ . La suma de las distribuciones de carga de los electrones descritos por los orbitales de enlace  $\pi$  tiene simetría

cilíndrica. Es importante remarcar que el carácter  $\pi$  de un enlace no es una magnitud observable, al contrario que la distribución electrónica.

**RADIO DE ENLACE** La distancia desde un punto crítico de enlace hasta cada uno de los núcleos adyacentes constituye una medida del tamaño de cada átomo en la dirección de enlace que se conoce como radio de enlace y se denota por  $r_b$ . Este radio es idéntico al radio covalente convencional solo en el caso de moléculas homodiatómicas. El radio covalente de un átomo se asume constante al cambiar de una molécula a otra. Los radios de enlace topológicos son característicos de cada molécula, aunque su dispersión tiende a ser pequeña. El tamaño topológico de un átomo decrece en un período a medida que aumenta el valor de la carga nuclear efectiva  $Z$ , y aumenta al bajar en un grupo, de acuerdo con la intuición química.

En el caso de sistemas enlazados el análisis puede tornarse más complejo. Así por ejemplo, el radio de enlace de un elemento A en un hidruro AH diatómico decrece a lo largo de un período para después aumentar, como consecuencia de dos efectos competitivos contrapuestos. En primer lugar, la carga nuclear aumenta al atravesar un período, provocando una disminución del tamaño del átomo y por consiguiente del radio de enlace. En segundo lugar, a medida que la carga nuclear aumenta, el átomo A se hace más electronegativo, atrayendo más densidad electrónica procedente del hidrógeno. Como resultado, su carga positiva promedio decrece, haciéndose negativa y provocando un aumento de su tamaño y de su radio de enlace.

### 3.1.4 Topología de la Laplaciana de la densidad electrónica

En las secciones previas se ha podido observar como el análisis de la topología inducida por la densidad electrónica en  $\mathcal{R}^3$  permite recuperar los conceptos de átomo, enlace, estructura molecular, etc. Sin embargo, esta función presenta únicamente máximos en la posición de los núcleos (si obviamos los NNM), y decae monótonamente con la distancia. Aunque el análisis de ciertas propiedades en el punto de enlace nos ofrece un escenario en el que obtener valiosa información acerca de un enlace químico, para caracterizar verdaderamente los enlaces y recuperar el modelo de capas atómicas, es necesario recurrir a otra función, la laplaciana de la densidad electrónica. El estudio de la topología inducida por ella ofrece un nuevo paisaje acerca de la estructura electrónica de los sistemas.

#### *Características generales de $\nabla^2\rho$*

La laplaciana de la densidad electrónica,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , se construye a partir de las derivadas segundas de  $\rho$  como

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2}, \quad (3.21)$$

y representa una curvatura total de la función en las tres dimensiones. La laplaciana de un campo se relaciona con la acumulación o fuga local del mismo. Así, un punto con  $\nabla^2\rho < 0 (> 0)$  está asociado con una concentración (fuga) local de carga respecto a su vecindad.

Esta interpretación es consecuencia de la existencia de un sistema principal de curvatura en cada punto del espacio. Dado que la traza de una matriz se conserva en una transformación ortogonal, se tiene que

$$\nabla^2\rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3, \quad (3.22)$$

donde  $\lambda_i$  son las curvaturas principales de la densidad en un determinado punto (no necesariamente un punto crítico). Las regiones del espacio que muestran un valor de laplaciana negativa (regiones de acumulación), son aquellas en las que el valor de la densidad es mayor que el promedio en su región local. Es decir, se corresponde con una o más direcciones de curvatura negativa cuya curvatura total es superior a la suma de curvaturas a lo largo de cero o más direcciones principales de curvatura positiva. En el caso opuesto, una región de fuga de la densidad electrónica se relaciona con un valor de laplaciana positivo.

En el caso de simetría esférica (como en el caso de átomos aislados de capa cerrada) la laplaciana adopta la siguiente expresión simplificada,

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \rho''(\mathbf{r}) + 2\frac{\rho'(\mathbf{r})}{r}, \quad (3.23)$$

y su signo depende de un balance entre la curvatura radial de la función ( $\rho''(\mathbf{r})$ ) y su pendiente ( $\rho'(\mathbf{r})$ ). Si se supone un comportamiento exponencial de la densidad electrónica válido tanto en las cercanías de los núcleos (en las posiciones atómicas no está definido) como en el límite asintótico,

$$\rho(\mathbf{r}) = N \exp[-\zeta r], \quad (3.24)$$

la laplaciana se expresa como

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = N \exp[-\zeta r] \left( \zeta^2 - 2\frac{\zeta}{r} \right). \quad (3.25)$$

Analizando la expresión, se pueden observar tres tipos de regímenes distintos. Por una lado, existe un radio de corte en el que existe un cambio de signo. Cuando  $r = r_c = 2/\zeta$ , y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 0$ . La laplaciana siempre mostrará un valor negativo cuando  $r < r_c$  y un valor positivo en caso opuesto. Por otro lado, en el límite en el que  $r \rightarrow 0$ , la laplaciana tiende a  $-\infty$ . En el otro extremo, y dado que la densidad tiende a cero exponencialmente,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  habrá de mostrar un comportamiento idéntico. Así pues, cuando  $r \rightarrow +\infty$ ,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 0$ . Puesto que las densidades atómicas se aproximan razonablemente bien por una serie de segmentos exponenciales de exponente decreciente, entre ambas asíntotas la laplaciana de los átomos libres muestra una serie de máximos y mínimos a los que se les asocian, una a una, capas atómicas. A la concentración de carga más exterior se le conoce habitualmente como concentración de carga de la capa de valencia (*valence shell charge concentration*, VSCC).



*Análisis topológico de  $\nabla^2\rho$* 

La laplaciana de la densidad electrónica revela características que la propia densidad  $\rho$  por sí misma es incapaz de mostrar. Para átomos de capa cerrada con simetría esférica, la densidad presenta una cúspide en la posición nuclear y decae exponencialmente a medida que aumenta la distancia al núcleo. Por el contrario, la laplaciana de un átomo presenta otra cúspide (negativa) en la posición nuclear seguida de pares de máximos y mínimos alternados siguiendo una distribución radial. Cada conjunto de máximos y mínimos está asociado a una capa atómica. La capa más exterior es la que se denomina VSCC. En un átomo, las capas internas presentan todas simetría esférica y características comunes. Sin embargo, la capa VSCC adquiere un interés particular en moléculas.

Por ejemplo, tomemos la molécula de  $\text{Cl}_2$  como representante de un enlace covalente. La topología de  $\rho$  es simple, con dos máximos en la posición de los núcleos de los átomos de cloro y un punto crítico de enlace. Por el contrario, la laplaciana muestra claramente las capas atómicas  $\mathcal{K}$ ,  $\mathcal{L}$  y  $\mathcal{M}$ , con su estructura interna prácticamente invariable. No ocurre lo mismo con la capa de valencia, que ha sufrido una distorsión importante. Las regiones de acumulación más externas de ambos núcleos (capa  $\mathcal{M}$ ) se han fundido en una sola zona que recorre la molécula por completo. La topología de  $\nabla^2\rho$  es relativamente compleja, pues la simetría cilíndrica fuerza la aparición de puntos críticos degenerados cuando no se sitúan en el eje molecular. Brevemente, se encuentra un punto  $(3, +1)$  en el punto medio del eje internuclear con presencia de dos puntos  $(3, -1)$  muy cercanos a él. Cada cloro goza además de una pareja de puntos  $(3, -1)$  y  $(3, +3)$  muy cerca del punto de la capa de valencia con laplaciana nula. Asimismo, es importante destacar la presencia de dos distribuciones toroidales de acumulación de carga alrededor de cada uno de los átomos de cloro.

En el extremo opuesto, cuando la ionicidad de la molécula es elevada se observa con facilidad cómo la laplaciana de la densidad diferencia sin dificultad los dos modelos de enlace, mientras que la densidad electrónica es incapaz de hacerlo. Así, en la molécula de cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ), las VSCC de los átomos no se funden sino que permanecen prácticamente inalteradas. De hecho, la región de enlace no es un región de acumulación de carga sino de fuga, y presenta valores de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  grandes y positivos. El cloro conserva tantas capas como el átomo libre mientras que en el sodio, la capa de concentración de carga  $\mathcal{M}$  ha desaparecido. La explicación de estos fenómenos se basa en la diferente naturaleza de la molécula, donde los iones se mantienen cohesionados por fuerzas electrostáticas y no por acumulación de carga en la región de enlace.

En general, los enlaces clásicamente covalentes poseen puntos de enlace en regiones de acumulación de carga, con laplaciana negativa, y la capa común de valencia envuelve a los dos núcleos. Esta imagen está en consonancia con el modelo de Lewis de compartición de electrones. Por el contrario, los sistemas con una ionicidad elevada poseen puntos de enlace con laplacianas fuertemente positivas.

El análisis topológico en moléculas no lineales es más interesante, pues los puntos críticos asociados dejan de ser degenerados salvo en casos excepcionales. En una molécula, la capa VSCC de un átomo se ve perturbada —se pierde la simetría esférica—, y presenta un cierto número de máximos entre los cuales se presentan puntos de silla. Los máximos representan los puntos donde se concentra más fuertemente la densidad electrónica mientras que los puntos de silla indican dónde existe mayor fuga de la densidad. Si las regiones de concentración de carga se sitúan a lo largo de los enlaces moleculares se denominan concentraciones de carga de enlace (*bonding charge concentrations*, BCC) mientras que en caso contrario son conocidas como concentraciones de carga no enlazantes (*non bonding charge concentrations*, nBCC).

De manera habitual, las regiones nBCC se observan en la capa VSCC de aquellas moléculas que presentan pares electrónicos en la capa de valencia. Dependiendo de la diferencia de electronegatividad entre los átomos enlazados así como de la longitud del enlace, se podrán observar ninguna, una o dos nBCC. En moléculas predominantemente iónicas, la transferencia de carga de un átomo a otro provoca que la VSCC presente simetría prácticamente esférica, en la que no se observa ningún máximo. En molécula puramente covalentes, las dos VSCC se funden, formando una única capa en la que se observa la presencia de dos máximos.

Por último, es importante destacar que el número y posición de las BCC y nBCC se corresponden con los esperados pares electrónicos enlazantes y no enlazantes que la teoría de repulsión de pares electrónicos de la capa de valencia (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*, VSEPR) preconiza.

## 3.2 HERRAMIENTAS PARA EL ESTUDIO DEL ENLACE QUÍMICO EN EL ESPACIO REAL

### 3.2.1 Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas

La teoría cuántica de átomos en moléculas (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*, QTAIM) [74] utiliza la topología inducida por la densidad electrónica  $\rho$  en el espacio tridimensional  $\mathcal{R}^3$  para constituirse en un pilar fundamental para el estudio del enlace químico.

La idea básica consiste en particionar el espacio en regiones que estén dotadas tanto de significado físico como químico, asociadas con átomos y grupos funcionales. Richard Bader mostró cómo en estos subsistemas cuánticos abiertos se verifican las leyes mecanocuánticas si y solo si:

- el subsistema está rodeado por una superficie a través de la cual el flujo del campo vectorial definido por el gradiente de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  se anula:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0. \quad (3.26)$$

$\mathbf{n}(\mathbf{r})$  es un vector normal a la superficie en el punto  $\mathbf{r}$  y  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  es el gradiente de la densidad electrónica en  $\mathbf{r}$ . La unión de todas las regiones, denotadas como  $\Omega_i$ , que satisfacen la ecuación 3.26 proporciona una partición exhaustiva del espacio,  $\cup_i \Omega_i = \mathcal{R}^3$ . Cada una de ellas contiene normalmente un sólo núcleo, y es conocida como una cuenca atómica. Podemos reunir un número cualesquiera de tales regiones sin violar la condición de flujo nulo para definir lo que conocemos como grupos funcionales.

Las propiedades fundamentales de la densidad electrónica, en particular, su decaimiento exponencial hacia el infinito en sistemas finitos (y su periodicidad en sistemas cristalinos), garantizan la posibilidad de partir el espacio en los sistemas propuestos por Bader. La topología inducida por  $\rho(\mathbf{r})$  en  $\mathcal{R}^3$  convierte a  $\mathcal{R}^3$  en un espacio topológico cuyos subespacios son subsistemas cuánticos rodeados de superficies de flujo nulo correctamente definidos desde un punto de vista mecanocuántico.

Las líneas de flujo  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  que no terminan en los núcleos tienen una importancia decisiva dentro de la teoría. Así, las superficies de flujo nulo que conectan los átomos están constituidas por las cuencas de atracción bidimensionales de los puntos  $(3, -1)$ . De cada uno de los puntos de enlace nacen dos trayectorias en la dirección asociada al vector con curvatura positiva que terminan en cada uno de los átomos enlazados, separados por la superficie separatriz de flujo nulo sobre la que está localizado el BCP. Por lo tanto, cuando se dice que dos átomos están enlazados, en la teoría QTAIM significa que comparten una superficie de flujo nulo y que están conectados por una línea de enlace sobre la cual existe el punto crítico de enlace.

### *Observables atómicos*

Los átomos cuánticos así definidos exhiben propiedades que están perfectamente establecidas y adaptadas a la simetría del sistema y al entorno químico en el que se hallan. Asimismo, las propiedades atómicas son aditivas. La partición del espacio en volúmenes que no solapan y que completan el espacio molecular permite recuperar el valor esperado de cualquier observable como suma de los valores asociados a cada volumen particular. Por ejemplo, el promedio atómico de un observable monoeléctrico  $A$ , que viene expresado por el operador  $\hat{A}$ , en una región  $\Omega$  se expresa como

$$\langle A_\Omega \rangle = \langle \hat{A} \rangle_\Omega = \int_\Omega d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{N}{2} \left[ \Psi^* \hat{A} \Psi + (\hat{A} \Psi)^* \Psi \right]. \quad (3.27)$$

Una propiedad atómica está, por lo tanto, determinada por la integración de la correspondiente propiedad densidad del operador  $\rho_A(\mathbf{r})$  sobre la cuenca del átomo, donde

$$\rho_A(\mathbf{r}) = \frac{N}{2} \int d\mathbf{r}' \left[ \Psi^* \hat{A} \Psi + (\hat{A} \Psi)^* \Psi \right], \quad (3.28)$$

por lo que

$$\langle A_{\Omega} \rangle = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \rho_A(\mathbf{r}). \quad (3.29)$$

Las ecuaciones anteriores también se pueden expresar mediante las matrices densidad ya introducidas. Así, si  $\hat{A}$  es un operador monoeléctrico, la ecuación 3.29 es de la forma

$$\langle A_{\Omega} \rangle = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \hat{A}_1 \rho^1(\mathbf{r}; \mathbf{r}') \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'}. \quad (3.30)$$

Si por el contrario, el operador  $\hat{A}$  se tratara de un operador bielectrónico, entonces

$$\langle A_{\Omega} \rangle = \int_{\Omega} d\mathbf{r}_1 \int_{\Omega} d\mathbf{r}_2 \hat{A}_2 \rho^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) \Big|_{\mathbf{r}_i=\mathbf{r}'_i}. \quad (3.31)$$

La consecuencia más importante de la definición de una propiedad atómica es que el valor promedio de cualquier observable se puede particionar en contribuciones locales asociadas a cada región  $\Omega$ ,

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{\Omega} A_{\Omega}. \quad (3.32)$$

Esta última ecuación establece que cada átomo realiza una contribución aditiva al valor de cualquier propiedad del sistema total, recuperando la esencia química: los átomos y grupos de átomos realizan contribuciones reconocibles a las propiedades totales del sistema.

La primera de las densidades que pueden integrarse en una cuenca atómica es la densidad unidad, que determina el volumen atómico (finito sólo en sistemas extendidos):

$$V = \int_{\Omega} d\mathbf{r}. \quad (3.33)$$

De igual manera, el operador más simple que se puede integrar sobre una cuenca es el operador unidad,  $\hat{A} = 1$ . Así, la propiedad densidad asociada al operador  $\hat{A} = 1$  es la propia densidad electrónica, como se puede apreciar a partir de la ecuación 3.28. La integración de la densidad electrónica sobre la cuenca  $\Omega$  proporciona la población electrónica promedio sobre dicha región

$$\langle N_{\Omega} \rangle = \langle \hat{N} \rangle_{\Omega} = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.34)$$

De manera equivalente, y a partir de la expresión 3.31 el número de parejas promedio,  $\Lambda$ , en una cuenca  $\Omega$  se puede obtener a través de la expresión

$$\langle \Lambda_{\Omega\Omega} \rangle = \langle \hat{\Lambda} \rangle_{\Omega\Omega} = \int_{\Omega} d\mathbf{r}_1 \int_{\Omega} d\mathbf{r}_2 \rho^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (3.35)$$

La carga neta de un átomo,  $q_{\Omega}$ , viene dada por la suma de su carga nuclear,  $Ze$ , y su carga electrónica promedio,  $-N_{\Omega}e$ , por lo que

$$q_{\Omega} = (Z - \langle N_{\Omega} \rangle) e \quad (3.36)$$

En general, cualquier propiedad que tenga asociada un operador, es decir, cualquier propiedad que sea un observable, se puede obtener en la QTAIM mediante la integración en una región arbitraria del operador densidad asociado.

### 3.2.2 Función de Localización Electrónica

La función de localización electrónica (*Electron Localization Function*, ELF) fue propuesta originalmente por Becke y Edgecombe [83] como una medida de la correlación electrónica basada en la probabilidad condicionada para electrones del mismo espín,

$$\wp_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_2) = \frac{\rho_{\alpha\alpha}^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho_{\alpha}^1(\mathbf{r}_1)}. \quad (3.37)$$

Mide la probabilidad de encontrar un electrón con espín  $\alpha$  en un punto del espacio  $\mathbf{r}_1$  cuando otro electrón del mismo espín se encuentra en  $\mathbf{r}_2$ .  $\rho_{\alpha}^1$  es una de las componentes ( $\alpha$ ) de espín de la matriz densidad de primer orden, mientras que  $\rho_{\alpha\alpha}^2$  es la densidad de pares de electrones con espín  $\alpha$ ,

$$\rho_{\alpha\alpha}^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_{\alpha}^1(\mathbf{r}_1)\rho_{\alpha}^1(\mathbf{r}_2) [1 + f_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)], \quad (3.38)$$

donde  $f_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  es el hueco de Fermi existente entre electrones con espines paralelos. A nivel SD, la ecuación 3.37 toma la forma

$$\begin{aligned} \wp_{\alpha\alpha}^{\text{HF}}(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_2) &= \frac{\rho_{\alpha\alpha}^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho_{\alpha}^1(\mathbf{r}_1)} = \rho_{\alpha}^1(\mathbf{r}_1) - \frac{|\rho_{\alpha}^1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)|^2}{\rho_{\alpha}^1(\mathbf{r}_1)} \\ &= \rho_{\alpha}^1(\mathbf{r}_1) - \frac{|\sum_i^{\alpha} \chi_i^*(\mathbf{r}_2)\chi_i(\mathbf{r}_1)|^2}{\rho_{\alpha}^1(\mathbf{r}_1)}. \end{aligned} \quad (3.39)$$

La función  $\wp_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_2)$  es mínima cuando  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$  ( $\wp_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_1) = 0$ ), y su curvatura  $\nabla^2|_{\mathbf{r}_2} \wp_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_2) = D^{\alpha}(\mathbf{r}_1)$  ofrece una estimación acerca de la probabilidad de encontrar un electrón con el mismo espín en los alrededores de  $\mathbf{r}_1$ .

La idea propuesta por Becke y Edgecombe consistió en definir una nueva función a partir de  $D^{\alpha}(\mathbf{r})$ , la denominada función ELF, normalizada en el intervalo  $[0,1]$ , que fuera capaz de identificar sin ambigüedad regiones del espacio en las que se localizaran parejas de electrones. Así, se define la función ELF como

$$\text{ELF} = \eta_{\text{BE}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + \chi_{\text{BE}}^2}, \quad (3.40)$$

donde

$$\chi_{BE} = \frac{D^\alpha(\mathbf{r})}{D_h^\alpha(\mathbf{r})}, \quad (3.41)$$

y la función de referencia  $D_h^\alpha(\mathbf{r})$  se expresa como

$$D_h^\alpha(\mathbf{r}) = \frac{3}{5}(6\pi)^2 \rho_\alpha^1(\mathbf{r})^{5/3}. \quad (3.42)$$

$D_h^\alpha(\mathbf{r})$  es la curvatura antes definida para una pareja de electrones del mismo espín para el gas homogéneo de electrones de Thomas y Fermi de igual densidad que el sistema real en el punto  $\mathbf{r}$ .

Retomando el caso monodeterminantal, la densidad de probabilidad de encontrar un electrón del mismo espín a una distancia  $s$  del punto de referencia  $\mathbf{r}$  se puede expresar mediante una expansión de Taylor de la densidad de probabilidad condicionada para una pareja de electrones del mismo espín promediada esféricamente (el promedio esférico se realiza sobre una esfera de radio  $s$  alrededor del punto de referencia  $\mathbf{r}$ ). El primer término de la expansión de Taylor (independiente de  $s$ ) se anula puesto que la probabilidad de encontrar dos electrones con el mismo espín  $\alpha$  en el mismo punto  $\mathbf{r}$  es cero (consecuencia del principio de Pauli). El término lineal es dependiente del gradiente del agujero de Fermi en  $\mathbf{r}$ , por lo que también se anula. En estas condiciones, el primer término no nulo de la expansión es el término cuadrático, de tal modo que

$$\varphi_{\alpha\alpha}^{HF}(\mathbf{r}, s) = \frac{1}{3} \left[ \sum_i^\alpha |\nabla\chi_i(\mathbf{r})|^2 - \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho_\alpha^1(\mathbf{r})|^2}{\rho_\alpha^1(\mathbf{r})} \right] s^2 + \dots \quad (3.43)$$

La expresión entre corchetes,

$$D^\alpha(\mathbf{r}) = \sum_i^\alpha |\nabla\chi_i(\mathbf{r})|^2 - \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho_\alpha^1(\mathbf{r})|^2}{\rho_\alpha^1(\mathbf{r})}, \quad (3.44)$$

está directamente relacionada con la curvatura en  $\mathbf{r}$  del agujero de Fermi a nivel HF.

La función ELF, al igual que la laplaciana, ofrece información acerca de las regiones del espacio donde se espera que se localicen una pareja de electrones. Esta información en realidad está contenida en la matriz densidad de segundo orden,  $\rho^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , más difícil de calcular y estudiar. La diferencia con respecto a la propia densidad electrónica se hace evidente. La separatriz de la ELF entre la primera y segunda capa de un átomo es cercana a cero, mientras que la densidad es realmente alta, mucho mayor que en la zona de valencia donde la ELF adquiere un valor cercano a 1.

Por definición,  $\eta(\mathbf{r}) = 1$  en todo el espacio tanto para un sistema monoeléctrico como para el estado singlete de un sistema de dos electrones. En moléculas poliatómicas, se suele considerar que el valor de la  $\eta(\mathbf{r})$  igual a 1 solo se da

en casos de perfecta localización de una pareja de electrones o de un electrón desapareado. Es decir, cuanto más localizados estén los electrones, más cercano será el valor de ELF a la unidad. Así, los pares de electrones constitutivos de enlaces covalentes y los pares libres mostrarán elevados valores de ELF. Puesto que  $\eta(\mathbf{r}) = 1/2$  para el gas homogéneo de electrones, un valor de  $ELF = 1/2$  marca la referencia para un sistema totalmente deslocalizado. Hay que destacar, no obstante, que esta interpretación es sólo aproximada, pues es posible encontrar sistemas con  $ELF < 1/2$ .

Aunque la definición original de la función ELF viene dada por la expresión 3.40, existe una interpretación en la que la ELF se redefine en términos de la densidad de energía cinética [84]. Debido al principio de Pauli, dicha densidad para el estado fundamental de un sistema formado por fermiones es superior a la de un sistema bosónico con la misma densidad. Sin embargo, ni la densidad de parejas ni su curvatura, que caracterizan a la función ELF, están correctamente definidas en DFT, por lo que es necesario recurrir a otra magnitud relacionada con la matriz densidad de primer orden. Puesto que en DFT ésta aparece tan solo en la expresión para la energía cinética, se asume que la información está contenida en la densidad de energía cinética de los orbitales de Kohn-Sham. Por lo tanto, la función ELF se puede expresar de forma equivalente en términos del exceso de energía cinética local debido al principio de repulsión de Pauli. Así pues, en el método Kohn-Sham, la expresión para la energía cinética de un sistema formado por  $N$  electrones no interactuantes es de la forma

$$\mathcal{T}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int \sum_i^N |\nabla \psi_i(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r}, \quad (3.45)$$

donde los orbitales  $\{\psi_i\}$  son los orbitales de Kohn-Sham. La densidad de energía cinética

$$t(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^N |\nabla \psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.46)$$

no solo es positiva sino que además tiene un valor mínimo que se alcanza cuando el sistema tiene carácter bosónico (cuando todos los orbitales son proporcionales a  $\sqrt{\rho}$ ),

$$t_{\text{bos}}(\mathbf{r}) \geq \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho^1(\mathbf{r})|^2}{\rho^1(\mathbf{r})}. \quad (3.47)$$

La energía cinética de Pauli es la energía asociada a la redistribución de los electrones debido a su naturaleza de carácter fermiónico, por lo que

$$t_P(\mathbf{r}) = t(\mathbf{r}) - t_{\text{bos}}(\mathbf{r}) = t(\mathbf{r}) - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho^1(\mathbf{r})|^2}{\rho^1(\mathbf{r})}. \quad (3.48)$$

En las regiones de alta densidad electrónica (como en los *cores* atómicos), la relación entre  $t(\mathbf{r})$  y la densidad no muestra ninguna característica asociada a la localización de los electrones. Se acude por tanto, a una nueva referencia externa, que se corresponde nuevamente con un gas electrónico uniforme que presenta la misma densidad electrónica,

$$t_h(\mathbf{r}) = c_F \rho(\mathbf{r})^{5/3}, \quad (3.49)$$

donde  $c_F$  es la constante de Fermi. De este modo, la expresión cinética para la ELF es

$$ELF = \eta_S(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + \chi_S^2}, \quad (3.50)$$

donde

$$\chi_S = \frac{t_P(\mathbf{r})}{t_h(\mathbf{r})}. \quad (3.51)$$

La expresión para  $\chi_S$  es formalmente equivalente a  $\chi_{BE}$  para sistemas de capa cerrada, por lo que las dos expresiones para la ELF,  $\eta_{BE}(\mathbf{r})$  y  $\eta_S(\mathbf{r})$ , también lo son.

Bajo la interpretación de Savin *et al.*, la ELF se describe como una medida de la influencia del principio de exclusión de Pauli, dada por la energía cinética de Pauli, con respecto al de gas de electrones homogéneo de la misma densidad electrónica.

Silvi y Savin aplicaron por primera vez la función ELF para el estudio del enlace químico [85]. Mostraron cómo el análisis topológico de la ELF induce una partición en cuencas de atracción en las que existe un máximo de la función, de un modo equivalente a la QTAIM. Dichas cuencas se corresponden con regiones del espacio en las que el exceso de energía cinética debido al principio de Pauli es bajo, es decir, con regiones donde existen electrones solitarios o electrones apareados, por que el valor de ELF se aproxima a la unidad. En la situación contraria, la probabilidad de encontrar electrones con espines paralelos es relativamente elevada, por lo que la energía cinética local es grande.

La distribución de la función ELF en los sistemas químicos presenta diferentes tipos de atractores. Por un lado, se encuentran los atractores asociados a los *cores* (puntuales para la capa  $\mathcal{K}$  y aproximadamente esferas que rodean al núcleo para el resto de capas). Siguen los atractores de valencia, que rellenan el espacio y se identifican con las diferentes capas de valencia de los átomos. Cada uno de ellos se caracteriza por su carácter sináptico, es decir, por el número de atractores de *core* que comparten a través de una separatriz común [86]. Así, un atractor monosináptico está relacionado con los pares libres de los átomos, pues solo comparte una superficie divisoria con el atractor de *core* del átomo. Por otro lado, una cuenca disináptica se asocia con enlaces entre dos centros y una cuenca polisináptica con enlaces multicéntricos.



### 3.2.3 Función de distribución del número de electrones

La teoría QTAIM y la función ELF, examinadas en las secciones precedentes, generan una partición del espacio en múltiples regiones a las que se les puede dotar de significado físico y químico. Mientras que en la QTAIM las regiones están asociadas a entidades atómicas o a grupos funcionales (mediante la unión de diferentes regiones en un orden determinado), en el análisis de la función ELF las cuencas representan regiones del espacio donde la probabilidad de localizar una pareja de electrones (o un electrón solitario) es relativamente alta.

Una vez escogida una partición física del espacio podemos calcular los valores esperados regionales de cualquier operador mecanocuántico bien comportado. El más habitual en las particiones antes reseñadas es la densidad electrónica, cuya integración devuelve la población de cada dominio. Usando la densidad de segundo orden también tenemos acceso a la varianza en dicha población, con la que se construye el bien conocido índice de localización de la QTAIM. Más interesante sería disponer de la distribución “instantánea” del conjunto de electrones en una molécula: la probabilidad de encontrar una partición de los  $N$  electrones del sistema en las  $m$  cuencas o dominios en que ha sido dividido. Ésta ha venido en denominarse función de distribución del número de electrones (*electron number distribution function*, EDF).

Para enfocar el problema, comenzaremos por tratar de responder la siguiente pregunta: ¿cuál es la probabilidad de que exactamente  $\nu$  de los  $N$  electrones de un sistema se encuentren en una región  $\Omega$  cuando el resto,  $N - \nu$ , se encuentran en la región complementaria de  $\Omega$ ? Esta probabilidad no puede obtenerse directamente a partir de una RDM particular, pues requiere integrar  $\nu$  electrones en una región y  $N - \nu$  en otra. Teniendo en cuenta la indistinguibilidad del sistema fermiónico,

$$p_{\nu}(\Omega) = \binom{N}{\nu} \int_{\Omega} d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_{\nu} \int_{\bar{\Omega}} d\mathbf{x}_{\nu+1} \dots d\mathbf{x}_N |\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)|^2, \quad (3.52)$$

donde  $\bar{\Omega} = \Omega - \mathcal{R}^3$ . No es difícil mostrar que la anterior expresión puede expresarse en términos de las RDM de orden superior o igual a  $\nu$ :

$$p_{\nu}(\Omega) = \frac{1}{\nu!} \sum_{i=0}^{N-\nu} \frac{(-1)^i}{i!} \int_{\Omega} \rho^{\nu+i}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_{\nu+i} \quad (3.53)$$

El caso general se trata de manera similar. Sean por ejemplo  $m$  regiones  $\Omega$  tal que  $\cup_i^m \Omega_i = \mathcal{R}^3$ . La probabilidad de que  $\nu_1$  electrones se encuentren en  $\Omega_a$ ,  $\nu_2$  electrones en  $\Omega_b, \dots$ , y  $\nu_m$  electrones en  $\Omega_m$ , con  $\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_m = N$ , determina las funciones de distribución del número de electrones del sistema (EDF),  $p_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_m}$ . Generalizando la expresión anterior,

$$p_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_m}(\Omega_a, \Omega_b, \dots, \Omega_m) = \mathcal{N} \int_{\mathcal{D}} d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \times \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N), \quad (3.54)$$

donde  $D$  es un dominio multidimensional en el cual  $\nu_1$  electrones se integran en  $\Omega_a$ ,  $\nu_2$  electrones en  $\Omega_b, \dots$ , y  $\nu_m$  en  $\Omega_m$ , y donde el factor  $\mathcal{N} = N!/\nu_1!\nu_2!\dots\nu_m!$  tiene nuevamente en cuenta la indistinguibilidad de los electrones.

La EDF no es un concepto nuevo, sino que su núcleo algebraico fue propuesto hace décadas por Daudel [87–90]. Desafortunadamente, solo los nuevos avances algorítmicos y computacionales han permitido su cálculo eficiente en tiempos recientes, particularmente tras el trabajo de Savin y colaboradores [91–95], o Bochicchio *et al.* [96, 97]. Las probabilidades están perfectamente definidas desde un punto mecanocuántico y como tal, permiten realizar una interpretación estadística del enlace químico en el espacio real. Pueden obtenerse para cualquier división de  $\mathcal{R}^3$ , aunque cuando las cuencas son las generadas por la QTAIM, la asignación de los  $N$  electrones (incluyendo la posibilidad de 0) a las distintas entidades atómicas (o multiatómicas) da lugar a lo que se ha venido en llamar estructuras resonantes en el espacio real (*real space resonance structure*, RSRS). Dado un número arbitrario de electrones  $N$  y un número también arbitrario de regiones  $m$  en las que se divide el espacio, el número total de RSRS distintas,  $N_S$ , viene dado por

$$N_S = \frac{(N + m - 1)!}{N!(m - 1)!}. \quad (3.55)$$

Cada una de las diferentes  $N_S$  estructuras resonantes se puede denotar como  $S_i(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_m) \equiv S_i\{\nu_p\}$ , ( $i = 1, N_S$ ). Esta notación indica que  $\nu_1$  electrones se encuentran en la región  $\Omega_a$ ,  $\nu_2$  electrones en  $\Omega_b, \dots$ , y  $\nu_m$  electrones en la región  $\Omega_m$ . Así por ejemplo, para la molécula de LiH existen  $N_S = 5$  formas resonantes distintas de asignar los electrones en las dos cuencas existentes:

$$S_1(4,0) \quad S_2(3,1) \quad S_3(2,2) \quad S_4(1,3) \quad S_5(0,4) \quad (3.56)$$

El cálculo de las distintas probabilidades no solo tiene interés puramente académico sino que se pueden emplear para la obtención de magnitudes importantes para analizar los sistemas químicos. Cualquier observable dependiente de la población electrónica quedará determinado por la EDF de un sistema. Así por ejemplo, la población electrónica promedio de una cuenca, obtenida mediante la integración de la densidad electrónica en dicha región, también se puede obtener fácilmente una vez que se conoce la EDF asociada [74]. El índice de deslocalización entre dos dominios  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$ , análogo al orden de enlace en el espacio orbital, se puede definir a través de las EDF [98–101] así como también otros índices de enlace químico [102–105].

Dada su complejidad algebraica, existen distintas aproximaciones para el cómputo de probabilidades en función del tipo de función de onda empleada y el número de regiones en las que se divide el espacio. Así, para una función de onda monodeterminantal y una bipartición del espacio, A. Savin *et al.* han diseñado fórmulas eficientes para el cálculo de  $p_\nu(\Omega)$  (ec. 3.52) [91–93]. La generalización de dichas fórmulas a espacios con múltiples regiones ( $m > 2$ ) así

como a funciones de onda correlacionadas (i.e. mediante una expansión lineal de varios determinantes de Slater) no es una tarea trivial. Afortunadamente, Martín Pendás y colaboradores han desarrollado algoritmos para llevar a cabo dicha tarea [105] y han implementado a su vez los algoritmos capaces de introducir el espacio de espín para llevar a cabo el cálculo de las EDFs dependientes del mismo (*spin resolved electron number distribution function*, SEDF) [106]. Volveremos sobre este punto tras examinar brevemente el álgebra conducente al cálculo de EDFs.

A continuación, se exponen brevemente los algoritmos que conducen a expresiones eficientes para calcular EDFs y SEDFs desde el punto de vista más general, siguiendo las ideas de [102, 105–107].

### Estructura de la función de onda, $\Psi$ , y de su cuadrado, $\Psi^2$

Supongamos un sistema de  $N$  electrones descrito por una función de onda multielectrónica tal que  $\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  se expresa como una combinación lineal de  $M$  determinantes de Slater,  $\psi_r$ ,

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_r^M C_r \psi_r(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_r^M C_r \det[\psi_r], \quad (3.57)$$

donde  $\psi_r(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  es una matriz cuadrada de dimensión  $N \times N$

$$\psi_r(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1^r(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_1^r(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_N^r(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N^r(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (3.58)$$

en la que  $\{\chi_i^r\}$  representa el conjunto de los espinorbitales moleculares, que se suponen reales y normalizados, asociados al determinante  $\psi_r$ . El producto  $\Psi^* \Psi = \Psi^2$  que aparece en la ecuación 3.54 se puede expresar como

$$\Psi^2 = \frac{1}{N!} \sum_{r,s}^M C_r C_s \det[\psi_r \psi_s^t], \quad (3.59)$$

donde se ha hecho uso de la propiedad de que el determinante del producto de dos matrices cuadradas del mismo orden es equivalente al producto de los determinantes de dichas matrices,  $\det[\psi_r] \det[\psi_s^t] = \det[\psi_r \psi_s^t]$ . Un elemento  $(i, j)$  del producto matricial  $N \times N$  entre los determinantes de Slater  $\psi_r$  y  $\psi_s^t$  viene dado por

$$(\psi_r \psi_s^t)_{ij} = \sum_k (\psi_r)_{ik} (\psi_s)_{jk} = \sum_k \chi_i^r(\mathbf{k}) \chi_j^s(\mathbf{k}). \quad (3.60)$$

Aprovechando la linealidad de la función determinante (si  $\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_N$  y  $\mathbf{b}_k$  son vectores columna, con  $\mathbf{a}_i = \sum_k \alpha_k \mathbf{b}_k$ , donde  $\alpha_k$  son números reales o complejos,

$$\det \left[ \mathbf{a}_1, \dots, \sum_k \alpha_k \mathbf{b}_k, \dots, \mathbf{a}_N \right] = \sum_k \alpha_k \det [\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{b}_k, \dots, \mathbf{a}_N]. \quad (3.61)$$

), y aplicándola de forma recursiva a las distintas columnas  $1, 2, \dots, N$  del producto  $\psi_r \psi_s^t$ , se tiene que

$$\det [\psi_r \psi_s^t] = \sum_{k_1=1}^N \cdots \sum_{k_N=1}^N \det \begin{bmatrix} \chi_1^r(k_1) \chi_1^s(k_1) & \cdots & \chi_1^r(k_N) \chi_N^s(k_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_N^r(k_1) \chi_1^s(k_1) & \cdots & \chi_N^r(k_N) \chi_N^s(k_N) \end{bmatrix}. \quad (3.62)$$

Solo los términos en los que todos los  $k_j$  ( $j = 1, \dots, N$ ) sean diferentes contribuirán a  $[\psi_r \psi_s^t]$ . Así pues, la expresión final para el producto de determinantes  $[\psi_r \psi_s^t]$  es de la forma

$$[\psi_r \psi_s^t] = \sum_{\{k_j\} \in \mathcal{S}_N} \det [\chi_i^r(k_j) \chi_j^s(k_j)], \quad (3.63)$$

donde  $\mathcal{S}_N$  es el conjunto de todas las  $N!$  permutaciones posibles de  $\{1, 2, \dots, N\}$ ,  $\{k_j\}$  es una de ellas y  $\det [\chi_i^r(k_j) \chi_j^s(k_j)]$  es una forma compacta de la expresión para el determinante en el segundo miembro de la ecuación 3.62, teniendo presente que todos los elementos  $k_j$  deben ser diferentes.

#### Cómputo de las probabilidades $p_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_m}$

El procedimiento básico para calcular  $p_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_m}$  se basa en la resolución de un sistema lineal que consta de  $N_S$  ecuaciones referidas a las  $N_S$  incógnitas  $p_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_m}$ .

Empleando la expresión para el cuadrado de la función de onda (ec. 3.59) en la ecuación 3.54 se tiene

$$p_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_m} \equiv p_{S\{\nu_p\}} = \sum_{r,s} C_r C_s p_{S\{\nu_p\}}^{rs}, \quad (3.64)$$

donde

$$p_{S\{\nu_p\}}^{rs} = \frac{1}{\nu_1! \nu_2! \dots \nu_m!} \int_D \det [\psi_r \psi_s^t] d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N, \quad (3.65)$$

y sustituyendo en esta ecuación anterior la dada por la ec. 3.63 se llega a

$$p_{S\{\nu_p\}}^{rs} = \frac{1}{\nu_1! \nu_2! \dots \nu_m!} \sum_{\{k_j\} \in \mathcal{S}_N} \int_D \det [\chi_i^r(k_j) \chi_j^s(k_j)] d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N. \quad (3.66)$$

Sumando sobre las variables de espín además de llevar a cabo la integración en ec. 3.66, se tiene

$$p_{S\{\nu_p\}}^{rs} = \frac{1}{\nu_1! \nu_2! \dots \nu_m!} \sum_{\{k_j\} \in \mathcal{S}_N} \det \begin{bmatrix} \mathbf{S}_{11}^{rs}(k_1) & \cdots & \mathbf{S}_{1N}^{rs}(k_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{S}_{N1}^{rs}(k_1) & \cdots & \mathbf{S}_{NN}^{rs}(k_N) \end{bmatrix}, \quad (3.67)$$

donde

$$\mathbf{S}_{ij}^{rs}(k_j) = \begin{cases} (\mathbf{S}_{\Omega_a}^{rs})_{ij} & \text{if } k_j \in \{1, \dots, \nu_1\}, \\ (\mathbf{S}_{\Omega_b}^{rs})_{ij} & \text{if } k_j \in \{\nu_1 + 1, \dots, \nu_1 + \nu_2\}, \\ \vdots & \\ (\mathbf{S}_{\Omega_m}^{rs})_{ij} & \text{if } k_j \in \{N - \nu_m + 1, \dots, N\}, \end{cases} \quad (3.68)$$

y  $(\mathbf{S}_{\Omega_k}^{rs})_{ij}$  es la integral de solapamiento entre el espinorbital  $i$ -ésimo en el determinante de Slater  $\psi_r$  y el espinorbital  $j$ -ésimo en el determinante de Slater  $\psi_s$  dentro de la región  $\Omega_k$ ,

$$(\mathbf{S}_{\Omega_k}^{rs})_{ij} = \delta(\sigma_i^r, \sigma_j^s) \int_{\Omega_k} \chi_i^r(\mathbf{r}) \chi_j^s(\mathbf{r}). \quad (3.69)$$

En esta expresión se han separado las variables espaciales  $\chi_i^r(\mathbf{r})$  y  $\chi_j^s(\mathbf{r})$  integrando sobre el espín, de tal modo que  $\delta(\alpha, \alpha) = \delta(\beta, \beta) = 1$  y  $\delta(\alpha, \beta) = \delta(\beta, \alpha) = 0$ . Cada  $p_{S\{\nu_p\}}^{rs}$  es una suma de  $N!$  determinantes construidos mediante integrales de solapamiento entre los espinorbitales correspondientes a los determinantes de Slater  $\psi_r$  y  $\psi_s$ . En cada uno de dichos determinantes, las  $\nu_1$  columnas, para las cuales  $k_j \in \{1, \dots, \nu_1\}$ , son las integrales de solapamiento circunscritas a la región  $\Omega_a$ ; las  $\nu_2$  columnas con  $k_j \in \{\nu_1 + 1, \dots, \nu_1 + \nu_2\}$  son las integrales de solapamiento en  $\Omega_b, \dots$ , y las  $\nu_m$  columnas en las cuales  $k_j \in \{N - \nu_m + 1, \dots, N\}$  son las integrales de solapamiento en  $\Omega_m$ .

Para llevar a cabo la suma de determinantes en la ecuación 3.67, y dado que a medida que  $N$  se hace más grande el cómputo de las probabilidades deviene más difícil, existe una identidad de gran utilidad [93] que permite simplificar el proceso,

$$\sum_{S\{\nu_p\}} t_1^{\nu_1} \times \dots \times t_m^{\nu_m} p_{S\{\nu_p\}}^{rs} = \det \left[ \sum_{k=1}^m t_k \mathbf{S}_{\Omega_k}^{rs} \right], \quad (3.70)$$

válida para cualquier número  $t_k$ . Multiplicando los dos miembros de la ecuación 3.64 por  $t_1^{\nu_1} \times \dots \times t_m^{\nu_m}$  y sumando sobre todas las  $S\{\nu_p\}$  posibles estructuras, se tiene que

$$\sum_{S\{\nu_p\}} t_1^{\nu_1} \times \dots \times t_m^{\nu_m} p_{S\{\nu_p\}} = \sum_{r,s} C_r C_s \det \left[ \sum_{k=1}^m t_k \mathbf{S}_{\Omega_k}^{rs} \right]. \quad (3.71)$$

La parte izquierda de la ecuación 3.71 contiene  $N_S$  términos, es decir, tantos como posibles estructuras  $S\{\nu_p\}$  (con  $\nu_1 + \dots + \nu_m = N$ ) haya.

El procedimiento para obtener el conjunto de las  $N_S$  incógnitas (las probabilidades  $p_{S\{\nu_p\}}$ ) se lleva a cabo del siguiente modo. En primer lugar, se asignan  $N_S$  valores a  $t_1, t_2, \dots, t_{m-1}$  ( $t_m = 1$ ) para calcular los coeficientes  $t_1^{\nu_1}, t_2^{\nu_2}, \dots, t_m^{\nu_m}$  del miembro de la ec. 3.71 de cada una de las  $N_S$  estructuras,

para en un segundo paso, realizar el cómputo de las matrices de solapamiento de dimensión  $N \times N$ ,  $\mathbf{S}_{\Omega_k}^{rs}$ , que aparecen en el miembro de la derecha de la ec. 3.71. De este modo, se obtiene un sistema de  $N_S$  ecuaciones con  $N_S$  incógnitas. Las soluciones obtenidas no dependen de los distintos valores  $t_k$  seleccionados aunque es necesaria cierta precaución a la hora de escoger dichos valores. En la práctica, mediante la selección aleatoria de distintos valores dentro del intervalo  $[0, 1]$ , se evita la dependencia lineal de las  $N_S$  ecuaciones [105].

Es importante destacar el rápido crecimiento que experimenta  $N_S$  con el número de electrones  $N$  y el número de regiones  $m$ , lo que provoca que el sistema lineal no se pueda resolver de manera exacta excepto para un conjunto pequeño de moléculas. Para el resto de casos, es posible establecer un método aproximado consistente en limitar el número de estructuras  $S\{\nu_p\}$  que aparece en la ecuación 3.71, restringiendo el número de electrones a un valor mínimo o máximo en una o más de las  $m$  regiones. La restricción aplicada se puede basar en la intuición química.

Continuando con la molécula de LiH, la intuición química nos ofrece una imagen de esta molécula con un enlace claramente iónico, en que el átomo de Li está formalmente cerca del catión  $\text{Li}^+$  y el átomo de hidrógeno del anión  $\text{H}^-$ . Se intuye por lo tanto, que la estructura  $S_3(2,2)$  (etiquetando la población del Li a la izquierda) será la que tenga más peso. Asimismo, las estructuras  $S_1(4,0)$  y  $S_5(0,4)$ , que asignan 4 y 0 electrones a la cuenca del Li respectivamente, tendrán un peso mucho menor, por lo que dichas estructuras se podrían obviar a la hora del cómputo de la EDF. Esta reducción del espacio EDF, despreciable en una molécula tan pequeña, se hace imprescindible para otras incluso tan simples como el benceno,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , pues el número de estructuras resonantes en el espacio real distintas escala a  $N_S = 76,223,753,060$ . Como es muy poco probable que en cada cuenca asociada a los H haya, por ejemplo, más de 5 electrones, todas las estructuras que asignen 5 o más electrones a cada cuenca del hidrógeno se podrían suprimir para el cómputo de la ecuación 3.71. Aunque esta estrategia reduce considerablemente el tiempo de cálculo necesario, no deja de ser una aproximación, y requeriría por lo tanto de un análisis de consistencia sobre las probabilidades obtenidas al final del proceso (que sean positivas y que la suma de todas ellas se acerque marginalmente a la unidad).

### *Probabilidades incluyendo las variables de espín*

El ordenamiento de los espinorbitales en cada determinante de Slater es arbitrario. Sin embargo, dado que cada espinorbital posee espín  $\alpha$  o  $\beta$ , siempre se puede ordenar el conjunto de los espinorbitales correspondientes a  $\psi_r, \chi_i^r (i = 1, \dots, N)$  de tal modo que los  $N_\alpha$  espinorbitales con espín  $\alpha$  sean los primeros en la lista y los  $N_\beta$  espinorbitales con espín  $\beta$  los últimos ( $N_\alpha + N_\beta = N$ ). Además, como el número de electrones  $\alpha$  y  $\beta$  es el mismo en cada uno de los

determinantes de Slater  $\psi_r$ , las matrices de solapamiento en cada región  $\mathbf{S}_{\Omega_k}^{rs}$  tienen la misma estructura diagonal,

$$\mathbf{S}_{\Omega_k}^{rs} = \det \begin{bmatrix} \mathbf{S}_{\Omega_k}^{rs,\alpha} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{S}_{\Omega_k}^{rs,\beta} \end{bmatrix} \quad (3.72)$$

La estructura en bloque diagonal que ofrecen las matrices de solapamiento permite generalizar de manera relativamente sencilla la ecuación 3.71 con el fin de incluir las variables de espín en el cálculo de probabilidades. Así, dada una partición exhaustiva del espacio en  $m$  regiones, la probabilidad que se pretenda determinar es aquella donde exactamente  $\nu_1^\alpha$  electrones se localizan en la región  $\Omega_a$ ,  $\nu_2^\alpha$  electrones en  $\Omega_b$ , ..., y  $\nu_m^\alpha$  electrones en  $\Omega_m$ , todos ellos con espín  $\alpha$  ( $\nu_1^\alpha + \dots + \nu_m^\alpha = N_\alpha$ ) al mismo tiempo que  $\nu_1^\beta$  electrones se localizan en  $\Omega_a$ ,  $\nu_2^\beta$  en  $\Omega_b$ , ..., y  $\nu_m^\beta$  electrones en  $\Omega_m$ , todos ellos con espín  $\beta$  ( $\nu_1^\beta + \dots + \nu_m^\beta = N_\beta$ ). Si se denotan como  $\tilde{\mathbf{S}}_{\Omega_k}^{rs,\alpha}$  y  $\tilde{\mathbf{S}}_{\Omega_k}^{rs,\beta}$  a las matrices de dimensión  $N \times N$  definidas como

$$\tilde{\mathbf{S}}_{\Omega_k}^{rs,\alpha} = \det \begin{bmatrix} \mathbf{S}_{\Omega_k}^{rs,\alpha} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \quad \tilde{\mathbf{S}}_{\Omega_k}^{rs,\beta} = \det \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{S}_{\Omega_k}^{rs,\beta} \end{bmatrix}, \quad (3.73)$$

y se define  $S(i_1, \dots, i_m, i_{m+1}, \dots, i_{2m}) \equiv S\{i_p\} = S(\nu_1^\alpha, \dots, \nu_m^\alpha, \nu_1^\beta, \dots, \nu_m^\beta)$ , y  $\mathbf{T}_k^{rs} = \tilde{\mathbf{S}}_{\Omega_k}^{rs,\alpha}$ ,  $\mathbf{T}_{m+k}^{rs} = \tilde{\mathbf{S}}_{\Omega_k}^{rs,\beta}$  ( $k = 1, \dots, m$ ), las probabilidades  $p_{S\{i_p\}}^s$  se pueden obtener resolviendo el sistema lineal:

$$\sum_{S\{i_p\}} t_1^{i_1} t_2^{i_2} \dots t_{2m}^{i_{2m}} p_{S\{i_p\}}^s = \sum_{r,s} C_r C_s \det \left[ \sum_{k=1}^{2m} t_k \mathbf{T}_k^{rs} \right], \quad (3.74)$$

donde  $t_{2m} = 1$  y  $t_1, \dots, t_{2m-1}$  son números reales arbitrarios. La ecuación 3.74 es un sistema lineal de  $N_S^\alpha \times N_S^\beta$  ecuaciones e incógnitas, con

$$N_S^\sigma = \frac{(N_\sigma + m - 1)!}{N_\sigma!(m - 1)!} \quad (\sigma = \alpha, \beta), \quad (3.75)$$

que se puede resolver como la ecuación 3.71. Asimismo, se puede reducir la dimensionalidad del sistema lineal restringiendo el número de estructuras a tener en cuenta. Finalmente, cada probabilidad independiente del espín se puede obtener de manera directa mediante la suma de  $p_{S\{i_p\}}$  en la cual  $i_1 + i_{m+1} = \nu_1, i_2 + i_{m+2} = \nu_2, \dots, i_m + i_{2m} = \nu_m$ .

## 3.3 REFERENCIAS

- [73] M. W. HIRSCH AND S. SMALE, *Ecuaciones diferenciales, sistemas dinámicos y álgebra lineal*, Alianza, Madrid, 1974. (Citada en la página 67.)
- [74] R. F. W. BADER, *Atoms in Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1990. (Citada en las páginas 69, 75, 81, y 89.)
- [75] A. COSTALES CASTRO, *Topología de la densidad electrónica en cristales. Una teoría cuántica del enlace cristalino*, Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, Diciembre 1998. (Citada en la página 71.)
- [76] C. KOSNIOWSKI, *Topología algebraica*, Reverté, Barcelona, España, 1986. (Citada en la página 71.)
- [77] T. BERLIN, *Binding regions in diatomic molecules*, J. Chem. Phys., 19 (1951), pp. 208–213. (Citada en la página 73.)
- [78] T. KATO, *On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics*, Commun. Pure Appl. Math., 10 (1957), pp. 151–171. (Citada en la página 74.)
- [79] E. STEINER, *Charge densities*, J. Chem. Phys., 39 (1963), pp. 689–695. (Citada en la página 74.)
- [80] W. A. BINGEL, *The behaviour of the first-order density matrix at the Coulomb singularities of the Schrödinger equation*, Z. Naturforsch. A, 18 (1963), pp. 1249–1253. (Citada en la página 74.)
- [81] P. HOHENBERG AND W. KOHN, *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. B, 136 (1964), pp. 864–971. (Citada en la página 74.)
- [82] A. MARTÍN PENDÁS, M. A. BLANCO, A. COSTALES, P. MORI-SÁNCHEZ, AND V. LUAÑA, *Non-nuclear maxima of the electron density*, Phys. Rev. Lett., 83 (1999), pp. 1930–1933. (Citada en la página 75.)
- [83] A. D. BECKE AND K. E. EDGECOMBE, *A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems*, J. Chem. Phys., 92 (1990), pp. 5397–5403. (Citada en la página 84.)
- [84] A. SAVIN, O. JEPSEN, J. FLAD, O. K. ANDERSEN, H. PREUSS, AND H. G. VON SCHNERING, *Electron localization in the solid-state structures of the elements: the diamond structure*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 31 (1992), pp. 187–188. (Citada en la página 86.)
- [85] B. SILVI AND A. SAVIN, *Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions*, Nature, 371 (1994), pp. 683–686. (Citada en la página 87.)



- [86] A. SAVIN, B. SILVI, AND F. COLONNA, *Topological analysis of the electron localization function applied to delocalized bonds*, *Can. J. Chem.*, 74 (1996), pp. 1088–1096. (Citada en la página 87.)
- [87] R. DAUDEL, *The fundamentals of theoretical chemistry*, Pergamon, Oxford, 1968. (Citada en la página 89.)
- [88] R. DAUDEL, H. BRION, AND S. ODIOT, *Localizability of electrons in atoms and molecules—Application to the study of the notion of shell and of the nature of chemical bonds*, *J. Chem. Phys.*, 23 (1955), pp. 2080–2083. (Citada en la página 89.)
- [89] C. ASLANGUL, R. CONSTANCIEL, R. DAUDEL, AND P. KOTTIS, *Aspects of the localizability of electrons in atoms and molecules: Loge theory and related methods*, *Adv. Quantum Chem.*, 6 (1972), pp. 93–141. (Citada en la página 89.)
- [90] R. DAUDEL, R. F. W. BADER, M. E. STEPHENS, AND D. S. BORRETT, *The electron pair in Chemistry*, *Can. J. Chem.*, 52 (1974), pp. 1310–1320. (Citada en la página 89.)
- [91] E. CHAMORRO, P. FUENTEALBA, AND A. SAVIN, *Electron probability distribution in AIM and ELF basins*, *J. Comput. Chem.*, 24 (2002), pp. 496–504. (Citada en la página 89.)
- [92] A. SAVIN, *Reviews of Modern Quantum Chemistry*, K. D. Sen, Ed. World Scientific Publishing, Singapore, 2002. (Citada en la página 89.)
- [93] E. CANCÈS, R. KERIVEN, F. LODIER, AND A. SAVIN, *How electrons guard the space: shape optimization with probability distribution criteria*, *Theor. Chem. Acc.*, 111 (2004), pp. 373–380. (Citada en las páginas 89 y 92.)
- [94] A. SAVIN, *On the significance of ELF basins*, *J. Chem. Sci.*, 117 (2005), pp. 473–475. (Citada en la página 89.)
- [95] A. GALLEGOS, R. CARBÓ-DORCA, F. LODIER, E. CANCÈS, AND A. SAVIN, *Maximal Probability Domains in linear molecules*, *J. Comput. Chem.*, 26 (2005), pp. 455–460. (Citada en la página 89.)
- [96] R. BOCHICCHIO, R. PONEC, L. LAIN, AND A. TORRE, *Pair population analysis within AIM theory*, *J. Chem. Phys. A*, 104 (2000), pp. 9130–9135. (Citada en la página 89.)
- [97] R. BOCHICCHIO, R. PONEC, A. TORRE, AND L. LAIN, *Multicenter bonding within the AIM theory*, *Theor. Chem. Acc.*, 105 (2001), pp. 292–298. (Citada en la página 89.)

- [98] R. F. W. BADER AND M. E. STEPHENS, *Spatial localization of the electronic pair and number distributions in molecules*, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975), pp. 7391–7399. (Citada en la página 89.)
- [99] J. G. ÁNGYÁN, M. LOOS, AND I. MAYER, *Covalent bond orders and atomic valence indices in the topological theory of atoms in molecules*, J. Phys. Chem., 98 (1994), pp. 5244–5248. (Citada en la página 89.)
- [100] X. FRADERA, J. POATER, S. SIMON, M. DURAN, AND M. SOLÀ, *Electron-pairing analysis from localization and delocalization indices in the framework of the atoms-in-molecules theory*, Theor. Chem. Acc., 108 (2002), pp. 214–224. (Citada en la página 89.)
- [101] J. POATER, M. DURAN, M. SOLÀ, AND B. SILVI, *Theoretical evaluation of electron delocalization in aromatic molecules by means of Atoms in Molecules (AIM) and Electron Localization Function (ELF) topological approaches*, Chem. Rev., 105 (2005), pp. 3911–3947. (Citada en la página 89.)
- [102] A. MARTÍN PENDÁS, E. FRANCISCO, AND M. A. BLANCO, *An electron number distribution view of chemical bonds in real space*, Phys. Chem. Chem. Phys., 9 (2007), pp. 1087–1092. (Citada en las páginas 89 y 90.)
- [103] A. MARTÍN PENDÁS, E. FRANCISCO, AND M. A. BLANCO, *Charge transfer, chemical potentials, and the nature of functional groups: answers from quantum chemical topology*, Faraday Discuss., 135 (2007), pp. 423–438. (Citada en la página 89.)
- [104] A. MARTÍN PENDÁS, E. FRANCISCO, AND M. A. BLANCO, *Pauling resonant structures in real space through electron number probability distributions*, J. Phys. Chem. A, 111 (2007), pp. 1084–1090. (Citada en la página 89.)
- [105] E. FRANCISCO, A. MARTÍN PENDÁS, AND M. A. BLANCO, *Electron number probability distributions for correlated wave functions*, J. Chem. Phys., 126 (2007), pp. 094102:1–13. (Citada en las páginas 89, 90, y 93.)
- [106] A. MARTÍN PENDÁS, E. FRANCISCO, AND M. A. BLANCO, *Spin resolved electron number distribution functions: How spins couple in real space*, J. Chem. Phys., 127 (2007), pp. 144103:1–9. (Citada en la página 90.)
- [107] E. FRANCISCO, A. MARTÍN PENDÁS, AND M. A. BLANCO, *EDF: Computing electron number probability distribution functions in real space from molecular wave functions*, Comput. Phys. Comm., 178 (2008), pp. 621–634. (Citada en la página 90.)



# 4 | ANÁLISIS DE POBLACIÓN GENERALIZADO

## 4.1 PARES ELECTRÓNICOS, CORRELACIÓN ELECTRÓNICA Y LOCALIZACIÓN/DESLOCALIZACIÓN

### 4.1.1 Pares electrónicos y densidad de pares

El concepto de par electrónico forma parte indivisible de la química moderna desde que G. N. Lewis postulara, hace casi 100 años, la compartición de electrones como pilar básico sobre el que se fundamenta, tal y como se conoce en términos actuales, el enlace químico. Aunque en un primer momento, el principio de compartición supusiera la posible violación de la ley de Coulomb para dar cuenta del apareamiento electrónico, hoy en día dicho apareamiento se entiende como consecuencia del principio de antisimetría que toda función de onda fermiónica ha de satisfacer.

Las estructuras de Lewis, de acuerdo a las cuales los electrones de la capa de valencia se disponen en pares enlazantes y no enlazantes, han jugado un papel importantísimo en comprender la naturaleza del enlace químico y en elucidar la estructura y propiedades de la materia. Lewis observó que la mayoría de las moléculas estables tienen un número par de electrones, de manera que sus fórmulas se podían escribir si se suponía que cada enlace correspondía a una compartición de electrones entre los átomos enlazados. Posteriormente, también constató que la mayoría de los átomos en las moléculas se rodeaban de ocho electrones (la regla del octete), donde las parejas de electrones se distribuían formando un tetraedro. Años más tarde, cuando la mecánica cuántica hubo hecho su aparición, Linnett llegó a la conclusión de que los electrones no siempre se localizaban formando pares de electrones. Proponía que, como consecuencia de la correlación de espín, los electrones se distribuían en dos tetraedros (los dobles cuartetos) que se mantenían lo más alejado posible entre sí, y compartían un vértice, una arista o una cara para dar cuenta del enlace entre átomos.

A partir de ambos modelos, en los que el enlace se forma por compartición de electrones, se habría de esperar un máximo de la densidad electrónica en algún punto geométrico entre los átomos enlazados. Sin embargo, habitualmente dicho supuesto máximo no se encuentra en realidad y solo suele aparecer en las posiciones nucleares. El formalismo de Lewis suponía un modelo estático de la distribución electrónica, pero ningún sistema con cargas puede estar en equilibrio cuando las cargas están en reposo. Una descripción más realista es

considerar la distribución electrónica teniendo en cuenta la naturaleza cuántica de los electrones. En este sentido, solo se puede determinar la probabilidad de localizar un electrón en un determinado elemento de volumen del espacio. Por lo tanto, la distribución electrónica es una distribución de densidad de probabilidad. De este modo, aunque los electrones no pueden estar localizados el espacio, las posiciones más probables de las parejas de espines opuestos sí que presentan situaciones promedio localizadas debido al principio de exclusión de Pauli.

La compatibilidad entre ambas realidades, la localización de partículas y de pares de partículas cuánticas en una región del espacio, ha suscitado y sigue suscitando multitud de discusiones, análisis y estudios. Una posible forma de abordar este escenario, dada la naturaleza cuántica, y por ende probabilística, de la materia a escala subatómica, es emplear análisis y herramientas estadísticas. Cabe esperar que el estudio del apareamiento electrónico esté relacionado con magnitudes bielectrónicas. Si la densidad de una partícula es la clave para estructurar una teoría cuántica del átomo en la molécula, la magnitud más simple para construir una teoría del par de electrones es la densidad de pares o densidad de parejas.

### *Densidad de pares*

La densidad de pares, ya definida y comentada en los capítulos precedentes, permite conocer la probabilidad de encontrar simultáneamente un par de electrones con espines  $\sigma_1$  y  $\sigma_2$  en los elementos de volumen  $d\mathbf{r}_1$  y  $d\mathbf{r}_2$  centrados en dos puntos del espacio  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$ , mientras que los restantes  $N - 2$  electrones tienen posiciones y espines arbitrarios. Constituye la parte de diagonal de la matriz densidad de segundo orden que se expresa como

$$\rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = N(N-1) \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \times \\ \times \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N, \quad (4.1)$$

siendo  $\mathbf{x}_1 = \mathbf{r}_1 \sigma_1$  y  $\mathbf{x}_2 = \mathbf{r}_2 \sigma_2$ . Por lo tanto, la densidad de pares viene dada por

$$\rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N-1) \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N, \quad (4.2)$$

e independientemente del espín,

$$\rho^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N-1) \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \times \\ \times \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\sigma_1 d\sigma_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N. \quad (4.3)$$

Al igual que sucede con la densidad electrónica,  $\rho^2$  es una cantidad siempre positiva. Por otro lado,  $\rho^2$  es a su vez una función simétrica respecto al intercambio de las coordenadas de dos de los electrones y está normalizada al número

total de parejas de electrones ordenadas,  $N(N - 1)$ . Esta función es de una gran importancia en mecánica cuántica ya que contiene toda la información relacionada con la correlación electrónica. Al condensar la información contenida en la función de onda en la densidad de pares cualquier análisis algebraico que se realice resulta más sencillo. Sin embargo, incluso así,  $\rho^2$  es todavía una función de una gran complejidad que requiere desarrollos matemáticos posteriores que nos permitan extraer de la misma la información deseada. Uno de los posibles análisis está basado en las probabilidades condicionadas, las cuales describen la distribución de uno de los electrones del par electrónico cuando el segundo electrón, denominado electrón de referencia, está situado en una cierta posición o región.

Evidentemente, si los electrones fueran partículas clásicas idénticas que no interactúan los unos con los otros (no correlacionados), la densidad de pares se obtendría de forma inmediata a partir de la densidad de un solo cuerpo. En este caso, la probabilidad de encontrar un electrón en un punto del espacio con un determinado espín sería totalmente independiente de la posición y espín del segundo electrón. Dicha probabilidad vendría dada por

$$\rho_{\text{ind}}^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{N-1}{N} \rho^1(\mathbf{x}_1) \rho^1(\mathbf{x}_2), \quad (4.4)$$

donde el factor  $N$ -dependiente tiene en cuenta la renormalización de la densidad del segundo electrón, que debe integrar a  $N - 1$  y no a  $N$ , dada la supuesta localización del primer electrón en  $\mathbf{x}_1$ . Es decir, la probabilidad de que cualquiera de los  $N$  electrones se encuentre en  $\mathbf{x}_1$  viene determinada por  $\rho^1(\mathbf{x}_1)$  y la probabilidad de que el segundo electrón se encuentre en  $\mathbf{x}_2$ , sabiendo que el primero está en  $\mathbf{x}_1$ , es sólo  $(N/N-1)\rho^1(\mathbf{x}_2)$ , que es obviamente inferior a  $\rho^1(\mathbf{x}_2)$ .

Debido a la naturaleza fermiónica de los electrones y a las interacciones coulombianas que se establecen entre ellos, la densidad de pares se aleja del comportamiento descrito por la ecuación 4.4. Por lo tanto, la diferencia entre  $\rho^2$  y  $\rho_{\text{ind}}^2$  da cuenta de todos los efectos de correlación electrónica. Como consecuencia de la condición de antisimetría que ha de poseer una función de onda fermiónica, la densidad de probabilidad de encontrar dos electrones con el mismo espín en el mismo punto del espacio es nula. Es decir, para  $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_2$ , el intercambio de electrones conduce a  $\rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = -\rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1)$  por el principio de exclusión y por lo tanto,  $\rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = 0$ . Este tipo de correlación, conocida como correlación de Fermi o intercambio, no tiene relación alguna con la carga de los electrones sino que es consecuencia directa del principio de Pauli, y sólo afecta a electrones con espines paralelos.

Por otro lado, el efecto que la carga de los electrones produce en la densidad de pares es bien conocido. Se trata de la clásica repulsión electrostática entre electrones que se manifiesta a través del término  $1/r_{12}$  en el Hamiltoniano del sistema, y provoca la exclusión mutua entre dos electrones a medida que la distancia entre ellos decrece. Este efecto, al contrario que la correlación de Fermi,

es independiente del espín, y se conoce de manera general como correlación de Coulomb.

Para demostrar que la aproximación Hartree-Fock, introducida en el capítulo 2, incluye la correlación de Fermi pero no la de Coulomb, basta con considerar la densidad de pares HF para un sistema compuesto de dos electrones, dos orbitales espaciales,  $\phi_1$  y  $\phi_2$ , y dos funciones de espín  $\sigma_1$  y  $\sigma_2$ ,

$$\rho_{\text{HF}}^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \{\det [\phi_1(\mathbf{r}_1)\sigma_1(s_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\sigma_2(s_2)]\}^2. \quad (4.5)$$

Desarrollando el cuadrado del determinantes, se tiene

$$\begin{aligned} \rho_{\text{HF}}^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \phi_1(\mathbf{r}_1)^2\phi_2(\mathbf{r}_2)^2\sigma_1(s_1)^2\sigma_2(s_2)^2 \\ &+ \phi_1(\mathbf{r}_2)^2\phi_2(\mathbf{r}_1)^2\sigma_1(s_2)^2\sigma_2(s_1)^2 \\ &- 2\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_2)\sigma_1(s_1)\sigma_2(s_1)\sigma_1(s_2)\sigma_2(s_2). \end{aligned} \quad (4.6)$$

La probabilidad, independiente del espín, de que un electrón se encuentre en  $\mathbf{r}_1$  y simultáneamente otro electrón en  $\mathbf{r}_2$  se lleva a cabo mediante la integración de las variables de espín. Así, y dado que las funciones de espín son ortonormales, la integración de los dos primeros términos de la ecuación 4.6 es la unidad. Además, el primer y segundo término son idénticos, debido a la indistinguibilidad de los electrones. Sin embargo, en una situación con electrones que posean espines antiparalelos,  $\sigma_1 \neq \sigma_2$ , el último término de la ecuación se anulará debido a la ortonormalidad de las funciones de espín,  $\langle \alpha(s_1) | \beta(s_1) \rangle = 0$ . En estas condiciones, la densidad de pares es

$$\rho_{\text{HF}, \sigma_1 \neq \sigma_2}^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^1(\mathbf{x}_1)\rho^1(\mathbf{x}_2), \quad (4.7)$$

que se corresponde a la situación de electrones totalmente independientes. Conviene hacer notar que  $\rho_{\text{HF}, \sigma_1 \neq \sigma_2}^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  no necesariamente se anula cuando  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ . En la situación opuesta, cuando los electrones poseen espines paralelos ( $\sigma_1 = \sigma_2$ ), el último término en la ecuación 4.6 no se anula dado que  $\langle \sigma(s_1) | \sigma(s_1) \rangle = 1$ , ( $\sigma = \alpha, \beta$ ). Por lo tanto,  $\rho_{\text{HF}, \sigma_1 = \sigma_2}^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  no se reduce simplemente al producto de probabilidades individuales de electrones no correlacionados. Además, cuando  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ , el tercer término en ec. 4.6 cancela los dos primeros, dando lugar a  $\rho_{\text{HF}}^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = 0$ . De este modo, la correlación, como consecuencia del principio de antisimetría, está perfectamente enraizada en el formalismo HF, situación que por otro lado no resulta llamativa ya que el determinante de Slater con el que se construye la función de onda es antisimétrica en el intercambio de las coordenadas electrónicas. Asimismo, la correlación de espines antiparalelos no está presente ya que los electrones se mueven en un campo promedio y su movimiento, por lo tanto, no está correlacionado.

Retomando el escenario original planteado, la desviación de la densidad de pares respecto a la de partículas independientes tiene en cuenta los efectos asociados a las correlaciones de Coulomb y de Fermi. Una posible manera de

medir la influencia de ambas es introducir un factor de correlación,  $f$ , que genere una densidad de pares separada en dos contribuciones: el simple producto de densidades independientes y la contribución asociada a los efectos de Coulomb y Fermi, la cual tenga además presente el factor de normalización  $(N-1)/N$ . Así,

$$\rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \rho^1(\mathbf{x}_1)\rho^1(\mathbf{x}_2) [1 + f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)], \quad (4.8)$$

que nos retrotrae a la ya introducida función ELF (sección 3.2.2). De hecho, la ecuación 4.8 es idéntica a la ec. 3.38 para una pareja de espines paralelos.

Es importante destacar que el factor de correlación describe, incluso para electrones no correlacionados, el efecto que produce el factor de normalización. Así, la situación generada cuando  $f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 0$  define un escenario totalmente no correlacionado, donde sólo la contribución de densidades independientes está presente. Sin embargo, en este caso,  $\rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  está normalizada a un número de parejas erróneo,

$$\int \rho_{\text{HF}, \sigma_1 \neq \sigma_2}^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \int \rho^1(\mathbf{r}_1)\rho^1(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = N^2, \quad (4.9)$$

en lugar de a  $N(N-1)$ . Por lo tanto, incluso cuando  $f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 0$ , la densidad de pares contiene las denominadas correcciones de autointeracción, una situación sin fundamento físico en el que un electrón siente la interacción coulombiana debido a su propia densidad.

Prosiguiendo con el análisis, resulta interesante para la discusión introducir ahora el concepto de probabilidad condicionada. Ésta proporciona la probabilidad de encontrar un electrón en  $\mathbf{x}_2$  cuando se conoce que otro electrón, denominado de referencia, se encuentra en  $\mathbf{x}_1$ ,

$$\wp(\mathbf{x}_2|\mathbf{x}_1) = \frac{\rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{\rho^1(\mathbf{x}_1)}. \quad (4.10)$$

Dado que  $\wp(\mathbf{x}_2|\mathbf{x}_1)$  se refiere a todos los electrones menos al de referencia, que está situado en  $\mathbf{x}_1$ , es evidente que integra a

$$\int \wp(\mathbf{x}_2|\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_2 = N - 1. \quad (4.11)$$

Además, resulta obvio que

$$\begin{aligned} \rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \rho^1(\mathbf{x}_1)\wp(\mathbf{x}_2|\mathbf{x}_1), \\ \wp(\mathbf{x}_2|\mathbf{x}_1) &= \rho^1(\mathbf{x}_2) [1 + f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)]. \end{aligned} \quad (4.12)$$

La diferencia entre la probabilidad condicionada,  $\wp(\mathbf{x}_2|\mathbf{x}_1)$ , y la densidad no correlacionada de encontrar un electrón en  $\mathbf{x}_2$ ,  $\rho(\mathbf{x}_2)$ , describe el cambio producido en la probabilidad condicionada provocado por la corrección de autointeracción,



la correlación de intercambio y la correlación de Coulomb, respecto a la situación de partículas independientes,

$$h_{xc}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \wp(\mathbf{x}_2|\mathbf{x}_1) - \rho^1(\mathbf{x}_2) = \frac{\rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{\rho^1(\mathbf{x}_1)} - \rho^1(\mathbf{x}_2) = \rho^1(\mathbf{x}_2)f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2), \quad (4.13)$$

donde  $h_{xc}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  se conoce como agujero o hueco de intercambio y correlación. Dado que la correlación generalmente conlleva una disminución de la densidad electrónica en  $\mathbf{x}_2$  con respecto a la situación de partículas independientes, el hueco de intercambio y correlación  $h_{xc}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ , tiene un signo negativo; en particular, en la vecindad del electrón de referencia. La propiedad básica que presenta  $h_{xc}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  es que integra exactamente a la carga de un electrón. Puesto que  $\wp(\mathbf{x}_2|\mathbf{x}_1)$  integra a  $N - 1$  (ec. 4.11), y  $\int \rho^1(\mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_2 = N$ , es evidente que

$$\int h_{xc}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_2 = -1 \quad (4.14)$$

#### 4.1.2 Hueco de cambio y correlación y correlación electrónica

El hueco de intercambio y correlación permite comprender intuitivamente el efecto que la correlación de Fermi y la Coulomb producen sobre la distribución electrónica. Puede visualizarse como el hueco del espacio generado por un electrón a su alrededor de manera que disminuya la probabilidad de encontrar otro electrón en sus cercanías. Puede dividirse formalmente en dos contribuciones, la de Fermi y la de Coulomb,

$$h_{xc}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = h_x^{\sigma_1=\sigma_2}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) + h_c^{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2), \quad (4.15)$$

donde  $h_x^{\sigma_1=\sigma_2}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  representa el agujero o hueco de Fermi, creado en la densidad como consecuencia del principio de Pauli y sólo aplicable a electrones del mismo espín, y  $h_c^{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ , que responde al hueco de Coulomb, consecuencia de la interacción electrostática entre electrones, independientemente del espín de ambos. Aunque la partición del hueco de intercambio y correlación en contribuciones particulares carece de sentido físico - sólo el hueco total tiene un verdadero significado físico - permite tratar, estudiar y analizar independientemente ambas contribuciones, con las ventajas que ello pueda generar. Por ejemplo, la búsqueda de funcionales en la teoría del funcional de la densidad (DFT) que describan de manera más eficaz cada tipo de contribución y, en particular, el término de intercambio. La separación entre los huecos de Fermi y de Coulomb viene también motivada por la incapacidad del método Hartree-Fock de describir adecuadamente el segundo.

##### *Hueco de Fermi*

Dos de las características más sobresalientes del hueco de Fermi son, en primer lugar, que sobrepasa en importancia al hueco de Coulomb y, en segundo

lugar, que, al igual que el hueco total, integra a la carga de un electrón (ec. 4.14). La interpretación es sencilla. La probabilidad condicionada para electrones con espín  $\sigma$  integra a  $N_\sigma - 1$  en lugar de a  $N_\sigma$  puesto que ya existe un electrón con espín  $\sigma$  en  $\mathbf{r}_1$ . De hecho, es esta eliminación de un electrón de la distribución de carga la que corrige el problema de la autointeracción. Asimismo, como consecuencia del principio de Pauli que establece que dos electrones con el mismo espín no pueden ocupar la misma posición en el espacio, el agujero de Fermi en la posición del electrón de referencia toma el valor opuesto de la densidad electrónica de electrones con el mismo espín, es decir,

$$h_x(\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = -\rho^1(\mathbf{r}_1). \quad (4.16)$$

El agujero de Fermi tiene un signo negativo en todo el espacio,

$$h_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) < 0. \quad (4.17)$$

De igual modo, se puede reescribir como

$$h_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^1(\mathbf{r}_2)f_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (4.18)$$

donde se puede apreciar que el agujero de intercambio no depende sólo del factor de correlación de Fermi ( $f_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ) sino también de la densidad en  $\mathbf{r}_2$ . Como consecuencia, la forma del agujero no presenta simetría esférica, sino que depende fuertemente del sistema. En general, tendrá su mayor profundidad en las cercanías del electrón de referencia, tendiendo a anularse rápidamente a medida que nos alejamos de él. Por ejemplo, en el caso de que el electrón de referencia se encuentre muy alejado del átomo, el agujero varía tan solo ligeramente con  $\mathbf{r}_2$  debido a que la densidad en  $\mathbf{r}_1$  es baja. En cierto sentido, puede decirse que el agujero se queda atrás cuando el electrón de referencia sale de las regiones de alta densidad electrónica.

En algunas situaciones, el agujero de Fermi tiende a estar deslocalizado. Así por ejemplo, en la molécula de  $H_2$  existen tan solo dos electrones con espines opuestos y la única misión del agujero es cancelar la autointeracción. Por lo tanto, para el electrón  $\alpha$ , el agujero de Fermi asociado a él,  $h_x^\alpha(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ , es igual al opuesto de la densidad para el electrón  $\alpha$ , y equivale a la mitad de la densidad electrónica total. De un modo equivalente sucede para el hueco asociado al electrón  $\beta$ . Por lo tanto, este hueco representa la mitad del cuadrado del orbital molecular  $\sigma_g$  en  $H_2$ , está totalmente deslocalizado por toda la molécula y constituye una disminución de la carga de la mitad de un electrón en la vecindad de cada núcleo.

### Hueco de Coulomb

Dado que la integral del hueco de Fermi equivale a la carga de un electrón y la del hueco total también (ec. 4.14), resulta obvio que la integral del agujero de Coulomb a todo el espacio es 0,

$$\int h_c(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 = 0. \quad (4.19)$$

Para electrones con distinto espín, la probabilidad de encontrar uno con espín  $\sigma$  en cualquier punto del espacio es obviamente el número total de electrones de dicho espín,  $N_\sigma$ , y es independiente de la posición de los electrones con espín opuesto. El hueco de Coulomb presenta valores grandes y negativos en la posición del electrón de referencia como consecuencia del término interelectrónico  $1/r_{12}$ , que obliga a los electrones a mantenerse alejados. Asimismo y dado que existe una probabilidad finita de superposición de electrones con distinto espín, considerados cargas puntuales,  $h_x(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  no presenta un valor prefijado cuando  $\mathbf{x}_2 \rightarrow \mathbf{x}_1$ , al contrario que para el hueco de Fermi que se aproxima a  $-\rho^1(\mathbf{x}_1)$ . Dado que el hueco de Coulomb siempre integra a cero, ha de haber regiones en las que presente un valor positivo. Por lo tanto, existen zonas en las que se desaloja carga respecto a la posición del electrón de referencia y otras en las que se acumula en posiciones alejadas de él.

En el ejemplo de la molécula de  $H_2$ , no existen contribuciones para espines paralelos y la contribución del hueco de Coulomb se refiere sólo a electrones con distinto espín. Si uno de los electrones se encuentra, por ejemplo en el átomo de la izquierda, la probabilidad de encontrar al otro en la parte derecha será mayor y viceversa. Además, a medida que la distancia entre los núcleos sea más grande, más pronunciado será este efecto.

#### 4.1.3 Localización y deslocalización electrónica

El estudio de la densidad de parejas ha resultado muy fructífero para fundamentar el concepto de localización espacial. En este sentido, las ideas iniciales se remontan a los trabajos llevados a cabo por Daudel y colaboradores [108], que se interesaron en cómo dividir el espacio real en regiones disjuntas o *loges* ( $\Omega_i$ ) de tal modo que dicha partición en grupos de electrones localizados representara la división más probable del espacio físico. Aslangul *et al.* [109] propusieron que estos *loges* se pueden encontrar, en principio, minimizando la entropía de Shannon,

$$I(\Omega_a, \Omega_b, \dots) = - \sum_{\nu} p_{\nu_1, \nu_2, \dots}(\Omega_a, \Omega_b, \dots) \ln p_{\nu_1, \nu_2, \dots}(\Omega_a, \Omega_b, \dots), \quad (4.20)$$

donde  $p_{\nu_1, \nu_2, \dots}(\Omega_a, \Omega_b, \dots)$  es la probabilidad de encontrar exactamente un número de electrones entero  $\nu_1$  en  $\Omega_a$ ,  $\nu_2$  en  $\Omega_b$ , etc. (sección 3.2.3). En el

caso particular de una partición exhaustiva del espacio real en dos regiones,  $\Omega \cup \bar{\Omega} = \mathbb{R}^3$ , la entropía de Shannon deviene en

$$I(\Omega) = - \sum_{\nu} p_{\nu}(\Omega) \ln p_{\nu}(\Omega), \quad (4.21)$$

donde  $p_{\nu}(\Omega)$  es la probabilidad de encontrar un número determinado de electrones  $\nu$  en una región del espacio arbitraria  $\Omega$  mientras que el resto de electrones  $N - \nu$  se encuentran en  $\bar{\Omega}$  [110].

El mismo Daudel encontró el paralelismo entre dicha función y la fluctuación (varianza) de las poblaciones de los *loges*,

$$\begin{aligned} \sigma_{\Omega}^2 &= \sum_{\nu=1}^N (\nu - \langle N_{\Omega} \rangle)^2 p_{\nu}(\Omega) = \sum_{\nu=1}^N \nu^2 p_{\nu}(\Omega) - \left[ \sum_{\nu=1}^N \nu p_{\nu}(\Omega) \right]^2 \\ &= \langle N_{\Omega}^2 \rangle - \langle N_{\Omega} \rangle^2. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Si la varianza se anula sólo existe un término distinto de cero en las sumas, por ejemplo,  $\nu = k$ . En este caso  $p_k(\Omega) = 1$  y  $\langle N_{\Omega} \rangle = k$ . Es decir, la probabilidad de que en la región  $\Omega$  haya un número de electrones igual a  $k$  es la unidad, y por tanto, la población electrónica asociada a dicha región es exactamente igual a  $k$ . Se habla en este caso de una población electrónica pura.

La población de parejas, es decir, el número promedio de pares en  $\Omega$  se puede obtener a través de la doble integración de la densidad de pares en dicha región, siendo posible asimismo expresarla a través de las  $p_{\nu}(\Omega)$  como

$$\langle \Lambda_{\Omega\Omega} \rangle = \frac{1}{2} \int_{\Omega} d\mathbf{x}_1 \int_{\Omega} d\mathbf{x}_2 \rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \sum_{\nu=1}^N \frac{\nu(\nu-1)}{2} p_{\nu}(\Omega). \quad (4.23)$$

Teniendo en cuenta la expresión para la varianza dada en la ec. 4.22 se llega a

$$\sigma_{\Omega}^2 = 2\langle \Lambda_{\Omega\Omega} \rangle - \langle N_{\Omega} \rangle (\langle N_{\Omega} \rangle - 1). \quad (4.24)$$

Por tanto, si se anula la varianza en las condiciones anteriormente vistas; es decir, si sólo persiste el término  $\nu = k$ , se cumple que  $\langle \Lambda_{\Omega\Omega} \rangle = \langle N_{\Omega} \rangle (\langle N_{\Omega} \rangle - 1) / 2$ . En esta situación, se dice que existe una población de parejas pura. Tal y como mostraron Bader y Stephens [111], se puede hablar de localización de los electrones en la región  $\Omega$ , pues tanto el número de electrones como su apareamiento requieren solamente del conocimiento de  $\rho^1(\mathbf{x})$  y  $\rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ .

Otra forma de visualizar la localización consiste en considerar la expansión cumulante de densidad reducida de segundo orden, la 2-RD, (ec. 4.23) de tal modo que

$$\begin{aligned} \langle \Lambda_{\Omega\Omega} \rangle &= \frac{1}{2} \int_{\Omega} d\mathbf{x}_1 \int_{\Omega} d\mathbf{x}_2 \rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \\ &= \frac{1}{2} \int_{\Omega} d\mathbf{x}_1 \int_{\Omega} d\mathbf{x}_2 [\rho^1(\mathbf{x}_1)\rho^1(\mathbf{x}_2) - \rho_c^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)] \\ &= \frac{1}{2} \langle N_{\Omega} \rangle^2 - \frac{1}{2} \langle N_{\Omega\Omega} \rangle, \end{aligned} \quad (4.25)$$

donde  $\int_{\Omega} d\mathbf{x}_i \rho^1(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i = \langle N_{\Omega} \rangle$  y  $\int_{\Omega} d\mathbf{x}_i \int_{\Omega} d\mathbf{x}_j \rho_c^2(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) = \langle N_{\Omega\Omega} \rangle$  resulta ser una medida de la correlación dentro de la región  $\Omega$  puesto que reduce el número de pares creados por una distribución electrónica independiente. Por otro lado, si se tiene en cuenta que  $\langle \Lambda_{\Omega\Omega} \rangle$ , a partir de las probabilidades dadas en la ec. 4.23, se puede escribir como

$$\langle \Lambda_{\Omega\Omega} \rangle = \frac{1}{2} (\langle N_{\Omega}^2 \rangle - \langle N_{\Omega} \rangle), \quad (4.26)$$

la combinación de esta última ecuación con la ec. 4.25, y recordando la expresión para la varianza dada en la ec. 4.22, se llega finalmente a

$$\sigma_{\Omega}^2 = \langle N_{\Omega} \rangle - \langle N_{\Omega\Omega} \rangle. \quad (4.27)$$

$\langle N_{\Omega\Omega} \rangle$  provoca una disminución de la varianza en la población de  $\Omega$ , aumentando la localización electrónica en dicha región, por lo que se conoce como índice de localización,  $\lambda(\Omega) = \langle N_{\Omega\Omega} \rangle$ . Cuando  $\langle N_{\Omega\Omega} \rangle$  alcanza su máximo valor,  $\langle N_{\Omega} \rangle$ , la fluctuación en la población es cero, y se genera por tanto una localización completa de los electrones en el fragmento considerado. En este caso, la probabilidad de encontrar  $\nu$  electrones en  $\Omega$  es uno, y la población electrónica promedio,  $\langle N_{\Omega} \rangle = \nu$ , por lo que el número promedio de pares es  $\langle N_{\Omega} \rangle (\langle N_{\Omega} \rangle - 1)$ . En esta situación, tal y como se observó previamente, se habla de población de pares pura.

Del mismo modo que se puede medir la localización en un fragmento determinado, también es posible medir el grado de localización entre dos regiones diferentes,  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$ , determinando la fluctuación de la región conjunta  $\Omega = \Omega_a \cup \Omega_b$ ,

$$\sigma_{\Omega}^2 = \sigma_{\Omega_a}^2 + \sigma_{\Omega_b}^2 + 2\langle N_{\Omega_a\Omega_b} \rangle, \quad (4.28)$$

donde  $\langle N_{\Omega_a\Omega_b} \rangle$  viene dado por

$$\langle N_{\Omega_a\Omega_b} \rangle = \int_{\Omega_a} d\mathbf{x}_1 \int_{\Omega_b} d\mathbf{x}_2 \rho_c^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2). \quad (4.29)$$

El valor  $2\langle N_{\Omega_a\Omega_b} \rangle$  es una medida de la capacidad de los electrones de la región  $\Omega_a$  de deslocalizarse en la región  $\Omega_b$  y viceversa, y se conoce como índice de deslocalización (*delocalization index*, DI) [111]  $\delta(\Omega_a, \Omega_b)$ . Si las dos regiones completan exhaustivamente el espacio,  $\Omega_a \cup \Omega_b = \mathcal{R}^3$ , se encuentra

$$\langle N_{\Omega_a\Omega_a} \rangle + \langle N_{\Omega_b\Omega_b} \rangle + 2\langle N_{\Omega_a\Omega_b} \rangle = N, \quad (4.30)$$

por lo que la maximización del grado de localización en una región conlleva una minimización de la deslocalización de electrones entre los dos fragmentos.

El número de pares electrónicos que se pueden formar entre diferentes regiones viene dado por

$$\langle \Lambda_{\Omega_a\Omega_b} \rangle = \int_{\Omega_a} d\mathbf{x}_1 \int_{\Omega_b} d\mathbf{x}_2 \rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \langle N_{\Omega_a} \rangle \langle N_{\Omega_b} \rangle - \langle N_{\Omega_a\Omega_b} \rangle. \quad (4.31)$$

Cuando tanto  $\langle N_{\Omega_a \Omega_a} \rangle$  como  $\langle N_{\Omega_b \Omega_b} \rangle$  alcanzan su máximo valor, es decir,  $\langle N_{\Omega_a} \rangle$  y  $\langle N_{\Omega_b} \rangle$  respectivamente, el índice de deslocalización es nulo, y por lo tanto, los electrones están perfectamente localizados en las dos regiones.

Finalmente, si el espacio real está dividido en  $m$  dominios disjuntos,  $\Omega_a$ , de tal modo que  $\cup_a^m \Omega_a = \mathcal{R}^3$  ( $m > 2$ ), los índices de localización y deslocalización introducidos previamente se pueden generalizar. Así pues,

$$\sum_a^m \langle N_{\Omega_a \Omega_a} \rangle + \sum_{a \neq b}^m \langle N_{\Omega_a \Omega_b} \rangle = N. \quad (4.32)$$

Las correlaciones intra e intercuenca, asociadas a los índices de localización y deslocalización respectivamente, se pueden, a su vez, generalizar mediante la utilización de los cumulantes, que son los generadores de las fluctuaciones en la distribución electrónica. Por ejemplo, el 2-CD,  $\rho_c^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ , es el que permite estudiar el grado de localización y deslocalización asociado entre dos fragmentos del espacio diferentes, como se ha visto previamente. Cuando el espacio está dividido en más de dos cuencas, el uso de los cumulantes de orden  $\nu$ , permite que los mismos conceptos persistan.

#### *Índices de enlace químico a partir de probabilidades*

A través del conjunto de probabilidades obtenidas para un sistema dividido en múltiples regiones mediante la función EDF introducida en la sección 3.2.3, es posible el acceso a un conjunto índices de enlace químico de gran interés. Así, el más sencillo y directo de obtener es la población electrónica promedio en una región  $\Omega$ ,  $\langle N_{\Omega} \rangle$ ,

$$\langle N_{\Omega} \rangle = \sum_{S\{\nu_p\}} \nu_{\Omega} \mathcal{P}_{S\{\nu_p\}}, \quad (4.33)$$

que puede partitionarse en sus correspondientes poblaciones con referencia explícita al espín de los electrones,

$$\langle N_{\Omega^{\sigma}} \rangle = \sum_{S\{i_p\}} \nu_{\Omega^{\sigma}} \mathcal{P}_{S\{i_p\}}^{\sigma}. \quad (4.34)$$

El índice de deslocalización entre dos dominios  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$ ,  $\delta(\Omega_a, \Omega_b)$ , representa una medida del número de pares de electrones compartidos entre ambas cuencas y se obtiene normalmente mediante el empleo de la parte diagonal de la matriz densidad de segundo orden ( $\rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ ) y la densidad electrónica ( $\rho^1(\mathbf{x})$ ) como

$$\delta(\Omega_a, \Omega_b) = -2 \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \int_{\Omega_a} \int_{\Omega_b} [\rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 - \rho^1(\mathbf{x}_1)\rho^1(\mathbf{x}_2))] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \quad (4.35)$$

pero su cómputo se puede llevar a cabo fácilmente una vez que se conoce el conjunto de las probabilidades asociadas,

$$\begin{aligned}
 \delta(\Omega_a, \Omega_b) &= -2 [\langle N_{\Omega_a \Omega_b} \rangle - \langle N_{\Omega_a} \rangle \langle N_{\Omega_b} \rangle] \\
 &= -2 \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \left[ \langle N_{\Omega_a^{\sigma_1} \Omega_b^{\sigma_2}} \rangle - \langle N_{\Omega_a^{\sigma_1}} \rangle \langle N_{\Omega_b^{\sigma_2}} \rangle \right] \\
 &= \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \delta(\Omega_i, \Omega_j)_{\sigma_1 \sigma_2}, \tag{4.36}
 \end{aligned}$$

donde  $\langle N_{\Omega_a} \rangle$  y  $\langle N_{\Omega_a^g} \rangle$  vienen dadas a partir de las ecuaciones 4.33 y 4.34 respectivamente, y  $\langle N_{\Omega_a \Omega_b} \rangle$  y  $\langle N_{\Omega_a^g \Omega_b^g} \rangle$  se obtiene mediante

$$\langle N_{\Omega_a \Omega_b} \rangle = \sum_{S\{v_p\}} v_{\Omega_a} v_{\Omega_b} p_{S\{v_p\}}, \tag{4.37}$$

y

$$\langle N_{\Omega_a^g \Omega_b^g} \rangle = \sum_{S\{i_p\}} v_{\Omega_a^g} v_{\Omega_b^g} p_{S\{i_p\}}. \tag{4.38}$$

Las ecuaciones 4.33 y 4.37 se pueden generalizar para obtener el valor promedio de cualquier función que dependa de las poblaciones. Así,

$$\langle f_{S\{v_p\}} \rangle = \sum_{S\{v_p\}} f_{S\{v_p\}} p_{S\{v_p\}}. \tag{4.39}$$

## 4.2 ORBITALES NATURALES ADAPTATIVOS

### 4.2.1 Huecos de Fermi promediados en dominios (DAFHs)

El agujero de intercambio y correlación, dado por la expresión 4.13, es de la forma <sup>1</sup>

$$h_{xc}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \rho^1(\mathbf{x}_2) - \wp(\mathbf{x}_2|\mathbf{x}_1) = \rho^1(\mathbf{x}_2) - \frac{\rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{\rho^1(\mathbf{x}_1)}, \tag{4.40}$$

y representa la diferencia entre la densidad total en el punto  $\mathbf{x}_2$  y la densidad condicional de que un electrón se encuentre en  $\mathbf{x}_2$  cuando otro electrón de referencia se encuentra en  $\mathbf{x}_1$ .

La localización del electrón de referencia en un punto determinado no es compatible con el principio de incertidumbre de la mecánica cuántica. Una imagen más realista y útil resultaría si se supone que la posición de éste no está fija sino que puede variar dentro de una cierta región  $\Omega$ . De este modo, se puede definir

<sup>1</sup> Por conveniencia, lo definimos con el signo opuesto al utilizado en la ec. 4.13

el agujero de Fermi promediado en un dominio (*domain-averaged Fermi hole*, DAFH), introducido por Ponec [112, 113] y ampliamente utilizado para analizar el enlace químico en moléculas [114–117]. El DAFH se expresa como

$$h_{xc}^{\Omega}(\mathbf{x}_2) = \rho^1(\mathbf{x}_2) - \frac{\int_{\Omega} \rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1}{\int_{\Omega} \rho^1(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1}, \quad (4.41)$$

cuya integración a todo el espacio  $\mathcal{R}^3$ , cualquiera que sea la definición de  $\Omega$ , es la unidad,

$$\int_{\mathcal{R}^3} h_{xc}^{\Omega}(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 = 1, \quad (4.42)$$

dado que  $\int \rho^1(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 = N$  y la densidad condicionada integra a  $N - 1$ . La localización de un sólo electrón en la región  $\Omega$  es bastante artificial y no refleja el hecho de que en una molécula la región  $\Omega$  puede estar poblada, no por uno si no por  $\langle N_{\Omega} \rangle$  electrones. Resulta, por tanto, más conveniente trabajar con una cantidad que integra al número promedio de electrones en la región  $\Omega$ ,  $\langle N_{\Omega} \rangle = \int_{\Omega} \rho^1(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1$ . Bajo esta premisa, el DAFH de carga ponderada (de ahora en adelante, solamente DAFH) se expresa como

$$g^{\Omega}(\mathbf{x}_2) = \langle N_{\Omega} \rangle h_{xc}^{\Omega}(\mathbf{x}_2). \quad (4.43)$$

Separando la contribución de Coulomb y de intercambio y correlación de la matriz densidad de segundo orden  $\rho^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \rho^1(\mathbf{x}_1)\rho^2(\mathbf{x}_2) - \rho_{xc}^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ , los DAFHs se pueden definir a su vez de la manera siguiente,

$$g^{\Omega}(\mathbf{x}_2) = \int d\sigma_1 \int_{\Omega} \rho_{xc}^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{r}_1, \quad (4.44)$$

e independiente del espín promediando sobre la coordenada espinorial  $\sigma$ ,

$$g^{\Omega}(\mathbf{r}) = \int d\sigma g^{\Omega}(\mathbf{x}). \quad (4.45)$$

Los DAFHs poseen algunas propiedades interesantes. En primer lugar, y de acuerdo a su definición, cumple

$$\int g^{\Omega}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_{\Omega}. \quad (4.46)$$

A su vez, si la partición del espacio es exhaustiva,  $\cup_{\alpha} \Omega_{\alpha} = \mathcal{R}^3$ ,

$$\sum_{\alpha} g^{\Omega_{\alpha}}(\mathbf{r}) = \rho^1(\mathbf{r}), \quad (4.47)$$

por lo que el conjunto de los diferentes  $g^{\Omega_{\alpha}}$  proporciona una partición de la densidad en cada punto del espacio en contribuciones asociadas a cada dominio.



Por otro lado, el DAFH está relacionado con índices ampliamente utilizados en las teorías del enlace químico en el espacio real. La integración de  $g^\Omega(\mathbf{r})$  en  $\Omega$  proporciona  $\lambda(\Omega)$ , el índice de localización propuesto por Bader y Stephens [111]. Cuando el hueco de intercambio y correlación para un electrón que se encuentra en  $\Omega$  está circunscrito totalmente en el propio dominio  $\Omega$ , se habla de perfecta localización para los electrones ( $g^\Omega(\mathbf{r} \notin \Omega) = 0$ ). En estas condiciones, el máximo valor para  $\lambda(\Omega)$  sería  $\langle N_\Omega \rangle$ . Por lo tanto,  $\langle N_\Omega \rangle^{-1} \times \int_\Omega g^\Omega(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ , representa la fracción de electrones contenidos exclusivamente en la región  $\Omega$ , es decir, no compartidos con otros dominios.

La carga electrónica localizada de forma exclusiva en un dominio  $\Omega$  sólo se dará en circunstancias muy concretas, por lo que generalmente estará repartida con otras regiones. Dicha compartición de electrones está representada mediante la contribución asociada a la deslocalización,  $\delta(\Omega, \bar{\Omega})$ . Así pues, la población electrónica promedio de una región  $\Omega$  se puede descomponer en contribuciones de localización,  $\lambda(\Omega)$ , y de deslocalización,  $\delta(\Omega, \bar{\Omega})$  ( $\Omega \neq \bar{\Omega}$ ), tal que

$$\langle N_\Omega \rangle = \lambda(\Omega) + \delta(\Omega, \bar{\Omega}). \quad (4.48)$$

El segundo término es la mitad del índice de deslocalización de Bader y Stephens [111], también llamado índice de distribución de electrones compartidos (*shared electron distribution index*, SEDI), [118] entre dos regiones  $\Omega$  y  $\bar{\Omega}$ . Este índice se utiliza de manera habitual como el análogo en el espacio real al orden de enlace entre dos fragmentos. Su expresión en términos de los DAFHs de las regiones  $\Omega$  y  $\bar{\Omega}$  viene dado por

$$\delta(\Omega, \bar{\Omega}) = \int_{\bar{\Omega}} g^\Omega(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int_\Omega g^{\bar{\Omega}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4.49)$$

Los DAFHs se han aplicado de manera casi exclusiva al estudio de moléculas de capa cerrada descritas por funciones de onda monodeterminantales. Aunque existe una extensión para funciones de onda ROHF [117], su traslado al escenario proporcionado por descripciones multiconfiguracionales apenas se ha llevado a cabo, debido principalmente a la no disponibilidad de la matriz de cambio y correlación,  $\rho_{xc}^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ . En este sentido, se ha propuesto un DAFH aproximado basado en la utilización de integrales de solapamiento entre orbitales naturales (proveniente de la diagonalización de la matriz densidad de primer orden) y sus poblaciones electrónicas [116]. De entre los poquísimos análisis para niveles de teoría multideterminantal, destacan los llevados a cabo por Ponec y Cooper [119, 120] y también por Bultinck y colaboradores [121]. Recientemente, E. Francisco *et al.* [122] han llevado a cabo un estudio sobre la interpretación de los DAFHs basada en el concepto de densidad excluida, válida tanto para niveles SD como MD, y supone uno de los pilares fundamentales para el estudio y análisis desde un punto de vista correlacionado.

*DAFHs para funciones de onda monodeterminantales*

Cuando la función de onda viene expresada por un único determinante de Slater, se ponen de manifiesto las características que poseen los DAFH y su estrecha relación con las EDFs. Sea, por lo tanto, una función de onda monodeterminantal  $\Psi$  que describe un sistema formado por  $N$  electrones,

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det [\chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) \dots \chi_N(\mathbf{x}_N)], \quad (4.50)$$

donde  $\chi_i(\mathbf{x})$  es un espinorbital (real) con espín  $\alpha$  para los electrones  $1 \leq i \leq N_\alpha$  y con espín  $\beta$  para los electrones  $N_\alpha + 1 \leq i \leq N_\alpha + N_\beta = N$ , donde  $N_\alpha$  y  $N_\beta$  representan el número de electrones  $\alpha$  y  $\beta$  respectivamente. La discusión posterior es válida para determinantes de Slater RHF o ROHF, por lo que  $N_\alpha$  no necesariamente es igual a  $N_\beta$  y los espinorbitales  $\alpha$  y  $\beta$  no necesariamente comparten la misma función espacial. En estas condiciones, la expresión para el DAFH es bastante sencilla. Dado que la densidad de cambio y correlación viene dada por  $\rho_{xc}^2(\mathbf{x}) = \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) \rho^1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1)$ , se puede escribir como

$$\rho_{xc}^2 = \sum_{ij}^N \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_2) \chi_j(\mathbf{x}_2) \chi_j(\mathbf{x}_1), \quad (4.51)$$

y la expresión para  $g^\Omega(\mathbf{x})$  en términos de los espinorbitales es de la forma

$$g^\Omega(\mathbf{x}) = \sum_{ij}^N \chi_i(\mathbf{x}) G_{ij}^\Omega \chi_j(\mathbf{x}), \quad (4.52)$$

con

$$G_{ij}^\Omega = \sum_{ij}^N \delta(\sigma_i, \sigma_j) S_{ij}^\Omega, \quad (4.53)$$

y donde

$$S_{ij}^\Omega = \int_{\Omega} \chi_i(\mathbf{x}) \chi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (4.54)$$

representa la matriz de solapamiento atómico (*atomic overlap matrix*, AOM) extendida al dominio  $\Omega$  entre los espinorbitales  $\chi_i$  y  $\chi_j$ . De forma global,  $\mathbf{S}^\Omega = \langle \mathbf{x} | \mathbf{x} \rangle_\Omega$ . Como consecuencia de la ortogonalidad de las funciones de espín, las matrices  $\mathbf{S}^\Omega$  presentan una estructura diagonal en bloques  $\alpha$  y  $\beta$ ,  $\mathbf{S}_\alpha^\Omega$  y  $\mathbf{S}_\beta^\Omega$ .

La matriz  $\mathbf{G}^\Omega = \mathbf{S}^\Omega$ , que representa el agujero de Fermi en la base de los orbitales atómicos, puede diagonalizarse, pudiendo obtener importante información acerca de cómo están distribuidos los electrones en una región arbitraria  $\Omega$  a través de la inspección de los correspondientes valores y vectores propios. Así, sea una transformación unitaria  $\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{I}$ , de tal modo que  $\mathbf{G}^\Omega \mathbf{U} = \mathbf{U} \mathbf{n}$ . Los

autovectores definen una nueva base de orbitales ocupados,  $\boldsymbol{\phi}$ , que representan los orbitales DAFH,  $\boldsymbol{\phi} = \boldsymbol{\chi}\mathbf{U}$ . En esta nueva base, el agujero de Fermi  $g^\Omega(\mathbf{r})$  se representa como

$$g^\Omega(\mathbf{x}) = \sum_i^N n_i |\phi_i(\mathbf{x})|^2. \quad (4.55)$$

Las funciones  $\phi_i$  son estados monoeléctronicos efectivos, denominados orbitales naturales de dominio (*domain natural orbitals*, DNO), introducidos por Ponec, y los valores propios  $n_i$  son los bautizados como números de ocupación, por la similitud con la descomposición de la densidad electrónica en los orbitales naturales. Por otro lado, el hueco  $g^\Omega$  se puede entender como una densidad de primer orden restringida al dominio  $\Omega$  considerado, por los que los autovalores  $n_i$  satisfacen la condición  $0 \leq n_i \leq 1$ , de modo que la población electrónica promedio del dominio  $\Omega$  se puede recuperar mediante la suma de todos los  $n_i$  involucrados,  $\langle N_\Omega \rangle = \sum_i n_i$ .

La base que conforma los DNOs,  $\boldsymbol{\phi}$ , es a la vez ortonormal en todo el espacio  $\mathcal{R}^3$  y ortogonal en el dominio  $\Omega$ . Más aún, si la partición del espacio está formada solamente por dos regiones  $\Omega$  y  $\bar{\Omega}$ ,  $\Omega \cup \bar{\Omega} = \mathcal{R}^3$ , en estas condiciones se tiene que  $\bar{\mathbf{G}} = \langle \boldsymbol{\chi} | \boldsymbol{\chi} \rangle_{\bar{\Omega}} = \mathbf{I} - \mathbf{G}$ , de tal modo que la matriz  $\mathbf{U}$  también diagonaliza  $\bar{\mathbf{G}}$  siendo  $\mathbf{I} - \mathbf{n}$  su matriz de autovalores. Así pues, la base de orbitales DAFH,  $\boldsymbol{\phi}$ , es común a los dos dominios  $\Omega$  y  $\bar{\Omega}$ . Por lo tanto,

$$g^{\bar{\Omega}}(\mathbf{x}) = \sum_i (1 - n_i) |\phi_i(\mathbf{x})|^2. \quad (4.56)$$

De este modo, cada pareja  $(i, j)$  de orbitales DAFH con el mismo espín satisfacen las siguientes relaciones

$$\begin{aligned} \langle \phi_i | \phi_j \rangle_{\mathcal{R}^3} &= \delta_{ij}, \\ \langle \phi_i | \phi_j \rangle_{\Omega} &= \delta_{ij} n_i, \\ \langle \phi_i | \phi_j \rangle_{\bar{\Omega}} &= \delta_{ij} (1 - n_i). \end{aligned} \quad (4.57)$$

El determinante de Slater escrito en la base  $\boldsymbol{\chi}$  se puede igualmente expandir en la base ortonormal  $\boldsymbol{\phi}$ , de tal modo que la densidad electrónica se puede escribir como  $\rho(\mathbf{x}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{x})|^2$ . Cada  $\phi_i$  contribuye exactamente con un electrón a  $\rho$ . Por lo tanto, y junto con la condición  $\langle \phi_i | \phi_j \rangle_{\Omega} = \delta_{ij} n_i$ , cada  $n_i$  se puede entender como la fracción del electrón efectivo descrito por  $\phi_i$  que se encuentra en el dominio  $\Omega$ .

Finalmente, si la función de onda monodeterminantal es de capa abierta,  $g^\Omega(\mathbf{x})$  se puede descomponer en las dos contribuciones de espín de tal modo que

$$g^\Omega(\mathbf{x}) = g_\alpha^\Omega(\mathbf{x}) + g_\beta^\Omega(\mathbf{x}), \quad (4.58)$$

donde

$$g_{\sigma}^{\Omega} = \sum_{i,j \in \sigma}^N \chi_i(\mathbf{x}) G_{ij,\sigma}^{\Omega} \chi_j(\mathbf{x}), \quad (4.59)$$

y los índices  $i$  y  $j$  tiene en cuenta sólo los orbitales con espín  $\alpha$  o  $\beta$ .

### *Relación entre los DAFHs y las EDF*

Aunque los DAFHs y las EDFs, introducidas en el capítulo anterior, parecen no estar relacionadas a primera vista, realmente existe una conexión entre ambos conceptos. Se ha dejado entrever previamente cómo los DAFH están relacionados con el índice de deslocalización entre dos fragmentos del espacio real. Asimismo, en el capítulo anterior, hemos visto cómo pueden obtenerse estos mismos índices a partir de las EDFs. En definitiva, mediante dos herramientas diferentes se puede obtener el mismo índice químico. Así pues, se intuye que dicha conexión existe. No obstante, es importante destacar que el vínculo algebraico entre las EDFs y los DAFHs que vamos a comentar a continuación sólo es exacto en el caso de descripciones monodeterminantales [123].

Con el fin de establecer dicho vínculo, basta con darse cuenta que el único requisito para obtener los DAFHs se centra en el cálculo de las matrices de solapamiento atómico (AOM) entre los espinorbitales que expanden la función de onda. De un modo semejante, dichas matrices son también las necesarias para determinar las EDFs.

Centrándonos en el caso de dos regiones que completan el espacio  $\mathcal{R}^3$ , la probabilidad de que exactamente  $\nu$  electrones se encuentren en la región  $\Omega$  y  $N - \nu$  electrones se encuentren en la región complementaria  $\bar{\Omega}$  está dada por

$$p_{\nu}(\Omega) = \frac{1}{\nu!(N - \nu)!} \sum_{\{k_j\} \in \mathcal{S}_N} \det [\tilde{\mathbf{S}}_{ij}(k_j)], \quad (4.60)$$

donde  $\mathcal{S}_N$  es el conjunto de las  $N!$  posibles permutaciones de los primeros  $N$  números naturales y  $\{k_j\}$  es una de estas permutaciones. Cada elemento  $\tilde{\mathbf{S}}_{ij}(k_j)$  viene dado por  $\mathbf{S}_{ij}$  o  $\mathbf{1} - \mathbf{S}_{ij}$  dependiendo de si  $k_j \in \{1, \dots, \nu\}$  o  $k_j \in \{\nu + 1, \dots, N\}$  respectivamente, y  $\mathbf{S}_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle_{\Omega}$  es la AOM entre los espinorbitales  $\chi_i$  y  $\chi_j$  en  $\Omega$ .

Dado que las funciones de onda monodeterminantales son invariantes ante transformaciones unitarias del conjunto de todos los espinorbitales, la ecuación 4.60 se puede expresar en la base de los DAFH,  $\Phi$ . En esta base, y gracias a la ortogonalidad de los DAFH, la matriz  $\tilde{\mathbf{S}}$  es diagonal tanto en la región  $\Omega$  como en la región  $\bar{\Omega}$ , cuyos valores diagonales,  $\lambda_i$ , son  $n_i$  y  $1 - n_i$  respectivamente, y el cálculo de su determinante, por lo tanto, es trivial.

La probabilidad dada por la ec. 4.60 es, de este modo, una suma de  $N!$  productos de  $N$  números de ocupación de los DAFHs, por lo que

$$p_\nu(\Omega) = \frac{1}{\nu!(N-\nu)!} \sum_{\{k_i\} \in \mathcal{S}_N} \prod_i^N \lambda_i(k_i) \begin{cases} \lambda_i(k_i \leq \nu) = n_i \\ \lambda_i(k_i > \nu) = 1 - n_i. \end{cases} \quad (4.61)$$

La interpretación estadística de los números de ocupación de los DAFHs,  $n_i = \langle \phi_i | \phi_i \rangle$ , como la probabilidad de que un electrón efectivo descrito por  $\phi_i$  se encuentre en  $\Omega$ , permite comprender desde este punto de vista la ec. 4.61. En este sentido, dado que los electrones desde 1 hasta  $\nu$  residen en  $\Omega$  y desde  $\nu + 1$  hasta  $N$  residen en  $\bar{\Omega}$ , cualquier permutación circunscrita a un solo dominio ( $\Omega$  o  $\bar{\Omega}$ ) proporciona el mismo valor de  $\prod_i^N \tilde{\mathbf{S}}_{ii}(k_i)$ . El número posible de estas permutaciones restringidas es  $\nu!(N-\nu)!$ , que cancela el prefactor dado en la ec. 4.61. Por lo tanto, la probabilidad  $p_\nu(\Omega)$  es una suma de  $\binom{N}{\nu}$  términos de la forma  $\prod_i^N \lambda_i$ . Cada uno de estos términos describe la probabilidad de un evento conjunto en el que cada electrón, descrito por uno de los  $N$  DAFHs, es estadísticamente independiente de los restantes y reside en  $\Omega$  o en  $\bar{\Omega}$ , con probabilidad  $\lambda_i$ .

Así pues, cada probabilidad  $p_\nu(\Omega)$  se corresponde con la probabilidad clásica asociada a un conjunto de  $N$  electrones independientes en el que cada uno de ellos tiene una probabilidad  $n_i$  o  $1 - n_i$  de encontrarse en  $\Omega$  o  $\bar{\Omega}$ , respectivamente, y se reparten de tal modo que  $\nu$  electrones estén en  $\Omega$  y  $N - \nu$  en  $\bar{\Omega}$ . Para una sola partícula,  $\mathbf{p}_1^i = (n_i, 1 - n_i)$ , proporciona la probabilidad de que un electrón descrito por el orbital DAFH  $i$  se encuentre en  $\Omega$  o  $\bar{\Omega}$ . La función de distribución total  $N$ -electrónica se obtiene fácilmente mediante el vector de dimensión  $2^N$ ,  $\mathbf{p}_N = \otimes_{i=1}^N \mathbf{p}_1^i$ , es decir, el producto directo de  $N$  probabilidades  $\mathbf{p}_1^i$  independientes. Sirva como ejemplo una situación sencilla con dos electrones y dos regiones que completan el espacio. En este caso particular,

$$\begin{aligned} p_0(\Omega) &= (1 - n_1)(1 - n_2), \\ p_1(\Omega) &= n_1(1 - n_2) + n_2(1 - n_1), \\ p_2(\Omega) &= n_1 n_2. \end{aligned} \quad (4.62)$$

Finalmente, si la función de onda viene expresada mediante un determinante de Slater, los orbitales DAFH asociados a un dominio particular  $\Omega$  describen electrones independientes. Dado que la matriz  $\mathbf{S}$  está estructurada en bloques diagonales referidos a la parte  $\alpha$  y  $\beta$ , la EDF completa de un sistema  $N$ -electrónico se puede calcular mediante el producto de las EDFs asociadas a cada espacio de espín, es decir, como el producto directo de las componentes  $\alpha$  y  $\beta$  estadísticamente independientes.

### *Índices de enlace en el espacio real a partir de los DAFHs*

El índice de deslocalización o índice de distribución de electrones compartidos,  $\delta(\Omega, \bar{\Omega})$ , mide la cantidad de carga electrónica deslocalizada entre dos regiones

arbitrarias  $\Omega$  y  $\bar{\Omega}$ . Haciendo uso de las Eqs. 4.45, 4.49 y 4.55, se puede escribir como:

$$\begin{aligned}\delta(\Omega, \bar{\Omega}) &= \sum_i^N n_i^\Omega \int_{\bar{\Omega}} [\phi_i^\Omega(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} + \sum_i^N n_i^{\bar{\Omega}} \int_{\Omega} [\phi_i^{\bar{\Omega}}(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} \\ &= \sum_i^N n_i^\Omega (1 - s_i^{\bar{\Omega}}) + \sum_i^N n_i^{\bar{\Omega}} (1 - s_i^\Omega),\end{aligned}\quad (4.63)$$

donde  $s_i^\Omega = \int_{\Omega} [\phi_i^\Omega(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r}$  y  $s_i^{\bar{\Omega}} = \int_{\bar{\Omega}} [\phi_i^{\bar{\Omega}}(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r}$ . Para funciones de onda monodeterminantes,  $\phi_i^\Omega = \phi_i^{\bar{\Omega}}$  y  $n_i^\Omega = s_i^\Omega = 1 - s_i^{\bar{\Omega}} = 1 - n_i^{\bar{\Omega}}$ . Teniendo en cuenta las igualdades anteriores y las relaciones de ortonormalidad y ortogonalidad en  $\mathbb{R}^3$  y  $\Omega$  respectivamente,  $\delta(\Omega, \bar{\Omega})$  adquiere la forma

$$\delta(\Omega, \bar{\Omega}) = 2 \sum_i^N n_i(1 - n_i) = \sum_i^N \delta_i(\Omega, \bar{\Omega}).\quad (4.64)$$

Como consecuencia de la independencia estadística de los electrones efectivos descritos por la base  $\phi$ , el índice de deslocalización puede expresarse como una suma de contribuciones monoeléctricas.

Por otra parte, es sencillo mostrar que el índice de localización  $\lambda(\Omega)$  se expresa también como

$$\lambda(\Omega) = \sum_i^N n_i^2.\quad (4.65)$$

A la vista de la ecuación 4.64, resulta evidente que cada electrón efectivo, descrito por el DNO  $i$ -ésimo  $\phi_i$ , contribuye aditivamente al enlace con un factor parabólico en  $n_i$ . Por lo tanto si el DNO correspondiente está localizado en  $\Omega$  ( $n_i \simeq 1$ ) o en  $\bar{\Omega}$  ( $n_i \simeq 0$ ), su contribución a  $\delta(\Omega, \bar{\Omega})$  es despreciable. Solo los electrones deslocalizados contribuirán al enlace, y para éstos, el máximo valor de  $\delta_i$  ocurrirá cuando  $n_i = 1/2$ . Esto solo sucede, salvo por accidente, en el caso que dominios sean equivalentes por simetría. Como los pares de electrones  $\alpha, \beta$  son cuasi-independientes, puede decirse que el enlace surge como consecuencia de la deslocalización de electrones independientes y no de la compartición de un par electrónico.

Un ejemplo sencillo lo constituye la molécula de  $H_2$ . A nivel SD, sólo es necesario tener en cuenta el bloque  $\alpha$  (o  $\beta$ ). En estas condiciones, el bloque  $\alpha$  está constituido por un electrón y la probabilidad de encontrar dicho electrón en una de las dos cuencas existentes es  $1/2$ . Por lo tanto, su contribución al enlace será  $n = 1/2$ , y finalmente, el índice de deslocalización entre ambas regiones atómicas es  $\delta(H_1, H_2) = 1$ . Si se añade otro electrón  $\alpha$  para constituir la molécula de  $He_2$  el principio de exclusión de Pauli entra en juego. De este

modo, los electrones se localizan perfectamente en ambas cuencas, por lo que sus números de ocupación serán  $n_1 \simeq 0$  y  $n_2 \simeq 1$  y el orden de enlace es prácticamente nulo.

Asimismo, el término  $n_i(1 - n_i)$  presente en la ecuación 4.64 se puede reinterpretar a través de la covarianza de la función de distribución monoeléctronica  $\mathbf{p}_i^i = (n_i, 1 - n_i)$ . Si  $p^i(1,0)$  y  $p^i(0,1)$  representan la probabilidad de que el electrón se encuentre en  $\Omega$  y  $\bar{\Omega}$  respectivamente, la covarianza del electrón descrito por  $\phi_i, \text{cov}\{\mathbf{p}_i^i\}$ , es

$$\text{cov}\{\mathbf{p}_i^i\} = -p^i(1,0) \times p^i(0,1) = -n_i(1 - n_i), \quad (4.66)$$

y por lo tanto, el índice de deslocalización se puede expresar mediante  $\delta(\Omega, \bar{\Omega}) = -2 \sum_i \text{cov}\{\mathbf{p}_i^i\}$ . Así pues, como resultado de la independencia estadística de los electrones descritos por los orbitales DAFH, la covarianza de una distribución electrónica total de un sistema de N electrones está relacionada con el DI [124–126] mediante

$$\delta(\Omega, \bar{\Omega}) = -2\text{cov}\{\mathbf{p}_N\}, \quad (4.67)$$

y se puede descomponer en contribuciones monoeléctronicas.

El análisis DAFH no sólo proporciona una interpretación del enlace químico en términos de una partición monoeléctronica de los órdenes de enlace. También genera una partición de la energía de intercambio y correlación entre las cuencas  $\Omega$  y  $\bar{\Omega}$  dentro del formalismo IQA [127–129]. Así, a nivel SD, se puede escribir  $\rho_{xc}^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  en la base de los DNOs,  $\phi$ , como

$$\rho_{xc}^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 4 \sum_{i \geq j}^{N/2} \phi_i(\mathbf{x}_1) \phi_j^*(\mathbf{x}_1) \phi_i^*(\mathbf{x}_2) \phi_j(\mathbf{x}_2). \quad (4.68)$$

Puesto que la contribución covalente a la energía de cambio y correlación entre las cuencas [130–132] se escribe como

$$V_{xc}(\Omega, \bar{\Omega}) = \int_{\Omega} d\mathbf{x}_1 \int_{\bar{\Omega}} d\mathbf{x}_2 \frac{1}{r_{12}} \rho_{xc}^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2), \quad (4.69)$$

la contribución de cada pareja de DNOs a  $V_{xc}$  dependerá del grado deslocalización entre las cuencas. En general, en ausencia del término interelectrónico, la ortogonalidad de la que disfrutaban los DNOs entre las diferentes cuencas garantiza que sólo los términos diagonales subsistan. En cualquier caso, incluso en su presencia, solo aquellos términos diagonales en los que el DNO esté parcialmente localizado en las dos cuencas contribuirán de manera no despreciable a  $V_{xc}$ , por lo que

$$V_{xc}(\Omega, \bar{\Omega}) \simeq \sum_{i \in \text{desloc.}} V_{xc}^{\phi_i}(\Omega, \bar{\Omega}). \quad (4.70)$$

La energía covalente del enlace es aproximadamente igual a la suma de las contribuciones de los DNOs que participan en el enlace, es decir, de los DNOs deslocalizados entre los fragmentos considerados.

*DAFHs para funciones de onda multideterminantales y su interpretación*

El análisis de los DAFH permite realizar interpretaciones del enlace químico entre dos fragmentos  $\Omega$  y  $\bar{\Omega}$ . Sin embargo, la discusión de la sección precedente solo es válida a nivel SD. En el caso de funciones de onda multideterminantales (MD), la interpretación y el análisis no son tan directos. Siguiendo las ideas de la ref. [122], se presentará a continuación dicho análisis para el caso en el que solo dos regiones completan exhaustivamente el espacio. La generalización a más regiones, tanto a nivel SD como a nivel MD, es posible gracias a un nuevo conjunto de funciones, que hemos denominado orbitales naturales adaptativos (ver sección 4.2.2) y que constituyen la generalización de los DAFHs propuestos por Ponec.

Por un lado, la interpretación de los DNOs y de sus números de ocupación es relativamente sencilla y proporciona una imagen de los DAFH muy visual con la que comprender la naturaleza y fuerza del enlace químico entre dos fragmentos diferentes del espacio. Además, a nivel SD, los DNOs son los mismos en ambas regiones y debido a las características que presentan, describen electrones estadísticamente independientes con los que obtener la EDF total de un sistema. Sin embargo, en el nuevo escenario MD no ocurre lo mismo. Por otro lado, el DAFH de una región arbitraria se puede entender como la densidad electrónica excluida de dicha región y, por tanto, su expansión en términos de los DNOs y de sus números de ocupación guarda mucha similitud con la bien conocida expresión de la densidad electrónica total de un sistema molecular en términos de los orbitales naturales y sus ocupaciones.

EXPRESIÓN PARA LOS DAFHS CORRELACIONADOS Sea  $\Psi$  la función de onda de un sistema N-electrónico, formada por un conjunto de  $M$  determinantes de Slater,  $\psi_r$ ,

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_r^M C_r \psi_r(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N), \quad (4.71)$$

donde

$$\begin{aligned} \psi_r(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1^r(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_1^r(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_N^r(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N^r(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det [\chi_i^r(\mathbf{x}_j)]. \end{aligned} \quad (4.72)$$

Las expresiones para los DAFH dependientes e independientes del espín poseen las mismas estructuras vistas anteriormente:

$$g^\Omega(\mathbf{x}_2) = \int d\sigma_1 \int_\Omega \rho_{xc}^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{r}_1, \quad (4.73)$$



$$g^{\Omega}(\mathbf{r}) = \int d\sigma g^{\Omega}(\mathbf{x}). \quad (4.74)$$

Para una función de onda MD,  $\rho_{xc}^2$  se puede expresar como

$$\rho_{xc}^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \sum_{ijkl}^M C_{ijkl} \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_1) \chi_k(\mathbf{x}_2) \chi_l(\mathbf{x}_2), \quad (4.75)$$

donde  $C_{ijkl}$  son los coeficientes que provienen de la expansión de la función de onda en términos de los determinantes de Slater y  $\chi_i$  son los espinorbitales canónicos de la molécula. Por lo tanto, el DAFH se puede expresar como

$$g^{\Omega} = \sum_{ij}^M \chi_i(\mathbf{x}) G_{ij}^{\Omega} \chi_j(\mathbf{x}), \quad (4.76)$$

donde

$$G_{ij}^{\Omega} = \sum_{kl}^M \delta(\sigma_k, \sigma_l) C_{ijkl} S_{kl}^{\Omega}, \quad (4.77)$$

y  $S_{kl}^{\Omega}$  son los elementos de matriz de las AOM entre los espinorbitales  $\chi_k$  y  $\chi_j$  circunscritos a la región  $\Omega$ . Empleando las técnicas de diagonalización convencionales, se obtiene

$$g^{\Omega}(\mathbf{x}) = \sum_i^M n_i^{\Omega} |\phi_i^{\Omega}(\mathbf{x})|^2, \quad (4.78)$$

$$g^{\Omega}(\mathbf{r}) = \sum_i^M n_i^{\Omega} |\phi_i^{\Omega}(\mathbf{r})|^2, \quad (4.79)$$

donde  $\phi_i^{\Omega}$  y  $n_i^{\Omega}$  son los DNOs correlacionados y sus respectivos números de ocupación respectivamente. La suma de todos los números de ocupación recupera la población electrónica promedio de la región  $\Omega$ ,  $\langle N_{\Omega} \rangle = \sum_i^M n_i^{\Omega}$ . En el caso particular SD para moléculas de capa cerrada,  $M = N$  y las ecuaciones 4.78 y 4.79 son las ya vistas para los DAFH a nivel SD.

#### OBTENCIÓN DE ÍNDICES DE ENLACE A PARTIR DE DAFH CORRELACIONADOS

De un modo semejante a los DAFHs SD es posible obtener índices de enlace químico desde una perspectiva multideterminantal. El DI entre  $\Omega$  y  $\bar{\Omega}$  se puede escribir como

$$\begin{aligned} \delta(\Omega, \bar{\Omega}) &= \int_{\bar{\Omega}} g^{\Omega}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} + \int_{\Omega} g^{\bar{\Omega}}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \\ &= \sum_i^M n_i^{\Omega} \int_{\bar{\Omega}} [\phi_i^{\Omega}(\mathbf{x})]^2 d\mathbf{x} + \sum_i^M n_i^{\bar{\Omega}} \int_{\Omega} [\phi_i^{\bar{\Omega}}(\mathbf{x})]^2 d\mathbf{x}, \end{aligned} \quad (4.80)$$

donde se ha hecho uso de la ec. 4.79 y de su equivalente para  $g^{\bar{\Omega}}(\mathbf{x})$ . Dado que los DNOs de ambas regiones,  $\phi_i^{\Omega}$  y  $\phi_i^{\bar{\Omega}}$ , están normalizados y se cumple  $\Omega \cup \bar{\Omega} = \mathcal{R}^3$ , la primera (segunda) integral en la ecuación 4.80 es igual a uno menos la misma integral sobre  $\Omega$  ( $\bar{\Omega}$ ). Así pues,

$$\delta(\Omega, \bar{\Omega}) = \sum_i^M n_i^{\Omega}(1 - s_i^{\Omega}) + \sum_i^M n_i^{\bar{\Omega}}(1 - s_i^{\bar{\Omega}}), \quad (4.81)$$

donde  $s_i^{\Omega} = \int_{\Omega} [\phi_i^{\Omega}(\mathbf{x})]^2 d\mathbf{x}$  y  $s_i^{\bar{\Omega}} = \int_{\bar{\Omega}} [\phi_i^{\bar{\Omega}}(\mathbf{x})]^2 d\mathbf{x}$ . En el caso de un solo determinante de Slater, la ecuación 4.81 se convierte en la expresión 4.64. Para funciones de onda multideterminantales, en general  $\phi_i^{\Omega} \neq \phi_i^{\bar{\Omega}}$ ; es decir, el DNO  $i$ -ésimo en la región  $\Omega$  es diferente al DNO  $i$ -ésimo en la región  $\bar{\Omega}$ . Por lo tanto,  $n_i^{\Omega}(1 - s_i^{\Omega}) \neq n_i^{\bar{\Omega}}(1 - s_i^{\bar{\Omega}})$ . Consecuentemente el cálculo del DI a nivel MD requiere del cálculo de los DAFHs en las dos regiones involucradas. La ecuación 4.81 también se puede expresar como

$$\delta(\Omega, \bar{\Omega}) = \sum_i^M \delta_i(\Omega, \bar{\Omega}) + \sum_i^M \delta_i(\bar{\Omega}, \Omega), \quad (4.82)$$

donde, en general  $\delta_i(\Omega, \bar{\Omega}) \neq \delta_i(\bar{\Omega}, \Omega)$ , aunque las sumas en las dos contribuciones son idénticas. Al contrario de lo que ocurre para niveles SD,  $n_i^{\Omega}$  y  $s_i^{\Omega}$  no necesariamente aumentan o disminuyen simultáneamente.

**INTERPRETACIÓN DE DAFHS CORRELACIONADOS** El hueco de Fermi promediado en  $\Omega$ ,  $g^{\Omega}(\mathbf{x})$ , corresponde a la distribución promedio de  $\langle N_{\Omega} \rangle$  electrones efectivos que es necesario eliminar de la densidad electrónica,  $\rho(\mathbf{x})$ , cuando se considera que el electrón de referencia se encuentra en la propia región  $\Omega$ . Los DNOs y sus números de ocupación, provenientes de la diagonalización del DAFH de esta región, generan contribuciones monoeléctricas a la densidad electrónica excluida de dicho dominio.

Si se escoge el espacio tridimensional como la región en la que se obtiene el DAFH,  $\Omega = \mathcal{R}^3$ ; es decir, si el electrón de referencia se promedia en todo el espacio, la densidad excluida corresponde a los  $N$  electrones del sistema por lo que  $g^{\mathcal{R}^3} = \rho(\mathbf{x})$ . En estas condiciones, la diagonalización del DAFH- $\mathcal{R}^3$  proporciona la clásica expansión en orbitales naturales de la densidad electrónica, siendo los DNOs los propios orbitales naturales y los  $n_i$  los correspondientes números de ocupación de los mismos. Surge, por lo tanto, una nueva interpretación de los orbitales naturales como aquellos que descomponen, en contribuciones monoeléctricas, la densidad  $N$ -electrónica excluida cuando el electrón de referencia se promedia en todo el espacio  $\mathcal{R}^3$ .

Las diferentes soluciones que se pueden encontrar para los DNOs se pueden clasificar en función de dos variables básicas: el número de ocupación de cada orbital DAFH,  $n_i$ , y el solapamiento de cada orbital DAFH consigo mismo en la región  $\Omega$ ,  $s_i$ . De este modo, son posibles cuatro escenarios diferentes:

- $n_i > 0, n_i = s_i$

Supone el caso más sencillo y es aquel que proviene de funciones de onda SD. Cada una de las soluciones aportadas corresponde a un electrón estadísticamente independiente del resto, descrito por el DNO  $\phi_i^\Omega$ . Su contribución a la densidad excluida es igual a  $n_i^\Omega$ , la población del DAFH asociado a la región  $\Omega$  cuando se lleva a cabo su diagonalización. Cuando se lleva a cabo el análisis en la región complementaria  $\bar{\Omega}$ , se encuentra un DNO equivalente al primero ( $\phi_i^\Omega = \phi_i^{\bar{\Omega}}$ ), de tal modo que  $n_i^{\bar{\Omega}} = s_i^{\bar{\Omega}} = 1 - n_i^\Omega$ . Los números de ocupación  $n_i$  miden el grado de deslocalización de la contribución electrónica asociada entre las regiones consideradas. En sistemas de capa cerrada, la parte  $\alpha$  y la parte  $\beta$  son idénticas, por lo que conjuntamente muestran un par electrónico  $\alpha - \beta$ .

- $n_i > 0, n_i < s_i$

Esta situación se corresponde con el papel clásico jugado por la correlación de Coulomb de tal modo que la probabilidad de que  $N_\Omega$  electrones sean excluidos de la región  $\Omega$  viene dada por  $n_i^\Omega/N_\Omega$ . Cuando  $n_i$  es suficientemente grande, la solución asociada  $\phi_i^\Omega$  está acompañada por otra solución  $\phi_i^{\bar{\Omega}}$  para las cuales  $n_i^\Omega + n_i^{\bar{\Omega}} \simeq 1$  [133]. En general,  $\phi_i^\Omega$  y  $\phi_i^{\bar{\Omega}}$  no son idénticas, pero se aproximan a medida que decrece la correlación y por lo tanto,  $n_i^{\bar{\Omega}} \rightarrow 1 - n_i^\Omega$ .

- $n_i > 0, n_i > s_i$

Se corresponde con la identificación de correlación negativa y describe un comportamiento bosónico parcial de los electrones que se “sienten atraídos” hacia la región  $\Omega$  cuando el electrón de referencia se encuentra en dicha región. A medida que el valor de  $s_i$  disminuye, este efecto aumenta.

- $n_i < 0$

Los números de ocupación negativos se relacionan con excitaciones de electrones descritos por los DNOs  $\phi_i^\Omega$  como consecuencia de la existencia de la densidad de referencia. Los DNOs  $\phi_i^\Omega$  deben ir acompañados por una contribución  $\phi_i^{\bar{\Omega}}$  que tenga asociado un valor  $n_i^{\bar{\Omega}}$  positivo.

#### 4.2.2 Hacia la generalización de los DAFHs: Orbitales Naturales Adaptativos

##### *Análisis de población generalizado*

La mayor parte de los índices de enlace empleados en química, tales como cargas atómicas u órdenes de enlace, fueron inicialmente introducidos a través de particiones de la carga electrónica de los sistemas moleculares en centros. En el análisis de Mulliken el número total de electrones se escribe en la base de las funciones primitivas como  $N = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \sum_{\mu} (PS)_{\mu\mu}$ , siendo  $\mathbf{P}$  y  $\mathbf{S}$  las matrices densidad y de solapamiento sobre primitivas, respectivamente. En este

sentido, la población atómica sobre un centro  $\Omega_a$  se puede obtener asociando la carga que transporta cada primitiva centrada sobre dicho centro, por lo que la población del centro  $\Omega_a$  resulta ser:  $\langle N_{\Omega_a} \rangle = \sum_{\mu \in \alpha} (\text{PS})_{\mu\mu} \equiv \sum_{\alpha} \text{Tr}_{\alpha}(\text{PS})$ .

El equivalente en el espacio real a la matriz  $\mathbf{Q} = \mathbf{PS}$  es la densidad electrónica,  $\rho$ , de tal modo que  $\langle N_{\Omega_a} \rangle = \int_{\Omega_a} \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$ . Una de las propiedades básicas y más importantes de  $\mathbf{Q}$  es su idempotencia, es decir,  $\mathbf{Q}^{\nu} = \mathbf{Q}$ . A partir de ella, se puede observar que  $N = \text{Tr}\mathbf{Q}^{\nu}$ , por lo que para cualquier número entero  $\nu$  existe una partición del número total de electrones en contribuciones de  $\nu$  centros. Es decir, se puede reconstruir la población electrónica total  $N$  en contribuciones de un solo centro,  $\langle N_{\Omega_a} \rangle$ , en contribuciones de dos centros,  $\langle N_{\Omega_a\Omega_b} \rangle$ , de tres centros,  $\dots$ , o de  $\nu$  centros. Por ejemplo, a orden  $\nu = 2$  (expansión en dos centros),  $\text{Tr}\mathbf{Q}^2 = N$  y

$$\langle N_{\Omega_a} \rangle = \langle N_{\Omega_a\Omega_a} \rangle + \sum_{b \neq a} \langle N_{\Omega_a\Omega_b} \rangle. \quad (4.83)$$

El término  $\langle N_{\Omega_a\Omega_b} \rangle$ , ya introducido en situaciones anteriores, coincide con el orden de enlace de Wiberg-Mayer [134] salvo un factor multiplicativo. Los resultados obtenidos permiten intuir que existe una simple generalización a órdenes de enlace de  $\nu$  centros. Es decir, los índices de enlace de uso habitual pueden disponer de un análogo en el espacio real si se puede encontrar el equivalente idempotente a  $\mathbf{Q}$ . Esto ya ha sido explotado anteriormente por varios autores, entre los que se encuentran Giambiagi [135], Bultinck [136] y Matito y Solà [137]. El análogo idempotente a  $\mathbf{Q}$  en el espacio real existe y, para funciones de onda monodeterminantales, no es más que el producto cíclico de las  $\nu$  matrices densidad reducidas no diagonales de primer orden  $\rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)\rho^1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_3) \dots \rho^1(\mathbf{x}_{\nu}; \mathbf{x}_1)$ . Todos los índices de enlace multicéntricos definidos para funciones SD utilizando una condensación de Mulliken se pueden extender al espacio real mediante estas 1-RDs no diagonales. Así,

$$\langle N_{\Omega_a\Omega_b} \rangle = \int_{\Omega_a} \int_{\Omega_b} \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)\rho^1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \quad (4.84)$$

que, excepto por una constante multiplicativa, resulta ser el índice de deslocalización  $\delta(\Omega_a, \Omega_b)$  de Bader y Stephens [111]. Por otro lado,  $\langle N_{\Omega_a\Omega_a} \rangle$ , obtenido mediante doble integración en el recinto  $\Omega_a$  coincide con el índice de localización  $\lambda(\Omega_a)$ . En la Tabla 2 se puede observar la relación existente entre los distintos índices empleados en el espacio orbital con sus análogos en el espacio real.

Es posible llevar a cabo una generalización de estos resultados a funciones de onda correlacionadas. Para ello, basta con reconocer que los productos cíclicos de las 1-RDs no diagonales que aparecen en la expansión de Fock-Dirac de la matriz densidad de un orden cualquiera  $\nu$  para una función de onda SD son justamente la parte irreducible de estas  $\nu$ -RDs; es decir, las componentes de las  $\nu$ -RD que no pueden expresarse en términos de RDs de órdenes inferiores,

Descripción orbital	Descripción en el espacio real
$N = \text{Tr} \mathbf{Q}$	$N = \int \rho^1(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \int \rho^1(\mathbf{x}, \mathbf{x}) d\mathbf{x}$
$\langle N_{\Omega_a} \rangle = \text{Tr}_a \mathbf{Q}$	$\langle N_{\Omega_a} \rangle = \int_{\Omega_a} \rho^1(\mathbf{x}, \mathbf{x}) d\mathbf{x}$
$N = \text{Tr} \mathbf{Q}^2$	$N = \int \int \rho^1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \rho^1(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$
$\langle N_{\Omega_a \Omega_a} \rangle = \text{Tr}_{aa} \mathbf{Q}^2$	$\langle N_{\Omega_a \Omega_a} \rangle = \int_{\Omega_a} \int_{\Omega_a} \rho^1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \rho^1(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$
$\langle N_{\Omega_a \Omega_b} \rangle = \text{Tr}_{ab} \mathbf{Q}^2$	$\langle N_{\Omega_a \Omega_b} \rangle = \int_{\Omega_a} \int_{\Omega_b} \rho^1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \rho^1(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$
$N = \text{Tr}_{aaa} \mathbf{Q}^3$	$N = \int \int \int \rho^1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \rho^1(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) \rho^1(\mathbf{x}_3, \mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3$
$\langle N_{\Omega_a \Omega_a \Omega_a} \rangle$	
$\langle N_{\Omega_a \Omega_a \Omega_c} \rangle$	Multiplicidad de caminos: abc, acb, ...
$\langle N_{\Omega_a \Omega_b \Omega_c} \rangle$	

**Tabla 2:** Relación entre los índices químicos obtenidos en el espacio orbital y en el espacio real.

conteniendo las contribuciones de correlación de  $\nu$  partículas: las densidades cumulantes (CDs) introducidas en el capítulo 2.

Así, por ejemplo, de igual manera que el cumulante de orden 2 no es más que la densidad de cambio y correlación,  $\rho_c^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \rho_{xc}^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  y que  $\langle N_{\Omega_a \Omega_a} \rangle$  y  $\langle N_{\Omega_a \Omega_b} \rangle$  miden la varianza y la covarianza de las poblaciones electrónicas en una (o dos) cuencas, se puede demostrar que las poblaciones multicéntricas  $\langle N_{\Omega_a \Omega_b \Omega_c \dots} \rangle$  determinan la covarianza múltiple (o fluctuación múltiple) entre múltiples centros. Paul Ziesche [138] ha demostrado, basándose en un formalismo algebraico a través de los cumulantes, que esta interpretación es general, aunque de momento es un escenario inexplorado algorítmica y computacionalmente. Sea como fuere, el enlace químico entre  $\nu$  centros es consecuencia de la existencia de fluctuaciones simultáneas de la población electrónica entre los diversos centros asociados.

### Orbitales Naturales Adaptativos

Las CDs son los objetos clave para generalizar el análisis del enlace químico en el espacio real a funciones de onda correlacionadas arbitrarias. Haciendo uso de las mismas, es posible construir un conjunto de funciones monoeléctricas que reparten todo índice de enlace, sea cual sea el número de centros involucrados, en contribuciones monoeléctricas. Llamamos a estas funciones orbitales naturales adaptativos (NAdOs) [139] y suponen la generalización del concepto de DAFH a una partición del espacio en un número arbitrario de fragmentos.

Dos propiedades de los cumulantes, su recursividad y su extensividad, son esenciales para poder definir una jerarquía de índices de enlace en el espacio

real. La recursividad permite obtener la matriz densidad cumulante de orden  $\nu - 1$  a partir del cumulante de orden superior. Es decir, dos cumulantes de órdenes sucesivos están relacionados de tal modo que

$$\rho_c^{\nu-1}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{\nu-1}) = \int \rho_c^\nu(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\nu) d\mathbf{x}_\nu. \quad (4.85)$$

Mediante la aplicación sucesiva de la relación anterior a  $\nu, \nu - 1, \dots, 1$  se obtiene

$$\int \rho_c^\nu(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\nu) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_\nu = N, \quad (4.86)$$

que define la propiedad de la extensividad. Ésta permite obtener índices de enlace  $(\nu - 1)$ -céntricos a partir de los de  $\nu$  centros, mientras que la recurrencia proporciona la capacidad de descomponer una CD en contribuciones de cuenca a partir de una CD de orden superior.

Bajo estas condiciones, dada una partición exhaustiva del espacio real en  $m$  fragmentos  $\Omega$ ,  $\cup_a^m \Omega_a = \mathcal{R}^3$ , las propiedades de los cumulantes se pueden emplear para generar una partición en contribuciones de una sola cuenca de la densidad electrónica  $\rho^1(\mathbf{x}) = \rho_c^1(\mathbf{x})$  a partir del cumulante de orden 2,  $\rho_c^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \rho_{x_c}^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ , tal que

$$\rho_c^1(\mathbf{x}) = \sum_a^m \int_{\Omega_a} d\mathbf{x}_2 \rho_c^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \sum_a^m \rho_a^1(\mathbf{x}). \quad (4.87)$$

En este caso particular,  $\rho_a^1(\mathbf{x}) \equiv g^{\Omega_a}(\mathbf{x})$  no es más que el DAFH introducido previamente. De este modo, se recupera la exitosa descripción monoeléctrica en términos de los DNOs y sus números de ocupación. Así, los DNOs se generan al escribir  $g^{\Omega_a}(\mathbf{x})$  en la base orbital,  $g^{\Omega_a}(\mathbf{x}) = \sum_{ij}^N \chi_i(\mathbf{x}) G_{ij}^{\Omega_a} \chi_j(\mathbf{x})$ . Después de diagonalizar,  $g^{\Omega_a}(\mathbf{x}) = \sum_i^N n_i^{\Omega_a} |\phi_i(\mathbf{x})|^2$ . Recordemos que en el caso SD,  $G^{\Omega\Omega_a} = S^{\Omega_a}$  y, por tanto,  $\sum_i^N n_i^{\Omega_a} = \langle N_a \rangle$ . Los DNOs así definidos constituyen una descripción de estados monoeléctricos que contribuyen a la población del dominio  $\Omega_a$ .

No es necesario limitarse al caso para  $\nu = 2$ , sino que  $\rho_c^\nu(\mathbf{x})$  permite una partición en  $(\nu - 1)$  cuencas del cumulante de orden 1,  $\rho_c^1(\mathbf{x})$ , tal que

$$\rho_c^1(\mathbf{x}) = \sum_{ab}^m \rho_{ab}^1(\mathbf{x}) = \sum_{ab}^m \int_{\Omega_a} d\mathbf{x}_2 \int_{\Omega_b} d\mathbf{x}_3 \rho_c^3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3), \quad (4.88)$$

$$\rho_c^1(\mathbf{x}) = \sum_{abc}^m \rho_{abc}^1(\mathbf{x}) = \sum_{abc}^m \int_{\Omega_a} d\mathbf{x}_2 \int_{\Omega_b} d\mathbf{x}_3 \int_{\Omega_c} d\mathbf{x}_4 \rho_c^4(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \mathbf{x}_4), \quad (4.89)$$

...

donde las ec. 4.88 y 4.89 generan una partición en dos y tres centros de la densidad electrónica respectivamente. La división del cumulante de orden 1 en contribuciones de cuenca no es exclusiva del mismo sino que CDs de orden superior también se pueden particionar en dos, tres, ... fragmentos. Así por ejemplo, para definir una partición del cumulante de orden 2,  $\rho_c^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ , se necesita condensar en dominios el CD de orden superior,  $\rho_c^3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3)$ . De este modo

$$\rho_c^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \sum_a^m \rho_{c,a}^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \sum_a^m \int_{\Omega_a} d\mathbf{x}_3 \rho_c^3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3), \quad (4.90)$$

$$\rho_c^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \sum_{ab}^m \rho_{c,ab}^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \sum_{ab}^m \int_{\Omega_a} d\mathbf{x}_3 \int_{\Omega_b} d\mathbf{x}_4 \rho_c^3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) \quad (4.91)$$

...

Las dos expresiones mostradas describen una bipartición y una tripartición de la 2-CD respectivamente. Como se puede apreciar en las ecuaciones desde 4.87 hasta 4.89, todos los electrones excepto uno se promedian sobre diferentes cuencas, lo que genera una partición en  $\nu$  cuencas de la densidad electrónica. Sin embargo, para cada  $\rho_c^\nu(\mathbf{x})$ , también es posible promediar el electrón  $\nu$ -ésimo restante, obteniendo de este modo un escalar que sólo depende de las definición de los distintos fragmentos  $\Omega_i$ :

$$\langle N_{\Omega_a} \rangle = \int_{\Omega_a} d\mathbf{x}_1 \rho_c^1(\mathbf{x}) \quad (4.92)$$

$$\langle N_{\Omega_a \Omega_b} \rangle = \int_{\Omega_a} d\mathbf{x}_1 \int_{\Omega_b} d\mathbf{x}_2 \rho_c^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \quad (4.93)$$

$$\langle N_{\Omega_a \Omega_b \Omega_c} \rangle = \int_{\Omega_a} d\mathbf{x}_1 \int_{\Omega_b} d\mathbf{x}_2 \int_{\Omega_c} d\mathbf{x}_3 \rho_c^3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) \quad (4.94)$$

$$\langle N_{\Omega_a \Omega_b \Omega_c \Omega_d} \rangle = \int_{\Omega_a} d\mathbf{x}_1 \int_{\Omega_b} d\mathbf{x}_2 \int_{\Omega_c} d\mathbf{x}_3 \int_{\Omega_d} d\mathbf{x}_4 \rho_c^4(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) \quad (4.95)$$

...

La ecuación 4.92 muestra claramente como la integración de la densidad electrónica (1-CD) sobre la región  $\Omega_a$  proporciona la ya bien conocida población electrónica promedio asociada a dicha región. De un modo equivalente, la integración sobre dos cuencas diferentes ( $\Omega_a \neq \Omega_b$ ) del cumulante de orden dos, proporciona  $2\langle N_{\Omega_a \Omega_b} \rangle$ , que es idéntico al índice de deslocalización (DI) entre los dos fragmentos asociados [111, 140–142]. En general, el índice de deslocalización entre  $\nu$  centros viene dado por  $\nu! \langle N_{\Omega_a \Omega_b \Omega_c \Omega_d \dots} \rangle$ .

Es importante destacar también que, gracias a la regla de recurrencia expresada en la ecuación 4.85, todas las densidades generalizadas del tipo  $\rho_{abc\dots}^1(\mathbf{x})$  están normalizadas al DI  $\nu$ -céntrico del mismo orden, es decir

$$\int_{\mathcal{R}^3} \rho_a^1(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \langle N_{\Omega_a} \rangle \quad (4.96)$$

$$\int_{\mathcal{R}^3} \rho_{ab}^1(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \langle N_{\Omega_a\Omega_b} \rangle \quad (4.97)$$

$$\int_{\mathcal{R}^3} \rho_{abc}^1(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \langle N_{\Omega_a\Omega_b\Omega_c} \rangle \quad (4.98)$$

...

Es fácil mostrar como todo índice de deslocalización entre  $\nu$  centros se puede recuperar mediante la suma apropiada de DIs de  $(\nu + 1)$  centros. Así,  $N = \sum_a \langle N_{\Omega_a} \rangle$ ,  $\langle N_{\Omega_a} \rangle = \sum_b \langle N_{\Omega_a\Omega_b} \rangle$ ,  $\langle N_{\Omega_a\Omega_b} \rangle = \sum_c \langle N_{\Omega_a\Omega_b\Omega_c} \rangle, \dots$ , por lo que el número total de electrones  $N$  se puede repartir en contribuciones de dos cuencas,  $N = \sum_{ab} \langle N_{\Omega_a\Omega_b} \rangle$ , de tres cuencas,  $N = \sum_{abc} \langle N_{\Omega_a\Omega_b\Omega_c} \rangle$ , y en general, de  $\nu$  cuencas,  $N = \sum_{abc\dots\nu} \langle N_{\Omega_a\Omega_b\dots\Omega_\nu} \rangle$ . Estas relaciones no son más que el análisis de población, generalizadas al espacio real, del formalismo de Mulliken. De hecho, si  $\nu = 1$ ,  $\langle N_{\Omega_a} \rangle$  es la población del fragmento  $\Omega_a$ , que desempeña el mismo papel que las poblaciones de Mulliken si los fragmentos son cuencas atómicas. Para  $\nu = 2$  y dos regiones distintas  $\Omega_a \neq \Omega_b$ ,  $\langle N_{\Omega_a\Omega_b} \rangle + \langle N_{\Omega_b\Omega_a} \rangle$ , es el análogo al orden de enlace de Wiberg-Mayer entre las cuencas  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$ .

Generalizando a  $\nu$  centros, y como consecuencia del significado estadístico, se puede demostrar [143, 144] que

$$\langle N_{\Omega_a\Omega_b\dots\Omega_\nu} \rangle \equiv \frac{(-1)^{\nu-1}}{\nu-1} \langle (N_{\Omega_a} - \langle N_{\Omega_a} \rangle) (N_{\Omega_b} - \langle N_{\Omega_b} \rangle) \dots \dots (N_{\Omega_\nu} - \langle N_{\Omega_\nu} \rangle) \rangle, \quad (4.99)$$

donde  $N_{\Omega_a}$  denota el valor de la población instantánea de la cuenca  $\Omega_a$ . Consecuentemente, el índice de enlace  $\nu$ -céntrico,  $\langle N_{\Omega_a\Omega_b\dots\Omega_\nu} \rangle$ , sólo es distinto de cero cuando ninguna población en los diferentes fragmentos  $\Omega_a, \Omega_b, \dots$  está fija. En este sentido, la covarianza de las poblaciones electrónicas de orden  $\nu$  domina sobre  $\langle N_{\Omega_a\Omega_b\dots\Omega_\nu} \rangle$ , de modo que el enlace químico entre  $\nu$  centros es consecuencia de la fluctuación simultánea de las poblaciones electrónica entre los  $\nu$  centros.

Las densidades generalizadas obtenidas mediante condensación de un número dado  $\nu$  de electrones en diferente fragmentos,  $\rho_{abc\dots\nu}^1(\mathbf{x})$ , se pueden expresar de manera unificada mediante notación matricial como

$$\rho_{abc\dots\nu}^1(\mathbf{x}) = \boldsymbol{\psi}(\mathbf{x}) \mathbf{G}^{\Omega_a\Omega_b\Omega_c\dots\Omega_\nu} \boldsymbol{\psi}(\mathbf{x})^\dagger, \quad (4.100)$$

donde la matriz  $\boldsymbol{\psi}$  denota globalmente el conjunto de todos los orbitales moleculares y  $\mathbf{G}^{\Omega_a\Omega_b\Omega_c\dots\Omega_\nu}$  es una matriz simétrica. En el caso para  $\nu = 1$ , la



diagonalización de la matriz  $\mathbf{G}^{\Omega_a}$  da lugar a un conjunto de autofunciones,  $\phi_i^{\Omega_a}$ , y autovalores,  $n_i^{\Omega_a}$ , para los cuales  $\rho_a^1 = \sum_i^a |\phi_i^{\Omega_a}|^2$ , que recupera la imagen proporcionada por los DAFHs.

De manera semejante, se pueden llevar a cabo diagonalizaciones para acumulantes de orden superior que pueden aportar valiosísima información. Así, la partición entre dos centros de la densidad electrónica se lleva a cabo mediante la 3-CD. La diagonalización de la correspondiente matriz  $\mathbf{G}^{\Omega_a\Omega_b}$  genera un conjunto de orbitales,  $\phi_i^{\Omega_a\Omega_b}$ , que describen enlaces bicéntricos entre dos fragmentos. Cada una de estas funciones contribuye aditivamente al enlace a través de  $n_i^{\Omega_a\Omega_b}$ , el autovalor asociado a  $\phi_i^{\Omega_a\Omega_b}$ . De manera general, el proceso de diagonalización de  $\mathbf{G}^{\Omega_a\Omega_b\Omega_c\dots\Omega_\nu}$  permite expresar  $\rho_{abc\dots\nu}^1(\mathbf{x})$  como

$$\rho_{abc\dots\nu}^1(\mathbf{x}) = \sum_i n_i^{\Omega_a\Omega_b\Omega_c\dots\Omega_\nu} |\phi_i^{\Omega_a\Omega_b\Omega_c\dots\Omega_\nu}(\mathbf{x})|^2, \quad (4.101)$$

donde el sumatorio recorre todos los MOs ocupados, el conjunto  $\phi_i^{\Omega_a\Omega_b\Omega_c\dots\Omega_\nu}$  son las autofunciones y los  $n_i^{\Omega_a\Omega_b\Omega_c\dots\Omega_\nu}$  son los autovalores. En todos los casos, el proceso de diagonalización deja invariante la traza de la matriz, por lo que  $\langle N_{\Omega_a\Omega_b\Omega_c\dots\Omega_\nu} \rangle = \text{Tr}\mathbf{G}^{\Omega_a\Omega_b\Omega_c\dots\Omega_\nu}$ . Asimismo, la suma de todos los autovalores asociados a las funciones  $\phi_i^{\Omega_a\Omega_b\Omega_c\dots\Omega_\nu}$  recupera el índice de deslocalización entre los centros, de modo que

$$\langle N_{\Omega_a\Omega_b\Omega_c\dots\Omega_\nu} \rangle = \sum_i n_i^{\Omega_a\Omega_b\Omega_c\dots\Omega_\nu} = \frac{\delta(\Omega_a, \Omega_b, \Omega_c, \dots, \Omega_\nu)}{\nu!} \quad (4.102)$$

Los autovectores  $\phi_i^{\Omega_a\Omega_b\Omega_c\dots\Omega_\nu}$  son las funciones monoeléctricas efectivas que hemos denominado orbitales naturales adaptativos (*Natural Adaptive Orbitals*, NAdOs) y los autovalores  $n_i^{\Omega_a\Omega_b\Omega_c\dots\Omega_\nu}$  son sus números de ocupación. Cuando  $\nu = 1$ , las funciones  $\phi_i^{\Omega_a}$  son los DNOs de Ponec que descomponen la población atómica en componentes; cuando  $\nu = 2$ , los correspondientes NAdOs de dos centros (2-NAdO) descomponen en el enlace en contribuciones monoeléctricas, etc.

Las expresiones mostradas anteriormente son válidas para cualquier función de onda arbitraria. No obstante, resulta instructivo mostrar cómo obtener las expresiones para los índices de enlace  $\nu$ -céntricos  $\langle N_{\Omega_a\Omega_b\Omega_c\dots\Omega_\nu} \rangle$ , y las densidades  $\rho_{abc\dots\nu}^1(\mathbf{x})$  para funciones de onda SD. Así, considerando la parte no diagonal e independiente del espín de la 1-RDM para una función de onda SD de capa cerrada, suponiendo siempre orbitales reales,

$$\rho^1(\mathbf{r}_i; \mathbf{r}_j) = \sum_k^{N/2} 2\psi_k(\mathbf{r}_i)\psi_k(\mathbf{r}_j), \quad (4.103)$$

y teniendo en cuenta la orogonalidad de las funciones de espín, la 2-CD independiente del mismo se puede expresar como

$$\begin{aligned}
 \rho_c^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \int \rho_c^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\sigma_1 d\sigma_2 \\
 &= \frac{1}{2} \rho^1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) \rho^1(\mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1) \\
 &= \sum_{kl}^{N/2} 2\psi_k(\mathbf{r}_1) \psi_k(\mathbf{r}_2) \psi_l(\mathbf{r}_1) \psi_l(\mathbf{r}_2).
 \end{aligned} \tag{4.104}$$

La CD de orden  $\nu$  ( $\nu > 2$ ), incluyendo las variables de espín, viene expresado como una combinación lineal de  $(\nu - 1)$  términos cíclicos de la forma

$$\begin{aligned}
 \rho_c^\nu(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_\nu, \mathbf{x}_1) &= \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) \rho^1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_3) \rho^1(\mathbf{x}_3; \mathbf{x}_4) \dots \\
 &\dots \rho^1(\mathbf{x}_{\nu-1}; \mathbf{x}_\nu) \rho^1(\mathbf{x}_\nu; \mathbf{x}_1).
 \end{aligned} \tag{4.105}$$

Integrando sobre las coordenadas espinoriales se tiene

$$\begin{aligned}
 \int \rho_c^\nu(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_\nu, \mathbf{x}_1) d\sigma_{i \leq \nu} &= \\
 &= 2 \sum_{k,l,\dots,m} \psi_k(\mathbf{r}_1) \psi_k(\mathbf{r}_2) \psi_l(\mathbf{r}_2) \psi_l(\mathbf{r}_3) \dots \psi_m(\mathbf{r}_\nu) \psi_m(\mathbf{r}_1) \\
 &= 2^{1-\nu} \rho^1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) \rho^1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_3) \dots \rho^1(\mathbf{x}_\nu; \mathbf{x}_1).
 \end{aligned} \tag{4.106}$$

Finalmente, y condensando sobre los electrones  $2, 3, \dots, \nu$  en los diferentes fragmentos  $\Omega_a, \Omega_b, \dots$ , se obtiene la ecuación 4.100, donde los elementos de las distintas matrices  $\mathbf{G}^{\Omega_a}, \mathbf{G}^{\Omega_a \Omega_b}, \mathbf{G}^{\Omega_a \Omega_b \Omega_c}, \dots$  vienen dadas por

$$\mathbf{G}_{ij}^{\Omega_a} = 2S_{ij}^{\Omega_a}, \tag{4.107}$$

$$\mathbf{G}_{ij}^{\Omega_a \Omega_b} = \sum_{l=1}^{N/2} \left[ S_{il}^{\Omega_a} S_{lj}^{\Omega_b} + S_{il}^{\Omega_b} S_{lj}^{\Omega_a} \right], \tag{4.108}$$

$$\mathbf{G}_{ij}^{\Omega_a \Omega_b \Omega_c} = \frac{1}{3} \sum_{l,m=1}^{N/2} \left[ S_{il}^{\Omega_a} S_{lm}^{\Omega_b} S_{mj}^{\Omega_c} + S_{il}^{\Omega_a} S_{lm}^{\Omega_c} S_{mj}^{\Omega_b} + \dots \right], \tag{4.109}$$

y los elementos matriciales  $S_{kl}^\Omega$  son las matrices de solapamiento atómico (AOM),

$$S_{kl}^\Omega = \int_{\Omega} \chi_k(\mathbf{r}) \chi_l(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \tag{4.110}$$

En el caso general, se tiene

$$\mathbf{G}_{ij}^{\Omega_a, \dots, \Omega_m} = \frac{2}{m!} \sum_{i_1, i_2, \dots, i_{m-1}} \hat{\delta}_{\Omega_a, \dots, \Omega_m} \left[ S_{i i_1}^{\Omega_a} S_{i_1 i_2}^{\Omega_b} S_{i_2 i_3}^{\Omega_c} \dots S_{i_{m-1} j}^{\Omega_m} \right], \tag{4.111}$$

donde  $\hat{S}$  es un simetrizador y, por lo tanto, todas las matrices  $\mathbf{G}^{\Omega_a \Omega_b \Omega_c \dots \Omega_m}$  son productos normalizados y simetrizados de AOMs.

El escenario que aportan los NAdOs ofrece imágenes clarificantes y satisfactorias del enlace entre un número determinado de centros. Los NAdOs son orbitales adaptativos que se localizan o deslocalizan entre los diferentes centros del sistema. Solo aquellos que estén parcialmente localizados en los  $\nu$  recintos contribuirán al enlace  $\nu$ -céntrico entre los fragmentos. Si uno de ellos está perfectamente localizado entre un conjunto de fragmentos, describirá un enlace puro entre los centros asociados. Si no, estará completamente localizado para un número superior de centros.

Los orbitales naturales adaptativos suponen la generalización de los DAHFs de Poncic tanto para funciones de onda arbitrarias con y sin correlación así como para una partición del espacio tridimensional en múltiples dominios. Los NAdOs de un centro (1-NAdO) se corresponde plenamente con los DNOs. Sin embargo, existe una característica de los primeros que mejora la visión proporcionada por los segundos. Los NAdOs tiene la simetría correspondiente al grupo puntual de las representaciones irreducibles de los  $\nu$  centros. Así por ejemplo, si  $\nu = 1$ , el NAdO correspondiente tendrá la simetría del grupo puntual del centro o si  $\nu = 2$ , poseerá la simetría del enlace. Sin embargo, cuando  $\nu = 1$ , el DNO asociado ofrece una imagen no adecuada si se pretende el estudio del enlace químico, ya que los DNOs deslocalizados, indicadores de las contribuciones al enlace, no poseerán el carácter local esperado por la intuición química. Esta situación se resolvió parcialmente mediante procedimientos de localización, llevados a cabo por Cioslowski a través de la conocida transformación isopícnica [145]. Con el escenario ofertado por los NAdOs, este tipo de transformaciones ya no son necesarias, y el enlace entre dos centros, por ejemplo, se debe analizar mediante el correspondiente NAdO de dos centros, etc.

## 4.3 REFERENCIAS

- [108] R. DAUDEL, H. BRION, AND S. ODIOT, *Localizability of electrons in atoms and molecules – Application to the study of the notion of shell and of the nature of chemical bonds*, J. Chem. Phys., 23 (1955), pp. 2080–2083. (Citada en la página 106.)
- [109] C. ASLANGUL, R. CONSTANCIEL, R. DAUDEL, AND P. KOTTIS, *Aspects of the localizability of electrons in atoms and molecules: Loge theory and related methods*, Adv. Quantum Chem., 6 (1972), pp. 93–141. (Citada en la página 106.)
- [110] R. DAUDEL, *The fundamentals of theoretical chemistry*, Pergamon, Oxford, 1968. (Citada en la página 107.)
- [111] R. F. W. BADER AND M. E. STEPHENS, *Spatial localization of the electronic pair and number distributions in molecules*, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975), pp. 7391–7399. (Citada en las páginas 107, 108, 112, 123, y 126.)
- [112] R. PONEC, *Electron pairing and chemical bonds. Chemical structure, valences and structural similarities from the analysis of the fermi holes*, J. Math. Chem., 21 (1997), pp. 323–333. (Citada en la página 111.)
- [113] R. PONEC, *Electron pairing and chemical bonds. Molecular structure from the analysis of pair densities and related quantities*, J. Math. Chem., 23 (1998), pp. 85–103. (Citada en la página 111.)
- [114] R. PONEC AND X. GIRONÉS, *Chemical structures from the analysis of domain-averaged Fermi holes. Hypervalence and the nature of bonding in isocoordinated molecules  $SF_6$  and  $CLi_6$* , J. Chem. Phys. A, 106 (2002), pp. 9506–9511. (Citada en la página 111.)
- [115] R. PONEC, D. L. COOPER, AND A. SAVIN, *Analytic models of domain-averaged Fermi holes: A new tool for the study of the nature of chemical bonds*, Chem. Eur. J., 14 (2008), pp. 3338–3345. (Citada en la página 111.)
- [116] D. L. COOPER AND R. PONEC, *A one-electron approximation to domain-averaged Fermi hole analysis*, Phys. Chem. Chem. Phys., 10 (2008), pp. 1319–1329. (Citada en las páginas 111 y 112.)
- [117] R. PONEC AND F. FEIXAS, *Domain averaged Fermi hole analysis for open-shell systems*, J. Phys. Chem. A, 113 (2009), pp. 5773–5779. (Citada en las páginas 111 y 112.)
- [118] J. POATER, M. SOLÀ, M. DURAN, AND X. FRADERA, *The calculation of electron localization and delocalization indices at the Hartree-Fock, density functional and post-Hartree-Fock levels of theory*, Theor. Chem. Acc., 107 (2002), pp. 362–371. (Citada en la página 112.)

- [119] R. PONEC AND D. L. COOPER, *Anatomy of bond formation. Bond length dependence of the extent of electron sharing in chemical bonds from the analysis of domain-averaged Fermi holes*, Faraday Discuss., 135 (2007), pp. 31–42. (Citada en la página 112.)
- [120] R. PONEC AND D. L. COOPER, *Anatomy of bond formation. Domain-averaged Fermi holes as a tool for the study of the nature of the chemical bonding in  $Li_2$ ,  $Li_4$ , and  $F_2$* , J. Phys. Chem. A, 111 (2007), pp. 11294–11301. (Citada en la página 112.)
- [121] P. BULTINCK, D. L. COOPER, AND R. PONEC, *Influence of atoms-in-molecules methods on shared-electron distribution indices and domain-averaged Fermi holes*, J. Phys. Chem. A, 114 (2010), pp. 8754–8763. (Citada en la página 112.)
- [122] E. FRANCISCO, A. MARTÍN PENDÁS, AND A. COSTALES, *On the interpretation of domain averaged Fermi hole analyses of correlated wavefunctions*, Phys. Chem. Chem. Phys., 16 (2014), pp. 4586–4597. (Citada en las páginas 112 y 119.)
- [123] E. FRANCISCO, A. MARTÍN PENDÁS, AND M. A. BLANCO, *A connection between domain-averaged Fermi holes orbitals and electron number distribution functions in real space*, J. Chem. Phys., 131 (2009), pp. 124125:1–11. (Citada en la página 115.)
- [124] X. FRADERA, M. A. AUSTEN, AND R. F. W. BADER, *The Lewis model and beyond*, J. Phys. Chem. A, 103 (1999), pp. 304–314. (Citada en la página 118.)
- [125] X. FRADERA, J. POATER, S. SIMON, M. DURAN, AND M. SOLÀ, *Electron-pairing analysis from localization and delocalization indices in the framework of the atoms-in-molecules theory*, Theor. Chem. Acc., 108 (2002), pp. 214–224. (Citada en la página 118.)
- [126] E. MATITO, M. SOLÀ, P. SALVADOR, AND M. DURAN, *Electron sharing indexes at the correlated level. Application to aromaticity calculations*, Faraday Discuss., 135 (2007), pp. 325–345. (Citada en la página 118.)
- [127] A. MARTÍN PENDÁS, M. A. BLANCO, AND E. FRANCISCO, *Chemical fragments in real space: Definitions, properties, and energetic decompositions*, J. Comput. Chem., 28 (2007), pp. 161–184. (Citada en la página 118.)
- [128] M. A. BLANCO, A. MARTÍN PENDÁS, AND E. FRANCISCO, *Interacting Quantum Atoms: A correlated energy decomposition scheme based on the Quantum Theory of Atoms in Molecules*, J. Chem. Theor. Comput., 1 (2005), pp. 1096–1109. (Citada en la página 118.)

- [129] E. FRANCISCO, A. MARTÍN PENDÁS, AND M. A. BLANCO, *A molecular energy decomposition scheme for Atoms in Molecules*, J. Chem. Theor. Comput., 2 (2006), pp. 90–102. (Citada en la página 118.)
- [130] A. MARTÍN PENDÁS, E. FRANCISCO, AND M. A. BLANCO, *Charge transfer, chemical potentials, and the nature of functional groups: Answers from quantum chemical topology*, Faraday Discuss., 135 (2007), pp. 423–438. (Citada en la página 118.)
- [131] A. MARTÍN PENDÁS, E. FRANCISCO, AND M. A. BLANCO, *Steric repulsions, rotation barriers, and stereoelectronic effects: A real space perspective*, J. Comput. Chem., 30 (2009), pp. 98–109. (Citada en la página 118.)
- [132] A. MARTÍN PENDÁS, E. FRANCISCO, M. A. BLANCO, AND C. GATTI, *Bond paths as privileged exchange channels*, Chem. Eur. J., 13 (2007), pp. 9362–9371. (Citada en la página 118.)
- [133] D. L. COOPER AND R. PONEC, *Bond formation in diatomic transition metal hydrides: Insights from the analysis of domain-averaged Fermi holes*, Int. J. Quantum Chem., 113 (2013), pp. 102–111. (Citada en la página 122.)
- [134] K. B. WIBERG, *Application of the pople-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbanyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane*, Tetrahedron, 24 (1968), pp. 1083–1096. (Citada en la página 123.)
- [135] M. S. DE GIAMBIAGI, M. GIAMBIAGI, AND M. S. FORTES, *Multicenter bonds, bond valence and bond charge apportionment*, J. Mol. Struct. (Theochem), 391 (1997), pp. 141–150. (Citada en la página 123.)
- [136] P. BULTINCK, M. MANDADO, AND R. MOSQUERA, *The pseudo- $\pi$  method examined for the computation of multicenter aromaticity indices*, J. Math. Chem., 43 (2008), pp. 111–118. (Citada en la página 123.)
- [137] E. MATITO AND M. SOLÀ, *The role of electronic delocalization in transition metal complexes from the electron localization function and the quantum theory of atoms in molecules viewpoints*, Coord. Chem. Rev., 253 (2009), pp. 647–665. (Citada en la página 123.)
- [138] P. ZIESCHE, *Attempts toward a pair density functional theory*, Int. J. Quantum Chem., 60 (1996), pp. 1361–1374. (Citada en la página 124.)
- [139] E. FRANCISCO, E. MARTÍN PENDÁS, M. GARCÍA-REVILLA, AND R. ÁLVAREZ BOTO, *A hierarchy of chemical bonding indices in real space from reduced density matrices and cumulants*, Comp. Theor. Chem., 1003 (2013), pp. 71–78. (Citada en la página 124.)
- [140] E. MATITO, J. POATER, M. SOLÀ, M. DURAN, AND P. SALVADOR, *Comparison of the AIM delocalization index and the Mayer and fuzzy atom bond orders*, J. Phys. Chem. A, 109 (2005), pp. 9904–9910. (Citada en la página 126.)

- [141] M. GARCÍA-REVILLA, P. L. A. POPELIER, E. FRANCISCO, AND A. MARTÍN PENDÁS, *Nature of chemical interactions from the profiles of electron delocalization indices*, J. Chem. Theor. Comput., 7 (2011), pp. 1704–1711. (Citada en la página 126.)
- [142] J. G. ÁNGYÁN, M. LOOS, AND I. MAYER, *Covalent bond orders and atomic valence indices in the topological theory of atoms in molecules*, J. Phys. Chem., 98 (1994), pp. 5244–5248. (Citada en la página 126.)
- [143] E. FRANCISCO, A. MARTÍN PENDÁS, AND M. A. BLANCO, *Electron number probability distributions for correlated wave functions*, J. Chem. Phys., 126 (2007), pp. 094102:1–13. (Citada en la página 127.)
- [144] E. FRANCISCO, A. MARTÍN PENDÁS, AND M. A. BLANCO, *EDF: Computing electron number probability distribution functions in real space from molecular wave functions*, Comput. Phys. Comm., 178 (2008), pp. 621–634. (Citada en la página 127.)
- [145] J. CIOSŁOWSKI, *Isopycnic orbital transformations and localization of natural orbitals*, Int. J. Quant. Chem., 38 (1990), pp. 15–28. (Citada en la página 130.)

# 5 | DOMINIOS DE PROBABILIDAD MÁXIMA

El método de los dominios de probabilidad máxima (*Maximum Probability Domains*, MPD) constituye uno de los pilares básicos sobre los que se ha sustentado la presente Tesis Doctoral. En este capítulo, se tratarán de responder y analizar diferentes cuestiones relacionadas con la naturaleza y características del método.

De acuerdo con los principios de la Mecánica Cuántica, toda la información contenida en y accesible sobre un sistema se encuentra almacenada en su función de onda,  $\Psi$ . Obtener información relevante a partir de ella no es una tarea sencilla. Puesto que la Mecánica Cuántica tiene una clara interpretación probabilística, para poder caracterizar la distribución electrónica de un sistema particular han de utilizarse conceptos estadísticos. Éstos son relativamente fáciles de explorar cuando se realizan particiones del espacio tridimensional a las que se otorga significado físico. Sea cual sea la partición establecida, la probabilidad de encontrar un número dado de electrones en dichas regiones está perfectamente definida desde el punto de vista mecano-cuántico.

En este capítulo mostraremos cómo utilizar las propias probabilidades de estos sucesos para realizar particiones del espacio. Esta es la idea básica del método MPD: definir regiones del espacio en las que la probabilidad de encontrar un número determinado de electrones es máxima. Si esto es posible, y la respuesta es afirmativa, dichas regiones serán químicamente relevantes, puesto que nuestra intuición química trabaja con objetos que corresponden a un número,  $\nu$ , de electrones fijos localizados en regiones del espacio: *cores*, pares libres, pares de enlace, etc. La elección de  $\nu = 2$  permite establecer una conexión rigurosa entre la teoría cuántica y el concepto de pares electrónicos propuesto por Lewis. De este modo, el método MPD se muestra como una herramienta, *a priori* poderosa, con la que redescubrir los viejos conceptos que tan útiles han sido a lo largo de los años.

## 5.1 FUNCIÓN DE PROBABILIDAD

Como pretendemos mostrar, es posible obtener información acerca de un sistema multielectrónico mediante el estudio de la función de distribución estadística del número de electrones en regiones espaciales. Consideremos, pues, un sistema de  $N$  electrones, y una partición exhaustiva del espacio en  $m$  regiones



$(\Omega_a, \Omega_b, \dots, \Omega_m)$  no solapantes y que completan el espacio ( $\mathcal{R}^3 = \bigcup_a^m \Omega_a$ ), en la que examinaremos la probabilidad simultánea de encontrar  $\nu_1$  electrones en  $\Omega_a$ ,  $\nu_2$  electrones en  $\Omega_b$ , ..., y  $\nu_m$  electrones ( $\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_m = N$ ) en  $\Omega_m$ :  $p_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_m}(\Omega_a, \Omega_b, \dots, \Omega_m)$ . El desarrollo de métodos algebraicos y computacionales con los que determinar dicha probabilidad no solo tiene interés académico, sino que gracias a ellos se pueden reinterpretar conceptos de la teoría del enlace químico en el espacio real tales como la población electrónica promedia en un recinto cualesquiera [146], o los índices de deslocalización entre dos regiones [147–149], que a veces se usan como sustituto del orden de enlace en el espacio real. Todos ellos pueden obtenerse del conocimiento de todas las posibles  $p_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_m}$ . A este conjunto se lo conoce como función de distribución del número de electrones (EDF), concepto introducido en la sección 3.2.3 de la presente Tesis Doctoral.

Para un sistema descrito por una función de onda multielectrónica arbitraria  $\Psi$ , la EDF viene dada por la siguiente expresión,

$$p_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_m}(\Omega_a, \Omega_b, \dots, \Omega_m) = \mathcal{N} \int_D d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N |\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)|^2, \quad (5.1)$$

donde  $D$  es un dominio multidimensional en el cual los  $\nu_1$  electrones se integran en  $\Omega_a$ , los  $\nu_2$  en  $\Omega_b$ , ..., y los últimos  $\nu_m$  electrones en  $\Omega_m$ , y donde el término combinatorio  $\mathcal{N} = \frac{N!}{\nu_1! \nu_2! \dots \nu_m!}$  tiene en cuenta el carácter indistinguible de los electrones. Asimismo, asumimos que  $\mathbf{x}_i$  representa las coordenadas espaciales y espinoriales de los electrones ( $\mathbf{x}_i = \mathbf{r}_i \sigma_i$ ), y los recintos  $\Omega_a$  constituyen una partición exhaustiva del espacio.

En el caso particular de que el sistema se divida en solo dos regiones, la probabilidad de encontrar  $\nu$  y solo  $\nu$  electrones en uno de los dos recintos del espacio  $\Omega$ , viene dada por la siguiente expresión:

$$p_\nu(\Omega) = \binom{N}{\nu} \int_\Omega d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_\nu \int_{\bar{\Omega}} d\mathbf{x}_{\nu+1} \dots d\mathbf{x}_N |\Psi(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N)|^2, \quad (5.2)$$

donde  $\mathcal{R}^3 = \Omega \cup \bar{\Omega}$ . La ecuación 5.2, que no es más que la particularización a dos recintos de la ecuación 5.1, define la cantidad básica sobre la que se fundamenta el método de los dominios de probabilidad máxima. Si no estamos interesados en el espín de los electrones, la integración sobre las coordenadas espinoriales de los mismos se asume implícitamente. La integración del cuadrado de la función de onda se realiza de tal modo que los  $\nu$  electrones son integrados en la región  $\Omega$  sobre la que se quiere determinar la probabilidad, mientras que el resto de los electrones del sistema  $N - \nu$  se integran en la región complementaria de  $\Omega$ , es decir, en  $\bar{\Omega}$ . Es importante señalar que  $p_\nu$  no corresponde a una densidad reducida de orden  $\nu$  integrada en el dominio  $\Omega$ . Si así fuera, la integración sobre las coordenadas de los electrones  $\nu + 1 \dots N$  se realizaría sobre todo el espacio  $\mathcal{R}^3$ , y no sobre el dominio complementario a  $\Omega$ .

Un caso de especial relevancia ocurre cuando, en la ecuación 5.2,  $\nu = 1$ , donde

$$p_1(\Omega) = N \int_{\Omega} d\mathbf{x}_1 \int_{\bar{\Omega}} d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N |\Psi(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N)|^2 \quad (5.3)$$

es una expresión casi idéntica a la que define la población electrónica promedio en la misma región  $\Omega$

$$\int_{\Omega} \rho(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 = N \int_{\Omega} d\mathbf{x}_1 \int_{\mathcal{R}^3} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{x}_N |\Psi(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N)|^2. \quad (5.4)$$

Nótese que simplemente sustituimos los  $N - 1$  recintos de integración por  $\mathcal{R}^3$ . La ecuación 5.4 no determina pues la probabilidad de encontrar un electrón en la región  $\Omega$ , sino el número promedio de electrones en la misma. En esta última expresión el electrón considerado se encuentra en el recinto  $\Omega$ , mientras que el resto de partículas pueden o no estar en el mismo fragmento. Por el contrario, en la ecuación 5.2, solo el número de electrones que se consideran,  $\nu$ , pueden estar en  $\Omega$ , mientras que el resto ha de estar obligatoriamente en la región complementaria.

Debe también destacarse que la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{x})$  multiplicada por el elemento de volumen no se debe interpretar como la probabilidad de encontrar un electrón con un determinado espín ( $\sigma$ ) en el elemento de volumen alrededor de un punto determinado  $\mathbf{r}$ . Esto conduciría a que, integrando sobre todo el espacio dicha probabilidad debería obtenerse 1, y no  $N$ , como es el caso. La densidad, normalizada a  $N$  e integrada sobre un determinado volumen proporciona el número promedio de electrones en dicho volumen, como se ha visto en el párrafo precedente.

Si se desea tener en cuenta explícitamente el espín de los electrones, es necesario introducir la variable de espín ( $\sigma$ ) de los mismos, que tomará valores discretos  $+1/2$  y  $-1/2$  para los espines  $\alpha$  y  $\beta$  respectivamente. De este modo, la probabilidad de encontrar  $\nu_{\alpha}$  y solo  $\nu_{\alpha}$  electrones y  $\nu_{\beta}$  y solo  $\nu_{\beta}$  electrones en una región del espacio  $\Omega$  viene dada por:

$$p_{\nu_{\alpha}, \nu_{\beta}}(\Omega) = \binom{N}{\nu} \sum_{\substack{\{\sigma_1 \dots \sigma_{\nu_{\alpha}} = +1/2, \\ \sigma_{\nu_{\alpha}+1} \dots \sigma_{\nu} = -1/2\}}} \sum_{\substack{\sigma_i = \pm 1/2 \\ i > \nu}} \int_{\Omega} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{\nu} \times \\ \times \int_{\bar{\Omega}} d\mathbf{r}_{\nu+1} \dots d\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}_1 \sigma_1 \dots \mathbf{r}_N \sigma_N)|^2, \quad (5.5)$$

donde  $\nu = \nu_{\alpha} + \nu_{\beta}$ . Ambos tipos de probabilidades, dependientes e independientes del espín, están obviamente relacionadas por la siguiente relación

$$p_{\nu}(\Omega) = \sum_{\nu_{\alpha} + \nu_{\beta} = \nu} p_{\nu_{\alpha}, \nu_{\beta}}(\Omega). \quad (5.6)$$

Una vez definidas tanto una partición del espacio en diferentes regiones como la probabilidad de encontrar un determinado número de electrones en cada región, desplazamos nuestro interés hacia los momentos estadísticos de la distribución. Comenzaremos por el primero, que determina, nuevamente, el número promedio de partículas. Hablamos de número promedio puesto que el operador número no conmuta con el hamiltoniano del sistema. Ninguna partición espacial podrá, por tanto, contener un número definido de electrones salvo en casos límite. Como se señaló anteriormente, la población promedio,  $\langle N_\Omega \rangle$ , de una región se obtiene mediante la integración de la densidad electrónica sobre dicha región [146],

$$\langle N_\Omega \rangle = \int_\Omega \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x}. \quad (5.7)$$

Asimismo, del conocimiento de la distribución de probabilidades asociada al recinto, se tiene que

$$\langle N_\Omega \rangle = \sum_{\nu=0}^N \nu p_\nu(\Omega) = \sum_{\nu=1}^N \nu p_\nu(\Omega). \quad (5.8)$$

Existe, por tanto, una relación entre la integración de la densidad electrónica en un recinto  $\Omega$  determinado y el cálculo de la función de distribución de probabilidad asociada al mismo recinto. Explícitamente,

$$\rho(\mathbf{x}) = N \int_{\mathcal{R}^3} d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N |\Psi(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N)|^2, \quad (5.9)$$

por lo que es posible verificar que,

$$\begin{aligned} \langle N_\Omega \rangle &= \int_\Omega \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \int_\Omega d\mathbf{x}_1 \int_{\mathcal{R}^3} d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N |\Psi(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N)|^2 \\ &= \int_\Omega d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \int_{\mathcal{R}^3} d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N |\Psi|^2 + \int_\Omega d\mathbf{x}_1 \int_{\bar{\Omega}} d\mathbf{x}_2 \int_{\mathcal{R}^3} d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N |\Psi|^2 \\ &= \int_\Omega d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \int_{\mathcal{R}^3} d\mathbf{x}_4 \dots d\mathbf{x}_N |\Psi|^2 + \\ &\quad + \int_\Omega d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \int_{\bar{\Omega}} d\mathbf{x}_3 \int_{\mathcal{R}^3} d\mathbf{x}_4 \dots d\mathbf{x}_N |\Psi|^2 + \\ &\quad + \int_\Omega d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_3 \int_{\bar{\Omega}} d\mathbf{x}_2 \int_{\mathcal{R}^3} d\mathbf{x}_4 \dots d\mathbf{x}_N |\Psi|^2 + \\ &\quad + \int_\Omega d\mathbf{x}_1 \int_{\bar{\Omega}} d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \int_{\mathcal{R}^3} d\mathbf{x}_4 \dots d\mathbf{x}_N |\Psi|^2 \\ &= \int_\Omega d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \int_{\mathcal{R}^3} d\mathbf{x}_4 \dots d\mathbf{x}_N |\Psi|^2 + \\ &\quad + 2 \int_\Omega d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \int_{\bar{\Omega}} d\mathbf{x}_3 \int_{\mathcal{R}^3} d\mathbf{x}_4 \dots d\mathbf{x}_N |\Psi|^2 + \\ &\quad + \int_\Omega d\mathbf{x}_1 \int_{\bar{\Omega}} d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \int_{\mathcal{R}^3} d\mathbf{x}_4 \dots d\mathbf{x}_N |\Psi|^2. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Continuando por recurrencia hasta  $N$

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} d\mathbf{x}_1 \int_{\mathcal{R}^3} d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N |\Psi|^2 &= \\ &= \sum_{\nu=1}^N \binom{N-1}{\nu-1} \int_{\Omega} d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_{\nu} \int_{\Omega} d\mathbf{x}_{\nu+1} \dots d\mathbf{x}_N |\Psi|^2. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Por otro lado,

$$\begin{aligned} \langle N_{\Omega} \rangle &= \sum_{\nu=1}^N \nu p_{\nu}(\Omega) = \sum_{\nu=1}^N \nu \binom{N}{\nu} \int_{\Omega} d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_{\nu} \int_{\bar{\Omega}} d\mathbf{x}_{\nu+1} \dots d\mathbf{x}_N |\Psi|^2 \\ &= \sum_{\nu=1}^N \nu \frac{N!}{(N-\nu)! \nu!} \int_{\Omega} d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_{\nu} \int_{\bar{\Omega}} d\mathbf{x}_{\nu+1} \dots d\mathbf{x}_N |\Psi|^2 \\ &= \sum_{\nu=1}^N \nu \frac{N(N-1)!}{(N-1-(\nu-1))! (\nu-1)!} \times \\ &\quad \times \int_{\Omega} d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_{\nu} \int_{\bar{\Omega}} d\mathbf{x}_{\nu+1} \dots d\mathbf{x}_N |\Psi|^2 \\ &= N \sum_{\nu=1}^N \frac{(N-1)!}{(N-1-(\nu-1))! (\nu-1)!} \times \\ &\quad \times \int_{\Omega} d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_{\nu} \int_{\bar{\Omega}} d\mathbf{x}_{\nu+1} \dots d\mathbf{x}_N |\Psi|^2 \\ &= N \sum_{\nu=1}^N \binom{N-1}{\nu-1} \int_{\Omega} d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_{\nu} \int_{\bar{\Omega}} d\mathbf{x}_{\nu+1} \dots d\mathbf{x}_N |\Psi|^2 \\ &= \int_{\Omega} d\mathbf{x}_1 N \sum_{\nu=1}^N \binom{N-1}{\nu-1} \int_{\Omega} d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_{\nu} \int_{\bar{\Omega}} d\mathbf{x}_{\nu+1} \dots d\mathbf{x}_N |\Psi|^2, \end{aligned} \quad (5.12)$$

por lo que  $\langle N_{\Omega} \rangle = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$ .

Con el fin de poner de manifiesto la utilidad de estas funciones de distribución, consideremos la molécula de hidrógeno, tanto en su estado fundamental como en su estado iónico excitado, en ambos casos en el límite de átomos separados. La división del espacio molecular es en este caso única por simetría, y se realiza de tal modo que el recinto  $\Omega$  consista en uno de los átomos de hidrógeno, que ocupa el semiespacio determinado por el plano perpendicular al eje internuclear que bisecta los núcleos. El recinto  $\bar{\Omega}$  está asociado al restante átomo de hidrógeno y la unión de ambas regiones completa exhaustivamente el espacio molecular. En el estado electrónico fundamental, la probabilidad de encontrar un electrón en  $\Omega$  es obviamente 1,  $p_1(\Omega) = 1$ , mientras que la probabilidad de encontrar ninguno o los dos electrones es nula,  $p_0(\Omega) = p_2(\Omega) = 0$ . La población electrónica

promedio en el recinto considerado es pues también 1. En estado excitado, donde  $H^+ \cdots H^- \leftrightarrow H^- \cdots H^+$ , la probabilidad de encontrar un electrón en  $\Omega$  es 0, mientras que la probabilidad de encontrar ninguno o dos es  $p_0(\Omega) = p_2(\Omega) = 1/2$ . En ambos casos, por tanto, la población promedio es idéntica. El empleo de funciones de distribución proporciona más información que el uso de poblaciones electrónicas asociadas a un dominio en particular.

El segundo momento de la distribución estadística es también interesante. La varianza determina la fluctuación de la población electrónica en un recinto:

$$\sigma_{\Omega}^2 = \langle N_{\Omega}^2 \rangle - \langle N_{\Omega} \rangle^2 \quad (5.13)$$

pudiéndose determinar a partir de las  $p_{\nu}$  como

$$\sigma_{\Omega}^2 = \sum_{\nu=1}^N (\nu - \langle N_{\Omega} \rangle)^2 p_{\nu}(\Omega) = \sum_{\nu=1}^N \nu^2 p_{\nu}(\Omega) - \left[ \sum_{\nu=1}^N \nu p_{\nu}(\Omega) \right]^2. \quad (5.14)$$

Tanto la media como la varianza han sido empleadas en la literatura [147,150,151] para caracterizar el comportamiento de los electrones que residen en una región. Esta última ofrece información no accesible a partir de la población promedio. Por ejemplo, si se considera la molécula de hidrógeno a su distancia de equilibrio, y se definen las regiones atómicas mediante la QAIM, la población electrónica asociada a cada cuenca es 1, mientras que la varianza es  $\sigma^2 = 1/2$ . Esto es consecuencia de que en cualquiera de las dos regiones, existe una probabilidad finita no nula de encontrar tanto los dos electrones del sistema como ninguno de ellos. Por ello, la varianza permite ofrecer una idea acerca de la permeabilidad de los electrones asociados a una región del espacio con respecto a la restante (o restantes) regiones. Mide, por tanto, la localización electrónica.

## 5.2 CÁLCULO DE LAS PROBABILIDADES $p_{\nu}(\Omega)$

Puesto que las probabilidades  $p_{\nu}$ , tanto en su formas independiente como dependiente del espín, son los objetos básicos en los que el método MPD está fundamentado, su cálculo eficiente, por tanto, es de vital importancia. Las técnicas básicas de cómputo para funciones de onda monodeterminantes y una bipartición del espacio han sido publicadas por Cancès *et al.* [152] El algoritmo de Cancès no es aplicable a funciones multideterminantes, y su generalización para un número determinado de regiones  $m > 2$  no es una tarea sencilla. Martín Pendás y colaboradores [153] han generalizado el método de [152] para el cómputo de  $p_{\nu}$  para funciones de onda multideterminantes y particiones del espacio en múltiples dominios. Las expresiones aquí descritas, en su carácter más general, están basadas en las ideas expuestas en [153]. Resumiremos a continuación el fundamento de estas técnicas, haciendo hincapié en una bipartición exhaustiva del espacio. Para una mayor información y profundización, se recomienda acudir a las referencias facilitadas, así como a la bibliografía allí citada.

Sea la función de onda de un sistema N-electrónico,  $\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ . Sin pérdida de generalidad, se puede asumir constituida por una combinación de M determinantes de Slater,  $\psi_r(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_r^M C_r \psi_r(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (5.15)$$

donde

$$\begin{aligned} \psi_r(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1^r(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_1^r(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_N^r(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N^r(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det [\chi_i^r(j)]. \end{aligned} \quad (5.16)$$

Si el conjunto de todos los espinorbitales moleculares  $\{\chi\}$  son reales, el cuadrado de la función de onda se puede escribir como

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 = \frac{1}{N!} \sum_{r,s}^M C_r C_s \psi_r(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \psi_s^t(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N), \quad (5.17)$$

donde t indica que las filas y columnas de la matriz correspondientes al determinante  $\psi_s$  se han transpuesto. Utilizando esta última ecuación en la ecuación 5.2 que define  $p_\nu$ , se tiene que

$$p_\nu(\Omega) = \sum_{r,s}^M C_r C_s p_\nu^{rs}(\Omega). \quad (5.18)$$

Esta es la probabilidad de que exactamente  $\nu$  electrones estén en  $\Omega$  y  $N - \nu$  electrones estén en  $\bar{\Omega} = \mathcal{R}^3 - \Omega$ , donde

$$p_\nu^{rs}(\Omega) = \binom{N}{\nu} \int_{\Omega} d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_\nu \int_{\bar{\Omega}} d\mathbf{x}_{\nu+1} \dots d\mathbf{x}_N \psi_r \psi_s^t. \quad (5.19)$$

El producto de los determinantes  $\psi_r \psi_s^t$  viene dado por

$$\psi_r \psi_s^t = \frac{1}{N!} \det \left[ \sum_k \chi_i^r(k) \chi_j^s(k) \right], \quad (5.20)$$

y se puede expresar asimismo como

$$\psi_r \psi_s^t = \frac{1}{N!} \sum_{k_1, \dots, k_N} \det [\chi_i^r(k_j) \chi_j^s(k_j)], \quad (5.21)$$

donde los índices  $k_1, k_2, \dots, k_N$  van desde 1 hasta  $N$ . Como ya se ha mencionado en la sección 3.2.3, se puede demostrar que todo determinante que aparece en la parte de la derecha de la ecuación 5.21 es cero a menos que todos los índices  $k_j$  sean diferentes. Esto da lugar a que la expresión final para el producto de determinantes  $\psi_r \psi_s^t$  sea

$$\psi_r \psi_s^t = \frac{1}{N!} \sum_{\{k_j \in \mathcal{S}_N\}} \det [\chi_i^r(k_j) \chi_j^s(k_j)], \quad (5.22)$$

donde  $\mathcal{S}_N$  es el conjunto de las  $N!$  permutaciones posibles del conjunto  $\{1, 2, \dots, N\}$  y  $\{k_j\}$  es una de dichas permutaciones. En este punto, es útil definir las matrices de solapamiento  $\mathbf{S}^{rs}$  y  $\mathbf{S}_{\Omega}^{rs}$  entre espinorbitales moleculares como

$$\mathbf{S}^{rs} = \sum_{ij} S_{ij}^{rs} = \sum_{ij} \langle \chi_i^r | \chi_j^s \rangle_{\mathcal{R}^3}, \quad (5.23)$$

$$\mathbf{S}_{\Omega}^{rs} = \sum_{ij} S_{ij,\Omega}^{rs} = \sum_{ij} \langle \chi_i^r | \chi_j^s \rangle_{\Omega}. \quad (5.24)$$

$S_{ij}^{rs}$  es el solapamiento entre  $\chi_i^r$  y  $\chi_j^s$  extendido a todo el espacio, es decir, a  $\mathcal{R}^3$ , mientras que  $S_{ij,\Omega}^{rs}$  es el solapamiento entre el mismo par de espinorbitales pero circunscrito solamente al recinto  $\Omega$ . Puesto que  $\bar{\Omega} = \mathcal{R}^3 - \Omega$ , es evidente que  $\mathbf{S}_{\bar{\Omega}}^{rs} = \mathbf{S}^{rs} - \mathbf{S}_{\Omega}^{rs}$ . Mediante el empleo de las definiciones dadas en la ecuación 5.22, y combinando ésta con la ecuación 5.19, se llega a

$$p_{\nu}^{rs}(\Omega) = \frac{1}{\nu!(N-\nu)!} \sum_{\{k_j \in \mathcal{S}_N\}} \det [\tilde{\mathbf{S}}_{ij}^{rs}(p_j)], \quad (5.25)$$

donde

$$\tilde{\mathbf{S}}_{ij}^{rs}(k_j) = \begin{cases} \mathbf{S}_{ij,\Omega}^{rs} & k_j \in \{1, 2, \dots, \nu\} \\ \mathbf{S}_{ij,\bar{\Omega}}^{rs} & k_j \in \{\nu+1, \nu+2, \dots, N\}. \end{cases} \quad (5.26)$$

La ecuación 5.25 es la generalización de la ecuación dada en [152] cuando  $r = s$ . Cada  $p_{\nu}^{rs}(\Omega)$  es una suma de todos los determinantes que se obtienen mediante la selección de  $\nu$  columnas de  $\mathbf{S}_{\Omega}^{rs}$ , reemplazando las  $N - \nu$  columnas restantes por las correspondientes columnas de  $\mathbf{S}_{\bar{\Omega}}^{rs} = \mathbf{S}^{rs} - \mathbf{S}_{\Omega}^{rs}$ .

El ordenamiento de los espinorbitales moleculares en  $\psi_r$  y  $\psi_s$  es arbitrario y cualquier elección de un orden particular da lugar a una matriz  $\mathbf{S}^{rs}$  que contiene unos y ceros en las posiciones  $(i, j)$  si  $\chi_i^r = \chi_j^s$  o  $\chi_i^r \neq \chi_j^s$  respectivamente, cuando el espacio considerado es  $\mathcal{R}^3$ . Si nos referimos a la región  $\Omega$ , la matriz  $\mathbf{S}_{\Omega}^{rs}$  no necesariamente ha de contener unos y ceros en dichas posiciones. De cualquier manera, siempre se puede obtener un ordenamiento de los espinorbitales en  $\psi_s$  que dé lugar a una matriz  $\mathbf{S}^{rs}$  de orden  $N \times N$  cuadrada y diagonal en la que cada elemento sea uno o cero. Hay que destacar que si  $r = s$ , la matriz de

solapamiento en  $\mathcal{R}^3$  entre los determinantes  $r$  y  $s$  es igual a la matriz identidad de  $N \times N$ , es decir,  $\mathbf{S}^{rs} = \mathbf{I}_N$ . Para continuar con el desarrollo de  $p_\nu(\Omega)$  es muy útil emplear la siguiente relación de identidad que es válida para cualquier número real  $t$  [152]:

$$\sum_{\nu=0}^N t^\nu p_\nu^{rs}(\Omega) = \det [\mathbf{tS}_\Omega^{rs} + \mathbf{S}_\Omega^{rs}]. \quad (5.27)$$

Utilizando esta identidad en la ecuación 5.18 se llega a

$$\sum_{\nu=0}^N t^\nu p_\nu(\Omega) = \sum_{r,s}^M C_r C_s \det [\mathbf{tS}_\Omega^{rs} + \mathbf{S}_\Omega^{rs}]. \quad (5.28)$$

Si se asignan  $(N + 1)$  valores diferentes a  $t$  y se calcula el segundo miembro de la ecuación 5.28 para cada uno de ellos, se obtiene un sistema lineal de  $(N + 1)$  ecuaciones que permite obtener las probabilidades  $p_\nu(\Omega)$ . La generalización de la ecuación anterior a un número de  $m$  dominios ( $m > 2$ ) disjuntos y que completan el espacio es relativamente sencilla [153].

En el caso de funciones de onda de un solo determinante de Slater, la ecuación 5.28 se puede utilizar de tal modo que dé lugar a expresiones explícitas sin necesidad de resolver ningún tipo de sistema de ecuaciones lineales [152]. Se expone aquí, brevemente, el fundamento de tal método simplificado pues, tal y como se verá posteriormente, el tipo de algoritmo utilizado para la optimización de los dominios basados en la maximización de  $p_\nu$ , hace uso de dichas expresiones. Particularizando además a una bipartición del espacio en dos regiones  $\Omega$  y  $\bar{\Omega} = \mathcal{R}^3 - \Omega$ , se tiene que

$$\begin{aligned} \sum_{\nu=0}^N t^\nu p_\nu(\Omega) &= \det [\mathbf{tS}_\Omega + \mathbf{S}_{\bar{\Omega}}] \\ &= \det [\mathbf{tS}_\Omega + (\mathbf{I}_N - \mathbf{S}_\Omega)], \end{aligned} \quad (5.29)$$

donde, y tal y como se comentó anteriormente,  $\mathbf{I}_N$  es la matriz identidad  $N \times N$  y  $\mathbf{S}_\Omega$  es la matriz de solapamiento entre los espinorbitales del determinante circunscritos en el recinto  $\Omega$ ,  $\mathbf{S}_\Omega = \sum_{i,j}^N S_{ij,\Omega} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle_\Omega$ . Si se denotan por  $[\lambda_\Omega^k]_{1 \leq k \leq N}$  los  $N$  autovalores de  $\mathbf{S}_\Omega$ , entonces

$$[(t - 1)\lambda_\Omega^k + 1]_{1 \leq k \leq N} \quad (5.30)$$

son los valores propios de la matriz  $\mathbf{tS}_\Omega + (\mathbf{I}_N - \mathbf{S}_\Omega)$  y, por lo tanto,

$$\sum_{\nu=0}^N t^\nu p_\nu(\Omega) = \prod_{k=1}^N [(t - 1)\lambda_\Omega^k + 1]. \quad (5.31)$$



En particular, y cuando  $p_0(\Omega) \neq 0$ ,

$$\begin{aligned} p_0(\Omega) &= \prod_{k=1}^N [1 - \lambda_{\Omega}^k], \\ p_1(\Omega) &= \left( \sum_{k=1}^N \frac{\lambda_{\Omega}^k}{1 - \lambda_{\Omega}^k} \right) p_0(\Omega), \\ p_2(\Omega) &= \left( \sum_{j \neq k} \frac{\lambda_{\Omega}^j}{1 - \lambda_{\Omega}^j} \frac{\lambda_{\Omega}^k}{1 - \lambda_{\Omega}^k} \right) p_0(\Omega), \\ &\dots \end{aligned}$$

La complejidad algorítmica de este tipo de fórmulas escala como  $\binom{N}{\nu}$ . Por lo tanto, es conveniente emplear métodos alternativos para el cálculo de las  $p_{\nu}(\Omega)$  para  $\nu > 2$ , si fuera posible. Cancès y Savin han mostrado cómo llevar a cabo dicha tarea a través de reglas de recurrencia. Así,

$$p_{\nu}(\Omega) = a_{\nu}^N, \quad (5.32)$$

donde los coeficientes  $\{a_j^k\}_{0 \leq k \leq N, 0 \leq j \leq N}$  son tal que

$$\begin{cases} a_0^0 = 1 & 1 \leq k \leq N \\ a_0^k = \alpha_k a_0^{k-1} \\ a_j^k = \beta_k a_{j-1}^{k-1} + \alpha_k a_j^{k-1} & 1 \leq j \leq k-1 \\ a_k^k = \beta_k a_{k-1}^{k-1}, \end{cases} \quad (5.33)$$

con  $\beta_k = 1 - \alpha_k = \lambda_{\Omega}^k$ . Mediante este método, todas las probabilidades  $p_{\nu}(\Omega)$  se pueden obtener en  $\mathcal{O}(N^2)$  operaciones, lo que se traduce en una disminución significativa del tiempo de cálculo respecto al cómputo directo.

Para un formalismo dependiente del espín, el cálculo de las probabilidades se realiza de un modo similar, excepto que en este caso hay que tener en cuenta que la matriz de solapamiento entre los espinorbitales tiene dimensión doble con el fin de tener en consideración los dos espacios de espín. Las matrices de solapamiento tanto para la parte  $\alpha$  como para la parte  $\beta$  vienen dadas por

$$\mathbf{S}^{\alpha} = \sum_{ij} S_{ij}^{\alpha} = \sum_{ij} \langle \chi_i^{\alpha} | \chi_j^{\alpha} \rangle_{\mathcal{R}^3}, \quad \mathbf{S}_{\Omega}^{\alpha} = \sum_{ij} S_{ij,\Omega}^{\alpha} = \sum_{ij} \langle \chi_i^{\alpha} | \chi_j^{\alpha} \rangle_{\Omega}, \quad (5.34)$$

$$\mathbf{S}^{\beta} = \sum_{ij} S_{ij}^{\beta} = \sum_{ij} \langle \chi_i^{\beta} | \chi_j^{\beta} \rangle_{\mathcal{R}^3}, \quad \mathbf{S}_{\Omega}^{\beta} = \sum_{ij} S_{ij,\Omega}^{\beta} = \sum_{ij} \langle \chi_i^{\beta} | \chi_j^{\beta} \rangle_{\Omega},$$

donde  $\mathbf{S} = \mathbf{S}^{\alpha} + \mathbf{S}^{\beta}$ ,  $\mathbf{S}_{\Omega} = \mathbf{S}_{\Omega}^{\alpha} + \mathbf{S}_{\Omega}^{\beta}$  y  $\mathbf{S}_{\bar{\Omega}} = \mathbf{I}_N - \mathbf{S}_{\Omega}$ . A partir de la correspondiente generalización de las expresiones ya presentadas para la probabilidad independiente del espín se obtiene

$$p_{\nu_{\alpha}, \nu_{\beta}}(\Omega) = a_{\nu_{\alpha}, \nu_{\beta}}^N(\Omega), \quad (5.35)$$

donde los coeficientes  $a_{\nu_\alpha, \nu_\beta}^N$  se obtienen mediante la recurrencia

$$\left\{ \begin{array}{l} a_{0,0}^0 = 1 \\ \text{Para } 1 \leq k \leq k_\alpha : \text{Orbitales } \alpha \\ a_{i,0}^k = \alpha_k^\alpha a_{i,0}^{k-1} \\ a_{i,j}^k = \alpha_k^\alpha a_{i,j}^{k-1} + \beta_k^\alpha a_{i-1,j}^{k-1} \text{ para } i > 0 \wedge i < k_\alpha \\ a_{k_\alpha,j}^k = \beta_k^\alpha a_{i-1,j}^{k-1} \\ \\ \text{Para } 1 \leq k_\alpha \leq \nu : \text{Orbitales } \beta \\ a_{0,j}^k = \alpha_{k-k_\alpha}^\beta a_{0,j}^{k-1} \\ a_{i,j}^k = \alpha_{k-k_\alpha}^\beta a_{i,j}^{k-1} + \beta_{k-k_\alpha}^\beta a_{i,j-1}^{k-1} \text{ para } j > 0 \wedge j < k_\beta \\ a_{i,k_\beta}^k = \beta_{k-k_\alpha}^\beta a_{i,j-1}^{k-1} \end{array} \right. \quad (5.36)$$

y  $\beta_k^{\alpha/\beta} = 1 - \alpha_k^{\alpha/\beta} = \lambda_\Omega^{k,\alpha/\beta}$ , siendo  $\lambda_\Omega^{k,\alpha}$  y  $\lambda_\Omega^{k,\beta}$  los valores propios de las matrices de solapamiento  $\mathbf{S}^\alpha$  y  $\mathbf{S}^\beta$  respectivamente.

### 5.3 EL CÓDIGO COMPUTACIONAL MPD

El código computacional empleado a lo largo de todo el trabajo para llevar a cabo cálculos MPD ha sido el desarrollado por Osvaldo Mafra [154] durante la realización de su Tesis Doctoral en la Université Pierre et Marie Curie de París (Francia). Aunque el objetivo perseguido aquí no es presentar en detalle dicho código, sí se cree necesario realizar una breve introducción para comprender sus características básicas, sobre todo en relación con los algoritmos de optimización de la forma de que dispone para la maximización de la probabilidad de encontrar un número entero y exacto de electrones en un recinto cualesquiera.

El código MPD está escrito en FORTRAN 90 e interconectado con distintos programas de cálculo de estructura electrónica tales como GAMESS o Gaussian, a través de un fichero *.wfn* que contiene toda la información acerca de la función de onda que describe el sistema. En su versión actual, solo es posible optimizar simultáneamente la forma de un único dominio, por lo que la partición del espacio que consideraremos constará de dos regiones disjuntas que completan el espacio tridimensional (*vide infra*). Además, el código solo admite funciones de onda monodeterminantes (o pseudo monodeterminantes), obtenidas mediante el método Hartree-Fock o Kohn-Sham DFT.

El paquete está constituido de tres programas independientes, *ProbaDomain*, *ProbaCpt* y *ProbaOpt*, que realizan diversas operaciones: El primero de ellos, *ProbaDomain*, se encarga de la generación de un dominio de partida, así como de

realizar diferentes transformaciones sobre dicho recinto, tales como rotaciones, uniones, intersecciones, etc. Para ello, el programa subdivide el espacio mediante una rejilla de pequeños paralelepípedos que constituyen sus elementos unidad. Para la representación de un dominio espacial  $\Omega$ , se requiere de una colección de dichos elementos, a los que se les asigna un valor 1 ó 0 dependiendo de si forman parte o no del dominio, respectivamente. El empleo de esta representación facilita tanto la manipulación de las integrales de solapamiento como las operaciones de transformación realizadas sobre los dominios. Además, garantiza la fácil escritura de ficheros de tipo *gaussian cube* para representar los dominios. Estos ficheros son leídos por multitud de programas de visualización.

El procedimiento de optimización del recinto  $\Omega$  se lleva a cabo de manera discreta sobre la rejilla, que puede englobar o no a todo el sistema en estudio. Este último punto es importante. Para la obtención de un dominio MPD no es necesaria la construcción de una rejilla molecular completa, sino que podemos restringir la discretización a aquellas zonas del espacio de nuestro interés. Para iniciar el proceso de optimización es requisito indispensable disponer de un dominio de partida, situado en la anterior zona de interés, y representado mediante una colección de elementos unidad de la rejilla (normalmente cubos). También es posible utilizar, como punto de partida, la cuencas ELF o QTAIM proporcionadas por el programa TopMod [155].

El segundo programa, *ProbaCpt*, calcula las  $p_v$  sobre un dominio determinado, mediante las expresiones algorítmicas deducidas por [152] y discutidas brevemente en la sección anterior. Con su uso, es posible verificar que el dominio de partida seleccionado es razonable, reduciendo de este modo el tiempo computacional del resto de las etapas. Por último, el módulo *ProbaOpt* lleva a cabo la optimización de los recintos de prueba para maximizar la probabilidad  $p_v$  escogida.

En el anexo se presenta una breve guía con las opciones básicas del código MPD.

### 5.3.1 Algoritmos de optimización

El código computacional MPD implementa dos clases de algoritmos de optimización de forma: el método de optimización discreto o de aceptación/rechazo y el método de seguimiento del gradiente (*steepest descent*).

#### *Método discreto o de aceptación/rechazo (AR)*

Este método es el más sencillo de los dos implementados. Dado un dominio espacial representado por una colección de elementos unidad que conforman la rejilla molecular, el método AR realiza perturbaciones de la rejilla sobre la superficie del dominio. Las perturbaciones de la región de partida son de carácter aleatorio, añadiéndose o eliminándose elementos unidad de la superficie y analizando *a posteriori* el efecto que dicho proceso provoca en la probabilidad a maximizar. Solo se aceptan aquellas perturbaciones que dan lugar a

un incremento en el valor de la probabilidad, rechazando el resto. El dominio inicialmente considerado evoluciona según este procedimiento. El carácter aleatorio de la perturbación asegura que se explore toda la superficie del recinto, sin privilegiar ninguna dirección en particular. Un método de optimización similar se ha empleado para la obtención de MPDs mediante cálculos Monte Carlo cuántico [156].

El inconveniente más claro del método es que a medida que el recinto considerado se aproxima más y más a su volumen óptimo final, el proceso de optimización deviene más lento. Puesto que el proceso aleatorio de perturbación no favorece ninguna dirección, es cada vez más probable que el algoritmo explore regiones ya exploradas anteriormente. Por ello, es necesario buscar algoritmos que provoquen una modificación más efectiva del recinto cuya  $p_v$  se pretende maximizar.

### Steepest descent o de seguimiento del gradiente (SG)

Una mejora sustancial en el algoritmo de optimización consiste en utilizar información sobre la dirección de crecimiento de  $p_v$  en el procedimiento perturbador. Los métodos más eficaces para encontrar máximos locales de una función real con respecto a la forma del recinto en estudio hacen uso del concepto de derivadas de forma (*shape derivatives*). Juegan el mismo papel en este problema que el desempeñado por la función gradiente en los problemas de optimización estándar. Seguiremos aquí las ideas expuestas en [152], mientras que una introducción rigurosa sobre el concepto de derivadas de forma se puede encontrar en [157]. Además, en [158] se presenta también el concepto de derivada de forma así como la introducción de la Hessiana de la forma para caracterizar la estabilidad de las regiones.

Consideremos pues un dominio  $\Omega$ , regular en su superficie, perteneciente al espacio tridimensional,  $\Omega \subset \mathbb{R}^3$  y sobre el que se aplica una deformación infinitesimal, denotada por  $\Omega'$ .  $\Omega'$  puede entenderse como el resultado de la deformación sufrida por el recinto  $\Omega$  en su superficie  $\partial\Omega$  tras la acción de un campo de velocidad local  $v(\mathbf{x})\mathbf{n}(\mathbf{x})$  durante un período de tiempo infinitesimal  $\delta t$ .  $\mathbf{n}(\mathbf{x})$  es un vector normal a la superficie en  $\mathbf{x} \in \partial\Omega$  y  $v$  un campo escalar en  $\partial\Omega$ .

En el caso especial de que  $J$  se defina como

$$J(\Omega) = \int_{\Omega} f, \quad (5.37)$$

donde  $f$  es una función continua e integrable en  $\mathbb{R}^3$ , se puede comprobar que

$$J(\Omega') = J(\Omega) + \delta t \int_{\partial\Omega} f(\mathbf{x})v(\mathbf{x})d\mathbf{x} + o(\delta t). \quad (5.38)$$

En el caso general,  $J$  es diferenciable en  $\Omega$  si existe una función real  $\partial J/\partial\Omega$ , definida en  $\partial\Omega$  y denominada derivada de forma de  $J$  en  $\Omega$ , si para cualquier  $v$  se cumple

$$J(\Omega') = J(\Omega) + \delta t \int_{\partial\Omega} \frac{\partial J}{\partial\Omega}(\mathbf{x})v(\mathbf{x})d\mathbf{x} + o(\delta t). \quad (5.39)$$

Si se escoge el campo que provoca la deformación  $v(\mathbf{x})$  igual a la derivada de forma, es decir, si

$$\forall \mathbf{x} \in \partial\Omega, \quad v(\mathbf{x}) = \frac{\partial J}{\partial \Omega}(\mathbf{x}) \quad (5.40)$$

se tiene que

$$J(\Omega') = J(\Omega) + \delta t \left[ \int_{\partial\Omega} \left( \frac{\partial J}{\partial \Omega}(\mathbf{x}) \right)^2 d\mathbf{x} \right] + o(\delta t). \quad (5.41)$$

La ecuación 5.41 muestra que para cualquier pequeño cambio en  $\delta t$ , la deformación producida provoca necesariamente un aumento en el valor de  $J$ , a menos que  $\Omega$  sea un punto crítico de  $J$ , definido por la condición

$$\frac{\partial J}{\partial \Omega} = 0, \quad \text{en } \partial\Omega. \quad (5.42)$$

Particularizando al problema que nos ocupa, la función  $J$  sobre la que se quiere maximizar su comportamiento respecto de la forma del recinto en cuestión, es la probabilidad de encontrar un número determinado de electrones  $\nu$  en ese recinto:  $J(\Omega) = p_\nu(\Omega)$ . Por lo tanto, para la maximización de  $p_\nu$ , el problema planteado se reduce al cálculo de la derivada dependiente de la forma de la función objeto de estudio, es decir, al cómputo de  $\partial p_\nu / \partial \Omega$ . En [152] se pueden encontrar expresiones explícitas para estas derivadas.

### 5.3.2 Proceso general para el cálculo y maximización de $p_\nu$

En el algoritmo AR, el cálculo de  $p_\nu(\Omega)$  se transforma en el problema computacional básico, mientras que en el algoritmo SG, tanto el cómputo de  $p_\nu(\Omega)$  como el de su derivada de forma  $\partial p_\nu / \partial \Omega$  son etapas computacionalmente lentas. Ya sea mediante la utilización de uno u otro algoritmo, el cálculo de las matrices de solapamiento entre los espinorbitales moleculares en la región  $\Omega$  considerada,  $\mathbf{S}_\Omega$ , constituye el cuello de botella de todo el proceso.

$$S_{ij,\Omega} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle_\Omega = \int_\Omega \chi_i(\mathbf{x}) \chi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (5.43)$$

siendo  $\{\chi\}$  el conjunto de espinorbitales ocupados del determinante que constituye la función de onda que describe el sistema en estudio, conforman los únicos objetos que necesitan obtenerse para proceder a una optimización MPD.

Puesto que trabajamos en un rejilla que está dividida en pequeños paralelepípedos y dado que el dominio  $\Omega$  se representa mediante una colección de dichos elementos, el cómputo de  $S_{ij,\Omega}$  sobre cada uno de ellos se realiza de forma analítica.

En el algoritmo AR, después de analizar la contribución a  $p_\nu$  de todos los elementos unidad dentro y fuera de la superficie que delimita el dominio  $\Omega$ ,

comienza el proceso aleatorio de adición y eliminación de elementos unidad sobre dicha superficie para incrementar el valor de  $p_\nu$ . De este modo, el dominio original  $\Omega$  se ve modificado, y el proceso prosigue iterativamente hasta que el valor de  $p_\nu(\Omega)$  permanece estable dentro de una precisión pre-establecida. Por el contrario, en el algoritmo de seguimiento del gradiente el proceso de adición y eliminación de elementos unidad sobre la superficie del dominio  $\Omega$  se lleva a cabo mediante la obtención de la derivada dependiente de la forma  $\partial p_\nu / \partial \Omega$ , que indica la dirección particular a lo largo de la cual ha de realizarse.

## 5.4 DOMINIOS DE PROBABILIDAD MÁXIMA

Con los conceptos y definiciones empleados en las secciones anteriores, se está en condiciones de introducir el método de los dominios de probabilidad máxima. Dado un sistema constituido de  $N$  electrones y descrito por una función de onda  $\Psi$  arbitraria, un dominio de probabilidad máxima es aquella región del espacio tridimensional que maximiza localmente  $p_\nu$  (ecuación 5.2). Para un número concreto de electrones  $\nu$ , la región  $\Omega$  para la cual  $p_\nu(\Omega)$  es máxima depende de  $\nu$ , y se denota como  $\Omega_\nu$ . Matemáticamente, un MPD se puede expresar como

$$\Omega_\nu = \max_{\Omega} p_\nu(\Omega) \quad (5.44)$$

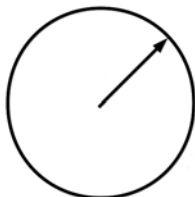
En esta sección, procederemos a examinar el formalismo MPD en sistemas modelo. En primer lugar, se llevará a cabo una búsqueda de las capas atómicas de los átomos, mientras que en segundo lugar se estudiará la partición del espacio generada por el método. Posteriormente, realizaremos un breve análisis de las distintas soluciones que se pueden obtener y de las características generales que poseen. A continuación, se presentará una comparación con otras teorías y métodos de análisis que comparten fundamento físico con el método MPD. Ya por último, mostraremos algunos resultados obtenidos sobre un conjunto de sistemas característicos.

### 5.4.1 Aplicación para la búsqueda de capas atómicas

Si el método MPD es capaz de recuperar *insight* químico, debería poder hacerlo en los sistemas que se nos antojan más simples: los átomos. Vamos a dedicar esta subsección, por tanto, a estudiar la imagen que de la estructura de capas atómicas nos ofrece este procedimiento [159].

Desde un punto de vista formal, el objetivo que perseguimos es determinar las posibles regiones de simetría esférica que maximizan  $\Omega_\nu$  ( $\nu = 1, 2, \dots, N$ ), centradas sobre el núcleo de un átomo de  $N$  electrones. Una manera de afrontar el problema, consiste en suponer que el radio  $r$  del dominio esférico es variable, como se muestra en la Figura 1. De esta manera es posible trazar la variación de

$p_\nu$  en función de  $r$ . Es fácil convencerse de que para cada valor de  $\nu$  es posible

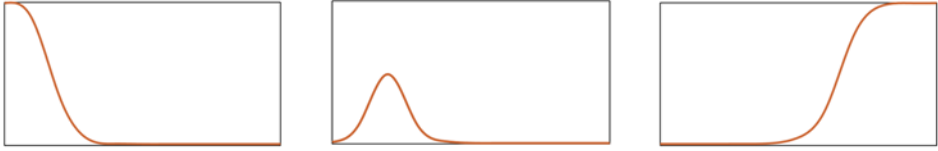


**Figura 1:** Dominio esférico  $\Omega$ , centrado sobre un átomo determinado cuyo núcleo se sitúa en su centro y que posee un radio  $r$  variable.

encontrar, al menos, una solución diferente (ver Figura 2). En primer lugar, si se supone que el radio  $r$  del dominio es infinitamente grande y se determina la probabilidad de encontrar todos los electrones del sistema ( $N$ ) dentro del dominio de dimensión infinita, se comprueba fácilmente que dicha probabilidad es igual 1 (por normalización),  $p_N(\Omega, r \rightarrow \infty) = 1$  (imagen de la derecha en la Figura 2). Esta primera solución constituye una solución extrema al problema planteado. Por el contrario, si se supone que el radio  $r$  se hace cada vez más pequeño, a medida que disminuya, la probabilidad de no encontrar ningún electrón en el dominio considerado tenderá a 1, puesto que a medida que el radio se hace más y más pequeño, será más difícil que algún electrón pertenezca al dominio. En el extremo final, cuando el radio es infinitesimalmente pequeño, la probabilidad valdrá 1,  $p_0(\Omega, r \rightarrow 0) = 1$  (ver figura de la izquierda en Figura 2). Entre ambas situaciones límite ( $r = \infty \rightarrow \Omega = \mathcal{R}^3$ ;  $r = 0 \rightarrow \Omega = \emptyset$ ), siempre ha de existir al menos un máximo para  $p_\nu$ , es decir, siempre es posible encontrar un dominio  $\Omega_\nu$  que haga máxima la probabilidad de encontrar  $\nu$  electrones (figura del medio en Figura 2). Dicha probabilidad será no nula y siempre menor que 1, y tomará valores pequeños para un conjunto de radios intermedios, donde diferentes soluciones que se corresponden a diferentes números de electrones se superponen unas a otras. El problema puede hacerse más físico si consideramos conchas esféricas comprendidas entre  $r_1$  y  $r_2$ . Si una solución tiene un valor pequeño de probabilidad probablemente no tenga significado físico. Por el contrario, aquellas soluciones con un alto valor de probabilidad estarán asociadas a lo que conocemos como capas atómicas [159].

Con el objeto de comprender mejor la estructura en capas de los átomos, es útil establecer una comparación con las probabilidades que se obtendrían si los electrones fuesen partículas independientes estadísticamente [160, 161]. La probabilidad de encontrar  $\nu$  y solo  $\nu$  electrones independientes ( $p_\nu^{\text{ind}}$ ) en un determinado recinto  $\Omega$  viene dada por una distribución binomial,

$$p_\nu^{\text{ind}} = \binom{N}{\nu} p_\nu^{\text{bin}} (1 - p_\nu^{\text{bin}})^{N-\nu}, \quad (5.45)$$



**Figura 2:** Variación de  $p_\nu$  (en ordenadas) en función de  $r$  (en abscisas) para el dominio esférico  $\Omega$  de la Figura 1.  $\nu$  varía de 0 a  $N$  al desplazarnos de izquierda a derecha.

donde

$$p^{\text{bin}} = \frac{\sum_{\nu=0}^N \nu p_\nu(\Omega)}{N} \quad (5.46)$$

garantiza que la población de partículas independientes en  $\Omega$  es la misma que para partículas dependientes. Por lo tanto, se puede definir

$$\Delta p_\nu(\Omega) = p_\nu(\Omega) - p_\nu^{\text{ind}}(\Omega). \quad (5.47)$$

Esta expresión ofrece una medida de la correlación electrónica (de Coulomb y/o Fermi). Dado que los electrones no son partículas independientes, incluso a nivel Hartree-Fock (que incluye únicamente correlación de Fermi) los valores de  $p_\nu$  serán diferentes a los de partículas totalmente independientes.

#### 5.4.2 Partición del espacio y complementariedad de dominios

La optimización de  $p_\nu$  conduce necesariamente a una partición del espacio en dos, y solo dos, regiones complementarias. Dado que, en general, el número de posibles MPDs con  $\nu$  constante que pueden optimizarse en un mismo espacio molecular es superior a uno, subyace la pregunta de si la unión de estos diferentes dominios (o de uno de sus subconjuntos) pudiera proporcionar una partición exhaustiva del espacio, similar a la QTAIM. Hasta donde se conoce, no hay respuesta teórica a esta conjetura, que debe ser resuelta mediante exploración numérica.

La experiencia acumulada hasta el momento sobre MPDs ha mostrado que muchas de estas regiones pueden solapar entre sí, por lo que la conjetura de completitud parece no ser correcta. En el estado actual de desarrollo de los algoritmos, y dada la discretización en rejillas, no es posible asegurar si el solapamiento de regiones es el resultado de un artefacto del código o si por el contrario tiene un significado físico. Un ejemplo se encuentra en la referencia [156], en la que se presenta un análisis en la molécula  $\text{CH}_5^+$ , llevado a cabo mediante cálculos Monte Carlo cuántico con un código distinto al que se ha utilizado en esta memoria.



El estado fundamental de la molécula de metano protonada tiene simetría  $C_s$ . Existen diferentes mínimos energéticos equivalentes conectados por estados de transición de simetría  $C_{2v}$ . Como es bien sabido, el compuesto  $CH_5^+$  es altamente fluxional, y sus enlaces químicos no se pueden describir mediante estructuras clásicas de Lewis, puesto que un par electrónico se comparte entre más de dos átomos. Pues bien, en el estado fundamental, los dominios  $\Omega_2$  obtenidos son similares a los encontrados para la molécula de metano, formando en conjunto un tetraedro. Tres de los cuatro dominios contienen un átomo de hidrógeno, mientras que el dominio restante contiene dos protones, por lo que se puede considerar como un par electrónico compartido entre tres centros. En el estado de transición, los dominios óptimos encontrados son idénticos a los del estado fundamental, excepto que en este caso, uno de los protones que pertenecía al enlace de tres centros se ha desplazado hacia la intersección con un dominio vecino. Existen, por tanto, dos dominios equivalentes que contienen dos protones. La descripción obtenida encaja perfectamente con la naturaleza flexible de la molécula. Ni el aspecto ni la disposición de los dominios de enlace cambia al pasar del estado con simetría  $C_s$  al estado con simetría  $C_{2v}$ . Pero, dado que ahora son dos dominios en cuya intersección se encuentra un protón, la imagen generada ayuda a interpretar el tipo de enlace existente en esta molécula en particular. Los  $\Omega_2$  resultantes se caracterizan por solapamientos considerables, que no parecen poder deberse a errores numéricos.

La no exhaustividad de los recintos generados, a diferencia de lo que ocurre en otros métodos interpretativos como la QTAIM o el análisis de la función ELF, podría parecer *a priori* una característica no deseable. Es posible, no obstante, que esta propiedad no se trate de un inconveniente, sino que por el contrario, el solapamiento entre regiones ayude a ofrecer una imagen mucho más enriquecedora de la estructura electrónica de los sistemas.

Otra característica notable del método MPD es la complementariedad de dominios. Surge de la expresión para la función de probabilidad  $p_\nu$  definida en la ecuación 5.2:  $p_\nu(\Omega) = p_{N-\nu}(\bar{\Omega})$ . Consecuentemente, la búsqueda de un dominio  $\Omega_\nu$  que maximice la probabilidad de encontrar  $\nu$  electrones, genera simultáneamente un recinto complementario, i.e. una región que maximiza la probabilidad de encontrar  $N - \nu$  electrones. Así,  $\bar{\Omega}_\nu = \Omega_{N-\nu}$ . Es obvio que  $\Omega$  y  $\bar{\Omega}$  completan el espacio real. Sirva como ejemplo una molécula sencilla como puede ser el hidruro de litio (LiH) [160]. En el límite de átomos separados, tres electrones proceden del litio y uno del átomo de hidrógeno. La búsqueda de un dominio  $\Omega_1$  genera una región esférica alrededor del átomo de Li para la cual  $p_1 \simeq 0.5$ , con  $\Delta p_1(\Omega_1) \simeq 0.08$ . Para  $\nu = 2$ , este dominio se hace más grande, y  $p_2$  alcanza el valor cercano a 0.94, donde la diferencia respecto a las probabilidades de partículas independientes es ahora  $\Delta p_2(\Omega_2) \simeq 0.56$ . Nótese el altísimo valor de  $p_2$ . Finalmente, cuando se busca un recinto que maximiza  $p_3$ , el resultado obtenido es el complementario al de  $p_1$ , con un valor de  $\Delta p_3(\Omega_3)$  idéntico. El análisis químico de los resultados es claro. La partición que verdaderamente tie-



**Figura 3:** Diferentes  $\Omega_2$  MPDs obtenidos para el átomo de neón (a distintas escalas). La región de la izquierda está asociada al par electrónico del *core* del átomo, mientras que la figura de la derecha representa una de las infinitas soluciones para un par electrónico perteneciente a la capa de valencia.

ne significado físico y químico es aquella que maximiza  $p_2$ , asociada a un *core* del átomo de Li o  $\text{Li}^+$  y a un hidruro, su región complementaria, que contiene el átomo de H y maximiza la probabilidad de encontrar  $4 - 2 = 2$  electrones en ella. Este recinto puede también asociarse al “enlace” entre el átomo de Li e H. Tanto  $\Omega(\text{H}^-)$  como  $\Omega(\text{Li}^+)$ , para los cuales  $\mathcal{R}^3 = \Omega(\text{H}^-) \cup \Omega(\text{Li}^+)$ , maximizan  $p_2$ .

Es importante remarcar que con este método no es posible encontrar un MPD de tres electrones alrededor del átomo de Li: no existe ningún máximo para  $\Delta p_3(\Omega_3)$  que englobe al Li. Por el mismo razonamiento, no se encuentra ningún átomo de hidrógeno. Los recintos obtenidos que ofrecen un máximo para  $\Delta p_\nu$  son los que aportan significado químico a las regiones. En el caso de la molécula LiH en cuestión, es la región asociada al *core* de litio (o al hidruro) que aparece con una claridad nítida.

### 5.4.3 Ausencia de unicidad de las soluciones

La posible no unicidad de las soluciones MPD se ha dejado entrever en la sección anterior. Esta es una característica general del procedimiento. Por ejemplo, en la molécula de LiH se encuentran dos soluciones MPD ( $\Omega_2$ ), ambas maximizando  $p_2$ . Cada una de ellas está asociada a una entidad química distinta. Por un lado, el *core* del átomo de Li y por otro, el “enlace” entre ambos átomos. La maximización de  $p_2$  tiene, por tanto, dos soluciones.

Comoquiera que el código computacional utilizado busca una única solución en cada ejecución, la respuesta final obtenida está condicionada por la región inicial usada para sembrar el proceso de optimización: tanto por su forma, tamaño o localización espacial como por el algoritmo de optimización empleado. Pongamos como primer ejemplo el átomo de neón. La búsqueda de recintos  $\Omega_2$  genera dos tipos de soluciones distintas (Figura 3).

Por un lado, cuando se utiliza como semilla un pequeño volumen situado sobre la posición nuclear para llevar a cabo una maximización de  $p_2$ , se obtiene como solución el *core* del Ne, como se puede apreciar en la parte izquierda de la Figura 3. Por otra parte, cuando el mismo pequeño volumen se sitúa alejado de

la posición nuclear, la maximización conduce al dominio que aparece en la parte derecha de la Figura 3. Este último MPD está asociado a un par electrónico correspondiente a la capa de valencia del átomo. La correspondencia entre las distintas soluciones encontradas y los conceptos químicos tradicionales es clara.

Podemos ahondar en estas ideas examinando una molécula sencilla, la molécula de agua. Su estructura de Lewis suele interpretarse en términos de cuatro pares de valencia (dos pares electrónicos solitarios y dos pares asociados a los enlaces O-H) además del par de *core* del átomo de oxígeno. Jugando de forma químicamente significativa con el dominio semilla se obtienen con facilidad tres tipos de regiones  $\Omega_2$ , claramente correspondientes a los conceptos que acabamos de detallar. Estos MPDs pueden distinguirse cualitativamente mediante visualización y cuantitativamente mediante comparación de los valores de  $p_2$ .

En general, la probabilidad  $p_2$  maximizada es significativamente más grande en los dominios de *core* que en cualquier otra región MPD. Por ejemplo, en el átomo de Ne, el recinto  $\Omega_2$  asociado al *core* muestra  $p_2 \simeq 0.68$ , mientras que el par electrónico del dominio de valencia muestra  $p_2 \simeq 0.40$ . Este último es un típico valor de  $p_2$  tanto para pares electrónicos de valencia como para dominios de enlace (como en el MPD de enlace O-H en la molécula de agua). La diferenciación del dominio de par solitario en torno al átomo de O del dominio de enlace solo es posible visualmente, pues los valores de  $p_2$  de valencia suelen ser bastante constantes incluso en sistemas químicamente dispares.

Por el contrario, y aunque las regiones de *core* muestran normalmente probabilidades  $p_2$  superiores a 0.60, éstas resultan ser más variables que las de valencia. Una muestra es la distinta probabilidad  $p_2$  encontrada para los *cores* de los átomos de Li y Ne. La interpretación que puede realizarse es que el *core* de Li está mucho más estructurado que el de Ne, existiendo para este último una separación menos clara (con respecto al Li) entre las regiones de *core* y de valencia. El elevado valor de  $p_2(\text{Li}^+) = p_2(\text{H}^+)$  muestra, como ya se ha comentado, que la estructura  $\text{Li}^+\text{H}^-$  es prácticamente la única posible.

La no unicidad de soluciones MPD para  $\nu$  constante no solo se refiere a la posibilidad de encontrar dominios con sentido físico diferente, sino a la degeneración (habitualmente por simetría) de soluciones químicamente equivalentes. Retomar el ejemplo del átomo de neón resulta ilustrativo. Además de la región de *core*, se ha encontrado una solución  $p_2$  para la región de valencia. Nótese, no obstante, que la capa de valencia del átomo de neón contiene 8 electrones, y que, por lo tanto, es esperable encontrar tres regiones más que sumen en conjunto los cuatro pares electrónicos existentes en la valencia del átomo. En realidad, el MPD de valencia tiene simetría rotacional con respecto a un eje cualquiera que pase por el núcleo, por lo que existen infinitas soluciones equivalentes. Para reunir los ocho electrones de valencia, necesitamos cuatro de dichos MPD. Si los distribuimos tetraédricamente obtendremos el menor solapamiento entre ellos. Una inspección visual demuestra que la unión de los cuatro dominios dispuestos tetraédricamente no completa el espacio, y que dos cualesquiera de

ellos solapan levemente. Un examen de los MPD de valencia en los aniones de los átomos halógenos muestra resultados completamente equivalentes a los del átomo de Ne, tanto en multiplicidad de soluciones como en valor  $p_2$ .

Un caso similar, aunque ligeramente diferente, sucede en la molécula de metano ( $\text{CH}_4$ ). En ella, y descartando nuevamente la región de *core* del átomo de carbono, la optimización de una región que maximice la probabilidad de encontrar dos electrones da lugar a un recinto asociado a uno de los enlaces C-H. La aplicación sobre este dominio de las operaciones de simetría  $T_d$ , grupo puntal del sistema, conduce a la obtención de tres dominios de enlace equivalentes. En este caso, y a diferencia del átomo de Ne, solo existen cuatro soluciones equivalentes, cada una asociada a un enlace C-H y mostrando una estructura tetrédrica en su conjunto. La unión de ellas habría de completar el espacio molecular, pero nuevamente se observa cierto solapamiento entre las distintas regiones [158]. Este es un comportamiento general y de implicaciones físicas importantes. La presencia de los cuatro núcleos de hidrógeno ha hecho cristalizar los cuatro pares de valencia sobre las direcciones C-H. Decimos que los pares electrónicos han cristalizado debido al potencial nuclear.

Es instructivo examinar brevemente los valores de  $p_2$  obtenidos en el metano. El valor de  $p_2$  para la región de enlace C-H, 0.55, es superior a 0.40. Se encuentra, por tanto, por encima del promedio antes señalado para la probabilidad de pares solitarios y dominios de enlace, aunque permanece alejado del valor encontrado para los dominios de *core* del carbono ( $p_2(\Omega_C) = 0.76$ ) y del átomo de neón ( $p_2(\Omega_{\text{Ne}}) = 0.68$ ). Este elevado valor sugiere una estructuración electrónica más intensa de la capa de valencia del carbono en relación con la del átomo de Ne. La cristalización de pares de valencia se ha examinado también en otros sistemas equivalentes.

En el tetrafluoruro de carbono ( $\text{CF}_4$ ), con una geometría tetraédrica equivalente a la del metano, la optimización de  $\Omega_2$  asociada al enlace C-F arroja un valor de  $p_2 = 0.39$ , similar al esperado para pares solitarios y dominios de enlace. Un análisis más detallado, muestra que los valores anómalamente altos de  $p_2$  encontrados en el  $\text{CH}_4$  son característicos de enlaces C-H, y que la estructuración de los pares disminuye a medida que la diferencia de electronegatividad entre los átomos enlazados aumenta. En la Tabla 3 se encuentran los valores de  $p_2$  de las regiones asociadas al enlace para las combinaciones de los átomos de los grupos 14, 15 y 16 del segundo, tercer y cuarto período con hidrógeno y los halógenos.

Como se puede apreciar, existen otros factores además de la electronegatividad que impactan sobre  $p_2$ . Por un lado, el efecto parece diluirse a medida que el tamaño atómico aumenta. Las diferencias entre el tercer y cuarto periodos son muy pequeñas. Por otro lado, tienden a permanecer circunscritas a los hidruros, pues los compuestos halogenados se comportan de manera homogénea. Parece evidente que la ausencia de *core* en el hidrógeno tiene una gran relevancia. Es

	$p_2(\Omega_2(\text{enlace A-X}))$			
	H	F	Cl	Br
CX <sub>4</sub>	0.55	0.39	0.39	0.39
SiX <sub>4</sub>	0.69	0.39	0.40	0.39
GeX <sub>4</sub>	0.66	0.39	0.39	0.39
NX <sub>3</sub>	0.49	0.38	0.38	0.80
PX <sub>3</sub>	0.58	0.39	0.38	0.38
AsX <sub>3</sub>	0.57	0.39	0.38	0.38
OX <sub>2</sub>	0.46	0.36	0.37	0.37
SX <sub>2</sub>	0.51	0.38	0.38	0.37
SeX <sub>2</sub>	0.51	0.38	0.37	0.37

**Tabla 3:** Valores de  $p_2$  encontrados para los MPDs asociados al enlace entre los átomos de los grupos 14, 15 y 16 del segundo, tercer y cuarto periodo (A) con hidrógeno y los halógenos (X).

de destacar la enorme similitud encontrada para  $p_2$  entre los distintos sistemas halogenados.

Existe una última posibilidad relacionada con la unicidad de las soluciones. Es la de encontrar soluciones equivalentes químicamente, pero inequivalentes por simetría. Un posible ejemplo se presenta en la descripción MPD de la estructura electrónica del acetileno [162]. Junto a la clásica estructura asociada a contribuciones  $\sigma$  y  $\pi$  para el enlace C-C, existe una descripción basada en tres enlaces equivalentes "banana" [154]. Es posible recuperar los seis electrones atribuidos clásicamente a este tipo de enlace mediante 3 MPDs que maximizan  $p_2$  cada uno de ellos y que están rotados  $120^\circ$  con respecto al C-C. Se puede generar, sin embargo, una infinidad de este tipo de regiones mediante rotación.

#### 5.4.4 Similitudes y diferencias con otros métodos interpretativos

El método de los Dominios de Probabilidad Máxima pertenece a la categoría de métodos interpretativos basados en la partición del espacio real. Entre ellos, destacan notablemente los métodos comentados en el capítulo 3: la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM) y el análisis de la función de localización electrónica (ELF). Ambas herramientas difieren del método MPD en cómo se generan las distintas regiones asociadas al espacio tridimensional. Sin embargo, las imágenes ofrecidas por los distintos métodos proporcionan un escenario similar desde el que analizar las manifestaciones químicas. En ocasiones, las características del método MPD permiten mejorar la visión química disponible con otras herramientas.

La QTAIM [146], propuesta por Bader, se basa en el análisis topológico de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ . Recordemos que, de acuerdo con sus prescripciones, el espacio se divide en regiones disjuntas,  $\Omega$ , separadas por superficies de flujo

nulo de  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ . Estas regiones, que dividen el espacio exhaustivamente son conocidas como cuencas atómicas. En última instancia, la teoría recupera el concepto básico molecular, garantizando que los observables moleculares sean aditivamente expresados en términos de contribuciones atómicas o de grupos que resultan ser transferibles en entornos químicos similares.

La principal diferencia entre el método MPD y la QTAIM, como ya se introdujo en las secciones precedentes, es que con la teoría cuántica de átomos en moléculas se puede recuperar el concepto de átomo, pues las cuencas de la densidad están asociadas a entidades atómicas. Sin embargo, con el método MPD, la imagen proporcionada puede no corresponderse a la generada por la QTAIM. La molécula de LiH es un buen ejemplo, donde la región que maximiza la existencia de dos electrones está asociada al *core* del átomo de Li (o al “enlace” entre el átomo de litio e hidrógeno). Con la QTAIM, las cuencas obtenidas corresponden a los distintos átomos involucrados. Las regiones obtenidas por uno y otro método difieren en su naturaleza, pero se complementan. Por ejemplo, dado que las poblaciones promedio de los átomos QTAIM en LiH son cercanas a 2 electrones, en realidad las cuencas QTAIM y los MPD para este sistema se asemejan considerablemente. En el método de los dominios de probabilidad máxima, el usuario es libre de elegir  $\nu$ . Escogiendo  $\nu = 2$  para LiH, se obtiene el dominio ya comentado, el *core* Li<sup>+</sup>. Podría esperarse que cuando  $\nu = 3$ , la región obtenida se asemejara al átomo de Li. Tal fenómeno no se produce, como ya hemos comprobado. No existe una diferencia significativa en la probabilidad  $p_3$  respecto a la probabilidad electrones independientes, que permitan otorgar un verdadero significado químico al dominio  $\Omega_3$ , dado que  $\Delta p_3(\Omega_3) \simeq 0$ .

Aunque las imágenes generadas por ambas teorías son diversas, la interpretación del enlace químico proporcionada puede complementarse. Analizar el enlace en la molécula de LiH, mediante la QTAIM, incluiría un estudio acerca de la acumulación o fuga de carga en el punto crítico de enlace, situado en la superficie divisoria de ambas cuencas atómicas. La densidad en dicho punto es pequeña, lo que concuerda con el gran carácter iónico de esta molécula, donde los átomos están más cohesionados por interacciones electrostáticas que por la propia acumulación de densidad en las regiones enlazantes. Este carácter iónico se muestra en el alto valor de probabilidad  $p_2$  del *core* de Li, formalmente Li<sup>+</sup>, y por complementariedad, de la región asociada al H<sup>-</sup>, obtenidas en MPD. El análisis de la laplaciana de la densidad electrónica corrobora este mismo análisis, donde la mayor parte de la densidad electrónica en la capa de valencia del átomo menos electronegativo se transfiere a la capa de valencia del átomo más electronegativo, formando por tanto un sistema con dos iones, el catión Li<sup>+</sup> y el anión H<sup>-</sup>.

La molécula de LiH constituye un ejemplo en el que la búsqueda de pares electrónicos conduce a MPDs fácilmente identificables. Sin embargo, en la mayoría de los sistemas, las imágenes obtenidas por MPD son más ricas que las proporcionadas por otros métodos interpretativos, como se señala en el capítulo 7 correspondiente a la PARTE III del presente manuscrito. Tomemos, como ejem-

plo, la molécula de cloruro de litio. El estudio de la laplaciana de la densidad electrónica establece una conexión con la teoría VSEPR. La capa de valencia del cloruro está casi completa y es casi esférica, como consecuencia del proceso de transferencia de densidad del átomo de Li al átomo de Cl. En la laplaciana no se observan pares electrónicos separados. Por el contrario, en la imagen MPD, existen regiones que maximizan  $p_2$  que son perfectamente identificables con los pares de electrones supuestos por la teoría de Lewis.

Otro método interpretativo que goza de una importante aceptación es el análisis de la función de localización electrónica ELF [163], propuesta por Becke y Edgecombe. ELF es una función de las coordenadas espaciales cuyo valor se relaciona con la localización espacial de los electrones. El análisis topológico de ELF (ver referencia [164]), ha sido ampliamente utilizado en Química. Las cuencas ELF son identificables con *cores*, pares libres o de enlace, y proporcionan una partición exhaustiva del espacio. Se definen de modo similar a las cuencas de la QTAIM y consisten en el conjunto de todos los puntos del espacio cuyas líneas de gradiente de ELF acaban en un determinado máximo. Puesto que la función de localización electrónica se definió por conveniencia, sus cuencas no tienen un significado físico puro. Sin embargo, se les puede atribuir una descripción probabilística cuando las regiones a las que se aplica tienen un volumen pequeño [165]. También se pueden identificar las cuencas de ELF con regiones donde la probabilidad de encontrar una pareja de electrones con espines opuestos es máxima: para sistemas descritos por funciones de onda de un solo determinante de Slater, y en el caso ideal de perfecta localización de los orbitales (no existe solapamiento), las regiones de localización MPD y ELF son idénticas [166]. Asimismo, estas regiones están identificadas como aquellas de menor fluctuación de las poblaciones electrónicas.

El análisis de ELF como el de la densidad electrónica genera dominios con la simetría molecular. Así por ejemplo, la cuenca ELF asociada a la capa  $\mathcal{L}$  del átomo de Ne contiene aproximadamente 8 electrones, correspondientes a los cuatro pares de valencia. Solo el método MPD es capaz de romper dicha simetría y encontrar regiones asociadas a pares solitarios. Como se ha comentado previamente, la  $p_2$  de este dominio es 0.395. El método MPD también proporciona una cuenca de valencia, complementaria a la región de *core*, que muestra un valor de probabilidad  $p_2(\Omega_{\text{core}}) = p_8(\Omega_{\text{valencia}}) = 0.684$ . Que el valor  $p_8$  sea notablemente superior a  $p_2$  para el par solitario sugiere que los pares electrónicos de la capa  $\mathcal{L}$  se entienden mejor como la unión de cuatro pares en acuerdo con la imagen promediada generada por ELF.

La semejanza entre los distintos escenarios mostrada por los dos métodos es una buena razón para utilizar las cuencas generadas por ELF como puntos de partida para la obtención de los dominios MPD. Un ejemplo, como se muestra en el capítulo 7, es el recinto asociado al enlace  $\sigma$  entre los átomos de carbono en la molécula de etano. Las propiedades de las cuencas MPD y ELF, tales como los valores de las probabilidades, forma, etc. son comparables. También este

es el caso de fases condensadas con estructura diamante (C-Sn). Las regiones obtenidas que maximizan la probabilidad de encontrar dos electrones son prácticamente idénticas a las obtenidas por la función ELF [167]. En cualquier caso, no siempre ocurre así. En la molécula de nitrógeno ( $N_2$ ), la cuenca ELF asociada al enlace triple entre los átomos de nitrógeno no constituye una buena descripción del enlace. Los enlaces  $\pi$  tienen un marcado carácter de desplazamiento de carga, que provoca que las cuencas ELF disinápticas (compartidas por dos atractores) muestren volúmenes pequeños [168]. La región  $\Omega_6$  ofrece una visión mucho más intuitiva y cercana a la realidad química.

Finalmente, ha de destacarse que en sistemas fuertemente iónicos en fase condensada, los tres métodos revisados en esta sección generan resultados básicamente equivalentes. Por ejemplo, en haluros alcalinos con estructura de cloruro de sodio [169], los dominios iónicos MPD, ELF y QTAIM son muy semejantes. Por otra parte, en los sistemas cristalinos formados por elementos que poseen la estructura de diamante (C-Sn) [167], las regiones obtenidas que maximizan la probabilidad de encontrar dos electrones son prácticamente idénticas a las obtenidas por la función ELF.

Por último, destacaremos que la libertad que la elección de  $\nu$  otorga al método puede aprovecharse para enriquecer nuestra visión de los problemas químicos.

#### 5.4.5 Algunas aplicaciones

Buena parte de ese trabajo está basado en el estudio de los dominios de probabilidad máxima y sus propiedades. Dada la novedad del método, la literatura existente es relativamente escasa, y casi todo está por explorar. Por ello, la PARTE III de esta memoria está dedicada exclusivamente al estudio y análisis del método MPD. Algunos de los trabajos que en ella se encuentran han sido ya publicados y abarcan desde el estudio de las características de las cuencas MPD desde un punto de vista analítico hasta el comportamiento de las soluciones en sistemas moleculares sencillos y sistemas periódicos. Conocer cómo se comportan los MPDs en diferentes sistemas, cuáles son sus características, qué imágenes proporcionan, etc, constituye una etapa básica en el período de rodadura del método.

Así, en el capítulo 6 se muestra el trabajo *On the stability of some solvable MPDs*, donde se analiza la estabilidad de diversos dominios MPD mediante modelos analíticos fácilmente resolubles. Posteriormente, en el capítulo 7, el trabajo *A view of covalent and ionic bonding from Maximum Probability Domains*, está dedicado al estudio del comportamiento de los MPDs en sistemas covalentes e iónicos sencillos. Ya en el capítulo 8, la aplicación del método sobre un conjunto de cristales covalentes puros e iónicos constituye la base fundamental del artículo *Electron Localization Function and Maximum Probability Domains analysis of semi-ionic oxides crystals, surfaces and surface defects*.



Otra parte del trabajo realizado está aún por publicar. Se ha llevado a cabo, por ejemplo, un estudio preliminar de la aplicabilidad del método en sistemas de posible relevancia tecnológica, en los que se espera que un análisis MPD pueda proporcionar un grado de compresión novedoso. Nos referimos a sistemas con comportamiento de electruros. Un resumen de nuestros resultados se presenta a continuación.

### *Electruros*

Los electruros constituyen un conjunto de sistemas sobre los que se ha vuelto la mirada en años recientes, como consecuencia de las posibles aplicaciones que puedan derivarse de su extraordinaria estructura electrónica. En esta memoria hemos aprovechado nuestra colaboración con el grupo del Dr. Matito en la Universitat de Girona para llevar a cabo análisis MPD sobre una colección de moléculas sencillas con propiedades electruro que han sido previamente caracterizadas mediante QTAIM y ELF [170].

**INTRODUCCIÓN** Los electruros son compuestos iónicos en los cuales existen electrones localizados en posiciones aniónicas que carecen de núcleo [171–173]. La mayor parte de los electruros estudiados y sintetizados hasta el momento son de tipo orgánico. De hecho, el primer electruro cristalino,  $\text{Cs}^+(18\text{C}6)\text{e}^-$ , compuesto de carácter orgánico, fue sintetizado en 1983, y su estructura determinada tres años más tarde [174]. No sería hasta 2003, sin embargo, cuando se sintetizara el primero de naturaleza inorgánica [175]. La etapa clave en la síntesis de un electruro orgánico es aquella en la que un catión, en una disolución de un metal alcalino, queda atrapado por un complejante sin capacidad reductora, como en el caso de un éter corona. De este modo, los cationes interactúan directamente con los complejantes, que los mantienen alejados de los electrones que neutralizan la estructura.

En realidad, se sabe desde hace mucho tiempo que un número pequeño de electrones aislados (uno o dos) pueden quedar atrapados en las vacantes aniónicas de cristales iónicos, en lo que se conocen como centros de color (pues dotan de tal propiedad a los cristales en los que se instalan) o centros F. Estas impurezas han sido objeto de un gran número de estudios tanto teóricos como experimentales que han demostrado, sin lugar a duda, la naturaleza aislada de los electrones atrapados. Así, estructuralmente, los electruros cristalinos pueden entenderse como centros F estequiométricos donde todas las posiciones aniónicas están pobladas por electrones.

La adición de metales alcalinos a zeolitas, minerales microporosos que contienen óxido de aluminio y sílice, genera electrones atrapados en proporciones estequiométricas en un sistema inorgánico. Estos aductos tienen ciertas características propias de electruros, pero el “exceso” de electrones está vinculado a los cationes alcalinos, puesto que comparten el mismo espacio, por lo que hay consenso en que estos materiales no sean considerados verdaderos electruros.

Asimismo, los electrones solvatados pueden ser considerados como precursores de electruros cristalinos. A pesar de la diversidad de compuestos con características similares a los electruros hoy se considera que dichos compuestos lo son cuando nos encontramos antes sólidos cristalinos estequiométricos en los cuales los electrones: (i) actúan como aniones y; (ii) no pueden asociarse ni a enlaces, ni a moléculas, ni a átomos en particular.

La estructura electrónica de electruros y compuestos similares da lugar a sólidos cristalinos fácilmente polarizables, con propiedades ópticas no lineales [176, 177]. El exceso de electrones se ha utilizado con éxito para justificar la magnitud de las primeras y segundas hiperpolarizabilidades.

En el espacio real, la existencia de electrones atrapados puede dar lugar a la aparición de máximos no nucleares de la densidad electrónica (*non nuclear maxima*, NNM) [178], es decir, máximos de  $\rho$  que no se corresponden con la posición de ningún núcleo. La confirmación de la existencia de máximos no nucleares en moléculas y cristales ha dado lugar a imágenes topológicas más complejas que las inicialmente consideradas en la QTAIM, puesto que cada atractor NNM tiene su propia cuenca de atracción, puntos críticos de enlace, propiedades energéticas, etc. Cada NNM, pues, define un subsistema cuántico aislable del resto, con propiedades química propias. En los centros de color del MgO, por ejemplo, las vacantes de anión ocupadas por electrones han sido identificadas con pseudoaniones que actúan como si se trataran de iones óxido [179].

A pesar del interés que estos compuestos suscitan, no se ha publicado ningún análisis MPD sobre ellos hasta el momento. Por ello, hemos decidido examinar con el método MPD algunos de los electruros moleculares más sencillos. Los electruros aquí estudiados son los aductos formados por tres metales alcalinos (Li, Na y K) y la molécula orgánica TCNQ (7,7,8,8-tetraciano-p-quinodimetano).

**METODOLOGÍA** Las geometrías de equilibrio de las moléculas  $M_2$ -TCNQ ( $M = \text{Li, Na, K}$ ) presentan simetría  $C_{2v}$ , todas ellas poseen un estado electrónico triplete y se han obtenido haciendo uso del método DFT / UB3LYP utilizando funciones de base cc-pVDZ para los sistemas con  $M = \text{Li, Na}$  y 6-311G++(2p,2d) para el sistema con  $M = \text{K}$ . En todos los casos se ha realizado un análisis de los modos normales. Para caracterizar la molécula TCNQ (in vacuo) en su estado neutro y en el estado aniónico monovalente se han utilizado los métodos B3LYP y UB3LYP respectivamente, con las bases cc-pVTZ. En cuanto a los cálculos MPD se refiere, se ha escogido una rejilla que engloba completamente a los sistemas en estudio y se ha utilizado el algoritmo de seguimiento del gradiente.

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN** La molécula TCNQ es un compuesto bien conocido con un alto poder oxidante, que se presente en varios estados de oxidación posibles, tales como  $\text{TCNQ}^0$ ,  $\text{TCNQ}^{-1}$ ,  $\text{TCNQ}^{-2}$  y  $\text{TCNQ}^{-3}$  [176]. Cuando entra en contacto con una especie dadora de electrones, suele producirse un proceso redox de transferencia de carga y como resultado la generación de una sal que

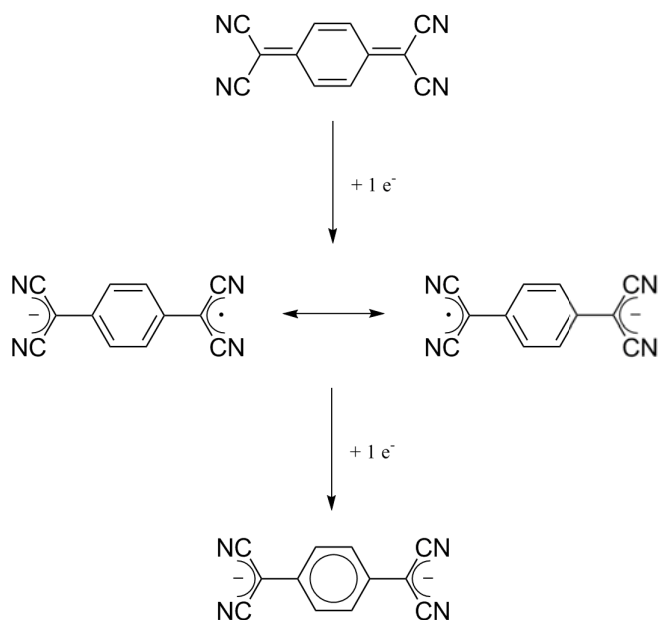
habitualmente puede cristalizarse. Si el reductor es un metal alcalino, las sales resultantes presentan características electrónicas y magnéticas inusuales debido a las propiedades del proceso de transferencia de carga [180].

Cuando la estequiometría es 1:1, aductos tipo M-TCNQ, el electrón de valencia del metal se transfiere a la fracción TCNQ. La estructura electrónica de estos aductos no presenta características extrañas. Sin embargo, cuando la estequiometría es 2:1 y se forman las sales  $M_2$ -TCNQ, un electrón de la parte  $M_2$  se pierde formando un catión radical  $M_2^{\bullet+}$ . Este electrón es captado por el TCNQ formando un anión radical  $TCNQ^{\bullet-}$ , de tal modo que las sales  $M_2$ -TCNQ son formalmente sales en las cuales existe un par iónico radical, denotado como  $M_2^{\bullet+}TCNQ^{\bullet-}$ .

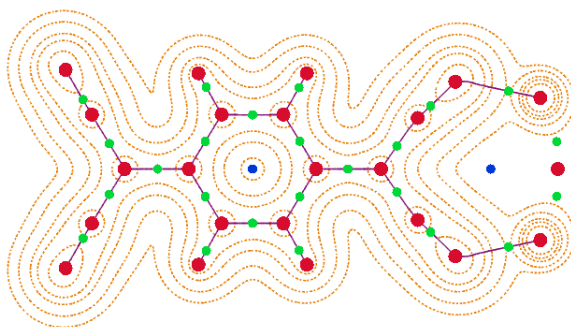
Las sales  $M_2^{\bullet+}TCNQ^{\bullet-}$  poseen propiedades típicas del comportamiento de electruros. Su formación consta de dos etapas. En una primera, se produce la transferencia de un electrón de la fracción  $M_2$  al TCNQ, y la formación del par iónico radical  $M_2^{\bullet+}TCNQ^{\bullet-}$ . En la segunda etapa, el electrón de valencia restante en  $M_2^{\bullet+}$ , muy polarizable, se ve sometido a la interacción de los dos nitrógenos constitutivos de  $TCNQ^{\bullet-}$  más cercanos, situándose en el espacio intersticial. Las sales M-TCNQ no forman electruros puesto que, cuando el electrón de valencia es transferido a la fracción TCNQ, ningún electrón permanece en  $M^+$ , y no se produce interacción alguna con los pares electrónicos de los nitrógenos próximos.

El proceso de transferencia de carga desde la fracción  $M_2$  hasta TCNQ provoca un cambio en la topología de la densidad electrónica del sistema, además de un cambio en la propia estructura de la especie TCNQ. En su estado neutro se caracteriza por una estructura quinoide en la cual el anillo central no posee aromaticidad. Sin embargo, cuando la molécula se reduce, la estructura molecular de la misma se ve fuertemente alterada por la adición de electrones [181]. Así, la introducción de carga negativa induce la aromatización del anillo central y provoca un alargamiento de la longitud de los enlaces dobles exocíclicos, que devienen en enlaces simples en el caso del  $TCNQ^{-2}$ . Una representación esquemática puede verse en la Figura 4. Simultáneamente, el electrón de valencia remanente en  $M_2^{\bullet+}$  genera un máximo no nuclear de la densidad electrónica, que se sitúa entre ambos metales M, aunque ligeramente desplazado con respecto a la línea que los une. La presencia del NNM da lugar a la aparición de un nuevo punto crítico de anillo en la densidad electrónica, como puede verse en la Figura 5, para el caso particular de  $Li_2$ -TCNQ. La figura permite observar con claridad la presencia del máximo no nuclear, corroborada también por un claro máximo en la función ELF (Figura 6).

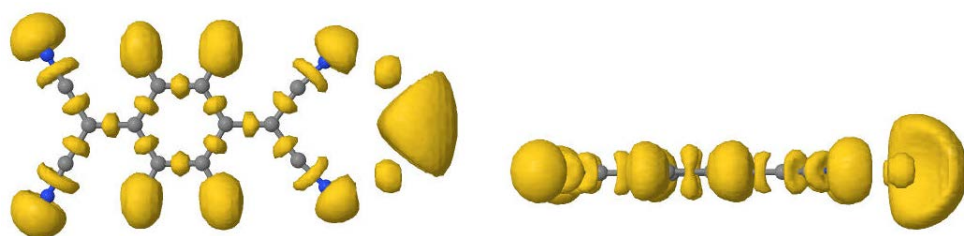
Examinemos ahora los dominios MPD. Nos centraremos primeramente en el sistema con Li, y buscaremos un dominio  $\Omega_1$ , intentando como dominio semilla un pequeño cubo situado entre los átomos de Li. La optimización así diseñada concluye con éxito, obteniéndose un dominio que es claramente identificable con el máximo no nuclear de la densidad. (Fig. 7). El valor óptimo de  $p_1$  es 0.805, y la población electrónica promedio es  $\langle N_{\Omega_1} \rangle = 0.956 e^-$ . Estos valores confirman,



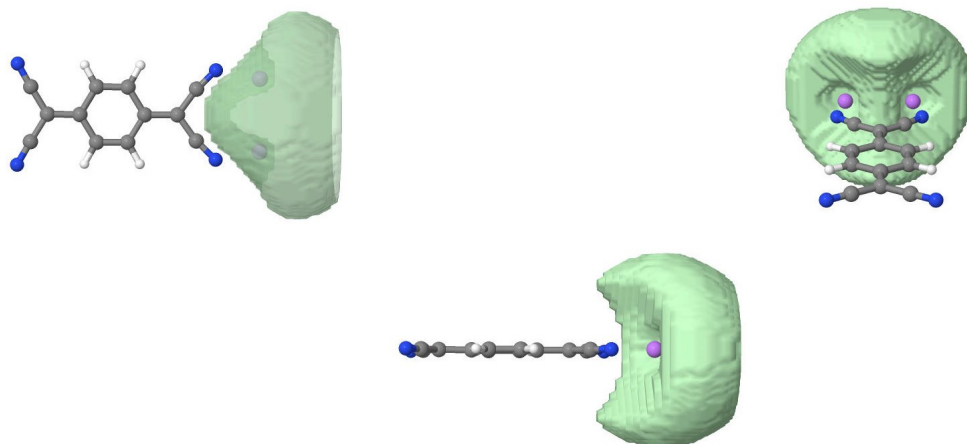
**Figura 4:** Evolución de la estructura electrónica de la molécula TCNQ en reducciones sucesivas desde una estructura quinoide no aromática hasta otra fuertemente aromática.



**Figura 5:** Topología de la estructura optimizada (UB3LYP//cc-pVDZ) de la molécula  $\text{Li}_2^+\text{TCNQ}^{\bullet-}$ . En rojo se observa un NNM entre los átomos de Li, junto con su punto de anillo asociado (en azul). También se han representado isólineas de la densidad electrónica en naranja.



**Figura 6:** Diferentes perspectivas para la isosuperficie de la función ELF con  $|\eta| = 0.8 \text{ua}$  en el sistema  $\text{Li}_2\text{-TCNQ}$ . El lóbulo con forma de gajo a la derecha de cada imagen representa la cuenca del NNM.



**Figura 7:** Diferentes perspectivas del MPD optimizado que maximiza la probabilidad de encontrar un electrón en la región correspondiente al máximo no nuclear del sistema  $\text{Li}_2\text{-TCNQ}$ . En la imagen superior izquierda, el dominio se ha hecho translúcido para poder apreciar que los átomos de Li no forman parte del mismo.

sin lugar a dudas, la presencia del electrón localizado, y dotan de sentido físico y químico al máximo de la densidad. El alto valor de  $p_1$  es característico de los dominios de *core* de los átomos. Por ejemplo,  $p_2 = 0.925$  para el dominio  $\Omega_2$  que caracteriza el core en el átomo de Li en el vacío. Además la varianza de la población electrónica para este  $\Omega_1$  es baja,  $\sigma^2 = 0.203$ . Si bien la varianza para el dominio de *core* del Li es aún más pequeña  $\sigma^2 = 0.078$ , el valor obtenido para el NNM es claramente inferior a la varianza habitual (que normalmente se encuentra en un rango en torno a 0.6 - 1.2) para dominios que pueden ser considerados como dominios de enlace o pares solitarios. Todos estos datos hablan de una región fuertemente estructurada.

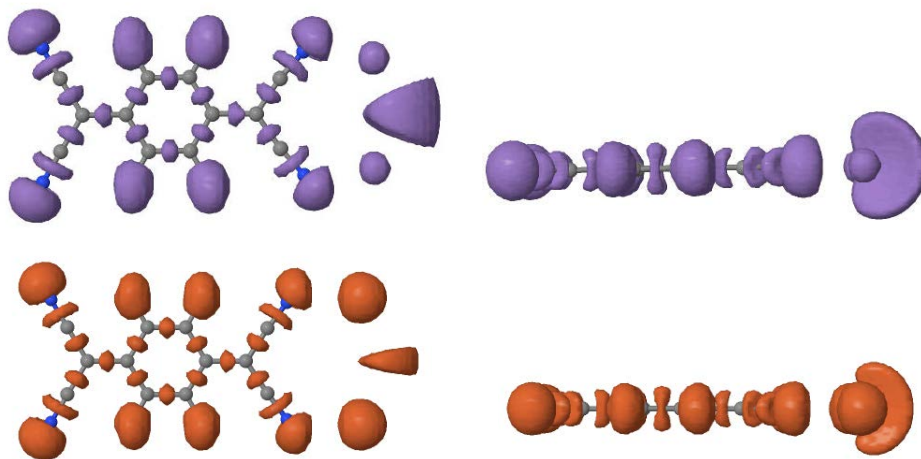
Llegados a este punto, y dado que la fracción  $M_2^{\bullet+}$  aún dispone de un electrón de valencia, podríamos pensar en la posibilidad de que éste pudiera también ser transferido al TCNQ, dada la versatilidad mostrada por esta especie en cuanto a su estado de oxidación se refiere. Por ello, también emprendimos la búsqueda de un dominio que maximice dos electrones entre los átomos de Li. Tras variados esfuerzos, hemos concluido que dicho dominio no existe. Por ejemplo, tras tomar el mismo pequeño cubo inicial utilizado para maximizar  $p_1$ , el MPD obtenido se utilizó como punto de partida para obtener un posible recinto  $\Omega_2$ . Tras múltiples intentos, concluimos que: (i) o bien el electrón extra es capturado por los electrones aún restantes en la fracción  $M_2^{\bullet+}$  (del *core* de uno de los dos átomos alcalinos), dejando un átomo de Li en el interior del dominio optimizado; o (ii) el dominio obtenido se desplaza para disponer de uno de los electrones de uno de los enlace C-N o de los pares solitarios de los átomos de nitrógeno.

La sustitución de Li por Na y K no altera sustancialmente ni los resultados ni las conclusiones ya examinadas en el compuesto litiado. En los dos casos se obtiene un NNM de la densidad electrónica, con topología molecular homomorfa a la ya presentada y con presencia de atractores en la función ELF (Fig. 8). También hemos conseguido optimizar sin problemas dominios  $p_1$  en la posición del máximo no nuclear. En los dos casos,  $\Omega_1$  se encuentra entre los dos átomos metálicos, sin que los *cores* de estos últimos penetren en el interior de la región optimizada.

La evolución de las propiedades del dominio MPD se encuentran en la Tabla 4. Obsérvese como  $p_1$  y  $\langle N_{\Omega_1} \rangle$  disminuyen monótonamente en la serie Li-K, y cómo  $\sigma^2$  aumenta, mostrando una progresiva desestructuración del dominio. Las probabilidades  $p_1$  aquí obtenidas sugieren la existencia de un verdadero subsistema cuántico aislable de todo el sistema en su conjunto.

También se han tratado de aislar MPDs que maximizaran dos electrones en torno a la posición del máximo no nuclear para los compuestos de sodio y potasio, en ambos casos sin éxito. Al igual que en el compuesto litiado, a medida que el dominio se optimizaba, el electrón extra o bien se tomaba de los pares libres del nitrógeno, o de uno de los enlaces C-N próximos, o de los *cores* metálicos.

Tenemos por tanto evidencias proporcionadas por tres métodos independientes de que la existencia de dominios NNM es consustancial a este tipo de



**Figura 8:** Diferentes perspectivas para la isosuperficie de la función ELF con  $|\eta| = 0.8 \text{ ua}$  en los sistemas  $\text{Na}_2\text{-TCNQ}$  (arriba) y  $\text{K}_2\text{-TCNQ}$  (abajo). El lóbulo con forma de gajo a la derecha de cada imagen corresponde a la cuenca del NNM.

	$\text{Li}_2\text{-TCNQ}$	$\text{Na}_2\text{-TCNQ}$	$\text{K}_2\text{-TCNQ}$
$p_0$	0.121	0.164	0.189
$p_1$	0.805	0.749	0.714
$p_2$	0.071	0.082	0.090
$\langle N_{\Omega_1} \rangle$	0.956	0.927	0.912
$\sigma^2$	0.203	0.260	0.296

**Tabla 4:** Probabilidades ( $p_i$ ), poblaciones ( $\langle N_{\Omega_1} \rangle / e^-$ ) y varianzas ( $\sigma^2$ ) para los dominios que maximizan  $p_1$  en los distintos sistemas  $\text{M}_2\text{-TCNQ}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ).

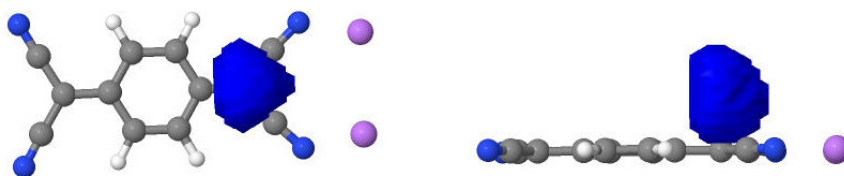
sistemas, y de que la región del espacio tridimensional correspondiente contiene prácticamente un electrón. Puesto que no hemos podido encontrar regiones  $\Omega_2$ , el proceso por el cual el sistema adquiere características de electruro se debe fundamentalmente a la transferencia de carga de un electrón desde la unidad  $M_2$  a la unidad TCNQ, formándose como se comentó anteriormente el complejo  $M_2^{\bullet+}TCNQ^{\bullet-}$ .

Un experimento interesante consiste en intentar localizar el electrón transferido a la unidad TCNQ. Así se identificaría el par electrónico que entra en juego en este proceso: el electrón que permanece cerca de la unidad  $M_2$  y el electrón transferido. La localización de este electrón en la unidad TCNQ es notablemente difícil, pues la multiplicidad de dominios que maximizan un electrón en esta fracción del sistema es grande. Es posible, no obstante, obtener evidencias indirectas analizando la estructura electrónica del anión radical. Como ya se ha avanzado, la unidad TCNQ en su estado neutro presenta estructura quinoide, que se aromatiza a medida que la reducción progresa.

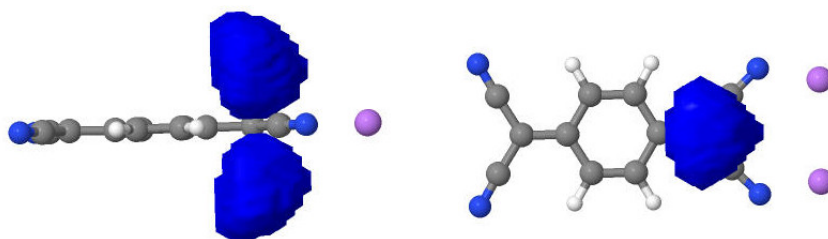
En nuestros sistemas, los carbonos exocíclicos deben tener un cierto carácter radical (Fig. 4), por lo que el comportamiento de los MPDs debería ser similar al que se encuentra en los radicales orgánicos, como el radical metilo,  $CH_3^{\bullet}$ , de simetría  $D_{3h}$ . Los estudios llevados a cabo sobre este compuesto ofrecen una imagen MPD característica: existen dos dominios independientes que maximizan  $p_1$  a ambos lados del plano molecular, con  $p_1 = 0.475$ . En estas regiones  $\Omega_1$ , cuya varianza en la población electrónica es  $\sigma^2 = 0.648$ , existe una probabilidad  $p_0$  no despreciable ( $p_0 = 0.303$ ). Este hecho es consecuencia de que a ambos lados del plano molecular pueden existir dominios  $\Omega_1$ . Dada la presencia de los MPDs  $\Omega_1$ , cabe preguntarse acerca de la existencia de un dominio  $\Omega_2$  como unión de las dos regiones monoelectrónicas  $\Omega_1$ . Este dominio puede en verdad optimizarse, aunque el valor  $p_2 = 0.363$ , con  $\sigma^2 = 1.136$ , indica que se trata de una región mucho menos estructurada que en los casos anteriores. Una situación similar ocurre en el estado de transición  $D_{3h}$  en el proceso de inversión de la molécula de amoníaco ( $NH_3$ ) [154]. Existen dos dominios monoelectrónicos bien definidos a ambos lados del plano molecular y también se puede optimizar la región bielectrónica. Con estos precedentes y dado que el anión radical  $TCNQ^{\bullet-}$  tiene cierta semejanza con el radical metilo, la aparición de los dominios mono y bielectrónicos que acabamos de describir constituiría otra prueba indirecta de que el proceso de transferencia de carga se ha producido como se espera. Además, estos dominios espaciales no debieran aparecer en la molécula neutra TCNQ.

Hemos, por tanto, buscado dominios de uno y dos electrones sobre los carbonos exocíclicos en los distintos complejos  $M_2^{\bullet+}TCNQ^{\bullet-}$ . Para el caso de  $M = Li$ , las Figuras 9 y 10 muestran los dominios que maximizan uno y dos electrones respectivamente. Hemos encontrado imágenes similares para el resto de sistemas estudiados,  $Na_2$ -TCNQ y  $K_2$ -TCNQ. La Tabla 5 resume sus propiedades. Todas las regiones que maximizan uno y dos electrones son similares. En todos los





**Figura 9:** Diferentes perspectivas del dominio que maximiza  $p_1$  para el compuesto  $\text{Li}_2\text{-TCNQ}$ , situado sobre el carbono exocíclico directamente enlazado al anillo central más próximo a la unidad  $\text{Li}_2$ . Existe un dominio equivalente en la parte inferior del plano molecular.



**Figura 10:** Diferentes perspectivas del dominio que maximiza  $p_2$  para el compuesto  $\text{Li}_2\text{-TCNQ}$ , situado sobre el carbono exocíclico directamente enlazado al anillo central más próximo a la unidad  $\text{Li}_2$ . Se puede imaginar como la unión de dos dominios que maximizan  $p_1$ .

	Dominio de un electrón			Dominio de dos electrones		
	Li <sub>2</sub> -TCNQ	Na <sub>2</sub> -TCNQ	K <sub>2</sub> -TCNQ	Li <sub>2</sub> -TCNQ	Na <sub>2</sub> -TCNQ	K <sub>2</sub> -TCNQ
$p_0$	0.324	0.324	0.323	0.089	0.090	0.089
$p_1$	0.438	0.437	0.437	0.278	0.278	0.277
$p_2$	0.198	0.198	0.199	0.335	0.334	0.334
$p_3$	0.036	0.037	0.037	0.206	0.205	0.206
$\langle N_{\Omega} \rangle$	0.957	0.959	0.960	1.955	1.952	1.959
$\sigma^2$	0.698	0.702	0.710	1.321	1.324	1.328

**Tabla 5:** Probabilidades ( $p_i$ ), poblaciones ( $\langle N_{\Omega} \rangle/e^-$ ) y varianzas ( $\sigma^2$ ) para los dominios que maximizan la existencia de uno y dos electrones localizados sobre el carbono exocíclico más próximo a la fracción  $M_2$  para los complejos  $M_2$ -TCNQ ( $M = \text{Li, Na, K}$ ).

casos, las poblaciones electrónicas obtenidas están próximas al valor nominal. Esta igualdad en los valores calculados difiere de lo encontrado para la región localizada en el NNM. Todos los fragmentos  $\text{TCNQ}^{\bullet-}$  pueden así entenderse como la misma entidad química, al contrario que para los dominios NNM, cuya naturaleza evoluciona significativamente en los distintos compuestos estudiados.

También hemos verificado que estos resultados son característicos de la molécula TCNQ, obteniendo los dominios que maximizan  $p_1$  y  $p_2$  sobre los carbonos exocíclicos en las moléculas aisladas neutras y aniónicas. En el primer caso no pudieron encontrarse dominios ni  $\Omega_1$  ni  $\Omega_2$ , mientras que en el segundo, los dos tipos de soluciones fueron fácilmente identificables. Las funciones de distribución, así como los momentos de las mismas son semejantes a las encontradas para los dominios de los complejos  $M_2$ -TCNQ.

**CONCLUSIONES** El proceso de transferencia electrónica entre  $M_2$  y TCNQ genera, sin duda, un punto crítico (3,-3) en  $\rho$  correspondiente a un máximo no nuclear. Éste es perfectamente identificable y localizable, tanto mediante el análisis de la función ELF como en el formalismo MPD. Se trata de subsistema cuántico claramente establecido. En segundo lugar, el electrón transferido a la unidad TCNQ provoca un cambio en la estructura electrónica de esta última hacia un radical anión que es también perfectamente identificable.

## ANEXO

Breve presentación del código computacional MPD.

El código computacional MPD utiliza un fichero *.wfn* que describe funciones de onda Hartree–Fock o pseudo funciones de onda monodeterminantales, y permite un análisis probabilístico, la generación y manipulación de las rejillas volumétricas que representan dominios espaciales y la optimización de un determinado recinto para maximizar la probabilidad de encontrar un número entero y exacto de electrones en él. Está basado en tres módulos:

1. *ProbaDomain*: genera y transforma dominios
2. *ProbaCpt*: calcula probabilidades
3. *ProbaOpt*: optimiza dominios

El código implementa dos tipos de algoritmos de optimización:

1. *Discreto o de aceptación/rechazo*: realiza ciertas perturbaciones en la superficie del dominio añadiendo o eliminando pequeños paralelepípedos. Si la adición o eliminación conlleva un aumento de la probabilidad deseada, el proceso se acepta.
2. *De seguimiento del gradiente (Steepest Descent)*: hace uso del concepto de las derivadas de forma. La derivada indica dónde hay que añadir o eliminar los pequeños cubos sobre la superficie del dominio con el fin de aumentar la probabilidad.

Las opciones básicas del programa se presentan a continuación, divididas en las tres partes de las que consta el código. Las palabras clave en negrita denotan comandos y/o parámetros, mientras que aquellas en cursiva hacen referencia a valores y/o nombres de fichero.

### *ProbaDomain*

- **Extract Atoms** *file\_name.wfn*

Extrae las posiciones de los átomos del archivo *.wfn*. Este comando ha de ser ejecutado al menos una vez durante un cálculo *ProbaDomain*.

- **New Grid \ End Grid**

Genera una nueva rejilla cuboidal, sin la presencia de ningún dominio, mediante los siguientes parámetros, seguido cada uno de ellos por su valor. Este comando se debe ejecutar al menos una vez durante un cálculo *ProbaDomain*.

**xmin, ymin, zmin, xmax, ymax, zmax**: límites de la rejilla

**nbX, nbY, nbZ**: número de intervalos en lo que se divide la rejilla en cada dirección

- **Read Domain \ End Read**  
 Recupera y utiliza un dominio ya existente en un archivo *.cube*.  
 File *domain\_file\_name.cube*
- **Save Domain \ End Save**  
 Guarda el dominio actual.  
 File *domain\_file\_name.cube*
- **Join Cuboid \ End Join**  
 Añade un dominio ya existente. Mediante esta opción, se puede llevar a cabo la unión de varios recintos uno a uno.  
 File *domain\_file\_cube.cube*
- **Complement Domain** Obtiene el dominio complementario guardado en memoria. El dominio final generado consistirá en todo el espacio molecular menos el dominio complementado. Esta operación no necesita de más parámetros adicionales.
- **Rotate Domain \ End Rotate**  
 Rota un dominio respecto a las direcciones *x*, *y* o *z* por un determinado ángulo expresado en *radianes*.  
 Angle *value*  
 Axis *x*, *y* o *z*
- **Intersect Domain \ End Intersect**  
 Realiza la operación de intersección entre el dominio actual y otro dado por  
 File *domain\_file\_name.cube*
- **Minus Domain \ End Minus**  
 Sustraer del dominio actual un segundo dominio dado por  
 File *domain\_file\_name.cube*
- **MinusFrom Domain \ End MinusFrom**  
 Sustraer el dominio actual de un segundo dominio dado por  
 File *domain\_file\_name.cube*

Los comandos *Complement*, *Rotate*, *Reflect*, *Intersect*, *Minus*, *MinusFrom* y *Save* actúan sobre el último dominio leído, construido o unido siguiendo el orden establecido en el archivo de *input* del programa.

\* Dos pequeñas muestras de archivos de *input* para el subprograma *Proba-Domain*:

```

1 ExtractAtoms file_name.wfn
2
3 New Grid
4   xmin -5.
5   ymin -5.
6   zmin -5.
7   xmax 5.
8   ymax 5.
9   zmax 5.
10  nbX 100
11  nbY 100
12  nbZ 100
13 End New
14
15 Join Cuboid
16   xmin -0.5
17   ymin -0.6
18   zmin -0.4
19   xmax 0.7
20   ymax 0.6
21   zmax 0.8
22 End Join
23
24 Save Domain
25   File domain_file_name.cube
26 End Save

```

```

1 ExtractAtoms file_name.wfn
2
3 New Grid
4   xmin -6.
5   ymin -6.
6   zmin -6.
7   xmax 6.
8   ymax 6.
9   zmax 6.
10  nbX 80
11  nbY 80
12  nbZ 80
13 End New
14
15 Read Domain
16   File domain_file_name.cube
17 End Read
18
19 Rotate Domain
20   Angle 3.1415
21   Axis x
22 End Rotate
23
24 Save Domain
25   File domain_file_name.cube
26 End Save

```

Los espacios dejados en blanco al comienzo de cada línea correspondiente a cada parámetro y la separación entre comandos no son obligatorios.

El comando *New Grid* \ *End New* se puede omitir (aunque al menos una vez ha de ser ejecutado), pero hay que prestar atención a la hora de interactuar con diferentes dominios al mismo tiempo. Aquellos dominios creados con *nb<sub>i</sub>* (*i* = X,Y,Z) diferentes no se pueden manipular conjuntamente debido a que

sus tamaños son incompatibles. Por el contrario, no existen inconvenientes en la manipulación conjunta de diferentes dominios creados con  $n_{bi}$  idénticos con tamaños de la rejilla globales distintos.

### *ProbaCpt*

Calcula de probabilidades en un recinto cualquiera. Necesita los ficheros *.cube* de dominio y *.wfn* de la función de onda del sistema.

- **DomainFile** *domain\_file\_name.cube*  
Nombre del archivo que contiene el dominio para el cual se realiza el cálculo de probabilidades.
- **WFNFile** *file\_name.wfn*  
Nombre del archivo que contiene la función de onda.
- **WFNFormat** *Gaussian*  
Formato de la función de onda, correspondiente al archivo *.wfn* de Gaussian.
- **BaseType** *CartesianGaussian*  
Tipo de las funciones de base empleadas.

Para un cálculo *ProbaCpt* las cuatro líneas anteriores son obligatorias, no siendo necesarios más comandos.

### *ProbaOpt*

Optimiza un dominio que maximiza la probabilidad de encontrar un número determinado de electrones en él. El fichero de entrada consta de la entrada a *ProbaCpt* y de palabras clave extra:

- **DomainFile** *domain\_file\_name.cube*
- **WFNFile** *file\_name.wfn*
- **WFNFormat** *Gaussian*
- **BaseType** *CartesianGaussian*
- **Spin** *OFF / ON*  
Activa o desactiva el cálculo de probabilidades dependientes del espín.
  - OFF  
**nu value:** número de electrones
  - ON  
**na value:** número de electrones  $\alpha$   
**nb value:** número de electrones  $\beta$

Los siguientes comando son opcionales:

- **PrintCriter** *value*  
Número de pasos de optimización empleados para escribir las cantidades calculadas (probabilidades, poblaciones ...). Por defecto, 1 (a cada paso de optimización se escriben las cantidades calculadas).
- **SavingCriter** *value*  
Número de pasos de optimización necesarios para guardar los dominios intermedios generados durante el proceso de optimización. El valor por defecto es 1 (a cada paso de optimización, se guarda el dominio obtenido).
- **OptimizationOrder** *0 / 1*  
Define el tipo de algoritmo de optimización empleado. Por defecto, el valor es 0.  
→ *0*: método discreto o de aceptación/rechazo  
→ *1*: método de seguimiento del gradiente
- **CompressMode** *PConst*  
Permite ejercer una presión externa durante el proceso de optimización.  
**P\_ext** *value*
- **Contraint** *ON*  
Permite que la optimización se lleve a cabo en el interior de otro dominio establecido.  
**ContraintFile** *domain\_file\_name.cube*

★ Ejemplo de fichero de *input* para el subprograma *ProbaCpt*

```
1 DomainFile domain_file_name.cube
2
3 WFNFile file_name.wfn
4
5 WFNFormatFile Gaussian
6
7 BaseType CartesianGaussian
```

★ Ejemplo de fichero de *input* para el subprograma *ProbaOpt*

```
1 DomainFile domain_file_name.cube
2
3 WFNFile file_name.wfn
4
5 WFNFormatFile Gaussian
6
7 BaseType CartesianGaussian
8
9 Spin OFF
10   nu 2
11
12 PrintCriter 10
13
14 SavingCriter 50
15
16 OptimizationOrder 1
```

Los espacios dejados en blanco al comienzo de cada línea correspondiente a cada parámetro y la separación entre comandos no son obligatorios.



## 5.5 REFERENCIAS

- [146] R. F. W. BADER, *Atoms in Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1990. (Citada en las páginas 136, 138, y 156.)
- [147] R. F. W. BADER AND M. E. STEPHENS, *Spatial localization of the electronic pair and number distributions in molecules*, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975), pp. 7391–7399. (Citada en las páginas 136 y 140.)
- [148] J. G. ÁNGYÁN, M. LOOS, AND I. MAYER, *Covalent bond orders and atomic valence indices in the topological theory of atoms in molecules*, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994), pp. 5244–5248. (Citada en la página 136.)
- [149] X. FRADERA, J. POATER, S. SIMON, M. DURAN, AND M. SOLÀ, *Electron-pairing analysis from localization and delocalization indices in the framework of the atoms-in-molecules theory*, *Theor. Chem. Acc.*, 108 (2002), pp. 214–224. (Citada en la página 136.)
- [150] R. F. W. BADER AND M. E. STEPHENS, *Fluctuation and correlation of electrons in molecular system*, *Chem. Phys. Lett.*, 26 (1974), pp. 445–449. (Citada en la página 140.)
- [151] A. SAVIN, B. SILVI, AND F. COLONNA, *Topological analysis of the electron localization function applied to delocalized bonds*, *Can. J. Chem.*, 74 (1996), pp. 1088–1096. (Citada en la página 140.)
- [152] E. CANCÈS, R. KERIVEN, F. LODIER, AND A. SAVIN, *How electrons guard the space: shape optimization with probability distribution criteria*, *Theor. Chem. Acc.*, 111 (2004), pp. 373–380. (Citada en las páginas 140, 142, 143, 146, 147, y 148.)
- [153] E. FRANCISCO, A. MARTÍN PENDÁS, AND M. A. BLANCO, *Electron number probability distributions for correlated wave functions*, *J. Chem. Phys.*, 126 (2007), pp. 094102:1–13. (Citada en las páginas 140 y 143.)
- [154] O. MAFRA LOPES JR., *Retrouver les structures de Lewis à partir des fonctions d'onde*, PhD thesis, École Doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre, 2010. (Citada en las páginas 145, 156, y 167.)
- [155] S. NOURY, X. KROKIDIS, F. FUSTER, AND B. SILVI, *Computational tools for the electron localization function topological analysis*, *Computers & Chemistry*, 23 (2009), pp. 597–604. (Citada en la página 146.)
- [156] A. SCEMAMA, M. CAFFAREL, AND A. SAVIN, *Maximum Probability Domains from Quantum Monte Carlo calculations*, *J. Comput. Chem.*, 28 (2007), pp. 442–454. (Citada en las páginas 147 y 151.)

- [157] J. SOKOLOWSKI AND J. P. ZOLESIO, *Introduction to shape optimization: shape sensitivity analysis*, vol. 10, Springer series in computational mathematics, Springer, Berlin, 1992. (Citada en la página 147.)
- [158] M. MENÉNDEZ AND A. MARTÍN PENDÁS, *On the stability of some analytically solvable Maximum Probability Domains*, *Theor. Chem. Acc.*, 133 (2014), pp. 1539:1–8. (Citada en las páginas 147 y 155.)
- [159] A. SAVIN, *Reviews of Modern Quantum Chemistry*, K. D. Sen, Ed. World Scientific Publishing, Singapore, 2002. (Citada en las páginas 149 y 150.)
- [160] A. GALLEGOS, R. CARBÓ-DORCA, F. LODIER, E. CANCÈS, AND A. SAVIN, *Maximal Probability Domains in linear molecules*, *J. Comput. Chem.*, 26 (2005), pp. 455–460. (Citada en las páginas 150 y 152.)
- [161] E. CHAMORRO, P. FUENTEALBA, AND A. SAVIN, *Electron probability distribution in AIM and ELF basins*, *J. Comput. Chem.*, 24 (2002), pp. 496–504. (Citada en la página 150.)
- [162] O. MAFRA LOPES JR., B. BRAÏDA, M. CAUSÀ, AND A. SAVIN, *Understanding Maximum Probability Domains with simple models*, *Prog. Theor. Chem. Phys.*, 22 (2012), pp. 173–184. (Citada en la página 156.)
- [163] A. D. BECKE AND K. E. EDGECOMBE, *A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems*, *J. Chem. Phys.*, 92 (1990), pp. 5397–5403. (Citada en la página 158.)
- [164] B. SILVI AND A. SAVIN, *Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions*, *Nature*, 371 (1994), pp. 683–686. (Citada en la página 158.)
- [165] A. SAVIN, *Phase transition in iodine: a chemical picture*, *J. Phys. Chem. Sol.*, 65 (2004), pp. 2025–2029. (Citada en la página 158.)
- [166] A. SAVIN, *On the significance of ELF basins*, *J. Chem. Sci.*, 117 (2005), pp. 473–475. (Citada en la página 158.)
- [167] M. CAUSÀ AND A. SAVIN, *Maximum Probability Domains in the solid-state structures of the elements: the diamond structure*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 637 (2011), pp. 882–884. (Citada en la página 159.)
- [168] K. HENDRICKX, B. BRAÏDA, P. BULTINCK, AND P. C. HIBERTY, *More insight in multiple bonding with Valence Bond theory*, *Comp. Theor. Chem.*, (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2014.09.007>. (Citada en la página 159.)
- [169] M. CAUSÀ AND A. SAVIN, *Maximum Probability Domains in crystals: The rock-salt structure*, *J. Phys. Chem. A*, 115 (2011), pp. 13139–13148. (Citada en la página 159.)

- [170] E. MATITO, (en preparación). (Citada en la página 160.)
- [171] J. L. DYE, *Electrides: Ionic salts with electrons as the anions*, *Science*, 247 (1990), pp. 663–668. (Citada en la página 160.)
- [172] J. L. DYE, *Electrons as anions*, *Science*, 301 (2003), pp. 607–608. (Citada en la página 160.)
- [173] J. L. DYE, *Electrides: Early examples of quantum confinement*, *Acc. Chem. Res.*, 42 (2009), pp. 1564–1572. (Citada en la página 160.)
- [174] S. B. DAWES, D. L. WARD, R. H. HUANG, AND J. L. DYE, *First electride crystal structure*, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986), pp. 3534–3535. (Citada en la página 160.)
- [175] S. MATSUISHI, Y. TODA, M. MIYAKAWA, K. HAYASHI, T. KAMIYA, M. HIRANO, I. TANAKA, AND H. HOSONO, *High-density electron anions in a nanoporous single crystal:  $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}(4e^-)$* , *Science*, 301 (2003), pp. 626–629. (Citada en la página 160.)
- [176] Z. J. LI, F. F. WANG, Z. R. LI, H. L. XU, X. R. HUANG, D. WU, W. CHEN, G. T. YU, F. L. GU, AND Y. AOKI, *Large static first and second hyperpolarizabilities dominated by excess electron transition for radical ion pair salts  $M_2^{•+}TCNQ^{•-}$  ( $M= Li, Na, K$ )*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 (2009), pp. 402–408. (Citada en la página 161.)
- [177] M. GARCIA-BORRÀS, M. SOLÀ, J. M. LUIS, AND B. KIRTMAN, *Electronic and vibrational nonlinear optical properties of five representative electrides*, *J. Chem. Theor. Comp.*, 8 (2012), pp. 2688–2697. (Citada en la página 161.)
- [178] A. MARTÍN PENDÁS, M. A. BLANCO, A. COSTALES, P. MORI-SÁNCHEZ, AND V. LUAÑA, *Non-nuclear maxima of the electron density*, *Phys. Rev. Lett.*, 83 (1999), pp. 1930–1933. (Citada en la página 161.)
- [179] P. MORI-SÁNCHEZ, J. M. RECIO, B. SILVI, C. SOUSA, A. MARTÍN PENDÁS, V. LUAÑA, AND F. ILLAS, *Rigorous characterization of oxygen vacancies in ionic oxides*, *Phys. Rev. B*, 66 (2002), pp. 075103:1–6. (Citada en la página 161.)
- [180] H. OKAMOTO, K. IKEGAMI, T. WAKABAYASHI, Y. ISHIGE, J. TOGO, H. KISHIDA, AND H. MATSUZAKI, *Ultrafast photoinduced melting of a spin-peierls phase in an organic charge–transfer compound, K-Tetracyanoquinodimethane*, *Phys. Rev. Lett.*, 96 (2006), pp. 037405:1–4. (Citada en la página 162.)
- [181] B. MILIÁN, R. POU-AMÉRIGO, R. VIRUELA, AND E. ORTÍ, *A theoretical study of neutral and reduced tetracyano-p-quinodimethane (TCNQ)*, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 709 (2004), pp. 97–102. (Citada en la página 162.)

## **Parte III**

# **Dominios de Probabilidad Máxima: Discusión de resultados**



6 | ARTÍCULO: *ON THE STABILITY OF  
SOME ANALYTICALLY SOLVABLE MAXIMUM  
PROBABILITY DOMAINS*

## 6.1 DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

La estabilidad de algunos dominios de probabilidad máxima (MPDs) se examina a partir de un conjunto de modelos analíticos que poseen solución. Las regiones MPDs son regiones del espacio físico que maximizan la probabilidad de encontrar un número entero y exacto de electrones, y se ha demostrado que ofrecen imágenes características de *cores*, pares solitarios, pares enlazantes, etc.

Los MPDs constituyen una nueva herramienta con la que analizar la distribución de los electrones en el espacio real. Se obtienen mediante técnicas de optimización numéricas de un dominio tridimensional tomadas de la teoría de optimizaciones dependiente de la forma, y basadas en el concepto de las derivadas de la forma (*shape derivatives*). La optimización de las diferentes regiones requiere del cumplimiento de ciertas condiciones matemáticas. Una condición necesaria pero no suficiente para que un región sea considerada como un MPD es que la derivada de la forma de la probabilidad de encontrar un número de electrones arbitrarios,  $p_v$ , se anule. Algunos trabajos anteriores han demostrado que el verdadero carácter de máximo local (o global) de los MPDs no se puede determinar con facilidad, pues surgían dudas acerca de la estabilidad de los dominios obtenidos, es decir, acerca de la verdadera naturaleza de los puntos estacionarios encontrados mediante el algoritmo de optimización.

En el presente artículo, se muestran los primeros pasos en la utilización de la Hessiana dependiente de la forma (*shape Hessian*), junto con las derivadas dependientes de la forma, como herramienta para obtener información acerca de la verdadera naturaleza de la soluciones numéricas encontradas.

Mediante el empleo de sencillas funciones de onda analíticas para modelos atómicos y sistemas moleculares, se ha podido obtener un conjunto diverso de MPDs, y en muchos casos, discernir sobre su carácter de máximo o sobre la degeneración de las distintas soluciones generadas.

La principal conclusión observada es que a nivel Hartree-Fock se encuentra una grandísima degeneración de las posibles y diferentes soluciones. Dicha degeneración es consecuencia de la independencia estadística de los electrones  $\alpha$  y  $\beta$ . Así por ejemplo, en el sistema atómico modelo de dos electrones del átomo de He, construido mediante orbitales analíticos  $1s$  del átomo de hidrógeno para una función de onda monodeterminantal ( $\Psi = |1s\bar{1}s|$ ), solo la maximización de  $p_1$  tiene significado desde un punto de vista físico. Si se considera una región  $\Omega$  tal que ella y su complementaria completen el espacio,  $p_1$  muestra la probabilidad de que exactamente un electrón se encuentre en dicha región. En estas condiciones,  $p_1 = 2S(1 - S)$ , y se observa de manera general que existe una infinidad de regiones que maximizan  $p_1$  con  $p_1 = 1/2$ , para las cuales el solapamiento entre orbitales es  $S = 1/2$ .

De entre la infinidad de regiones posibles, se ha podido demostrar que existen dos soluciones que se pueden considerar verdaderos MPDs. Una de ellas está asociada a semiespacios que pasan a través del núcleo, y que dividen a los electrones angularmente, en el sentido que uno de ellos se sitúa a una lado del

plano y el restante electrón al otro lado. Asimismo, cualquier deformación del dominio consistente en una rotación genera un dominio equivalente al anterior, y por lo tanto, una posible solución. La segunda solución encontrada está asociada a una separación radial de los electrones, mediante la construcción de una esfera, y presenta un grado de degeneración menor que la primera encontrada. Cualquier deformación de la esfera que mantenga la condición  $S = 1/2$  continuará siendo una solución MPD radial.

La inclusión de correlación, mediante la expansión de la función de onda a través de dos determinantes construidos mediante los orbitales analíticos  $1s$  y  $2s$  ( $\Psi = a|1s\bar{1}s| + b|2s\bar{2}s|$ ) no supone un cambio en los verdaderos MPDs encontrados, pero sí supone un descenso en el número de soluciones degeneradas. Es decir, solo permanecen las soluciones radiales y angulares. Por lo tanto, la inclusión de correlación, incluso a un nivel sencillo como el mostrado, reduce de forma notoria la degeneración de posibles soluciones. El valor de  $p_1$  es prácticamente idéntico, mostrando  $p_1 = 0.5$  para las soluciones angulares y  $p_1 = 0.505$  para las soluciones radiales.

La introducción de la correlación de Fermi, bien considerando dos electrones  $s$  de tipo  $\alpha$  (o  $\beta$ ) o dos pares  $\alpha, \beta$  no correlacionados, mediante una función de onda monodeterminantal tal que  $\Psi = |1s2s|$  cambia por completo el panorama anteriormente visto. Así, la solución radial aparece con una probabilidad muy elevada,  $p_1 = 0.915$ . Esto es consecuencia de la aparición del principio de exclusión de Pauli para electrones con el mismo espín, por lo que la introducción de la correlación de Fermi cristaliza las soluciones. Aunque las soluciones de semiespacios son también posibles, la separación radial, que resulta ser no degenerada, es mucho más eficiente que la separación angular.

Una situación contraria se produce en el caso en el que se privilegia una dirección en particular. Así, considerando la función de onda mediante la introducción de funciones  $2p_z$ ,  $\Psi = |2s2p_z|$ , es ahora la partición angular la que aparece con una mayor probabilidad con respecto a la radial, puesto que son los semiespacios orientados a lo largo del eje  $z$  los que están favorecidos.

De este modo, la combinación de las dos situaciones previas a través de  $\Psi = |1s2s2p_z|$ , genera un escenario en el que resurge la aparición de un *core*, y de una clara separación entre las regiones de *core* y valencia, pues el sistema  $1s2s$  provoca una solución radial no degenerada mientras que las solución  $2s + 2p$  da lugar a una preferencia sobre los semiespacios. Dicha separación, que ya se había encontrado para dominios MPDs obtenidos numéricamente, es consecuencia de la separación angular y/o radial de electrones con el mismo espín.



# On the stability of some analytically solvable maximum probability domains

M. Menéndez · A. Martín Pendás

Received: 12 May 2014 / Accepted: 10 July 2014 / Published online: 1 August 2014  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014

**Abstract** The stability of some maximum probability domains (MPDs) determined for a set of analytically solvable models is examined. MPDs are regions of the physical space that maximize the probability of finding an exact, integer number of electrons and have been shown to provide vivid images of cores, lone and bonding pairs, etc. They are obtained by numerical maximization techniques based on the use of the shape derivative, which has to vanish at any stationary point. Here, we give the first steps to use the shape Hessian to gain information about the true nature of the numerical solutions. As a general conclusion, electron correlation seems to decrease the multiplicity of solutions found at the Hartree–Fock level, the remaining MPDs remaining closer to what it is expected from chemical insight.

**Keywords** Chemical bonding · Wave function analysis · Maximum probability domains analysis

## 1 Introduction

Over the years, the analysis of the distribution of electrons in real space has provided theoretical and computational chemists with a set of very useful techniques to understand chemical bonding problems. Although the electron density stands still as the basic variable in these analyses, it is an observable and it may be determined experimentally [1], and other more complex quantities have been explored that are attracting interest in recent times [2–5].

A particularly important subset of these new descriptors is based on the probability of finding an exact, integer number of electrons  $\nu$  in a given three-dimensional region of space,  $\Omega$ . These probabilities,  $p_\nu(\Omega)$  are well posed quantities from the quantum-mechanical point of view and were originally examined many years ago by Daudel [6–8]. We may now obtain them routinely for both single- and multi-determinant wave functions [9, 10] if the domain  $\Omega$  is known *ea priori*. This is the case when we perform any of the several topological partitions of the physical space proposed in the literature, like those provided by the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) [11], the electron localization function (ELF) [3, 12], etc. It has been shown that the analyses of such probability distributions (EDFs) [10, 13, 14] provide a wealth of chemical bonding information.

Another physically sound possibility is to use the  $p_\nu(\Omega)$  values to define the  $\Omega$  regions themselves. This is the rationale behind maximum probability domains (MPDs) [9, 15–17], 3D regions that maximize a given  $p_\nu$ . They have been successfully used to provide vivid images of core, bond, and lone pair regions in simple molecules. Obtaining an MPD is a problem in shape optimization [18, 19] theory, a well-developed field that relies on the concept of *shape derivative*. A necessary, but not sufficient condition for an  $\Omega$  domain to be a MPD is that its  $p_\nu$  shape derivative vanishes. The algorithms developed so far to optimize the shape of MPDs rely on this property [20], and as the number of systems explored increases, doubts have appeared about the stability of some of these domains, i.e., about the true maximal character of the stationary points met by the optimization algorithms.

Using simple analytical models, for instance [16], it has been shown that MPDs are neither unique, nor disjoint, nor do they provide an exact partition of space. In this contribution, we elaborate on these ideas by introducing the *shape*

M. Menéndez · A. Martín Pendás (✉)  
Depto. Química Física y Analítica, Universidad de Oviedo,  
Oviedo 33006, Spain  
e-mail: angel@fluor.quimica.uniovi.es

Hessian into the MPD discussion. We will show that in simple analytically solvable wave function models, some of the multiple MPD solutions that may be envisioned are actually not stable, i.e., they are not local maxima of the objective function, while others that coincide with chemical intuition are true maxima.

Our work uses general ideas from shape optimization theory [18, 19] and has also been influenced by a recent paper [21] where some specific examples are solved in an easy to follow language. Since our audience is expected to lack a proper background on these issues, we will not pursue a mathematically rigorous presentation that may be found on the above-cited references.

## 2 Shape optimization, shape derivative, shape Hessian

Let us consider a sufficiently smooth domain  $\Omega \subset \mathbb{R}^3$  and a shape functional  $J(\Omega) = \int_{\Omega} f dv$  which we want to maximize. Let us also introduce a velocity field  $\mathbf{v}(\mathbf{x})$  defining a flow such that  $\partial \mathbf{x} / \partial t = \mathbf{v}$ . Starting at  $t = 0$ , the flow  $T_t(\mathbf{v})(\mathbf{x}) = \mathbf{x}(t)$  defines a continuous time deformation of the  $\Omega$  domain,  $\Omega_t(\mathbf{v}) = T_t(\mathbf{v})(\Omega)$ . The shape functional for this deformed domain becomes  $J_v(t) = J(T_t(\mathbf{v})(\Omega))$ , and we say that it has a shape derivative at  $\Omega$  in the direction  $\mathbf{v}$ , which we write  $(dJ(\Omega), \mathbf{v})$ , if  $d/dt J_v(t)|_{t=0}$  exists and is finite.

To define second-order derivatives, we introduce two different velocity fields  $\mathbf{v}, \mathbf{w}$  and the doubly transformed domains and shape functionals  $\Omega_{t,s}(\mathbf{v}, \mathbf{w}) = T_t(\mathbf{v})T_s(\mathbf{w})(\Omega)$  and  $J_{\mathbf{v},\mathbf{w}}(t, s)$ . The shape Hessian is defined as

$$(d^2J(\Omega), \mathbf{v}, \mathbf{w}) = \frac{\partial}{\partial s} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} J_{\mathbf{v},\mathbf{w}}(t, s) \Big|_{t=0} \right\} \Big|_{s=0}. \quad (1)$$

With this, the basic results of shape optimization theory may be summarized in the following statement [21]:

Under suitable smoothness conditions on  $f, \Omega$ , and the velocity fields  $\mathbf{v}, \mathbf{w}$ , the shape gradient exists and can be written as

$$(dJ(\Omega), \mathbf{v}) = \int_{\partial\Omega} f \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS, \quad (2)$$

and the shape Hessian is given by

$$\begin{aligned} (d^2J(\Omega), \mathbf{v}, \mathbf{w}) &= \int_{\partial\Omega} \nabla \cdot (f \mathbf{v})(\mathbf{w} \cdot \mathbf{n}) dS \\ &= \int_{\partial\Omega} (\nabla f \cdot \mathbf{v} + f \nabla \cdot \mathbf{v})(\mathbf{w} \cdot \mathbf{n}) dS. \end{aligned} \quad (3)$$

## 3 Methods and systems

We will start by recalling [9, 10] that the probability of finding  $\nu$  electrons in region  $\Omega$  for an  $N$  electron system described by the wave function  $\Psi$  is given by

$$p_{\nu}(\Omega) = \binom{N}{\nu} \int_{\Omega} d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_{\nu} \int_{\Omega'} d\mathbf{x}_{\nu+1} \dots d\mathbf{x}_N |\Psi|^2, \quad (4)$$

where  $R^3 = \Omega \cup \Omega'$ . If  $\Psi = \sum_r c_r \psi_r$  is a linear combination of Slater determinants  $\psi_r = (\sqrt{N!})^{-1} \det[\chi_i(j)]$  built from real spin-orbitals  $\chi_i$ , then  $|\Psi|^2 = \sum_{r,s} c_r c_s \psi_r \psi_s^t$ , where the  $t$  superscript implies that we have transposed the rows and columns that define the  $\psi_s$  determinant. Thus,  $p_{\nu}(\Omega) = \sum_{r,s} c_r c_s p_{rs}$ , where

$$p_{rs} = \binom{N}{\nu} \int_{\Omega} d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_{\nu} \int_{\Omega'} d\mathbf{x}_{\nu+1} \dots d\mathbf{x}_N \psi_r \psi_s^t. \quad (5)$$

Defining the domain-restricted overlap integrals  $S_{ij}^{rs,\Omega} = \langle \chi_i^r | \chi_j^s \rangle_{\Omega}$ , it may be shown [9, 10] that

$$p_{rs} = \frac{1}{\nu!(N-\nu)!} \sum_{p_j \in S_N} \det[\tilde{S}_{ij}^{rs}(p_j)], \quad (6)$$

where  $p_j$  is a possible permutation of the  $N$  electrons and  $\tilde{S}$  denotes that the domain-restricted overlap is integrated over  $\Omega$  if  $p_j \in 1, 2, \dots, \nu$ , and over  $\Omega'$  if not.

Similar formulas may be obtained for the probability of finding  $\nu_1$  electrons in region  $\Omega_1$ ,  $\nu_2$  in electrons in region  $\Omega_2$ , etc [10, 14, 22]. They will not be reproduced here for the sake of clarity, but again, they do only depend on the domain-restricted overlap integrals already introduced.

Armed with the expressions above, we have examined the sign of the shape Hessian in a few model systems. To that end, we have built minimal approximate wave functions from the analytic  $\phi_{1s}, \phi_{2s}$ , and  $\phi_{2p}$  orbitals of the hydrogen atom:

$$\begin{aligned} \phi_{1s} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}, & \phi_{2s} &= \frac{1}{\sqrt{32\pi}} (2-r) e^{-r/2}, \\ \phi_{2p\{z,x,y\}} &= \frac{1}{\sqrt{32\pi}} r e^{-r/2} \{\cos(\theta), \sin(\theta) \cos(\phi), \sin(\theta) \sin(\phi)\}. \end{aligned} \quad (7)$$

With them, MPD guesses based on symmetry requirements or chemical intuition have been constructed and their  $p_{\nu}$  values maximized. The fact that the orbital exponents are fixed will not compromise or influence our conclusions.

Results will be reported for single-determinant wave functions in model atomic systems, and for single- and two-determinant expansions in the He atom and the  $H_2$  molecule. All the integrals needed have been obtained analytically using the MATHEMATICA code [23]. In most cases, however, maximization of  $p_{\nu}$  cannot be performed analytically, and the maximal values reported have been obtained numerically.

When one-determinant wave functions are considered, a considerable algebraic simplification to obtain  $p_{\nu}$  may be achieved by noticing that the  $\alpha$  and  $\beta$  electrons are statistically independent [14]. In our previous expressions, this crystallizes in block diagonal overlap matrices

if the spin-orbitals are ordered by its spin component. The full EDF is then a direct product of the  $\alpha$  and  $\beta$  contributions. If  $S = (n_1, n_2, \dots, n_m)$  is a spinless partition of the  $N$  electrons of a molecule into  $m$  non-overlapping regions that exhaust the space, and if we spin-resolve the electron population in each region, i.e.,  $n_i = n_i^\alpha + n_i^\beta$ , then  $p(S) = p^\alpha(S^\alpha) \otimes p^\beta(S^\beta)$ . In the last expression,  $S^\alpha = (n_1^\alpha, n_2^\alpha, \dots, n_m^\alpha)$ , with an equivalent expression for  $S^\beta$ , and the  $\otimes$  notation implies a direct (or Cartesian) product: To obtain  $p(S)$  we just multiply the probabilities of the independent  $S^\alpha$  and  $S^\beta$ , taking care of adding all the possibilities leading to the same spinless  $S$ . Due to this, we will only discuss spin-resolved, i.e.,  $\alpha$  or  $\beta$ , MPDs in some cases.

## 4 Model atomic systems

### 4.1 Two electrons: He

Let us start with a two electron atom, like He. At the one-determinant level,  $\Psi = |1s\bar{1}s\rangle$ . In this case, we may focus on  $p_0$ ,  $p_1$ , or  $p_2$  as our MPD target. However, only a maximization of  $p_1$  makes sense from the physical point of view. Let us choose an arbitrary domain  $\Omega$ ,  $R^3 = \Omega \cup \Omega'$ . Straightforward application of the expressions of the previous section leads to  $p_1 = p(1) = p(1, 1) = 2S(1 - S)$ . Here,  $p(1, 1)$  is the probability that 1 electron lies in  $\Omega$  and the other in  $\Omega'$ , and  $S = S_{1s1s}^2$ . It is clear that any of the infinitely many domains for which  $S = 1/2$  maximizes  $p_1$ , giving rise to the binomial probability distribution corresponding to independent  $\alpha$  and  $\beta$  electrons:  $p(2, 0) = p(0, 2) = 1/4$ ,  $p(1, 1) = 1/2$ .

The stability analysis of these MPDs starts by noticing that  $\langle dp_1(\Omega, \mathbf{v}) \rangle = 2\langle dS(\Omega, \mathbf{v}) \rangle(1 - 2S)$ . We will switch to a more compact notation from now on,  $dp_1 = 2dS(1 - 2S)$ .  $dS$  is to be interpreted as the variation suffered by the domain-restricted overlap integral when the  $\Omega$  domain is deformed. Whenever  $S = 1/2$ , we will have a vanishing shape gradient, and any of the  $S = 1/2$  regions will be a stationary or critical point (CP) of  $p_1$ . Similarly, the shape Hessian is straightforwardly found to be  $d^2p_1 = 2d^2S(1 - 2S) - 4dSdS$ , so for any critical region,  $d^2p_1 \leq 0$ , and the regions will be either true local or degenerate maxima of  $p_1$ . For a CP, the shape Hessian also vanishes when the domain deformation does not change the  $S$  value, leading to an intrinsic degeneracy of the solutions. This situation is easily envisioned in the present case. Any half-space determined by a plane that contains the nucleus is an MPD with  $S = 1/2$ . Any domain deformation consisting of a rotation of the half-space around the axis would have  $dS = 0$ , and the shape Hessian would vanish. It is also easy to find less degenerate MPDs in

this case. Due to the spherical symmetry of the  $1s$  function, we may look for a radial separation of the two electrons and search for a sphere centered at the nucleus with radius  $r$  satisfying  $S = 1/2$ . It is immediate to show that  $S(r) = 1 - \exp(-2r)(1 + 2r(1 + r))$ , so that the  $S = 1/2$  condition is attained when  $r = 1.337$  bohr. Deformations of this spherical domain that maintain the  $S = 1/2$  condition are also possible.

To clarify whether the enormous degeneracy that we have just described is the effect of the statistical independence of electrons at the Hartree–Fock level or not, we have decided to examine the same problem, this time switching on correlation corrections by adding another singlet determinant formed with  $2s$  functions,  $\Psi = a|1s\bar{1}s\rangle + b|2s\bar{2}s\rangle$ . Simple CI calculations show that the sign of  $b$  opposes that of  $a$ . Straightforward algebra leads to

$$p_1 = 2a^2S_{11}(1 - S_{11}) + 2b^2S_{22}(1 - S_{22}) - 4abS_{12}^2. \quad (8)$$

For a spherical region surrounding the nucleus  $p_1$  is maximum when  $a = 0.9948$  and  $r = 1.3512$ , with  $p_1^{\max} = 0.5047$ . It is easy to check that this sphere has a vanishing shape gradient. The hessian will be considered below. At the radial maximum,  $S_{11} = 0.507$ ,  $S_{22} = 0.046$ , and  $S_{12} = 0.153$ . We now show that much of the MPD degeneracy has been removed. A half-space passing through the nucleus still provides the binomial distribution with  $p_1 = 1/2 < p_1^{\max}$ , since the  $2s$  orbital is still orthogonal to the  $1s$  function for these domains.

Let us analyze the possible solutions from a slightly more general point of view, starting with the shape gradient  $dp_1$ ,

$$\begin{aligned} dp_1 &= \int_{\partial\Omega} \left\{ 2a^2\phi_1^2(1 - 2S_{11}) + 2b^2\phi_2^2(1 - 2S_{22}) \right. \\ &\quad \left. - 8abS_{12}\phi_1\phi_2 \right\} \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS, \\ &= \int_{\partial\Omega} \left\{ A\phi_1^2 + B\phi_2^2 + C\phi_1\phi_2 \right\} \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS, \end{aligned} \quad (9)$$

that must vanish for any  $\mathbf{v}$  at a CP. This means that the term in braces should be zero on the boundary. Since all of the  $\phi$ 's are radial functions, we may get vanishing integrands for: (1) the particular  $r$  values that make  $A\phi_1^2 + B\phi_2^2 + C\phi_1\phi_2$  vanish for a given  $\Omega$  and  $a$ , providing spherical surfaces, already considered; (2) for situations where all of the  $A, B, C$  terms are simultaneously zero. Now, we distinguish between the one-determinant and the two-determinant cases. In the former, it is only necessary that  $S_{11} = 1/2$ , giving rise to the infinite solutions situation already examined. In the latter, several conditions (i.e.,  $S_{11} = S_{22} = 1/2$ ,  $S_{12} = 0$ ) need be met simultaneously so, for instance, the above-mentioned half-spaces determined by a plane that contains the nucleus will still be CPs, but the general regions considered in the single-determinant

case with  $S = 1/2$  will not. Summarizing, inclusion of correlation decreases the number of types of solutions.

As stability is regarded, we may start by noticing that no infinitesimal deformation may transform a spherical solution into one of the  $A = B = C = 0$  type. Provided that

$$d^2p_1 = Ad^2S_{11} + Bd^2S_{22} + Cd^2S_{12} - 4a^2dS_{11}^2 - 4b^2dS_{22}^2 - 8abdS_{12}^2, \quad (10)$$

we may reorganize the last three terms as

$$-4\left\{(adS_{11} + bdS_{22})^2 + 2ab(dS_{12}^2 - dS_{11}dS_{22})\right\}, \quad (11)$$

and taking into account the Cauchy–Schwarz inequality that assures that the second term in braces is positive semidefinite, we arrive at the following results: (1) The spherical solution is stable, for no deformation will lead to the other types of CP; (2) the  $A = B = C = 0$  solutions, for which the three first terms in Eq. 10 vanish, will in general be degenerate. For instance, half-space solutions admit an infinite number of velocity fields corresponding to fixed point rotations for which  $dS_{11}$ ,  $dS_{22}$ , and  $dS_{12}$  vanish simultaneously. We have found CPs that are maxima and domains for which specific velocity fields will not change their  $p_1$  value to second order (e.g., rotations of the half-spaces). Since there is no domain with  $p_1$  value larger than the one obtained for the spherical solution, this will be a true local (and global) maximum.

Notice that our analysis has uncovered two types of electron separation in the He atom model: In half-space MPDs, the electrons are separated angularly (in the sense that one lies in the upper plane, the other in the lower) and are degenerate with respect to rotations, and in the spherical MPD, the electrons are separated radially. It is also interesting to see the closeness of the  $p_1$  values in these two cases: 0.5, 0.505, respectively.

#### 4.2 Two $\alpha$ $s$ electrons or two uncorrelated $\alpha$ , $\beta$ pairs: triplet He or singlet Be

Let us now consider a single-determinant approximation for the wave function of a system of two  $\alpha$  electrons or two  $\alpha, \beta$  pairs. We will thus be introducing Fermi correlation among same spin electrons, but forgetting Coulomb correlation. In the case of two pairs, we will use the fact that the electron distribution fulfills  $p = p^\alpha \otimes p^\beta$ , so we will concentrate on a triplet  $1s2s$  wave function model,  $\Psi = |1s2s\rangle$ . Following our previous arguments  $p_1 = S_{11}(1 - S_{22}) + S_{22}(1 - S_{11}) + 2S_{12}^2$ , and the CPs will have to satisfy

$$\left\{\phi_1^2(1 - 2S_{22}) + \phi_2^2(1 - 2S_{11}) + 4S_{12}\phi_1\phi_2\right\} = 0 \quad (12)$$

on the boundary of the surface. Given the incommensurate values of the different  $S$ 's, if we look for a general domain we get a condition that has to be satisfied in  $r$ , and this leads to spherical solutions. Otherwise, we are forced to satisfy simultaneously  $S_{11} = S_{22} = 1/2, S_{12} = 0$ , which takes us back to our previous discussion with  $p_1 = 0.5$ . The numerical radial solution provides  $p_1 = 0.915$  at  $r = 2.934$ . The Pauli principle is at work, and the radial separation is now much more efficient than the angular one. Using once again the arguments following Eq. 10, we arrive at the same type of conclusions. Fermi correlation between the two electrons seems to crystallize the MPD solutions.

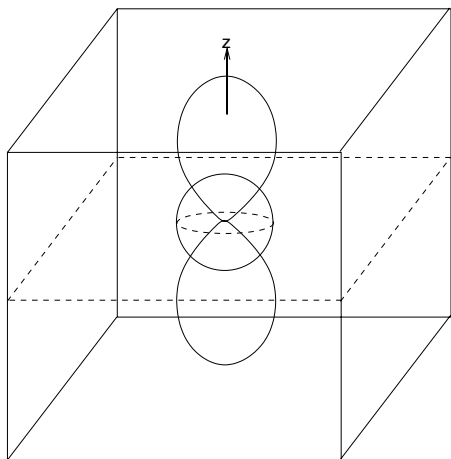
It seems that crystallization of the MPDs may be equally accomplished by adding Coulomb correlation to the statistically independent HF ground state in He, or by introducing Fermi correlation in the triplet, as we have just seen. We think that adding the effect of Coulomb correlation in the latter triplet will only alter the present single-determinant results quantitatively. The possibility of a domain between two spheres of radii  $r_1$  and  $r_2$  has also been examined, but no solutions have been found.

Due to the  $\alpha, \beta$  statistical independence, all we have said is immediately transported to the probability of finding one  $\alpha$  and one  $\beta$  electron in our single-determinant model for single Beryllium. This  $p(2)^{\alpha,\beta}$  will be  $0.915^2 = 0.837$ , and the spherical partition will describe the Be  $1s^2$  core. Even though our model is very crude, this probability is not far from that obtained numerically in standard atomic cores.

#### 4.3 Two $\alpha$ $s + p$ electrons

Let us consider a  $|2s2p_z\rangle$  determinant. It would correspond to either a two electron  $sp$  triplet or to a two pairs  $s^2p^2$  valence configuration by performing the same trick of the last example.

The algebra of the half-space solutions is equivalent to that already examined, although now the  $z$ -oriented half-space solutions are different from the  $x, y$  ones. For the latter, we have again binomial distributions, with  $S_{11} = S_{22} = 1/2, S_{12} = 0$ , and their domains are degenerate. They may be freely rotated around the  $z$  axis. The  $z$ -oriented half-space, however, gives  $S_{12} \neq 0$ , and  $p_1 = 25/32 = 0.78125$ . The radially separated solution still exists, but Eq. 12 is now only  $z$ -axisymmetric (and not spherically symmetric), so the final CP domain has not a trivial structure. Assuming sphericity to grasp its  $p_1$  value, we get  $p_1 = 0.521$  at  $r = 5.21$ . We do not expect that the true non-spherical solution will display a much larger probability. In this radially separated case, the  $s$  and  $p$  functions act as domain natural orbitals (DNOs) of domain averaged Fermi hole analyses [24, 25], in the sense that non-diagonal overlap integrals vanish and the electrons may be considered statistically independent [26].



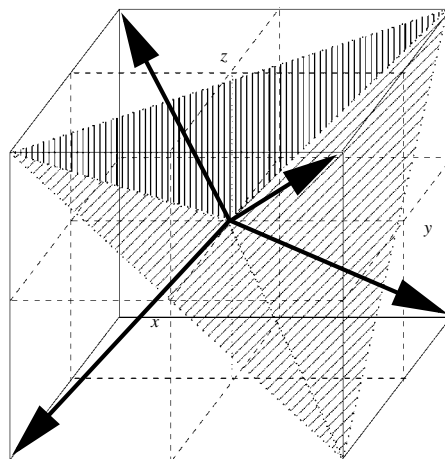
**Fig. 1** Sketch of the partition of the physical space into the regions discussed in the text. The three domains are the spherical core, and the upper and lower  $z$ -oriented half-spaces without the upper and lower semi-cores, respectively. The  $2p^2$  contribution is plotted just to aid the eye

We see in this example that the addition of a privileged direction changes the radial-angular balance of the solutions and that now the angular separation gives larger  $p_1$  values. This is in agreement with chemical intuition. It is also interesting to consider the  $\Psi$  determinant as made up of two equivalent  $sp_z$  hybrids,  $\phi_{1,2} = 1/\sqrt{2}(2s \pm 2pz)$ . If this is done, then the non-diagonal domain overlap integrals vanish for the angular separation, and the hybrids act as DNOs for that partition. The stability analysis is equivalent to that given for the case of two  $s$  electrons.

#### 4.4 Three $\alpha 1s + 2s + 2p$ electrons: appearance of a core

Now, we switch to a three electron system, and we will consider a partition of space into three regions to maximize  $p(1, 1, 1)$  with  $\Psi = |1s2s2p_z|$ . The computation of  $p(1, 1, 1)$  involves six  $3 \times 3$  determinants of domain overlap integrals which are easily written down. In this example, we move out of the domain of standard MPD analyses, since three domains are separated by two (not one) boundaries. Nevertheless, we find it interesting enough.

Since the  $1s2s$  system gives rise to a non-degenerate radially separated solution, and the  $2s + 2p$  to both a radial and an angular one, the latter with larger  $p$  values, we have examined the maximization of  $p(1, 1, 1)$  in the 3-regions partition shown in Fig. 1. A spherical hole (for simplicity) of radius  $r$  is made in the  $z$ -oriented domain considered before. This corresponds to the appearance of a radially separated core region. All the integrals are analytic.



**Fig. 2** Partition of the physical space into four equivalent  $sp^3$ -like regions. The shaded planes determine the frontiers of the domain which point toward the  $x = y = z = 1$  point. The three other are obtained through appropriate point-group rotations

A solution is found at  $r = 2.426$  with  $p(1, 1, 1) = 0.7095$ . Notice that this result is very close to the simple product  $0.915 \times 0.78125 = 0.715$  that comes out from supposing independent statistical events for the  $1s2s$  and  $2s2p$  separations.

The core separation does seem to be rather insensitive to the contents of the valence-like regions. If the half-space is chosen  $x$ - or  $y$ -oriented, then a solution also emerges with quite lower probability, as expected. The stability of such solutions remains to be worked out, since now we have to appropriately define objects like  $dp(1, 1, 1)$ . We plan to do that in a near future. For the time being, we think that the symmetry of this problem makes it fairly unlikely that this solution is not a local maximum.

#### 4.5 Four $\alpha 2s + 2p_{x,y,z}$ electrons

Having examined the origin of the MPD core-valence separation, we return to the valence only case and consider the  $|2s2p_x2p_y2p_z|$  determinant, in search for the partitioning of the four valence pairs in second row atoms. Generalizing what was found before by performing a linear transformation to a hybrid basis set, we have decided to consider a symmetric partition into four tetrahedra-like regions and construct  $sp^3$  hybrids  $(\phi_1, \dots, \phi_4)$  along the diagonals of an imaginary cube, as shown in Fig. 2.

With this construction,  $p(1, 1, 1, 1)$  may be obtained analytically in terms of only three different integrals:  $a, a', b$ . Choosing the hybrid pointing toward the  $+x, +y, +z$  diagonal as a representant,  $\phi_1 = 1/2(2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z)$ ,

and  $\Omega$  as the shadowed tetrahedron-like region,  $a = S_{11}^2$ ,  $a' = S_{22}^2$ , and  $b = S_{12}^2$ , where  $\phi_2$  is any of the other three equivalent by symmetry hybrid functions. All these integrals are analytic.

With this,  $p(1, 1, 1, 1)$  is a sum of twenty-four  $4 \times 4$  determinants that may be further classified into equivalence classes for computational purposes. Its numerical value turns out to be 0.2031. Actually, the full electron distribution function (EDF) can be easily computed, and  $p(4, 0, 0, 0) = 0.002$ ,  $p(3, 1, 0, 0) = 0.009$ ,  $p(2, 2, 0, 0) = 0.015$ , and  $p(2, 1, 1, 0) = 0.050$ . Notice that any-angle simultaneous rotation of the four tetrahedra around an axis passing through the nucleus will maintain these results, so a large degeneracy hides in these results.

The tetrahedral symmetry that we have imposed assures that these multi-region partition is a stationary point of the  $p(1, 1, 1, 1)$  probability. Given the results of the  $2s2p_z$  section, we think that any possible radially separated solution will display a smaller probability. Notice that the Pauli principle acting on the four  $\alpha$  electrons provides a nice separation into four equivalent regions, so that  $p(2, 1, 1, 0)$  is 5 times smaller than  $p(1, 1, 1, 1)$ . To understand the low value of  $p(1, 1, 1, 1)$  we have to take into account the large multiplicity of the possible distributions (resonance structures) of the four electrons in these regions. For instance, the sum of all the  $p(2, 1, 1, 0)$  possibilities (12) scales up to  $p \approx 0.60$ , and both of the sums of the  $p(3, 1, 0, 0)$  and  $p(2, 2, 0, 0)$  to  $p \approx 0.10$ .

It is now very interesting to return to standard MPDs in this case. Let us consider any one of the previous four domains as a binary partition of the space into  $\Omega$  and  $\Omega' = R^3 - \Omega$  regions. The probability that an  $\alpha$  electron lies in  $\Omega$ ,  $p(1) = p(1, 3)$ , may be obtained from the above-mentioned full EDF, being equal to an appropriate sum of  $p(1, 1, 1, 1)$ ,  $p(1, 2, 0, 1)$ ,  $p(1, 3, 0, 0)$  components.

Doing so, we obtain  $p_1 = 0.53380$  (we need such a precision, see below). Let us now ask for the shape of a true  $p_1$  MPD in this case. Symmetry arguments that take into account the spherical symmetry of the  $\Psi$  determinant leads us to a cone with apex at the nucleus.  $p(1, 3)$  is obtained as the sum of four determinants which are better expressed in the  $s, p$  basis than in the  $sp^3$  one. All of the integrals are again analytic, and numerical optimization leads to an apex angle  $2\theta = 118.08^\circ$ , with  $p_1 = 0.53712$ . Notice how close this value is to the tetrahedral partition above.

A stability analysis confirms that this is a true MPD save for its rotational invariance. The axis of the cone may be freely rotated around the nucleus. Two interesting by-products of the analysis are: (1) The solid angle subtended by the cone is  $1.028\pi > \pi = 4\pi/4$ , i.e., 4 of these MPDs necessarily intersect each other, although not much; (2) if we compute  $p_1$  for the tetrahedral apex angle or for a solid angle equal to  $\pi$ , we get  $p_1 = 0.52896$  which is smaller

than the value obtained for the tetrahedron itself. The exhaustive partition provided by the (1, 1, 1, 1) separation gives results practically equivalent to those of the standard MPD. MPDs alone do not provide thus, exhaustive partitions of space, as already pointed out [16]. However, they may be extremely close to them.

Given the analytic character of all the integrals, we have also checked a spherical separation for  $p_1$  in this case. The probability is maximized by a sphere of radius  $r = 3.589$  with  $p_1 = 0.4288$ , corresponding to 1 electron in the sphere and 3 out of it. Interestingly, another solution exists with 3 electrons inside and 1 outside for  $r = 6.596$  and  $p = 0.4291$ . Once and again we encounter different possibilities with incredibly close probabilities. There seems to be a tendency for  $p$ 's to cluster around several stable values.

## 5 Model molecular wavefunctions

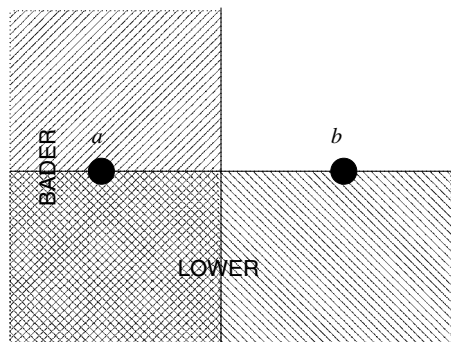
We will just discuss here two electron systems. If we like, the  $H_2$  molecule, or the  $HH\text{e}^+$  system. The analysis is very similar to that in He. Let us start with  $H_2$ , with  $a$  and  $b$  being the left and right H atoms.

At the HF level, with  $\Psi = |g\bar{g}\rangle$ , where  $g$  is an abbreviation for the  $1\sigma_g$  molecular orbital constructed from  $1s$  functions, the situation is completely analogous to that found in He. For a domain  $\Omega$ ,  $R^3 = \Omega \cup \Omega'$ ,  $p_1 = p(1) = p(1, 1) = 2S(1 - S)$ , where  $S = S_{gg}^2$ , and any  $\Omega$  such that  $S = 1/2$  will maximize  $p_1$ . The stability analysis is also similar. At the HF level, an infinite number of degenerate MPDs arise.

Correlation will be simulated by a simple CAS[2,2] wavefunction,  $\Psi = A|g\bar{g}\rangle + B|u\bar{u}\rangle$ . Again,  $\text{sgn}B \neq \text{sgn}A$ . The expression for  $p_1$  is equivalent to Eq. 8, with  $S_{11} \equiv S_{gg}$ , and  $S_{22} \equiv S_{uu}$ .

$$p_1 = 2A^2S_{gg}(1 - S_{gg}) + B^2S_{uu}(1 - S_{uu}) - 4ABS_{gu}^2 \quad (13)$$

In the present case, it is possible to independently maximize for a given  $\Omega$  the sum of the first and second terms, on the one hand, and the third term, on the other. As it may be proven, the maximum value of the first two terms is attained at  $S_{gg} = S_{uu} = 1/2$ , independently of  $A$ , and  $B$ . Given the incommensurate nature of  $S_{gg}$  and  $S_{uu}$ , the CAS wave function will destroy most of the degeneracy of the HF solutions. Very likely, only symmetric combinations will survive as MPDs, like those shown in Fig. 3, where we have considered QTAIM solutions corresponding to the left (or right) half-spaces, together with those defined through a plane that contains the internuclear axis. The latter provide degenerate MPDs, for they remain invariant under rotations along the  $a - b$  axis. If we allow  $\Omega$  to be disconnected, then we may also imagine  $S_{gg} = S_{uu} = 1/2$  solutions formed by



**Fig. 3** Two possible partitions of the physical space in the  $H_2$  molecule provided by planes perpendicular to the projection shown that contains the internuclear axis. BADER corresponds to the partition provided by the quantum theory of atoms in molecules

two dissimilar regions surrounding each H atom at large distances. This seems to be not possible, as we will show in the next paragraph.

Now, we turn to the maximization of the third term. This leads to  $dS_{gu}S_{gu} = 0$ , which has four types of solutions: (1)  $\Omega = R^3$ , with no interest; (2) the LOWER-type domains; (3) two disconnected regions; (4)  $dS_{gu} = 0$ , which leads to  $\phi_g\phi_u = 0$  on  $\partial\Omega$ , thus to the nodal plane of the  $\phi_u$  orbital. Again, we are led to the LOWER type of solutions, which will be binomial and degenerate, and the QTAIM partition, which is unique and provides  $p_1 > 1/2$ , since it is easy to show that in this case,

$$p_1 = \frac{1}{2} - AB \frac{(S_{aa}^2 - S_{bb}^2)^2}{1 - s^2}, \quad (14)$$

where  $s = \langle \phi_{1sa}\phi_{1sb} \rangle$ ,  $S_{aa} = \langle \phi_{1sa}\phi_{1sa} \rangle_{\Omega}$ , and  $S_{bb} = \langle \phi_{1sb}\phi_{1sb} \rangle_{\Omega}$ . Disconnected domains seem to be excluded, since it will be in principle not possible to simultaneously guarantee all of the above conditions.

Finally, the stability of the QTAIM solution is easy to establish. The first two terms in Eq. 13 give rise to a maximum, and the Hessian coming from the third leads to  $(dS_{gu})^2 + S_{gu}d^2S_{gu} < 0$ . The first term vanishes for the nodal plane, and the second may be written as

$$S_{gu} \int_{\partial\Omega} \left( \frac{\partial(\phi_g\phi_u)}{\partial n} v + \phi_g\phi_u \nabla v \right) (\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) dS, \quad (15)$$

which is found to be negative if we take any of the two QTAIM solutions.

Thus, besides the degenerate binomial decompositions, the only MPD that survives and that provides the largest probability, since  $p_1 > 1/2$ , is the one which coincides with the QTAIM partition.

## 6 Conclusions

Maximum probability domains are a new tool to examine the distribution of electrons in real space. They are obtained through the numerical optimization of a 3D domain by techniques borrowed from shape optimization theory. Previous works have shown that, in many instances, the true maximum character of MPDs cannot be easily determined. Here, we have shown that the shape Hessian, together with the shape derivative, may shed some light on these issues. We have constructed simple analytical wavefunctions for model atomic and molecular systems and obtained several types of MPD solutions. In many cases, we have been able to demonstrate their degenerate or true maximum character. We have found across our work that much of the enormous degeneracy that Hartree–Fock MPDs display is due to the independency of  $\alpha$  and  $\beta$  electrons. Correlated solutions, even as simple as the ones examined here, destroy much of that degeneracy. We have also shown how the cores and the core-valence separation already found for numerically obtained MPDs appears, and how it is related to radial and/or angular separation of same spin electrons.

**Acknowledgments** MM and AMP are grateful to the Spanish government for financial support, Grant CTQ2012-31174.

## References

- Gatti C, Macchi P (eds) (2012) Modern charge-density analysis. Springer, Dordrecht
- Bultinck P, Ponec R, Van Damme SJ (2005) J Phys Org Chem A 18:706
- Silvi B, Savin A (1994) Nature 371:683
- Martín Pendás A, Hernández Trujillo J (2012) J Chem Phys 137:134101
- Kohout M (2007) Faraday Discuss 135:43
- Daudel R (1968) The fundamentals of theoretical chemistry. Pergamon Press, Oxford
- Daudel R, Brion H, Odier S (1955) J Chem Phys 23:2080
- Daudel R, Bader RFW, Stephens ME, Borrett DS (1974) Can J Chem 52:1310
- Cancès E, Keriven R, Lodier F, Savin A (2004) Theor Chem Acc 111:373
- Francisco E, Martín Pendás A, Blanco MA (2007) J Chem Phys 126:094102
- Bader RFW (1990) Atoms in molecules. Oxford University Press, Oxford
- Becke AD, Edgecombe KE (1990) J Chem Phys 92:5397
- Francisco E, Martín Pendás A, Blanco MA (2008) Comp Phys Commun 178:621
- Martín Pendás A, Francisco E, Blanco MA (2007) J Chem Phys 127:144103
- Causà M, Savin A (2011) J Phys Chem A 115:13139
- Jr Mafra Lopes O, Braïda B, Causà M, Savin A (2012) Prog Theor Chem Phys 22:173
- Savin A (2002) Probability distributions and valence shells in atoms. In: Sen KD (ed) Reviews of modern quantum chemistry.

- A celebration of the contributions of Robert G Parr, vol 2. World Scientific Publishing, Singapore. ISBN:978-981-02-4889-5
18. Haslinger J, Mäkinen RAE (2003) Introduction to shape optimization. society for industrial and applied mathematics. University City Science Center, Philadelphia
  19. Sokolowski J, Zolesio J-P (1992) Introduction to shape optimization. Springer, Berlin
  20. Mafra Lopes Jr O (2010) Retrouver les structures de lewis partir des fonctions donne. PhD thesis, École Doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris-Centre
  21. Hiptmair R, Li J (2013) Ann Math Pure Appl 192:1077
  22. Francisco E, Martín Pendás A, Blanco MA (2011) Theor Chem Acc 128:433
  23. Wolfram Research, Inc. (2008) Mathematica version 7.0. Wolfram Research, Inc., Champaign
  24. Ponec R (1997) J Math Chem 21:323
  25. Ponec R (1998) J Math Chem 23:85
  26. Francisco E, Martín Pendás A, Blanco MA (2009) J Math Chem 131:124125





# 7 | ARTÍCULO: A VIEW OF COVALENT AND IONIC BONDING FROM MAXIMUM PROBABILITY DOMAINS

## 7.1 DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Continuando con el trabajo sobre el método MPD, y tras analizar la estabilidad de los dominios generados mediante la introducción de la Hessiana dependiente de la forma en un conjunto de sistemas modelo, el trabajo desarrollado se ha centrado en el estudio que el método MPD proporciona sobre un conjunto de moléculas sencillas. Así, la elección de sistemas característicos constituidos por los haluros y metales alcalinos, con el fin de analizar el comportamiento de los dominios de probabilidad máxima, ha supuesto la semilla para la publicación del artículo *A view of covalent and ionic bonding from Maximum Probability Domains*. En dicho estudio, se presenta la imagen característica que proviene de los dominios MPD en dos de los tipos de enlaces más característicos: el enlace iónico y el enlace covalente.

Antes de analizar los sistemas moleculares, se presenta la imagen proveniente de los MPDs en átomos, que sirve a su vez como propósito para conocer las características que el método MPD proporciona. En general, la optimización de una región que maximice un número concreto de electrones no da lugar a un solo tipo de dominio, sino que pueden existir múltiples soluciones. Así por ejemplo, en el átomo de Ne, existen dos dominios diferentes que maximizan  $p_2$ . Uno de ellos asociado al *core* del átomo, mientras que el otro asociado a uno de los pares de la capa de valencia. Los valores para cada uno de ellos son diferentes. Normalmente, las regiones de *core* presentan elevados valores de probabilidad, superiores a 0.60, mientras que las regiones asociadas a pares electrónicos de valencia rondan  $p_2 \simeq 0.40$ , característicos también de regiones de pares electrónicos de enlace.

Por otro lado, la multiplicidad de soluciones no solo se circunscribe a dominios que maximizan la misma probabilidad, sino que como consecuencia de la definición de la función de probabilidad, la optimización de un dominio que maximiza  $\nu$  electrones, genera, por complementariedad, la optimización de la región que maximiza  $N - \nu$  electrones. Es decir,  $p_\nu(\Omega) = p_{N-\nu}(\bar{\Omega})$ . El ejemplo del átomo de Ne vuelve a mostrarse muy útil. La región asociada al *core* maximiza 2 electrones, del mismo modo, que la región complementaria, maximiza  $10 - 2 = 8$  electrones. Este último dominio representa en conjunto los cuatro pares de electrones de valencia, es decir, la capa de valencia completa del átomo. De manera general, los altos valores asociados a los *cores* de los átomos muestran una enorme estructuración y, por lo tanto, una muy baja fluctuación entre las capas.

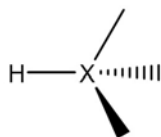
Asimismo, se pueden encontrar distintas soluciones equivalentes por simetría. Continuando con el átomo de Ne, y como consecuencia de la simetría esférica del sistema, cualquier rotación de una región de valencia alrededor de un eje arbitrario que pase por el centro atómico generará una región idéntica y equivalente. La unión de cuatro de estas regiones dispuestas en los vértices de un tetraedro recupera la capa de valencia completa del átomo. Este fenómeno da lugar a una característica importante del método. En general, la partición exhaustiva del espacio no es exacta, sino que las diferentes regiones obtenidas en optimizaciones independientes pueden solapar entre ellas. A diferencia de

otros métodos interpretativos, como la QTAIM o la función ELF, la no exhaustividad del espacio puede parecer un defecto no deseable en un primer momento, sin embargo, en determinadas circunstancias, el solapamiento que se produce entre diferentes regiones puede ayudar a describir de una forma más exacta y adecuada la estructura electrónica de diferentes sistemas.

Una vez introducidas brevemente las características del método MPD, su aplicación a moléculas constituye el paso posterior a fin de analizar las imágenes que provienen de él. Centrándonos primeramente en el enlace covalente, la imagen proporcionada muestra que la forma característica de este tipo de enlaces se extiende de manera preferente sobre un eje ortogonal al eje de enlace y no a lo largo del mismo. Así, la búsqueda de una región que maximice dos electrones en la molécula de etano asociada al enlace  $\sigma$  entre los átomos de carbono presenta una forma de esferoide oblato en contraposición con la esperada forma química de esferoide prolato. Por otro lado, y como se dejó entrever anteriormente, las regiones de enlace muestran valores de  $p_2$  muy similares a las regiones de pares electrónicos de valencia.

Una segunda característica propia de los enlaces covalentes es que, a pesar de la diferencia de polaridad que distintas moléculas pueden presentar, las regiones  $\Omega_2$  asociadas muestran formas muy similares. Así por ejemplo, la forma que el dominio de enlace presenta en la molécula TFMTMS ( $F_3CSiMe_3$ ), con un enlace C-Si extremadamente polar, es prácticamente idéntica a la mostrada por la molécula de etano, sin polarización del par electrónico hacia el fragmento más electronegativo. Asimismo, el valor de probabilidad  $p_2$  es ligeramente superior al dado para la molécula de etano, pero en el rango de valores asociados. Finalmente, un análisis de probabilidades posterior, parece cuantificar el grado de polaridad del enlace, de manera que si se divide la región de enlace en dos subdominios con volúmenes idénticos, aquél subdominio asociado al fragmento más electronegativo mostrará un valor de probabilidad de encontrar dos electrones superior al asociado al fragmento menos electronegativo. Obviamente, en el caso del etano, ambos subdominios muestran valores idénticos, pues se trata de un enlace homopolar. Por el contrario, en la molécula TFMTMS, el subdominio más cercano al fragmento con más afinidad electrónica ( $CF_3$ ) recupera gran parte del valor de probabilidad  $p_2$ .

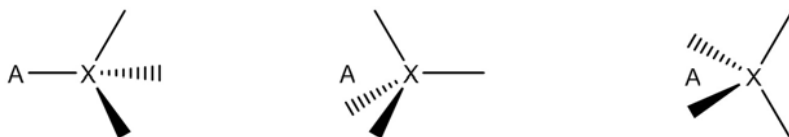
En cuanto al enlace iónico se refiere, la imagen generada consiste en una visión resonante de distintas estructuras que es compatible, y además mejora, la dada por la clásica interacción electrostática entre dos iones de distinto signo. Así, en primer lugar se analizaron las moléculas HX ( $X = F, Cl, Br, I$ ) en las que se espera una cierta contribución iónica entre el ión  $H^+$  y el anión  $X^-$ . Al comparar con respecto a los aniones  $X^-$ , que presentan un comportamiento similar al átomo de neón, la presencia del átomo de hidrógeno provoca un descenso en la simetría. Como consecuencia de ello, dos tipos de soluciones  $\Omega_2$  aparecen nítidamente, representadas conjuntamente en la figura 11. Una de ellas, está asociada al enlace H-X y está orientada a lo largo del eje internuclear, y contiene al átomo



**Figura 11:** Disposición de los pares electrónicos encontrados para las moléculas HX ( $X = \text{F, Cl, Br, I}$ )

de hidrógeno. La otra solución existente apunta en el sentido opuesto al enlace H-X y representa un par electrónico solitario. Debido a la simetría cilíndrica, cualquier rotación alrededor del eje internuclear, genera una solución idéntica y equivalente. Sin embargo, a través de rotaciones  $\pm 120^\circ$  a partir de un  $\Omega_2$  dado, se puede generar en conjunto los tres pares solitarios sobre el halógeno. Se recupera así, de manera natural, a través del método MPD, la imagen de pares solitarios propuesta por la teoría VSEPR. Las probabilidades  $p_2$  asociadas a las regiones  $\Omega_2$  muestran valores similares a los observados para pares solitarios y enlaces. Para estos últimos, y como consecuencia del carácter covalente/iónico de estos compuestos, la región de enlace presenta mayores valores de probabilidad  $p_2$  a medida que aumenta el número atómico del halógeno. Se evidencia, por lo tanto, el mayor carácter covalente a medida que se desciende en la tabla periódica.

En un segundo lugar, se analizaron moléculas con un carácter iónico mucho más elevado, como el que presenta los sistemas del tipo LiX ( $X = \text{F, Cl, Br, I}$ ). Contrariamente a lo observado, en este caso se encuentran tres tipos de disposiciones para las regiones  $\Omega_2$ , como se indica esquemáticamente en la figura 12. Así pues, la primera solución es equivalente a la encontrada para los sistemas



**Figura 12:** Tres estructuras resonantes diferentes para la disposición de los pares electrónicos encontrados en las moléculas LiX ( $X = \text{F, Cl, Br, I}$ ).

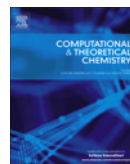
HX, con una región de enlace situada entre los átomos enlazados, y tres pares solitarios alrededor del halogenuro. En segundo lugar, se encuentra el escenario opuesto. Una par solitario que apunta, no en el sentido del átomo de Li sino en el contrario, y tres pares solitarios que se sitúan entre los dos átomos enlazados (figura del medio en Fig. 12). Por último, se puede observar una situación intermedia, donde dos pares electrónicos del cloruro apuntan hacia el átomo de litio y los otros dos pares se orientan ortogonalmente respecto a los primeros en oposición a la región de enlace. Como consecuencia de ello, la imagen proporcionada por el método MPD para los enlaces iónicos es la de una situación de resonancia entre las tres soluciones para la disposición de los pares electrónicos.

Sin embargo, en realidad existen multitud de soluciones, y aparecen casi todas ellas con un valor de probabilidad semejante. Este fenómeno es reminiscente de las infinitas disposiciones equivalentes de las regiones de los pares de electrones encontradas en el átomo de neón y en los aniones  $X^-$ . Aunque en los sistemas  $LiX$  se ha perdido la simetría esférica, la prácticamente libre rotación de los pares electrónicos alrededor del halogenuro se mantiene en cierto modo.



Contents lists available at ScienceDirect

## Computational and Theoretical Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/comptc](http://www.elsevier.com/locate/comptc)

## A view of covalent and ionic bonding from Maximum Probability Domains

M. Menéndez<sup>a,b</sup>, A. Martín Pendás<sup>a</sup>, B. Braïda<sup>b,c,\*</sup>, A. Savin<sup>b,c</sup><sup>a</sup>Departamento de Química Física y Analítica, Facultad de Química, Universidad de Oviedo, 33006 Oviedo, Spain<sup>b</sup>Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, UMR 7616, LCT, F-75005 Paris, France<sup>c</sup>CNRS, UMR 7616, LCT, F-75005 Paris, France

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 4 August 2014

Received in revised form 1 October 2014

Accepted 1 October 2014

Available online xxxxx

## Keywords:

Topological analysis

Chemical bonding

Real space technique

## ABSTRACT

Connecting the accurate Quantum Mechanics to the chemical view is the first of foremost purposes of interpretative methods in general, and topological analysis in particular. In this field of methods, the Maximum Probability Domains (MPD) analysis, is conceptually appealing but has not been extensively applied yet. In this study we provide the general vision coming out from MPD on the two main family of bonds: polar-covalent and ionic bonds. An interesting picture arises concerning the MPD solution associated to covalent bonds, displaying a prolate shape that extends preferentially in the orthogonal direction to the bond axis, and not along it. The polarity of the bond only affects marginally the domain shape, though further probability analysis seems to allow quantifying it. Concerning the ionic bond, a resonating picture emerges, which is compatible, and refines, the usual electrostatic vision of two oppositely-charged atoms in interaction.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

In his 1916 seminal paper *The atom and the molecule*, Lewis [1] introduced his original model of the cubical atom and electron pairing to rationalize bonding in molecules. This model, supplemented by Langmuir's octet rule [2] can be considered as the foundation of the modern chemical alphabet, and as such it determines the way chemists see and think the concept of chemical bond. Later, Linus Pauling, in the first of his famous series of articles on the nature of the chemical bond [3], connected the recently developed quantum theory with the Lewis model, and presented the electron-pair bond (the covalent bond in modern terms) and the ionic bond as the two extreme cases of bonding mechanisms which can lead to a two electron chemical bond between two atoms. As depicted in Scheme 1a, in Pauling's electron-pair bond the stabilization comes from spin-exchange resonance energy of the two singlet-coupled electrons, which is a purely quantum effect, whereas for the ionic bond (Scheme 1b) it is the classical electrostatic interaction between the two ions that drives the stabilization. Much more recently, a third distinct type of bonding mechanism has been identified, the "charge shift bonding" mechanism, where the bonding stabilization does not come

neither from the spin-pairing nor from Coulomb interaction between ions, but from the covalent-ionic resonance energy [4]. Thinking in terms of these three extreme bonding concepts is useful, as the different bonding types lead to different experimental manifestations, such as strong dipolar moments or heterolytic cleavage in polar solvents for ionic bonds.

Since then, chemists minds have been shaped by Lewis' localized vision and Pauling's classification in terms of covalent and ionic bonds. This vision has influenced the way chemists apprehend how molecules interact and react together, and hence chemical intuition. It has thus been of major importance to develop interpretative methods, which, on one hand, enable a connection between the results of accurate quantum mechanical calculations and the expectations of chemists, and, on the other hand, enhance the chemists' vision in small brush strokes with new information extracted from quantum calculated densities or wave functions. One such method is the Valence Bond (VB) theory, which after being almost abandoned seems to get a new creative twist [5–7]. However, it suffers from two important limitations. The first limitation is technical in nature, as the range of systems and problems which could be tackled with modern VB computational methods is still quite restricted, and the know-how (both theoretical and technical) needed to apply such methods is significant, even if impressive progress has been made lately in both aspects [8]. The second limitation is more fundamental: VB theory, such as the popular and in former times rival Molecular Orbital (MO) theory, operates in

\* Corresponding author at: Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, UMR 7616, LCT, F-75005 Paris, France.

E-mail address: [benoit.braïda@upmc.fr](mailto:benoit.braïda@upmc.fr) (B. Braïda).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2014.10.004>

2210-271X/© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

orbital space, and thus delivers images which are valid in this space, but are usually implicitly assumed to depict what is happening in real space. An interpretative method would be most useful when ideally fulfilling the following requirements: (i) it can retrieve key chemical concepts, and particularly the concept of chemical bonding, from accurate quantum calculations; (ii) it delivers chemical images in real space; (iii) it is kept as simple as possible: the definition and physical meaning of the interpretative quantities computed with the method can be readily understood by most experimental chemists; (iv) it can generate explanatory models which rationalize a whole bunch of data, and allows predictions to be made. The Atoms in Molecules (AIM) [9] and Electron Localization Function (ELF) [10,11] methods are such successful real space density based interpretative methods. More recently, the NCI method has been formulated which allows semi-quantitative information about intermolecular interactions [12,13].

A few years ago, a new method to analyse the distribution of electrons in regions of space was proposed [14]. The basic quantity which is computed and analyzed is defined in Eq. (2) below, and could simply be defined as the probability to find  $\nu$  and only  $\nu$  electrons in the region of space  $\Omega$ , extracted from a given wave function,  $\Psi$ , describing an  $N$ -electron system.

$$p_{\nu}(\Omega) = \binom{N}{\nu} \int_{\Omega} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{\nu} \times \int_{\Omega} d\mathbf{r}_{\nu+1} d\mathbf{r}_{\nu+2} \dots d\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \quad (2)$$

where the physical space,  $R^3$ , is divided such that  $\Omega$  and  $\bar{\Omega}$  exhaust it, i.e.  $R^3 = \Omega \cup \bar{\Omega}$ . This probability analysis has first been carried out on ELF and AIM basins [15], and later extended to the full Electron Distribution Function (EDF) analyzed on a whole AIM space-partitioning [15–18]. It is more logical though, instead of using regions of space generated by other – and quite different – interpretative methods, to search for the regions of space maximizing the probability to find a given number of electrons  $\nu$  (Eq. (3)). Such regions are called Maximum Probability Domains (MPDs), are denoted with  $\Omega_{\nu}$ , and stand for the domains that maximize the probability to find  $\nu$  and only  $\nu$  electron inside it.

$$\Omega_{\nu} = \max_{\Omega} p_{\nu}(\Omega) \quad (3)$$

An interpretative method built around these MPDs may fulfil the four requirements listed above. First, the domains maximizing the probability to find 2 (and only 2) electrons, namely  $\Omega_2$ , may be directly assimilated to Lewis' electron pairs, extracted from the wavefunction  $\Psi$ . In particular, MPDs can provide direct images in real space of chemical bonds. As it will be seen, the concept of resonating situations, fundamentally probabilistic in nature, also comes out naturally. Besides, the fundamental quantities of the method, i.e. the probability function and the MPDs are at the same time mathematically very simple, easy to formulate, and conceptually simple to understand. Given the huge amount of know-how that practicing chemists have gathered over the last century around predicting chemical behavior from Lewis' concepts, MPDs may become a rigorous entry point to standard chemical concepts from wave functions. After some early applications using a toy program [19] as well as some molecular Quantum Monte Carlo calculations [20], lately the focus has been more on analysing the

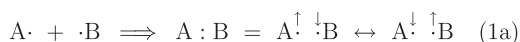
basic properties of MPDs [21,22] and on developing algorithms and programs able to efficiently optimize these domains for molecules and solids, which is still an on-going effort. Some fundamental application on basic solid-state systems has also been carried out lately [23]. The purpose of the present work is to display and analyse the standard pictures coming from MPD analysis applied to some molecules representative of the two main families of chemical bonds, namely covalent and ionic bonds. It will be shown that both informative and quite different views of these bonding types come out from MPDs.

## 2. Technical details

We have considered several systems to analyze the images provided by the MPD method. These include closed-shell atoms and molecules with a ground state described by a single-determinant wave function. The chosen systems are the neon atom and the anions of the halogens. For molecules, hydrogen halides (HX) and lithium halides (LiX) (X = F, Cl, Br, I) were studied as also the dinitrogen, ethane in its staggered conformation and the trifluorimethyltrimethylsilane (TFMTMS)  $F_3SiMe_3$  molecules. All the electronic structure calculations have been performed with the Gaussian code [24] making use of the Density Functional Theory (DFT) method with the hybrid B3LYP functional. As later explained in Section 3, the use of pseudopotentials was preferred to avoid different technical issues. To that end, the VTZ Burkatzki basis sets and pseudopotentials [25] were employed for all atoms in all molecules, except for the hydrogen ones, where an improved pseudopotential developed by Petruziolo *et al.* [26] was used. For the neon atom, the cc-pVTZ correlation consistent basis set developed by Dunning and coworkers [27] has been also employed.

Focusing on the Maximum Probability Domains calculations, these have been done by applying the MPD code developed by O. Mafra [28]. The program makes use of a grid of small cubes as unit elements. To represent a spatial domain  $\Omega$ , a set of such cubes is needed. The optimization procedure of the  $\Omega$  domain is performed on a precomputed parallelepipedic spatial grid enclosing the molecule. It starts by guessing an initial region formed by the union of a collection of grid cubes located in the part of space of interest, or by using the basins obtained by the ELF method making use of the TopMod program [29]. Two different optimization algorithms are available. In one of them, grid cubes are randomly added or deleted, a step being accepted when the desired probability increases. Since obtaining a MPD is a problem in shape optimization that relies on the concept of shape derivative, the second algorithm implemented so far makes uses of these derivatives in order to indicate where cubes should be added or deleted to increase the probability. This improved algorithm has already been presented in more detail in reference [35], and has been the one which has been employed in all our calculations.

In order to guarantee the accuracy of our results, several tests have been carried out to gauge the importance of the computational parameters determining the fineness of the grid. These are the size of the search region and the number of intervals in which it is divided. Both define the physical dimensions of the small cubes that comprise the grid. After several tests, we have concluded that a good compromise between computer time and accuracy is obtained if the edge of the cube elements of the grid (the stepsize) is set around 0.15 bohr whenever pseudopotentials are used. With these considerations, we are confident that all the quantities computed (probabilities, average electronic populations inside domains, etc.) are accurate enough. For instance, the probabilities presented in this paper are accurate to about three digits. Thinner grids have shown to increase computer time significantly with no clear quality improvement.



**Scheme 1.** Two extreme cases of bonding mechanisms leading to a two electron bond.



Another way to check the quality of the grid is to extend it over the whole molecule. The probability to find in it all  $N$  electrons should be close to one, while any other probability close to zero. For obtaining a given MPD, the grid should only be able to cover it. However, taking into consideration the smallness of the molecules considered in this paper, we have always chosen a for all molecules and all MPDs a grid extending over the entire molecular space. All the grids used in this work are cubic, with the center of mass of each molecule at the cube's center. Edges equal to 16 a.u. (thus corresponding to 110 subdivisions and a stepsize of 0.145 a.u.) were used in the hydrogen halides, LiF, the monoatomic anions of the halogens, ethane, dinitrogen and the Ne atom systems. A larger 20 a.u. edge with 130 subdivisions was used in LiCl, LiBr, LiI and the TFMTMS compounds. These stepsizes have been chosen so that the full grids contain the total number of electrons up to 0.01. As discussed below, all-electron calculations need thinner grids to properly optimize both core and valence MPDs displaying boundaries with the cores. To that end, a full grid with 16 a.u. edge and 300 subdivisions was used in the case of all-electron calculations presented for the neon atom.

An important remark regarding domain optimization needs to be made. A MPD may either enclose a finite volume or extend towards infinity along some directions. In the latter cases, much of the volume of such MPDs will correspond to very small density regions that have little significance and preclude an appealing visualization of their shape. To that end, we have added a  $\varepsilon V$  term to the  $p_v$  target functional ( $\varepsilon$  being small and negative). This term reduces the volume of the final MPD as if it were compressed by some external pressure. The final constrained MPDs have finite volumes, and display target probabilities which are marginally different from the unconstrained ones, with average electron populations differing in less than 0.01 electrons. We have made wide use of the  $\varepsilon V$  constraint in our calculations with  $\varepsilon = -10^{-7} au$ .

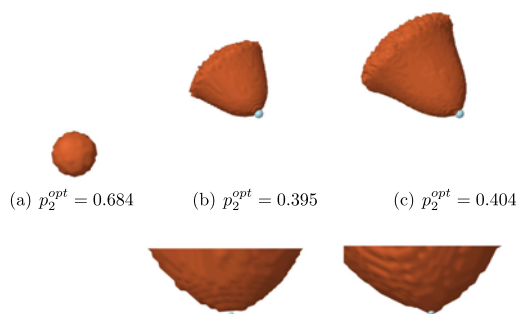
The XMVB [30] program coupled to the GAMESS [31] package has been used to perform the Valence Bond calculations. The Breathing Orbital Valence Bond (BOVB) method was used, a variational *ab initio* VB method which allows both the inclusion of static correlation through the multi-structure expansion, and the inclusion of differential dynamical correlation through the use of different orbitals for different structures [32]. This method has several levels of sophistication, and the so-called D-BOVB (Delocalized Breathing Orbitals Valence Bond) method has been selected for this work. The structure weights are then computed from the optimized structure coefficients and structure overlap matrices using the Coulson–Chirgwin formula [33]. Calculations has been carried out on the same optimized geometries and using the same basis set as for the corresponding Maximum Probability Domains. Notice, however, that our MPDs were always obtained through the single determinant pseudo wave functions provided by DFT calculations.

All pictures have been obtained with the Jmol [34] visualization program.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Atoms

Before moving to the molecular case, it will be useful to present the Maximum Probability Domains that come out for a single valence full atom. This will serve as a reference for the following, in particular for the case of ionic systems, and allows to present some typical properties of MPDs on the simplest possible “chemical” case. It should be noted, as explained before [14,19,21], that in general multiple MPD solutions exists. Fig. 1 displays the typical  $\Omega_2$  domains that can be obtained for the neon atom, i.e. the domains



**Fig. 1.** Different  $\Omega_2$  MPD's obtained for the neon atom for all-electron (left and middle) and pseudopotential calculations (right). The domain on the left (on a different scale with respect to the middle and the left ones) corresponds to the core pair, and those on the middle and right pictures to one of the valence solutions. There are an infinite number of similar solutions in the latter case, obtained by an arbitrary rotation. The values given correspond to the maximized probabilities. For the (b and c) domains, a close-up image of the domains around the nuclear region is also shown (bottom images) in order to appreciate how the nucleus is included in the pseudopotential calculation, leading to the sharpening of the MPD shape commented on the text.

maximizing  $p_2$ , the probability to find 2 (and only 2) electrons. When a small volume centered around the nuclear position is used as starting guess, it is the  $\Omega_2$  displayed on the left that is obtained after optimization. On the other hand, when a volume located far enough from the atomic position is used as the starting guess, the  $\Omega_2$  solution displayed in the middle is obtained. The values of the maximum probabilities  $p_2^{opt}$ , obtained at the end of the domain optimization, are displayed below the corresponding pictures. Since the code does not yet allow to automatically search for all different solutions, which is not a simple issue, it is the starting guess (both its form, size, and space localization), together with the maximization algorithm used, that determines which solution is found.

In this particular example, the  $\Omega_2$  displayed on Fig. 1(a) can be associated to the core electron pair of the neon atom. A general feature of the probability function emanating from Eq. (2) is  $p_v(\Omega) = p_{N-v}(\bar{\Omega})$ . As a consequence, finding a domain  $\Omega_v$  which maximizes the probability to find  $v$  electrons, provides at the same time its complement, a domain maximizing the probability to find  $N - v$  electrons ( $\bar{\Omega}_v = \Omega_{N-v}$ ). The complement of the domain  $\Omega_2$  displayed in Fig. 1(a) thus corresponds to a domain maximizing the probability to find 8 electrons ( $\Omega_8$ ), which could be associated to the whole valence electron shell. The extremely high value of  $p_2^{opt}$  indicates that there is a very strong structuration of electron pairs in atomic shells and very little fluctuation between shells. This has been found to be a general feature [14]. The domain obtained in Fig. 1(b) can be associated to one of the valence electron pairs, and due to the spherical symmetry of the atom any rotation of this domain around any axis passing through the atomic center would also provide a Maximum Probability Domain of  $p_2$ . Notice that the valence domains extend to infinity, so the external boundary found in the pictures is due to the maximization algorithm stopping at either a predetermined small  $p_2$  gradient, at the grid limit, or as a consequence of applying an external pressure constraint. The maximal probability  $p_2^{opt}$  obtained for this domain is much lower than the  $p_2^{opt}$  corresponding to the atomic core pair, indicating that the valence electron pairs are much less structured than the cores.

This situation leads to two technical issues with domain optimization. Firstly, as core electron pairs correspond to very high maximal probabilities, they somehow act as “black holes” during the optimization process, and it is not uncommon when searching for a valence MPD that the core region is either found as a solution

(if  $v = 2$ ), or included in the final MPD (if  $v > 2$ ). Secondly, core regions are small size volumes with a high electron density, a nearly spherical shape, and deforming them slightly strongly affects the probability, so that in order to be properly optimized very fine grids are necessary. Even though valence domains are searched, those valence domains which share a boundary with a core region (most of them) will also be affected by how finely the core region is represented, propagating the need of a fine mesh in their optimization. Since this leads to unnecessary large computing times when locating the chemically interesting valence MPDs, we have thus decided to get rid of the cores by using pseudopotentials in our calculations. The  $\Omega_2$  valence MPD optimized for the neon atom using a VTZ basis including electron core pseudopotential is shown in the right part of Fig. 1(c). The MPD is very similar to the one obtained using an all-electron basis, except for the sharp shape near the nucleus as there is no core region now. The  $p_2^{opt}$  value appears to be slightly higher to what has been obtained in the all-electron basis set, which is a common feature of pseudopotential vs. all-electron calculations, because in pseudopotential calculations the fluctuations between core and valence are eliminated.

Maximum Probability Domain optimizations have also been carried out for the halogen anions, which will be involved in the ionic bonds presented in the following. Table 1 displays the  $p_2^{opt}$  values for the optimized valence  $\Omega_2$  MPDs for the different atoms, along with the average population  $\langle v \rangle$  defined as in Eq. (4) below.

$$\langle v \rangle_{\Omega} = \sum_v^N v p_v \quad (4)$$

The MPDs obtained are not reproduced here, as the solutions for the different halogen anions are both very similar one with the other, and with what is shown in Fig. 1(c). The  $p_2^{opt}$  values are also all comparable, around 0.40, which is a typical value for a well defined valence electron pair as will also be seen with the covalent and ionic bond domains. A last general remark is that although it is  $p_2$  which is maximized during optimization, in the optimized MPD the average population  $\langle v \rangle$  comes out close to 2. According to our experience this is a quite general feature of MPDs: the average population in a  $\Omega_v$  domain comes out close to  $v$ . The average population  $\langle v \rangle$  is defined as the sum of the probabilities  $p_v$ , weighted by  $v$ , as shown in Eq. (4), and thus  $\langle v \rangle$  being close to  $v$  means that a close-to-perfect symmetric distribution of the probabilities around  $p_v^{opt}$  is obtained after optimization. There is no obvious physical reasons for that, in particular in dissymmetric molecules, as the only request during optimization is to maximize  $p_v$ . At present, we do not have an explanation to offer.

### 3.2. Covalent bonding

Fig. 2 displays two  $\Omega_2$  MPDs corresponding to the two electron bond in ethane, and in trifluoromethyltrimethylsilane (TFMTMS)  $F_3CSiMe_3$ . This latter compound, best known as the Ruppert–Prakash reagent, is typically used in the addition of trifluoromethyl

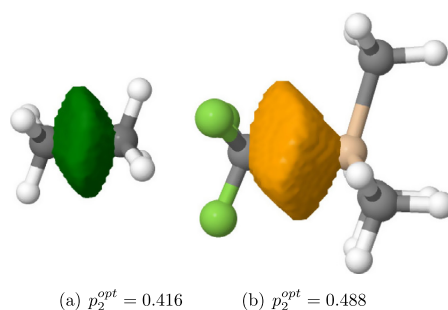


Fig. 2.  $\Omega_2$  MPD's corresponding to the bonding region between the carbon atoms in ethane (figure (a)) and between the carbon and silicon atoms in TFMTMS, (figure (b)) together with their corresponding  $p_2^{opt}$  probability values.

groups to organic compounds. For our purposes, this compound is expected to display a polar carbon–silicon two electron bond, as the electropositive character of the silicon atom is reinforced by the donating methyl substituents, whereas the more electron-attractive character of the carbon atom is enhanced by the fluorine atoms. A Valence Bond BOVB calculation on both systems indeed provides a 25.8% weight for the major ionic structure in TFMTMS,  $F_3C:^-SiMe_3$ , vs. a 11.9% weight for the minor ionic structure,  $F_3C^+ :SiMe_3$  whereas of course both ionic structures in ethane have equal weights (18.1% each).

The first important remark that can be made is that, contrarily to the usual experimental molecular chemists' view –inherited from the vision inferred from the modern version of Lewis' model, where a bond pair is depicted by an horizontal line connected two atoms– the spatial region in which the bonding electron pair has the largest probability does not extend along the bonding axis, but rather perpendicularly to the bond axis midpoint. This means that the chemically expected prolate spheroidal shape of a two electron bond should be substituted in the chemist mind by an oblate image, closer to what the MPD optimization shows.

A second significant remark is that, despite significant differences in polarity, the two bonding  $\Omega_2$  regions for ethane and TFMTMS display a very similar shape, with no striking polarization of the electron pair towards the more electron-attractive fragment in a polar bond, as common chemical wisdom would indicate. It is however possible to better differentiate a polar bond like the carbon–silicon bond in TFMTMS from a non-polar bond like the carbon–carbon bond in ethane, by further dividing the  $\Omega_2$  domains into two parts, each of them associated to one center. Although there are several ways to do this, for instance by using AIM atomic domains, we have chosen for the present, preliminary stage, to simply divide  $\Omega_2$  by placing a vertical plane orthogonal to the carbon–carbon and carbon–silicon bond, such that the volumes on the left and right hand sides are roughly equal, and comparing  $p_2$  in each part. For the ethane case, the probability in the two half-parts are of course identical, whereas they significantly differ in the case of TFMTMS, with a  $p_{2,left} = 0.312$  in the half part closer to the more electron-attractive  $CF_3$  fragment, to be compared with a  $p_{2,right} = 0.121$  in the second half part. This indicates that the electron pair has a larger probability to be fully located close to  $CF_3$  fragment than close to the  $SiMe_3$  one. Note that the ratio  $p_{2,left}/p_{2,right}$  is quite comparable to the ratio between the weights of the two ionic structures obtained with the BOVB method (25.8%/11.9%). We think that analyses in this kind of domains assigned to atoms might be a reliable way of assessing the polarity of a bond, compatible with the polarity obtained within Valence Bond theory.

Table 1

Optimized probability values ( $p_2^{opt}$ ), and average electronic population ( $\langle v \rangle$ ) for the  $\Omega_2$  MPD's corresponding to the valence domain for the Ne atom and the halogen anions.

	$p_2^{opt}$	$\langle v \rangle$
Ne	0.404	1.98
F <sup>-</sup>	0.403	1.98
Cl <sup>-</sup>	0.400	1.98
Br <sup>-</sup>	0.398	1.98
I <sup>-</sup>	0.398	1.98

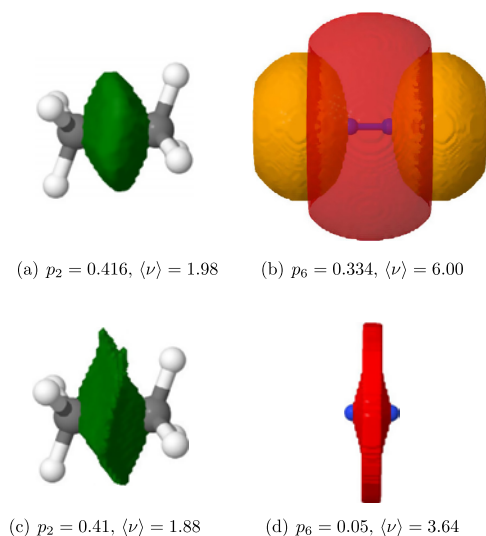
A question one may ask is whether other topological methods may also provide a faithful image of Lewis pairs. No such image comes out from the AIM analysis, where the space is partitioned into atomic regions. Besides, the basins of the Laplacian of the electron density do also encounter severe problems [36]. In the popular ELF method, we find disynaptic basins which are believed to provide an image of the bonding electron pair(s). In Fig. 3, the MPDs associated to the bonding pairs (top pictures) together with their corresponding ELF disynaptic basins (bottom pictures) are displayed for the ethane (left pictures) and dinitrogen (right pictures) molecules, respectively. The values of the target probabilities ( $p_i$ ), together with the average electron population ( $\langle\nu\rangle$ ) inside the regions, are also shown. In ethane, with a single carbon–carbon  $\sigma$  bond, the relevant probability is  $p_2$  and the expected average population is 2, whereas for  $N_2$ , displaying a triple bond, it is  $p_6$  that should be compared to the (unique) disynaptic basin, with  $p_6$  as the relevant probability and an expected average electronic population of 6. In ethane the  $\Omega_2$  MPD and the disynaptic basin are very similar. The  $p_2$  probability inside the ELF basin is not far from the  $p_2^{opt}$  value found in the MPD, and the average population in the ELF basin is rather close to 2. As a result, we can conclude that, for this molecule, the ELF disynaptic basin is a good approximation to the MPD associated to the bond. The situation is completely different for the  $N_2$  molecule, where the disynaptic basin is much smaller than the  $\Omega_6$  MPD, together with an average population far away from the expected 6 electrons and a  $p_6$  value close to 0. In this latter case, the ELF disynaptic basin is not even a qualitatively acceptable approximation of the  $\Omega_6$  MPD. The ELF basins have indeed a quite different physical meaning [37], and may or may not match the chemists' expectation of visualizing a volume that could be associated to the space-localization of the bonding electron pair(s). In the case of  $N_2$ , in a paper to be found in this same special issue [38], one of us has indeed shown that the  $\pi$  bonds in dinitrogen have substantially charge-shift character. It

is known that charge-shift bonds lead to very small disynaptic basins, if any, and that a substantial part of the bonding density is found in these cases in the monosynaptic basins associated to the lone pairs [39].

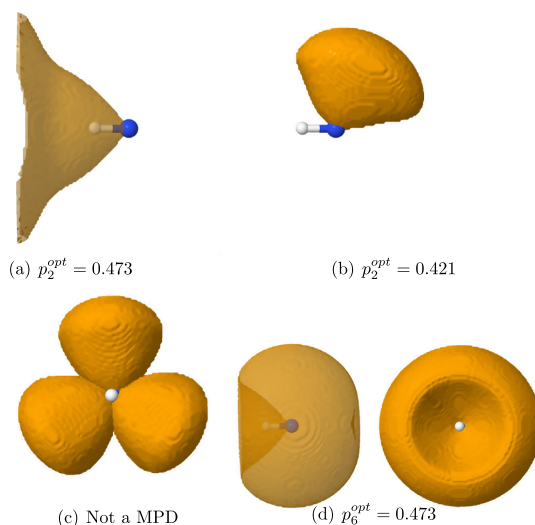
### 3.3. Ionic bonding

Diatomic ionic bonded systems are usually viewed as made up of an atomic anion interacting with a cation through classical Coulomb forces. The most simple systems supposed to be quite ionic are HX molecules, composed of a hydrogen ion  $H^+$  in interaction with a halogen anion  $X^-$  (with  $X = F, Cl, Br, I$ ). As compared with the bare  $X^-$  anions, which behave in a similar way as the Ne atom, the presence of a hydrogen ion nearby creates a symmetry lowering, so we do not expect to find anymore one sort of  $\Omega_2$  symmetrically equivalent MPD in all spatial directions. The MPD search indeed provides two types of  $\Omega_2$  solutions, displayed in Fig. 4 for the HCl molecule.

The first  $\Omega_2$  solution is oriented along the H–Cl axis and encloses the hydrogen atom. We thus associate it to the H–Cl chemical bond. Note that, contrarily to what it is found for C–C in ethane and for C–Si in TFMTMS, in the particular case of the H–Cl system this domain expands towards infinity along the left side of the internuclear axis (the domain in Fig. 4 was optimized without any pressure constraint), as there are no other electron pairs around the hydrogen atom that prevent such expansion. The second type of  $\Omega_2$  solution obtained is directed towards the rear part of the H–X region, one of such solutions being shown in Fig. 4(b), and might be associated to one of the halogen lone pairs. Because of the cylindrical symmetry, any rotation around the H–Cl axis of one of such lone pair MPDs will also be a  $\Omega_2$  solution. It is however possible to obtain by  $\pm 120^\circ$  rotations of a first trial  $\Omega_2$  lone pair two other  $\Omega_2$  solutions. This set of three equivalent pairs are almost



**Fig. 3.** Comparison between the appropriate MPD's (upper part) and ELF disynaptic basins (lower part) associated to the bonding region between C–C in the ethane (left,  $\Omega_2$  MPD depicted) and dinitrogen (right,  $\Omega_6$  MPD) molecules, together with their relevant probability values ( $p_i$ ), and average electronic population ( $\langle\nu\rangle$ ). In (b), both the bonding N–N domain (in red and made translucent) and the corresponding lone pairs region (in orange) are shown. Both of them were pressure constrained (see technical details). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



**Fig. 4.** Different MPD's obtained for the HCl molecule (white: H, blue: Cl), together with their respective optimized probabilities ( $p_i^{opt}$ ). Domain (a) is associated to the bonding region between hydrogen and chlorine atoms, whereas the domain (d) represents one of the halogen lone pair domains. Region (c) is the union of three  $\Omega_2$  lone pair domains obtained by successive  $120^\circ$  rotations of one of them (b) along the internuclear axis. The (d) MPD is obtained from the (c) region when  $p_6$  is maximized. MPDs (b and d) have been optimized using an external pressure. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

disjoint with each one thus forming a representative image of the three lone pairs of the halogen atom, as shown in Fig. 4(c). Thus, the image of three VSEPR-like lone pairs around the Cl atom comes out quite naturally from an MPD analysis.

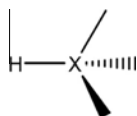
Actually, we think that considering these three pairs together captures more faithfully the situation in this system. To show it, we may look for a  $\Omega_6$  domain by starting a  $p_6$  optimization over the domain formed by the union of the three  $p_2$  lone pairs just commented. The result shown in Fig. 4(d) is obtained. This  $\Omega_6$  domain describes the three lone pairs altogether, and retrieves the cylindrical symmetry of the molecule as expected.

The global picture of the space repartition of the four valence electron pairs in HCl provided by the MPD method is thus compatible with the VSEPR rules, and can be summarized by Scheme 2, where the three pairs to the right of X may be collected together in a cylindrically symmetric lone pair region. The proximity between the images provided by the MPD solutions and the VSEPR model is not surprising, as the question: "maximize the probability to find 2 and only 2 electrons" can basically be considered as a probabilistic counterpart of the VSEPR criterion.

Similar solutions have also been obtained for all H–X systems, and are not displayed. In Table 2 we gather all data of interest concerning the optimized MPDs obtained for the different systems. Notice how similar the solutions are when going from one molecule to the other. The  $\Omega_2$  associated with the H–X bonds comes out with a  $p_2^{opt}$  probability somehow larger than the one obtained for the  $\Omega_2$  associated with the lone pairs, and with what has been obtained in the isolated halogen anions. This indicates that the lone pairs are less structured than the bond electron pair, with a larger fluctuation of lone pair electrons indicated by a larger variance (see Table 2), and thus that these three lone pairs are better understood if merged, eliminating the fluctuations between lone pairs. This is also illustrated by the higher  $p_6^{opt}$  probability together with the smaller variance for the  $\Omega_6$  MPD associated to the lone pairs. The  $p_2^{opt}$  value associated to the H–X bonding domains slightly increases when going down in the periodic table for the halogen atom. This evolution is incidentally opposite in sense to that of the weight of the major ionic structure  $H^+ \text{ } ^-X$ , which goes from 38.6% in the HF molecule to 26.4% in HBr, i.e.  $p_2^{opt}$  associated with this typical solution of polar-covalent bond logically rises with the covalency of the molecule. The  $p_2^{opt}$  value for associated to the lone pairs is, in its turn, basically constant.

The vision depicted in Scheme 2 is not different from what has emerged for a covalent–polar bond as studied in Section 3.2, but one may wonder whether such is still the case in molecules displaying a larger polarity, where one of the ionic structure is expected to be the massively dominant.

The lithium halides LiX (X = F, Cl, Br, I) are expected to be such molecules. In these systems, a Valence Bond calculations on the LiF dimer provides a largely dominant 86.2% weight for the major ionic structure  $Li^+ \text{ } ^-F$ , and still a 61.0% weight for the corresponding structure in LiI. Fig. 5 displays the MPD solutions which could be obtained for the LiCl molecule (the other halides show similar solutions). Now, and contrarily to what was found in all the previous systems, three different types of solutions have been obtained for the spatial arrangement of the bonding vs. the lone pairs. They are displayed in Fig. 5. The first solution, top, corresponds to the

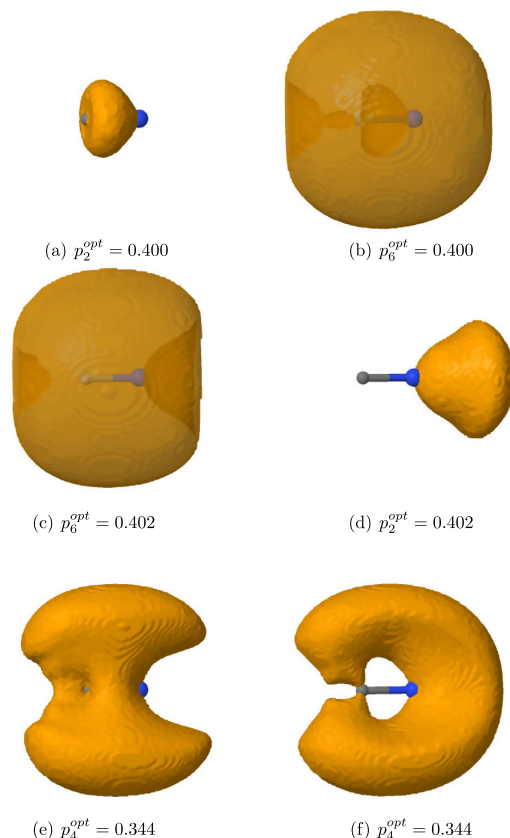


**Scheme 2.** Pairs arrangement found for the HX molecules (X = F, Cl, Br, I).

**Table 2**

Optimized probabilities ( $p_v^{opt}$ ,  $v = 2$  for  $\Omega_2$  and  $v = 6$  for  $\Omega_6$ ), population ( $\langle v \rangle$ ), and variance ( $\sigma^2$ ) values for the bonding regions ( $\Omega_2$  (a)) and for those domains corresponding to the lone pair over the halogen atom ( $\Omega_2$  (b)), as well as for the regions corresponding to the lone pairs ( $\Omega_6$  (d)) for each of the HX molecules (X = F, Cl, Br, I). Notice that  $p_6(\Omega_6(d))$  has been optimized independently of  $p_2(\Omega_2(a))$ , so that all the properties listed in the table except, of course, the average electronic population, should coincide for an exact optimization, the differences being due to numerical errors. The  $\Omega_2$  (a) and  $\Omega_6$  (b) MPDs have been subjected to pressure constraints. The domains' notation is identical to that given in Fig. 4.

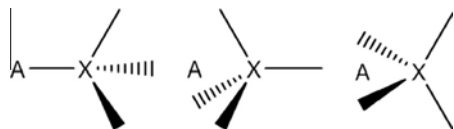
		$p_v^{opt}$	$\langle v \rangle$	$\sigma^2$
$\Omega_2$ (a)	HF	0.432	1.97	0.90
	HCl	0.473	1.97	0.78
	HBr	0.477	1.96	0.77
	HI	0.493	1.95	0.73
$\Omega_2$ (b)	HF	0.412	1.98	0.95
	HCl	0.421	1.98	0.93
	HBr	0.420	1.98	0.93
	HI	0.423	1.98	0.92
$\Omega_6$ (c)	HF	0.432	6.03	0.90
	HCl	0.473	6.03	0.78
	HBr	0.476	6.04	0.77
	HI	0.493	6.05	0.73



**Fig. 5.** Different MPD's obtained for the LiCl molecule (gray: Li, blue: Cl) together with their optimized probability values ( $p_v^{opt}$ ). All the MPDs have been obtained with a pressure constraint. Domain (a) is associated to the bonding region between lithium and chlorine atoms, whereas domain (d) represents one of the halogen lone pair domains. Regions (b and c) are associated to two different conformations of three lone pair regions, being the complement of domains (a and d) respectively. Regions (e and f) are the MPDs consisting of the union of two lone pair domains. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

already known class of solutions that has been obtained for the polar-covalent bonds of the previous section and for the H–X molecules, with a bonding  $\Omega_2$  domain ((a)) located in between the two atoms, and a  $\Omega_6$  domain being its space complement ((b)). However, this is not, in this case, the only solution. We have also been able to find the opposite type of pairs arrangement, shown in Fig. 5(d) and (c), with a  $\Omega_6$  domain mainly localized between the two bonded atoms (left), and an axial lone pair oriented towards the rear part of the chlorine atom (right). In this arrangement, the lithium cation can be viewed as chelated by three pairs of electrons and electrostatically interacting with them. Last, but not least, a third intermediate arrangement has also been found, with two electron pairs of the chlorine pointing towards the central lithium ( $\Omega_4$  domain), and two other pairs oriented orthogonally to the previous ones located in opposition to the bonding region (Fig. 5(f) and (e)).

The global picture obtained for the pair arrangements in LiCl could be synthesized through Scheme 3. Hence, from this MPD analysis, bonding in systems having substantially ionic bonds could be viewed as a resonance between these three pair-arrangement situations. Note that it has been possible to retrieve multiple solutions in this case, because all these three solutions come out with comparable optimized probability, i.e. they are similarly probable, even if the arrangement in the two  $\Omega_4$  domains comes



**Scheme 3.** Three different resonating structures for the pairs arrangements found in the LiX (X = F, Cl, Br, I) molecules.

**Table 3**

Optimized probabilities ( $p_2^{opt}$  for  $\Omega_2$ ,  $p_4^{opt}$  for  $\Omega_4$  and  $p_6^{opt}$  for  $\Omega_6$ ), population ( $\langle v \rangle$ ), and variance ( $\sigma^2$ ) values for the bonding regions ( $\Omega_2$  (a)) and for those domains corresponding to the lone pair over the halogen atom ( $\Omega_2$  (d)), as well as for the regions corresponding to the union of two lone pairs ( $\Omega_4$ ) and three lone pairs ( $\Omega_6$  (c)) for each of the LiX molecules (X = F, Cl, Br, I). Despite the fact that  $\Omega_2$  (d) and  $\Omega_6$  (c) have been optimized independently, the probability values are identical, as well as the variance. The slightly differences in the last decimal digits are due to numerical errors. The domains' notation is identical to that given in Fig. 5.

		$p_2^{opt}$	$\langle v \rangle$	$\sigma^2$
$\Omega_2$ (a)	LiF	0.399	1.98	1.00
	LiCl	0.400	1.98	1.00
	LiBr	0.400	1.98	1.01
	LiI	0.398	1.99	1.01
$\Omega_2$ (d)	LiF	0.408	1.98	0.97
	LiCl	0.402	1.98	0.99
	LiBr	0.398	1.98	1.01
	LiI	0.399	1.98	1.01
$\Omega_4$ (f)		$p_4^{opt}$	$\langle v \rangle$	$\sigma^2$
	LiF	0.346	4.00	1.32
	LiCl	0.344	4.00	1.34
	LiBr	0.342	4.00	1.35
	LiI	0.341	4.00	1.37
$\Omega_4$ (e)	LiF	0.346	4.00	1.32
	LiCl	0.344	4.00	1.34
	LiBr	0.342	4.00	1.35
	LiI	0.341	4.00	1.37
$\Omega_6$ (c)		$p_6^{opt}$	$\langle v \rangle$	$\sigma^2$
	LiF	0.408	6.02	0.97
	LiCl	0.402	6.02	0.99
	LiBr	0.398	6.02	1.01
	LiI	0.398	6.02	1.01

out with a somehow lower probability than the two others. This situation is reminiscent of the infinitely equivalent solutions of pair arrangement found in the bare neon atom and halogen ions due to the spherical symmetry. Now in LiCl the spherical symmetry is lost but, nevertheless, this almost free rotation of the electron pairs around the  $\text{Cl}^-$  ion persists somehow. These results provide a unique vision of the ionic bond, as a lithium cation interacting with all the four free rotating electron pairs of the corresponding chlorine atom in three types of resonating structures.

This interesting image appears to be quite general in the different ionic LiX bonds, as such resonating solutions come out for all the molecules of the LiX series. The shapes of these MPDs (not shown) are similar to those displayed in LiCl, with only marginal quantitative variation among systems. The values of the probabilities are also quite comparable, as shown in Table 3.

#### 4. Conclusions

Maximum Probability Domains appear as a promising way of analysing the electronic structure of molecules in real space. Both the definition of the probability function and the physical meaning of the domains are conceptually and mathematically simple, and can be understood with only basic knowledge of Quantum Mechanics. MPDs readily provide pictures that can be associated to the arrangement of electrons or electron pairs in real space, they can be extracted, in principle, from any type of wave function, and thus may be used to establish a direct connection between accurate Quantum Mechanical calculations and the chemists' Lewis-like vision. From analyses on bare atoms a close to perfect separation of electrons in terms of shells has been found, confirming previous studies. The MPD vision of the two-electron polar-covalent bond is particularly interesting, with prolate spheroidal domains at variance with commonly seen oblate images around the bond axis. More polar bonds display only slightly dissymmetric domains, although polarity might still be identified, and possibly quantified, through probability analyses carried out by dividing MPDs into atomic-like domains. In this contribution we have shown how this can be done by using equal volume half-domains, and we have proposed to use AIM domains in future applications. From the MPD analysis on dominantly ionic bonds, namely the LiX (X = F, Cl, Br, I) systems, an appealing resonating picture of a lithium cation interacting with three types of dynamically changing space-arrangements of the halogen anion electron pairs has emerged. These different pair arrangements are all almost equiprobable in these bonds.

#### Acknowledgments

M.M. and A.M.P. are grateful to the Spanish government for financial support, Grants BES-2010-032781 and CTQ-2012-31174.

The authors thank Osvaldo Mafra Lopes Jr. and Prof. Wei Wu, for having made their codes available to us.

#### References

- [1] G.N. Lewis, The atom and the molecule, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 762–785.
- [2] I. Langmuir, The arrangement of electrons in atoms and molecules, *J. Am. Chem. Soc.* 41 (1919) 868–934.
- [3] L. Pauling, The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the Quantum Mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules, *J. Am. Chem. Soc.* 53 (1931) 1367–1400.
- [4] (a) G. Sini, P. Matre, P.C. Hiberty, S.S. Shaik, Covalent, ionic and resonating single bonds, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 229 (1991) 163–188; (b) S.S. Shaik, P. Matre, G. Sini, P.C. Hiberty, The charge-shift bonding concept. Electron-pair bonds with very large ionic-covalent resonance energies, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 7861–7866; (c) S. Shaik, D. Danovich, W. Wu, P.C. Hiberty, Charge-shift bonding and its manifestations in chemistry, *Nat. Chem.* 1 (2009) 443–449.

- [5] W. Wu, P. Su, S. Shaik, P.C. Hiberty, Classical Valence Bond approach by modern methods, *Chem. Rev.* 111 (2011) 7557–7593.
- [6] B. Braïda, E. Derat, S. Humbel, P.C. Hiberty, S. Shaik, The Valence Bond workshop in Paris: the phoenix rises from the ashes or, has a love story with MO-based theories begun?, *Chem Phys. Chem.* 13 (2012) 4029–4030.
- [7] D. Usharani, W. Lai, C. Li, H. Chen, D. Danovich, S. Shaik, A tutorial for understanding chemical reactivity through the Valence Bond approach, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 4968–4988.
- [8] (a) Z. Chen, Q. Zhang, W. Wu, A new algorithm for energy gradients and orbital optimization in Valence Bond theory, *Sci. China B* 39 (2009) 1424–1429;  
(b) X. Chen, Q. Cheng, J. Song, X. Chi, W. Wu, Using automatic differentiation in the optimization of Xiamen software, *J. Numer. Meth. Comput. Appl.* 30 (2009) 21–29;  
(c) J. Song, Z. Chen, S. Shaik, W. Wu, An efficient algorithm for complete active space Valence Bond self-consistent field calculation, *J. Comp. Chem.* 34 (2013) 38–48;  
(d) Z. Chen, X. Chen, W. Wu, Nonorthogonal orbital based N-body reduced density matrices and their applications to valence bond theory. II. An efficient algorithm for matrix elements and analytical energy gradients in VBSCF method, *J. Chem. Phys.* 138 (2013) 164120:1–164120:12.
- [9] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [10] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5397–5403.
- [11] B. Silvi, A. Savin, Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions, *Nature* 371 (1994) 683–686.
- [12] E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A.J. Cohen, W. Yang, Revealing noncovalent interactions, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 6498–6506.
- [13] J. Contreras-García, E.R. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J.P. Piquemal, D.N. Beratan, W. Yang, NCIPLOT: a program for plotting noncovalent interaction regions, *J. Chem. Theo. Comp.* 7 (2011) 625–632.
- [14] A. Savin, in: K.D. Sen (Ed.), *Reviews of Modern Quantum Chemistry*, World Scientific Publishing, Singapore, 2002.
- [15] E. Chamorro, P. Fuentealba, A. Savin, Electron probability distribution in AIM and ELF basins, *J. Comput. Chem.* 24 (2003) 496–504.
- [16] E. Francisco, A. Martín Pendás, M.A. Blanco, Electron number probability distributions for correlated wave functions, *J. Chem. Phys.* 126 (2007), 094102:1–13.
- [17] A. Martín Pendás, E. Francisco, M.A. Blanco, Spin resolved electron number distribution functions: how spins couple in real space, *J. Chem. Phys.* 127 (2007), 144103:1–10.
- [18] E. Francisco, A. Martín Pendás, M.A. Blanco, EDF: computing electron number probability distribution functions in real space from molecular wave functions, *Comp. Phys. Commun.* 178 (2008) 621–634.
- [19] A. Gallegos, R. Carbó-Dorca, F. Lodier, E. Cancès, A. Savin, Maximal probability domains in linear molecules, *J. Comput. Chem.* 26 (2005) 455–460.
- [20] A. Scemama, M. Caffarel, A. Savin, Maximum probability domains from Quantum Monte Carlo calculations, *J. Comput. Chem.* 28 (2007) 442–454.
- [21] O. Mafrá Lopes Jr., B. Braïda, M. Causà, A. Savin, Understanding maximum probability domains with simple models, *Prog. Theor. Chem. Phys.* 22 (2011) 175–186.
- [22] M. Menéndez, A. Martín Pendás, On the stability of some analytically solvable Maximum Probability Domains, *Theor. Chem. Acc.* 133 (2014) 1539:1–8.
- [23] (a) M. Causà, A. Savin, Maximum probability domains in the solid-state structures of the elements: the diamond structure, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 637 (2011) 882–884;  
(b) M. Causà, A. Savin, Maximum probability domains in crystals: the rock-salt structure, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 13139–13148;  
(c) M. Causà, M. D'Amore, C. Garzillo, et al., Applications of Density Functional Theory to biological and bioinorganic Chemistry, in: M.V. Putz, D.M. Mingos (Eds.), *Book Series: Structure and Bonding*, vol. 150, Springer, Berlin, Heidelberg, 2013, pp. 119–141.
- [24] Gaussian 03, Revision C.02, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [25] (a) M. Burkatzki, C. Filippi, M. Dolg, Energy-consistent pseudopotentials for QMC calculations, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 234105:1–234105:8;  
(b) <http://www.burkatzki.com/pseudos/index.2.html>.
- [26] The improved pseudopotential for hydrogen atom was taken from the Supplementary Material of the following article: F.R. Petruzielo, J. Toulouse, C.J. Umrigar, Approaching chemical accuracy with quantum Monte Carlo, *J. Chem. Phys.* 136 (2012) 124116:1–5.
- [27] T.H. Dunning Jr., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1007–1023.
- [28] O. Mafrá Lopes Jr., Retrouver les structures de Lewis partir des fonctions d'onde, PhD thesis, École Doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris-Centre, 2010.
- [29] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, Computational tools for the electron localization function topological analysis, *Comput. Chem.* 23 (1999) 597–604.
- [30] L. Song, Y. Mo, Q. Zhang, W. Wu, XMVB: a program for ab initio nonorthogonal valence bond computations, *J. Comput. Chem.* 26 (2005) 514–521.
- [31] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, General atomic and molecular electronic structure system, *J. Comput. Chem.* 14 (1993) 1347–1363.
- [32] (a) P.C. Hiberty, J.P. Flament, E. Noizet, Compact and accurate valence bond functions with different orbitals for different configurations: application to the two-configuration description of F<sub>2</sub>, *Chem. Phys. Lett.* 189 (1992) 259–265;  
(b) P.C. Hiberty, S. Humbel, C.P. Byrman, J.H. van Lenthe, Compact valence bond functions with breathing orbitals: application to the bond dissociation energies of F<sub>2</sub> and FH, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 5969–5976;  
(c) P.C. Hiberty, S. Shaik, Breathing-orbital valence bond method – a modern valence bond method that includes dynamic correlation, *Theor. Chem. Acc.* 108 (2002) 255–272.
- [33] H.B. Chirgwin, C.A. Coulson, The electronic structure of conjugated systems. VI, *Proc. Roy. Soc. London A* 201 (1950) 196–209.
- [34] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>.
- [35] E. Cancès, R. Keriven, F. Lodier, A. Savin, How electrons guard the space: shape optimization with probability distribution criteria, *Theor. Chem. Acc.* 111 (2004) 373–380.
- [36] A. Otero de la Roza, V. Luaña, Topological characterization of the electron density Laplacian in crystals. The case of the group IV elements, *J. Chem. Theory Comput.* 6 (2010) 3761–3779.
- [37] A. Savin, On the significance of the ELF basins, *J. Chem. Sci.* 117 (2005) 473–475.
- [38] K. Hendrickx, B. Braïda, P. Bultinck, P.C. Hiberty, More insight in multiple bonding with Valence Bond theory, *Comp. Theor. Chem.* (2014), "in this Special Issue".
- [39] S. Shaik, D. Danovich, B. Silvi, D.L. Lauvergnat, P.C. Hiberty, Charge-shift bonding – a class of electron-pair bonds that emerges from valence bond theory and is supported by the electron localization function approach, *Chem. A Eur. J.* 11 (2005) 6358–6371.



# 8 | ARTÍCULO: *ELECTRON LOCALIZATION FUNCTION AND MAXIMUM PROBABILITY DOMAINS ANALYSIS OF SEMI-IONIC OXIDES CRYSTALS, SURFACES AND SURFACE DEFECTS*



## 8.1 DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Finalizando sobre el estudio y aplicación de los Dominios de Probabilidad Máxima, hay que destacar que hasta ahora el análisis se ha llevado a cabo sobre sistemas moleculares más o menos sencillos. Sin embargo, una característica del método MPD es su capacidad, *a priori* ilimitada, de aplicación sobre cualquier tipo de sistema, como muestran los trabajos existentes en la literatura (aún no muy numerosos) sobre sistemas periódicos, principalmente sobre cristales covalentes puros e iónicos. Como consecuencia de ello, se creyó en la necesidad de consolidar el estudio sobre de los MPDs en sistemas periódicos, extendiendo así el método a sistemas más grandes. Dicho análisis se llevó a cabo sobre varios sistemas químicos de interés, aplicado principalmente al estudio de las superficies y de los defectos en la superficie de sólidos característicos, involucrados en procesos de catálisis y fotocatalisis. El artículo científico *Electron Localization Function and Maximum Probability Domains analysis of semi-ionic oxides crystals, surfaces and surface defects*, que se adjunta a continuación, reúne los resultados logrados.

Así pues, en el estudio llevado a cabo se analizaron los sistemas cristalinos de óxido de magnesio (MgO) con estructura cúbica centrada en las caras (FCC), la sílice en su estructura de diamante, SiO<sub>2</sub> (cuarzo- $\alpha$ ), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\alpha$ -alúmina) y TiO<sub>2</sub> con estructura de anatasa. Se realizó un análisis MPD y de la función ELF en el *bulk* de los diferentes sistemas, así como en la superficie basal (001) de todos ellos. Aunque dicha superficie no es en algunos casos la más estable, con el fin de recuperar una imagen global se consideró tratar la misma en todos ellos. Como consecuencia, la situación menos realista se produce en el cuarzo- $\alpha$  donde, debido que se ha considerado la superficie (001), surgen un tipo de enlaces conocidos como *dangling bonds*, que de manera general se encuentran protonados. Aún sí, y por homogeneidad con las restantes, este tipo de enlaces se han considerado como no protonados.

El estudio de los defectos cristalinos también se ha considerado importante, pues dichos defectos juegan un papel primordial en los procesos de adsorción de óxidos metálicos. En esta situación, se han tenido en cuenta las vacantes de oxígeno. En la red cristalina perfecta y como consecuencia de la carga formal  $-2$  que presentan los óxidos, tras la eliminación de un oxígeno neutro, los dos electrones aún residen en la red. Este efecto es bien conocido y si los electrones se mantienen en la posición que ocupaba el oxígeno, surgen los denominados centros F o centros de color, ampliamente observados. En la situación opuesta, si la localización de los electrones en la vacante generada no es posible, y se trasladan hacia los centros metálicos, se dice que el sistema se ha reducido. Dicha reducibilidad de los óxidos metálicos ha sido también largamente estudiada. Con todo ello, el análisis mediante el método MPD y la función ELF ha pretendido responder a ciertas cuestiones de carácter químico, como si la  $\alpha$ -alúmina es más iónica que el sílice, si esta última está mejor representada por una estructura electrónica completamente iónica como Si<sup>4+</sup> y O<sup>2-</sup> o por el contrario se entien-

de mejor mediante una estructura iónica parcial formada por  $\text{Si}^{2+}$  y  $\text{O}^-$ , etc. así como tratar de describir la estructura electrónica de los defectos de superficie como los centros F.

De esto modo, y antes de pasar a analizar los sistemas semiiónicos, el estudio de un sistema puramente iónico y otro puramente covalente sirven como punto de partida para los análisis posteriores. En el MgO, los análisis MPD y ELF ofrecen una imagen que se complementa totalmente. La estructura electrónica está formada por iones  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{O}^{2-}$ . En la ELF, las cuencas asociadas a los aniones son grandes y tratan de acomodarse a la simetría del cristal, mientras que las cuencas de los cationes son pequeñas. Por el contrario, en el escenario MPD, los dominios asociados a los cationes y aniones tienen una grandísima probabilidad,  $p_{10}^{\text{cation}} = 0.83$  y  $p_{10}^{\text{anion}} = 0.57$ , en contraposición con la probabilidad de la región asociada a  $\text{Mg}^+$  que es 0.39. De este modo, se observa que desde un punto de vista mecanocuántico, es más probable la existencia de un sistema formado por  $\text{Mg}^{2+}$  que por  $\text{Mg}^+$ . En el caso del silicio, las imágenes proporcionadas por ambas herramientas también se complementan. Así, en este caso, aparece una región de enlace entre los dos átomos de silicio con  $p_2 = 0.43$ , que tiene un aspecto muy similar a la isosuperficie de la función ELF asociada al par electrónico de Lewis.

En el caso de los restantes óxidos, el análisis de la función ELF muestra que tanto el cuarzo- $\alpha$  como la  $\alpha$ -alúmina se pueden considerar como una situación intermedia entre una contribución iónica y otra contribución covalente. Para la anatasa, solo existe la contribución iónica.

Por el contrario, el análisis MPD ofrece conclusiones interesantes. Por un lado, el estudio de las probabilidades obtenidas permite aseverar sin lugar a dudas que el sistema  $\text{SiO}_2$  está formado por iones  $\text{Si}^{4+}$  y  $\text{O}^{2-}$ , donde las probabilidades para las regiones asociadas a  $\text{Si}^{4+}$  son largamente más elevadas que para el resto de probabilidades catiónicas. Asimismo, la probabilidad para el anión  $\text{O}^{2-}$  es mayor que la de  $\text{O}^-$ . Una situación semejante ocurre en el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aunque más atenuada, donde los iones  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{O}^{2-}$  son los más probables. Para la anatasa, y debido a la flexibilidad electrónica que presenta el átomo de Ti, no es posible afirmar desde un punto de vista mecanocuántico una definición química, sino que la descripción más realista es la aportada por un solapamiento entre situaciones donde el titanio presenta varios estados de oxidación.

La diferencia entre la ionicidad del *bulk* y la superficie considerada en los distintos sistemas también se pone claramente de manifiesto. Así, el carácter iónico del *bulk* y la superficie (001) en MgO y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es prácticamente el mismo. No ocurre lo mismo para el  $\text{SiO}_2$  donde se observa una ligera disminución del carácter iónico al pasar del *bulk* a la superficie. En el compuesto  $\text{TiO}_2$  tanto las probabilidades iónicas como covalentes aumentan en la superficie, lo que se traduce en una superficie con una estructura electrónica mucho más reactiva, lo que confirma el amplio interés que dicho compuesto presenta en catálisis y fotocatalisis.

Por último, el análisis MPD sobre los defectos en la superficie muestra la hipótesis química de un par de electrones localizado en la posición de la vacante de oxígeno en prácticamente todos los sistemas. Asimismo, una vacante aniónica, es decir, la localización de un solo electrón también aparece con una probabilidad elevada. Solamente en el  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, la probabilidad del centro de color neutro es mayor que la vacante aniónica. En el dióxido de titanio, la probabilidad de encontrar un electrón en la vacante es mayor que de encontrar el centro F neutro, pues se trata de un sistema fácilmente reducible donde el titanio puede presentar estados de oxidación variables: Ti<sup>4+</sup>, Ti<sup>3+</sup> y Ti<sup>2+</sup>.

Como conclusión general, tanto los análisis MPD como ELF llevados a cabo permiten:

- definir, en la mayoría de los casos, la mejor representación iónica de los sistemas cristalinos,
- cuantificar su carácter covalente relativo,
- medir cambio en la ionicidad, covalencia y localización cuando nos desplazamos desde el *bulk* hasta la superficie,
- atribuir estructuras químicas a los defectos puntuales.

Asimismo, se prevé continuar con el trabajo que los MPDs ofrece sobre sistemas periódicos mediante el análisis de más sistemas y para tratar de medir el efecto que el método teórico, la correlación electrónica y las funciones de base provocan sobre las imágenes proporcionadas por la función ELF y el método MPD, tanto en los sistemas cristalinos como en sus superficies.



Contents lists available at ScienceDirect

## Computational and Theoretical Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/comptc](http://www.elsevier.com/locate/comptc)

## Electron Localization Function and Maximum Probability Domains analysis of semi-ionic oxides crystals, surfaces and surface defects

Mauro Causà<sup>a,\*</sup>, Maddalena D'Amore<sup>b,a</sup>, Francesco Gentile<sup>a</sup>, Marcos Menendez<sup>d,e,f,c</sup>,  
Monica Calatayud<sup>d,e,f</sup>

<sup>a</sup>Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e delle Produzioni Industriali Università di Napoli "Federico II", piazzate Tecchio 80, 80125 Napoli, Italy

<sup>b</sup>Dipartimento di Chimica, Gruppo di Chimica Teorica, Università di Torino, Via Giuria 7, Torino, Italy

<sup>c</sup>Departamento de Química Física y Analítica, Facultad de Química, Universidad de Oviedo, 33006 Oviedo, Spain

<sup>d</sup>Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, UMR 7616, Laboratoire de Chimie Théorique, F-75005 Paris, France

<sup>e</sup>CNRS, UMR 7616, Laboratoire de Chimie Théorique, F-75005 Paris, France

<sup>f</sup>Institut Universitaire de France, F75252 Paris, France

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 12 August 2014

Received in revised form 1 November 2014

Accepted 1 November 2014

Available online xxx

## Keywords:

Crystalline oxides

Electron Localization Function

Maximum Probability Domains

Surface state

Surface vacancy

F-center

## ABSTRACT

Maximum Probability Domain (MPD) analysis has been recently applied to pure covalent and ionic crystals. The present study is devoted to a first MPD analysis of semi ionic crystals, Silicon Oxide, Aluminum Oxide and Titanium Oxide. These crystals are involved in important catalytic and photo-catalytic processes occurring on their surfaces. For this reason the study has been performed on bulk crystal and on surface slab models. Also surface neutral oxygen vacancy, the F<sup>0</sup> surface defect, has been considered. The Electron Localization Function (ELF) analysis has also been performed, due to its holistic approach to electronic structures.

© 2014 Published by Elsevier B.V.

## 1. Introduction

In Materials Chemistry and in Surface Sciences often very simple and chemically classical questions are asked: how much ionic is this system? Is the surface more or less ionic than the bulk? What is the oxidation number of the bulk and the surface ions? Is this one a more ionic or covalent compound? These questions are perfectly reasonable within the chemical phenomenological knowledge but are often nonsense within a physical approach: they reside in that territory, up to now partially explored, of the "chemical questions" that need a physical explanation. All these questions have two common conceptual kernels: the recognitions of atoms (or ions) and the recognition of bonds in molecular and crystalline systems, starting from a purely physical description of the systems. The answers can be found following the path indicated by Bader [1]. The present work is devoted to the application of the most promising approaches in searching bonds and "Atoms

in Molecules": the Electron Localization Function (ELF) [2] and Maximum Probability Domains (MPD) [3]. In the following we will revise the most recent approaches for analyzing chemical bonds starting from physical quantities and observables.

In recent years the traditional discussion of chemical bonding in terms of the canonical orbitals has been challenged [4–6]. In fact, in general SCF theory, the definition of orbitals remains ambiguous [7–9] and several localization procedures have been introduced by suitable unitary transformations of the set of canonical orbitals, in order to provide a more rigorous mathematical meaning to chemical concepts such as bonded atoms, reactants, chemical bonds, electron shells, lone electron-pairs [10–12]. Yet, the realization that theoretical partitioning is not unique "casts a shadow of mistrust over certain definitions" [13].

Alternative approaches to the many-electron problem, working in real space rather than in Hilbert space, and with the electron density playing the major role, are provided by Bader's "atoms in molecule" [1,14], which partitions the molecular space into basins associated with each atom, and density-functional methods [6,15,16]. Such a localized "Lewis-like" description of bonding and reactivity, which uses a natural bond orbital analysis (associating bonds with localized two-center two electron wave-functions),

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [mauro.causa@unina.it](mailto:mauro.causa@unina.it) (M. Causà), [mdamore@unina.it](mailto:mdamore@unina.it) (M. D'Amore), [francesco.gentile@unina.it](mailto:francesco.gentile@unina.it) (F. Gentile), [marcoskeke@gmail.com](mailto:marcoskeke@gmail.com) (M. Menendez), [calatayu@lct.jusieu.fr](mailto:calatayu@lct.jusieu.fr) (M. Calatayud).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2014.11.001>

2210-271X/© 2014 Published by Elsevier B.V.

has recently been expanded to bulk materials and/or periodic surface models [17].

Some system cannot be characterized in terms of localized orbitals: an extreme example is provided by the fluxional behavior of  $\text{CH}_5^+$ , where quantum–mechanical fluctuations induce delocalization phenomena and thus fluctuating bonds [18–22].

Most importantly, these systems are amenable to Electron Localization Function (ELF) method [2]. This is a local measure based on the fact that the reduced second-order density matrix, which has pioneered by Lennard-Jones [23], should retain the chemical significance and at the same time reduce the complexity of the information contained in the square of the wave function  $\Psi$ . ELF is defined in terms of the excess of local kinetic energy density due to the Pauli exclusion principle,  $T(r)$ , and the Thomas–Fermi kinetic energy density,  $T_h(r)$ :

$$\text{ELF} = \left[ 1 + \left( \frac{T(r)}{T_h(r)} \right)^2 \right]^{-1} \quad (1)$$

In other words the ELF can be interpreted as the local price that the electronic structure pays in term of kinetic energy for respecting the Pauli Principle.

In the seminal paper of Becke and Edgecombe [2] it was proposed that a topological analysis of the ELF [24–26], permitted a more quantitative analysis of the three-dimensional function. This latter is normalized to the interval between 0 and 1, it is large where the Pauli repulsion is small (two electrons with anti-parallel spin are paired) and it is small in the regions between electron pairs. To identify a region around a maximum (an attractor), which forms a basin, one can consider all the points in space with  $\text{ELF} \geq \zeta$ , which define the  $\zeta$  localization domain and with  $\zeta$  being a positive constant smaller than the value of the maximum. This region in space can be visualized by showing the iso-surface  $\text{ELF} = \zeta$ . All points leading to the same attractor belong to the same basin.

The ELF has been extensively applied to a large number of systems and has also been used to quantify chemical concepts like the strength of the hydrogen bond [27] and aromaticity [28,29]. Moreover, other interesting ELF-like scalar fields have been developed, such as the localized orbital locator (LOL) [30], based on the comparison of the local non-interacting kinetic energy density with that of the uniform electron gas, and the electron localizability indicator (ELI) [31–33], derived directly from the electron pair density without any reference to the uniform electron gas.

In order to get out of the somewhat confusing definition and interpretation of ELF, a more thorough investigation of the competition of kinetic terms  $T(r)$  and  $T_h(r)$  of Eq. (1), between regions in which the inhomogeneous or the homogeneous behavior dominates, was carried out by Putz [34,35]. Employing a path integral Markovian pair conditional probability density with the basic concepts of the catastrophe theory, he succeeded in introducing new Markovian ELF classes which generalize the previous Becke–Edgecombe definition. Going beyond the actual interpretation of ELF as the error in electron localization, this new approach provides a quantum step-function indicating where the electrons are trapped rather than where they have peaks of spatial density.

From a computational point of view, it should be stressed that the computational tool of Francisco et al. [36] results in obtaining the electron number probability distribution functions of a  $n$ -electron molecule through an exhaustive partitioning of the real space into arbitrary regions. From the computed probabilities several magnitudes relevant to chemical bonding theory are obtained, such as average electronic populations and localization/delocalization indices.

Recently, Corminboeuf et al. [37] have compared the ELF of both the canonical wave functions and electron-localized states with those of ELI and LOL, in order to discriminate between

enhanced or reduced electron (de)localization within cyclic p-conjugated systems. As a result, the authors say, the simplest LOL function gives a more appealing and intuitive picture of the p-bond, whereas the most popular ELF fails to capture subtle contrasting local electronic properties and suffers from the arbitrariness of the  $\sigma/p$  dissection. Some ELF limitations have been thoroughly discussed in recent years [3] and attempts to search for new tools, capable of providing solutions to still unsolved difficulties in chemical understanding, have been done. A promising methodology has been obtained through a topological analysis by means of Maximum Probability Domains (MPDs) [38–41]. The definition of the probability function is quite simple:

$P(n)$  is the probability of finding exactly  $n$  electron in the space domain  $D$ :

$$P(n, D) = \int_D dr_1 dr_2 \dots dr_n \int_{D'} dr_{n+1} dr_{n+2} \dots dr_N |\Psi|^2$$

where  $\Psi$  is the wave function,  $N$  the number of the electron of the system,  $D$  is the domain,  $D'$  is the complementary space to  $D$  (all the space outside  $D$ ).

The Maximum Probability Domain (MPD) method consists in maximizing  $P(n, D)$  with respect of  $D$ . The implementation of MPD method for molecular and crystalline system is quite complex due to the multiple integrations on limited space domains.

In the definition of MPD the spatial domain appears just in the definition: on the other hand AIM and ELF define the local basins analyzing a scalar field.

An original computational approach has been recently developed for treating and optimizing spatial domains in molecular and periodic systems. This method is now part of a developing version of the computer program CRYSTAL14 [42]: the MPD package will be available to the users in the release version 1.0.4 (spring 2015). Our method conserves and optimizes the domain surface, subdivided in triangles, as it is done in computer graphics and animation [43]. The main points of the MPD program coded in CRYSTAL14 are briefly summarized in the [Supplementary information](#).

## 2. Investigated crystals and computational details

In the present study we considered the following crystalline structures: Silicon (diamond structure), MgO (cubic FCC),  $\text{SiO}_2$  (alpha quartz),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alpha alumina or corundum) and  $\text{TiO}_2$  (anatase structure). The calculations have been performed at the Hartree–Fock (HF) level because the MPD approach requires the knowledge of the system Wave Function and Density Functional rigorously provides only the one particle Electron Density. On the other hand the DFT approaches provide pseudo one-determinant wave functions and much better energetic data than HF. ELF and MPD are not very sensible to the level of the calculation, so we do not expect any difference in the results of the present analysis if the various DFT methods are applied. We are performing specific studies for assessing the influence of electronic correlation on MPD of crystals [44]. For all the crystals and the surfaces we adopted double  $\zeta$  plus polarization quality basis sets, already adopted in previous crystalline and surface studies [45–49]. We considered the basal plane (001) for all the oxides. We modeled surfaces by means of slab model: a two dimensions periodic slab perpendicular to the surface under study has been cut from the bulk of each oxide and optimized. Our slabs are about 15 Å thick; in our experience this thickness guarantees a reliable model of the up and down surfaces and of the bulk-like sub-layers. In our study the less realistic system under investigation is the (001) surface of alpha quartz since the dangling oxygen (see below) is usually protonated. For homogeneity with the other surfaces we decide to analyze the un-protonated (001) quartz surface, this also because we are more

interested in the comparison between bulk and surface rather than with the experimental accessible situation. In the equilibrium geometries of the surfaces we do not find any important surface reconstruction as it is expected for the basal surfaces of oxides: in fact only small relaxations and rumples are observed. We checked the convergence of surface formation energies after minimization, to check the reliability of minimum energy structures, before starting the MPD and ELF analysis: even if the HF approximation we adopted does not include the electron correlation, we find surface formation energies in the range 1–4 J/m<sup>2</sup>, those values are reasonable for these systems. In order to analyze the role of defects in the slabs, we have considered oxygen neutral vacancies. Such defects play an important role in adsorption processes on metal oxides [50]. Due to the formal –2 charge of the oxygen anions in the perfect lattice, upon the removal of a neutral oxygen, two electrons formally reside in the host lattice. If these electrons stay on site formally occupied by the oxygen atom we removed, the so-called F or F<sup>0</sup> centers [51] are obtained. If the electrons move to cationic sites the system is said to be reduced. The MPD analysis is an excellent tool to validate and quantify these possible situations. We modeled the defect with a 2D periodic super-cell: the minimum distance between the periodically repeated defects is about 10 Å that is reasonable in the case of neutral point defects. The slab defective structure is relaxed: we do not observe important surface reconstruction around the oxygen vacancies. To assess the reliability of the structures the surface defect formation energies have been calculated, the values fall in the range 2–7 eV, those are reasonable formation energies for this kind of compounds.

### 3. Results and discussion

In the present study we try to answer very simple questions about the electron structure of simple oxides that are relevant in surface science and in surface reactivity, as catalysts or catalytic supports. Is alumina more or less ionic than silica? Is silica better represented by a fully ionic electron structure, formed by Si<sup>+4</sup> and O<sup>-2</sup> or by a partial ionic structure consisting in Si<sup>+2</sup> and O<sup>-1</sup> ions, as Mulliken analysis suggests? Is it more important the ionic or the covalent picture for silica, alumina and titania? Are surfaces less or more ionic than bulks? What is the MPD representation of surface defects like F centers?

#### 3.1. ELF and MPD analysis of purely ionic and purely covalent crystals

For illustrating the ELF and MPD in paradigmatic cases, we report some significant results of ELF and MPD analysis of extreme ionic and covalent situations. We refer to crystalline magnesium oxide as a prototype of pure ionic situation and crystalline silicon, as a pure covalent situation. We select crystalline situation because the extremely ionic bond exists only in the solid state. Even for the perfect homo-nuclear covalent situation the crystalline status is a perfect paradigm.

Fig. 1 shows the ELF iso-contour plots and profile between first neighbors for MgO and silicon. All the molecular plots are made using the computer program XCrysDen [52]. The ELF plot shows wonderful illustration of chemical phenomenological concepts, and allows re-focalizing the chemical common sense. In Fig. 1, MgO core and valence are well distinguished, cations are small, anions are large and try to adapt to the cubic space symmetry. In silicon the covalent bond is a flat cylindrical domain perpendicular to the bond axis: bond electrons try to occupy as much as possible the inter-atomic space. 2D projections of the ELF function are displayed as Supplementary material.

It can be observed that ELF reaches very high values in valence regions; it means that the electronic structure is much localized

both in perfect ionic and perfect covalent systems. In terms of ELF, the main difference between ionic and covalent lies out of the valence regions: in ionic systems ELF drops to very low values, below 0.05, while in covalent systems it remains higher reaching ~0.1 along the bond direction; it can be even higher in “out of bond” directions. As a consequence, the ELF basins remain well separated even at low level, like the 0.3 iso-surface shown in Fig. 1 for MgO. In covalent situations, ELF reaches maximum values that can be considered as maximum pairing of electrons, both in the 1s cores and in the middle of Si–Si segment that we commonly attribute to a Lewis pair covalent bond. Thus, the chemical basins which correspond to cores and covalent bonds easily melt together: the covalent picture is clearly restituted by 0.6 iso-surface reported for silicon in Fig. 1.

The chemically important Maximum Probability Domains for MgO and silicon are shown in Fig. 2. For magnesium oxide, the cation and anion 10 electrons MPD have high probability: 0.83 and 0.57 respectively; the volumes of the two ions are very different, 19.4 and 90.5 cubic bohrs; the MPD average net charges are respectively +1.85 and –1.85 |e|, very close to the formal charges. The two electrons MPD for silicon has a probability equal to 0.43, a volume of 56.0 cubic bohrs, and an average population of 2.04 electrons. The MPD plots for fully covalent and fully ionic crystals confirm the ELF picture of Fig. 1: the domains are similar to the ELF basins in MgO. The Si–Si two electrons MPD is also similar to the ELF = 0.66 basin in Fig. 1; it shows more pronounced concavities for hosting the Si cores since MPD always mutually exclude.

MPD analysis adds a quantitative data: the probability of having *v* electrons in a volume. So we can state, on the basis of our Quantum Mechanical *ab initio* study, the Mg<sup>2+</sup> domain has a maximum probability equal to 0.83 whereas Mg<sup>+</sup> has a maximum probability of 0.39: so Mg<sup>2+</sup> clearly is more likely to exist, in a Quantum Mechanical sense. O<sup>2-</sup> has a maximum probability of 0.57. The Si–Si bond has a MPD equal to 0.43, the highest of all the covalent domains, that in all our previous studies lies in the range (0.30–0.43), whereas the probability for ionic MPD amounts to (0.70–0.90) for cations and to (0.5–0.7) for anions [39].

#### 3.2. ELF analysis of semi-ionic oxides

Fig. 3 shows the ELF plots for quartz, alumina and titania. In the range ELF = (0.0, 0.7) the landscape is ionic: small cation basins, large anion basins, deformed to adapt to the crystal symmetry. At ELF = 0.8 some sign of metal–oxygen covalent bond appears for quartz and alumina. For titania we observe that the oxygen lone pairs extend up the middle of the bond, and do not leave to detach some “covalent” M–O bond. This picture allows us to consider quartz and alumina as an overlap between an ionic (left) and covalent (right) situation: pictorially the weight of the ionic seems larger. Titania seems totally ionic. We will analyze these statements using MPD.

#### 3.3. MPD analysis of oxides

With respect to ELF, the MPD analysis produces space regions, reported in Figs. 4 and 5 and a lot of numerical data, reported in Table 1 for the considered oxides, surfaces and surface defects. A larger set of MPD data is reported in the Supplementary information file.

The data allows writing the following statements that can be defined as the answers to some “chemical” questions about these crystals.

- SiO<sub>2</sub> can be defined as constituted by Si<sup>+4</sup> and O<sup>-2</sup> ions: the probabilities for Si<sup>+4</sup> are far larger than other cationic probabilities. O<sup>-2</sup> probability is larger than O<sup>-1</sup>. MPD

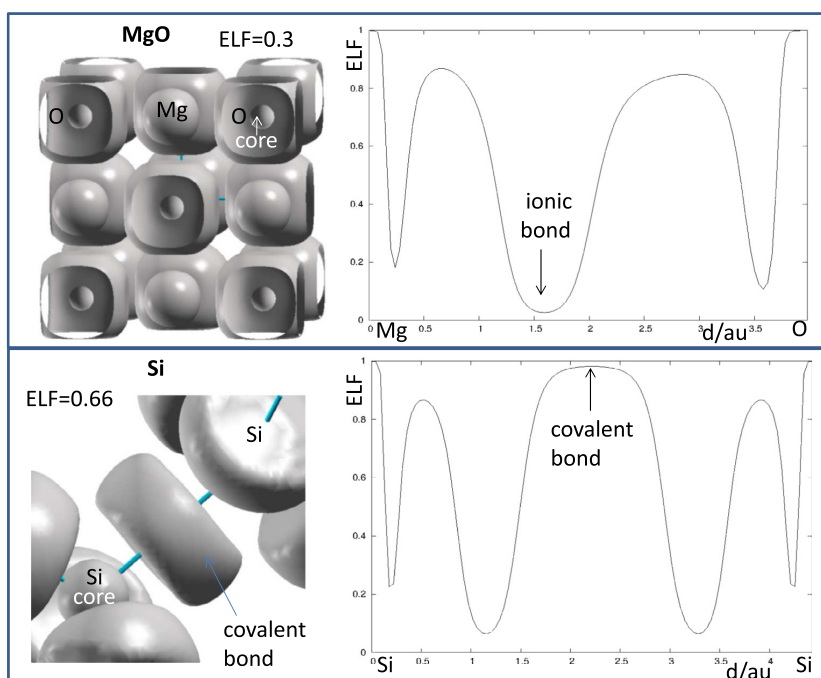


Fig. 1. Electron Localization Function (ELF) iso-contour plots (left) and ELF profile between two neighbors (right) for crystalline magnesium oxide and silicon. The iso-surface value is indicated.

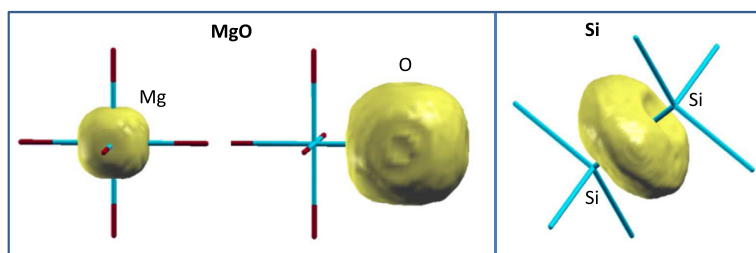
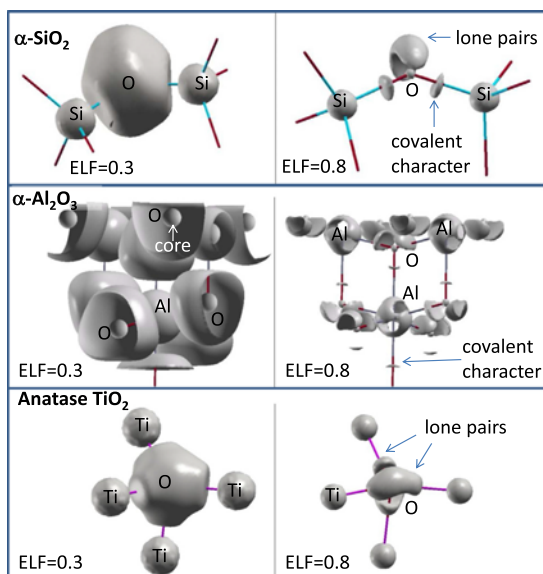


Fig. 2. Maximum Probability Domains for crystalline MgO (left) and Si (right). For MgO both domains are optimized by maximizing the probability of containing 10 electrons that represents the  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{O}^{2-}$  ions. For Si, the domain is optimized for two electrons and represents the Si–Si covalent bond.

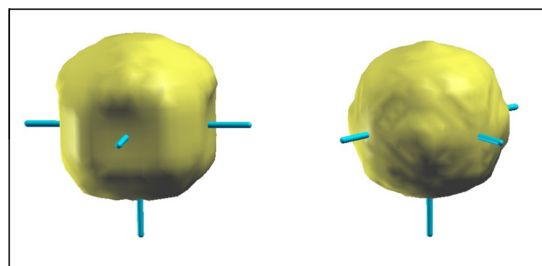
closes the debate about the better ionic description of silica.

- For  $\text{Al}_2\text{O}_3$  the situation is the same, even if it is a little attenuated.  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{O}^{2-}$  are the most probable ions.
- For titania anatease the electronic structure is more complex: MPD says that the  $\text{O}^{-1}$  ion (0.32) competes with  $\text{O}^{-2}$  ion (0.35). On the other hand  $\text{Ti}^{4+}$  (0.49) is more probable than  $\text{Ti}^{3+}$  (0.41) and  $\text{Ti}^{2+}$  (0.32). Considering these data together with the Ti electronic flexibility due to the available d orbitals, the MPD analysis of titania shows that chemical rigid definition cannot be every time attributed starting from a Quantum Mechanical representation: it is better to say that titania is an overlap between  $\text{Ti}^{+4}\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{Ti}^{+3}\text{O}^{-1}\text{O}^{-2}$  and  $\text{Ti}^{+2}\text{O}_2^{-1}$  chemical situations.
- The (001) surfaces are ionic like the bulk for MgO and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The ionic probabilities are substantially the same, but a little larger for the surface ions. So it is possible to say that these flat and unreconstructed surfaces are a little more ionic than the bulk.
- $\text{SiO}_2$  shows a remarkably smaller ionicity on the (001) surfaces than the bulks. The M–O probabilities are larger; the  $\text{O}^{-2}$  probabilities are smaller. The reason is structural. In quartz (001) surface (see Fig. 4) the dangling oxygen is in a bad chemical position: it is usually protonated. In absence of hydrogen saturation, oxygen uses its lone pairs for making stronger the bond with silicon.
- In titania, the Ti atom is electronically very flexible, as it is demonstrated by the interest of  $\text{TiO}_2$  in many fields, like catalysis and photo-catalysis. Passing from the bulk to the surface, both the ionic and the covalent probabilities increase. This means that the surface electron structure is more localized: electrons spend more time in local domain that has a well chemical definition. More localization means more reactivity that is the characteristic of the surfaces.
- MPD makes possible to define a covalency scale between the oxides. All the ionic indicators show that MgO is obviously the most ionic. The maximum probability of the



**Fig. 3.** ELF for Si–O–Si cluster in alpha-quartz (top), AlO<sub>6</sub> cluster of alpha-alumina (middle) and TiO<sub>4</sub> cluster in anatase-titania (bottom). ELF iso-contour values are displayed.

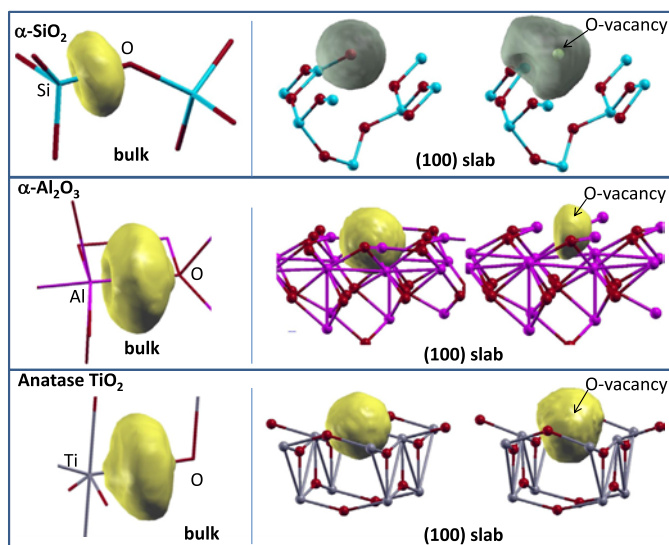
Metal–Oxygen domain for SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> is respectively 0.38, 0.38 and 0.33. The corresponding Maximum Probability Domains are shown in Fig. 4. On this basis silica is covalent like alumina, slightly more covalent than titania but less than silicon. This statement is coherent with the conclusion depicted qualitatively by ELF analysis. We are working out a combined probability scheme for crystal and surfaces (probability of having  $n$  electrons in



**Fig. 5.** Left: O<sup>2-</sup> MPD for (001) surface of MgO. Right: two electron MPD for F<sup>0</sup> center in (001) surface of MgO.

domain  $D$  simultaneously to  $m$  electrons in domain  $S$ ). This will allow making an ionicity scale combining the cationic and anionic domains.

- MPD analysis gives high probability to have electrons (one or two) in the spatial domain associated to a surface anionic vacancy. So MPD confirms that in a neutral surface anionic vacancy some electron is localized. The probability of having a single electron in the defect domain (that we define as F<sup>1</sup>) is slightly higher than having a pair of electron (F<sup>0</sup>), for all oxides but silica. The average population  $\langle N \rangle$  for the F<sup>0</sup> MPD is higher than 1.5 for all the oxides. MPD confirm the chemical hypothesis of a pair of electrons quite localized in the region of the vacancy. One electron is more localized, the other wants to escape. Fig. 4 (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>) and Fig. 5 (MgO) display the surface F<sup>0</sup> MPD compared to the corresponding anionic surface domains: they are very similar but respond in a different way to the surface geometry constraint. The shape of the F<sup>0</sup> MPD for silica is quite different: it shows a dangling bond character. In fact, due to the position of the anionic vacancy, the pair of electrons is not well stabilized by the surface Madelung field, so they are displaced toward



**Fig. 4.** MPD corresponding alpha quartz (top), alpha alumina (middle) and titania (bottom). Left, bulk M–O domains: the domains may show concavity (usually for hosting the cation core), and convexity (toward the anion). The Ti–O MPD shows convexity toward both the cation and the anion. Middle, O<sup>2-</sup> domains in stoichiometric (001) slabs. Right, two-electron domains for oxygen-vacancy defective slabs.



**Table 1**

MPD data for MgO,  $\alpha$ -quartz,  $\alpha$ -Alumina and anatase titanium oxide.  $P(n)$  is the probability of the MPD domain that is maximized; the number  $n$  of the electron in  $P(n)$  can be derived from the MPD chemical symbols. Data are reported for MPDs in bulk system, in a slab model of the (001) surface, and neutral oxygen vacancy on surface (F center). Further data are reported in the [Supplementary information file](#).

MgO		$\alpha$ -SiO <sub>2</sub>		$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		a-TiO <sub>2</sub>	
MPD	$P(n)$	MPD	$P(n)$	MPD	$P(n)$	MPD	$P(n)$
<i>Bulk</i>							
Mg <sup>0</sup>	0.29	Si <sup>0</sup>	0.23	Al <sup>0</sup>	0.26	Ti <sup>0</sup>	0.24
Mg <sup>+1</sup>	0.39	Si <sup>+1</sup>	0.26	Al <sup>+1</sup>	0.30	Ti <sup>+1</sup>	0.27
Mg <sup>+2</sup>	0.83	Si <sup>+2</sup>	0.30	Al <sup>+2</sup>	0.38	Ti <sup>+2</sup>	0.32
O <sup>0</sup>	0.29	Si <sup>+3</sup>	0.38	Al <sup>+3</sup>	0.70	Ti <sup>+3</sup>	0.41
O <sup>-1</sup>	0.39	Si <sup>+4</sup>	0.72	O <sup>+2</sup>	0.27	Ti <sup>+4</sup>	0.49
O <sup>-2</sup>	0.57	O <sup>+2</sup>	0.28	O <sup>0</sup>	0.27	O <sup>+2</sup>	0.27
		O <sup>0</sup>	0.30	O <sup>-1</sup>	0.38	O <sup>0</sup>	0.31
		O <sup>-1</sup>	0.37	O <sup>-2</sup>	0.39	O <sup>-1</sup>	0.35
		O <sup>-2</sup>	0.58			O <sup>-2</sup>	0.32
		Si-O	0.38	Al-O	0.38	Ti-O	0.33
<i>(001) surface</i>							
O <sup>-2</sup>	0.62	Si <sup>+4</sup>	0.71	Al <sup>+3</sup>	0.69	Ti <sup>+4</sup>	0.42
Mg <sup>+2</sup>	0.82	O <sup>-2</sup>	0.33	O <sup>-2</sup>	0.43	Ti <sup>+3</sup>	0.36
O <sup>-1</sup>	0.38					O <sup>-2</sup>	0.38
Mg <sup>+1</sup>	0.38	Si-O	0.69	Al-O	0.39	Ti-O	0.36
<i>(001) surface F center</i>							
F <sup>0</sup>	0.44	F <sup>0</sup>	0.53	F <sup>0</sup>	0.40	F <sup>0</sup>	0.35
F <sup>1</sup>	0.49	F <sup>1</sup>	0.49	F <sup>1</sup>	0.46	F <sup>1</sup>	0.45
						Ti <sup>+4</sup>	0.38
						Ti <sup>+3</sup>	0.36

the neighbor silicon atom. Considering the higher probability of the two electrons with respect to the single electron MPD (0.53 and 0.49) and the shape of the domain, we can give a chemical interpretation of this local electronic structure as "silicon lone pair".

- Titanium dioxide is a reducible oxide which means that Ti<sup>4+</sup> sites may capture electrons to form Ti<sup>3+</sup> and Ti<sup>2+</sup>. Upon the removal of a neutral oxygen from the lattice, the two electrons left will be transferred to Ti 3d levels forming two Ti<sup>3+</sup> sites. The structure around the oxygen vacancy relaxes and no electrons should be found trapped in the lattice. This effect is observed in titania rutile and anatase surfaces [53–55]. MPD analysis gives a clear sign of the reduction of the Ti cation close to the oxygen vacancy: as shown in Table 1 the maximum probability of Ti<sup>+4</sup> and Ti<sup>3+</sup> goes from 0.42 and 0.36 for the (001) surface to 0.38 and 0.36 for the F center on the same surface: the probability of finding the two oxidation states is then about the same. The symmetry constraints in the present study force the two Ti atoms neighbors of the oxygen vacancy in an equivalent position: work is in progress for exploring less symmetric surface defects.

#### 4. Conclusions and outlook

The MPD analysis gives interesting results applied to a family of crystalline oxides, to their basal surface (001) and to an important surface defect, the neutral anionic vacancy (F center). The ELF analysis gives results coherent with MPD and a holistic and synthetic representation of the electronic structure. The MPD and ELF analysis allows:

- to define in most cases the best ionic representation of the crystalline systems,
- to quantify the relative covalency,
- to measure changes in ionicity, covalency and localization going from bulk to surface,
- to attribute a chemical structure to point defects.

Work is in progress to measure the effect of the theoretical method, the electronic correlation and basis sets of ELF and MPD for crystalline system and surfaces.

#### Acknowledgments

We, as all the researchers in the field of physical interpretation of chemical bond, are deeply indebted to Richard Bader for his pioneering work [1]. Andreas Savin is warmly acknowledged for the constant discussion and assistance during the developing of the MPD program. The MÉRIMÉE program is acknowledged for mobility funding.

#### Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2014.11.001>.

#### References

- [1] R. Bader, *Atoms in Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [2] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5397–5403.
- [3] A. Savin, The electron localization function (ELF) and its relatives: interpretations and difficulties, *J. Mol. Struct. Theochem.* 727 (2005) 127–131; E. Cancès, R. Keriven, F. Lodier, A. Savin, How electrons guard the space: shape optimization with probability distribution criteria, *Theor. Chem. Acc.* 111 (2005) 373–380.
- [4] W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [5] D. Marx, J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics Basic Theory and Advanced Methods*, Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
- [6] P.K. Chattaraj (Ed.), *Chemical Reactivity Theory a Density Functional View*, CRC Press Taylor & Francis Group, London New York, 2009.
- [7] M.J. Feinberg, K.J. Ruedenberg, Paradoxical role of kinetic operator in the formation of covalent bond, *Chem. Phys.* 51 (1971) 1495–1511.
- [8] W. Kutzelnigg, Chemical bonding in higher main group elements, *Angew. Chem. Int. Ed.* 12 (1973) 546–562.
- [9] K. Hirao, How to resolve the orbital ambiguity to obtain the orbital set which is stable to an excitation, *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 3247–3253.
- [10] S.F. Boys, Construction of some molecular orbitals to be approximately invariant for changes from one molecule to another, *Rev. Mod. Phys.* (1960) 32296–32299.
- [11] J.M. Foster, S.F. Boys, Canonical configuration interaction procedure, *Rev. Mod. Phys.* 32 (1960) 300–302.
- [12] J. Pipek, P.G. Mezey, A fast intrinsic localization procedure applicable for *ab initio* and semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 4916–4926.
- [13] G. Del Re, Current problems and perspectives in the MO-LCAO theory of molecules, in: P.O. Lowdin (Ed.), *Advances in Quantum Chemistry*, vol. 8, Academic Press, New York London, 1974, pp. 95–136.
- [14] C.F. Matta, R.J. Boyd (Eds.), *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*, Wiley, Weinheim.
- [15] P.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [16] F. Weinholdand, C.R. Landis, *Valency and Bonding A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [17] B.D. Dunnington, J.R. Schmidt, Generalization of Natural bond orbital analysis to periodic systems: applications to solids and surfaces via plane-wave density functional theory, *J. Chem. Theory Comput.* 8 (2012) 1902–1911.
- [18] D. Marx, A. Savin, Topological bifurcation analysis: electronic structure of CH<sub>5</sub><sup>+</sup>, *Angew. Chem. Int. Ed.* 36 (1997) 2077–2080.
- [19] P. Kumar, D. Marx, Understanding hydrogen scrambling and infrared spectrum of bare CH<sub>5</sub><sup>+</sup> based on *ab initio* simulations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 573–586.
- [20] A. Witt, S.D. Ivanov, H. Forbert, D. Marx, Microsolution of protonated methane: structures and energetics of CH(5)<sup>+</sup>(H(2))(n), *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 12510–12517.
- [21] A. Witt A, S.D. Ivanov, G. Mathias, D. Marx, Quantum molecular dynamics calculations of ultrafast time scales and infrared spectra of protonated methane: quantifying isotope-specific lifetimes, *J. Phys. Chem. Lett.* (2011) 1377–1381.
- [22] G. Mathias, S.D. Ivanov, A. Witt, M.D. Baer, D. Marx, Infrared spectroscopy of fluxional molecules from (*ab Initio*) molecular dynamics: resolving large-amplitude motion, multiple conformations, and permutational symmetries, *J. Chem. Theory Comput.* 8 (2012) 224–234.
- [23] J.E. Lennard-Jones, The spatial correlation of electrons in molecules, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 1024–1030.

- [24] A. Savin, A.D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuß, H.G. von Schnering, A new look on electron localization, *Angew. Chem. Int. Ed.* 30 (1991) 409–412.
- [25] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O.K. Andersen, H. Preuß, H.G. von Schnering, Electron localization in the solid-state structures of the elements: the diamond structure, *Angew. Chem. Int. Ed.* (1992) 31187–31188.
- [26] B. Silvi, A. Savin, Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization function, *Nature* 371 (1994) 683–686.
- [27] F. Fuster, B. Silvi, Topological aspects of protonation and hydrogen bonding: the dihydrogen bond case, *Theor. Chem. Acc.* 104 (2000) 13–21.
- [28] J.C. Santos, W. Tiznado, R. Contreras, P. Fuentealba, Sigma-pi separation of the electron localization function and aromaticity, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 1670–1673.
- [29] J.C. Santos, J. Andres, A. Aizman, P. Fuentealba, A theoretical study on the reaction mechanism for the Bergman cyclization from the perspective of the electron localization function and catastrophe theory, *J. Chem. Theory Comput.* 1 (2005) 83–86.
- [30] H.L. Schmider, A.D. Becke, Chemical content of the kinetic energy density, *Theochem* 527 (2000) 51–61.
- [31] M. Kohout, A measure of electron localizability, *Int. J. Quantum Chem.* 97 (2004) 651–658.
- [32] M. Kohout, F.R. Wagner, Y. Grin, Atomic shells from the electron localizability in momentum space, *Int. J. Quantum Chem.* 106 (2006) 1499–1507.
- [33] F.R. Wagner, V. Bezugly, M. Kohout, Y. Grin, Charge decomposition analysis of the electron localizability indicator: a bridge between the orbital and direct space representation of the chemical bond, *Chem.-Eur. J.* 135 (2007) 724–741.
- [34] M.V. Putz, Markovian approach of the electron localization functions, *Int. J. Quantum Chem.* 105 (2005) 1–11.
- [35] M.V. Putz, Path integrals for electronic densities, reactivity indices, and localization functions in quantum systems, *Int. J. Mol. Sci.* 10 (2009) 4816–4940.
- [36] E. Francisco, A. Martín-Pendás, M.A. Blanco, A connection between domain-averaged Fermi hole orbitals and electron number distribution functions in real spaces, *Comp. Phys. Comm.* 178 (2008) 621–634.
- [37] S.N. Steinmann, Y. Mo, C. Corminboeuf, How do electron localization functions describe pi-electron delocalization, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 20584–20592.
- [38] A. Savin, Probability distributions and valence shells in atoms, in: K.D. Sen (Ed.), *Reviews of Modern Quantum Chemistry Celebration of the Contributions of Robert G. Parr*, World Scientific, Singapore, 2002, pp. 43–63.
- [39] M. Causà, A. Savin, Maximum probability domains in the solid state: the rock-salt structure, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 13139–13148.
- [40] O.M. Lopes Jr, B. Braïda, M. Causà, A. Savin, Understanding maximum probability domains with simple models, in: Ph. Hoggan et al. (Eds.) *Advances in the Theory of Atomic and Molecular Systems*, Progr. Theor. Chem. & Phys. (2011) 22173. [http://dx.doi.org/10.1007/978-94-007-3\\_10](http://dx.doi.org/10.1007/978-94-007-3_10).
- [41] M. Causà, A. Savin, Maximum probability domains in the solid-state structures of the elements: the diamond structure, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 637 (2011) 882–884.
- [42] R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalieri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D'Arco, Y. Noel, M. Causà, M. Rerat, B. Kirtman, *Int. J. Quantum Chem.* (2014) 2014, <http://dx.doi.org/10.1002/qua.24658>;
- R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalieri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, M. Causà, Y. Noël *CRYSTAL14 User's Manual* (University of Torino), Torino, Interested Users can ask the Authors to use the MPD Prior to the Official Release.
- [43] B. Delaunay, *Bulletin de l'Académie des Sciences de l'URSS, Classe des sciences mathématiques et naturelles*, No. 6, 1934, pp.793–800.
- [44] M. Causà, A. Savin, 2015, in preparation.
- [45] M. Causà, R. Dovesi, C. Roetti, Pseudo-potential Hartree-Fock study of seventeen III–V and IV–IV semiconductors, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 11937–11943.
- [46] M. Causà, R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti, Electronic structure and stability of different crystal phases of magnesium oxide, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 1308–1316.
- [47] B. Civalieri, C.M. Zicovich-Wilson, P. Ugliengo, V.R. Saunders, R. Dovesi, A periodic *ab initio* study of the structure and relative stability of silica polymorphs, *Chem. Phys. Lett.* 292 (1998) 394–398.
- [48] M. Catti, G. Valerio, R. Dovesi, M. Causà, Quantum-mechanical calculation of the solid-state equilibrium  $\text{MgO} + a\text{-Al}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{MgAl}_2\text{O}_4$  (spinel) versus pressure, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14179–14187.
- [49] A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi, M. Causà, Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 11717–11724.
- [50] M. Calatayud, A. Markovits, M. Menetrey, B. Mguig, C. Minot, Adsorption on perfect and reduced surfaces of metal oxides, *Catal. Today* 85 (2003) 125–143.
- [51] R.F. Wood, U. Öpik, Point defects in ionic crystals. II. The F center in KCl, KBr, KI, and NaCl, *Phys. Rev.* (1969). 179, 783.
- [52] A. Kokalj, *Comput. Mater. Sci.* 28 (2003) 55–63.
- [53] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53–228.
- [54] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, Electronic structure of defect states in hydroxylated and reduced rutile  $\text{TiO}_2$  (110) Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 166803.
- [55] A. Bouzoubaa, A. Markovits, M. Calatayud, C. Minot, Comparison of the reduction of metal oxide surfaces:  $\text{TiO}_2$ -anatase,  $\text{TiO}_2$ -rutile and  $\text{SnO}_2$ -rutile, *Surf. Sci.* 583 (2005) 107–117.



## Parte IV

# Orbitales Naturales Adaptativos: Discusión de resultados



9 | ARTÍCULO: *ONE-ELECTRON IMAGES  
IN REAL SPACE: NATURAL ADAPTIVE  
ORBITALS*

## 9.1 DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Finalmente, y centrándonos sobre el otro pilar de la Tesis Doctoral, los Orbitales Naturales Adaptativos, el conjunto de los resultados obtenidos ha sido menor que con respecto a los MPDs pero no por ello de menor importancia. En el artículo, *One-electron images in real space: Natural adaptive orbitals*, pendiente de ser aceptado, se resume el análisis y estudio del enlace químico en el espacio real desde la perspectiva proporcionada por las matrices densidad reducidas.

En él se introduce un procedimiento de carácter general que permite construir un conjunto de funciones monoeléctricas dentro del escenario generado por las teorías del enlace químico en el espacio real. Es notablemente importante que dicho procedimiento tiene un claro fundamento físico tanto para descripciones de la estructura electrónica correlacionadas como no correlacionadas. Las funciones a las que da lugar se han venido en denominar orbitales naturales adaptativos (*natural adaptive orbitals*, NAdOs), y descomponen en contribuciones monoeléctricas los índices de enlace multicéntricos ( $\nu > 2$ ) empleados en las teorías del espacio real. Cuando nos atenemos a un solo centro ( $\nu = 1$ ), las funciones monoeléctricas coinciden plenamente con aquéllas obtenidas por R. Ponc, que él mismo denominó *domain natural orbitals*, y que utilizan ampliamente en los análisis de los agujeros de Fermi promediados sobre dominios del espacio arbitrarios

De manera global, en el presente capítulo, se ha examinado la interpretación de los NAdOs cuando se tienen en cuenta solamente dos centros, además de mostrar cómo se comportan y evolucionan en casos relativamente sencillos. Es muy importante destacar que las imágenes obtenidas a través de esta técnica convergen, cuando se puede ignorar la correlación electrónica, con las obtenidas dentro del paradigma de los orbitales moleculares, que tantos éxitos ha proporcionado para interpretar y discutir las diferentes manifestaciones químicas. Cuando la correlación juega un papel básico y no se puede obviar, los NAdOs ofrecen nuevas interpretaciones y puntos de vistas diferentes.

Los descriptores habituales empleados en las teorías del enlace químico solo disponen de una clara interpretación física bajo el paraguas de la aproximación orbital. Cuando la correlación electrónica juega un papel primordial para la descripción de los sistemas químicos, dichos descriptores pierden progresivamente su significado o, en algunos casos, no se pueden obtener. Como consecuencia de ello, se hace necesario la obtención de un procedimiento general que posea raíces con fundamento físico y que se pueda aplicar tanto a situaciones con y sin presencia de la correlación electrónica.

Cómo obtener dicha generalización es una de las cuestiones candentes. Una posible vía podría ser mediante el empleo de las densidades reducidas de orden  $\nu$  ( $\nu$ -th order reduced densities RDs). Asimismo, estas RDs poseen términos, conocidos como densidades cumulantes, que son los objetos básicos con los que obtener, una vez que el espacio real molecular se divide en un conjunto de re-

giones arbitrarias, un conjunto jerárquico de índices de enlace de  $\nu$  centros y de funciones monoeléctricas que se denominan ocupaciones naturales adaptativas (*natural adaptive occupations*, NAdOcs) y orbitales naturales adaptativos (*natural adaptive orbitals*, NAdOs) respectivamente. Cada NAdO contribuye de manera aditiva al índice de enlace  $\nu$ -céntrico, lo que proporciona una descomposición monoeléctrica del enlace multicéntrico. En el presente trabajo se han presentado los descriptores de dos centros, tratando de mostrar cómo el lenguaje orbital se puede extraer a partir de estos objetos cuando la aproximación de partículas independientes es una aproximación razonable, y cómo ofrece nuevos escenarios cuando dicha aproximación no es suficiente. El conjunto de las funciones monoeléctricas, NAdOs, al contrario que los orbitales naturales de dominio (*domain natural orbitals*) o los agujeros de Fermi promediados en dominios (*domain averaged Fermi holes*, DAFH), pertenecen a las representaciones irreducibles del grupo puntual del enlace que se analiza y, por lo tanto, no es necesario ningún procedimiento de localización posterior. Asimismo, son comparables a los orbitales moleculares de enlace estándar.

Se ha tratado de dar una explicación acerca del significado de los 2-NAdOs en términos del agujero de Fermi de cambio y correlación, y examinar su comportamiento en un conjunto de sistemas sencillos cuando se tiene en cuenta la correlación electrónica y cuando no. Los resultados muestran que los NAdOs y sus números de ocupación son perfectamente transferibles y concuerdan con la intuición química. El efecto que correlación genera en los enlaces covalentes (reducción de la deslocalización y por consiguiente del orden de enlace) se puede analizar con gran detalle gracias al método propuesto.

Aunque el número de sistemas estudiados es aún pequeño pues el método se encuentra en las primeras fases de su aplicación, la construcción de los NAdOs está regido por la clara presencia de las reglas de Aufbau, y la inclusión de la correlación pueden cambiar apreciablemente la descripción MO. El efecto de los pares de funciones enlazantes/antienlazantes desde el punto de vista tradicional, se debe a la localización de los electrones en ambas regiones de la interacción de dos centros estudiada, lo que cristaliza en un claro descenso de su contribución al orden de enlace. El descenso producido en los NAdOcs cuando se incluye correlación tiene un efecto mayor sobre las contribuciones  $\pi$  que sobre las contribuciones  $\sigma$ , por lo que el orden de enlace efectivo de los enlaces múltiples es considerablemente menor de lo esperado. El procedimiento permite además una clara clasificación de las contribuciones correlacionadas como angulares o radiales, y como estas muestran ocupaciones entre los dos centros negativas, que son positivas cuando están ocupadas desde el punto de vista clásico de la teoría MO.

Se han examinado además moléculas orgánicas poliatómicas simples, tanto a nivel HF como a nivel CAS, y los resultados muestran que tanto las funciones monoeléctricas (NAdOs) como los números de ocupación asociados (NAdOcs) son transferibles. Además, las contribuciones secundarias de una determinada



interacción están asociadas a los canales clásicos de hiperconjugación, que junto a la fortaleza de dicha interacción, pueden ser analizados en profundidad con esta técnica. Los NAdOs permiten asimismo analizar interacciones no enlazantes, existiendo fundamentos de base que permitan aseverar si dichas interacciones se pueden entender, desde un punto de vista clásico, como repulsiones estéricas o no. Sin embargo, es necesario continuar con esta línea de investigación para poder mostrar su generalidad.

# One-electron images in real space: Natural adaptive orbitals

M. Menéndez<sup>a</sup>, R. Álvarez-Boto<sup>b</sup>, E. Francisco<sup>a</sup>, A. Martín Pendás<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química Física y Analítica, Facultad de Química, Universidad de Oviedo, 33006-Oviedo, Spain.  
<sup>b</sup>Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, UMR 7616, Laboratoire de Chimie Théorique, F-75005 Paris, France.

---

## Abstract

We introduce a general procedure to construct a set of one-electron functions in chemical bonding theory which remain physically sound both for correlated and non-correlated electronic structure descriptions. These functions, which we call *natural adaptive orbitals* (NAOs), decompose the  $n$ -center bonding indices used in real space theories of the chemical bond into one-electron contributions. For the  $n = 1$  case they coincide with the *domain natural orbitals* used in domain-averaged Fermi hole analyses. We examine their interpretation in the two-center case, and show how they behave and evolve in simple cases. Orbital pictures obtained through this technique converge onto the chemist's molecular orbital toolbox if electron correlation may be ignored, and provide new insight if it may not.

**Keywords:** Real-space techniques, Natural Adaptive Orbitals

---

## 1. Introduction

Thanks to impressive algorithmic and computational advances occurred in recent times, explicitly correlated electronic structures of reasonably sized molecules are now within reach. For the first time since the implosion of wavefunction technology in the 1990's in favor of density functional theory, theoretical and computational chemists may examine in detail the effects of electron correlation in real world (yet small) model systems {1; 2}. Even truly correlated descriptions of extended solids are beginning to be commonplace {3; 4}. This situation sets a new playground as interpretive methods in the theory of chemical bonding are regarded, for multi-electron wavefunctions are hardly intuitive objects that escape naïve analyses. As we and others have already put forward {5; 6}, the standard toolbox used to analyze chemical bonding issues evolved from intrinsically one electron, i.e. molecular orbital (MO), models. Their use when the independent particle approximation (IPM) breaks is thus not justified.

Building chemical bonding concepts anew for correlated descriptions is not an easy task, particularly when we take into account the reluctance of the chemical community to adopt images coming from other disciplines. A quick look at the set of new theoretical models that have been successfully adopted in general organic or inorganic works in the last decades is frustratingly short. Let us take one of the most fortunate incorporations, the Natural Bond Order (NBO) procedure proposed by Weinhold and coworkers {7}. Besides its many intrinsic virtues, there is no doubt that the speed at which it initially spread in the literature is

related to the proximity of its language to the chemical core concepts developed by Lewis, Pauling, and the MO community. A simple lesson to be learnt from this example is that new ideas will be embraced more easily if, at least in part, they share these core concepts.

A first requisite that general chemical bonding descriptors should fulfill is invariance under orbital transformations. If possible, concepts should not depend on the road that leads to the (possibly correlated) wavefunction from which the indices are to be obtained. This limits considerably the list of quantum mechanical objects from which descriptors may be built upon. In fact, (reduced) densities (RDs) or density matrices (DMs), either in real or in momentum space, almost exhaust the list. Since chemists usually think in real space terms, momentum space RDs will not be considered here. Our goal is then to construct intuitive chemical bonding indices from real space RDs, valid for general correlated electronic structure descriptions, that retain, as much as possible, the one-electron language used by chemists. We have embarked on such a project in the last years {6; 8–12}.

Once that RDs have been selected as a target, a real space partitioning technique is in need. Any chemical bonding index will refer to some chemically meaningful key concept: atom, bond, lone pair, etc, so a way to isolate those regions in 3D becomes an essential ingredient in our work. Fortunately, the computational chemistry community has derived a number of those partitions over the years that range from those with a solid theoretical foundation, like the Quantum Theory of atoms in molecules (QTAIM) of R. Bader and coworkers {13}, to others, like the topological partitions based on the Electron Localization Function (ELF) of Becke and Edgecombe {14}, or the Electron Localizability Indicator (ELI) of Kohout {15}. The QTAIM provides an atomic partition based on the electron den-

---

\*Corresponding author  
Email address: angel@fluor.quimica.uniovi.es (A. Martín Pendás)

sity field, and the other two, among many possibilities, a partition into core, valence, bond, or lone-pair regions. All of these methods have enjoyed a great popularity among theoretical and computational chemists, but have not really permeated general chemistry.

We have recently shown {6} that the joint use of further order RDs and real space partitions may be used to derive a hierarchical set of general bonding indices that continuously evolve towards known descriptors (like the Wiberg-Mayer two-center bond order {16}) as electron correlation is switched off. The key objects are found to be the  $i$ -th order cumulant densities (iCDs), which convey information about true  $i$ -body correlations. An important outcome of these ideas is that  $n$ -center bonding is a measure of the simultaneous  $n$ -center statistical dependence among the electron population that resides in those regions. This has been floating around in the literature for some time {17–19}, but still needs to spread properly. In this general scheme,  $n$ -center bonding indices are obtained by domain-averaging appropriate CDs. If this procedure is stopped a step before obtaining scalar descriptors (see below), we have also shown how to generalize Robert Ponec’s domain averaged Fermi holes (DAFHs) and retrieve a set of one electron functions, that we call natural adaptive orbitals (NAOs). These functions describe  $n$ -center bonds in real space (or cores and lone pairs, if  $n = 1$ ) much as general multi-center NBOs do in Weinhold’s prescription. We have also given {8} a physically sounded interpretation of NAOs in the  $n = 1$  case (Ponec’s domain natural orbitals, DNOs {20; 21}) for correlated wavefunctions, showing how genuinely new bonding scenarios, not available in the absence of correlation, may arise in its presence.

It is the purpose of this paper to take one further step in our project, and show how two-center NAOs behave in correlated and non-correlated descriptions of simple molecules. We will briefly discuss on their interpretation, following the ideas already outlined for one-center NAOs or DNOs {8}, and we will then focus on how they closely reproduce the standard MO paradigm in simple cases. Our aim is to show that most of the chemical bonding toolbox available in textbooks may be directly extracted from these new objects when the IPM is a good approximation, but that provide truly new insight when this is not true.

We will start by recalling some basic concepts and definitions. Then we will shift to the interpretation of two-center NAOs, and turn to consider several examples. We will end with some prospects and conclusions.

## 2. Reduced densities, cumulant densities, natural adaptive orbitals

A brief summary of some key concepts needed in the rest of the work follows. A more detailed account,

including a discussion of the computational complexity of these objects, may be found in Ref. {6}.

The spinless  $n$ -th order reduced density matrix ( $n$ RDM),  $\rho^n(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n; \mathbf{r}'_1 \dots \mathbf{r}'_n)$ , of a  $N$ -electron system is defined as {22}

$$\rho^n(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \int \Psi^*(1', N') \times \Psi(1, N) d\mathbf{s}_{i \leq n} d\mathbf{x}_{i > n} \quad (1)$$

where  $\mathbf{x} = \mathbf{r}s$  and  $s$  are space-spin and spin coordinates, respectively,  $\int d\mathbf{x}_{i > n}$  means integration over  $\mathbf{x}_{n+1}, \dots, \mathbf{x}_N$ , and  $\int d\mathbf{s}_{i \leq n}$  summation over  $s_1, \dots, s_n$  (after taking the  $s'_i \rightarrow s_i$  limit). Its diagonal part is the  $n$ -th order reduced density ( $n$ RD), that determines the probability density of locating a set of  $n$  electrons in positions  $\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n$ . We will not restrict in the following the form of  $\Psi$ , although in actual examples we will always consider it to be a multi-determinant expansion,  $\Psi(1, N) = \sum_K C_K \Psi_K(1, N)$ , where each  $\Psi_K$  is a Slater determinant written in terms of a (finite) set of orthonormal spinorbitals,  $\phi_i$ .

Since RDs may be seen as joint statistical distribution densities, it is legitimate to extract from them, for  $n > 1$ , those parts which measure true  $n$ -particle correlations, i.e., those parts that cannot be written in terms of lower order RDs. As an example,  $\rho^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , the probability of locating two electrons at  $\mathbf{r}_1$  and  $\mathbf{r}_2$ , may always be written as that which we would find if the particles were independent,  $\rho^1(\mathbf{r}_1)\rho^1(\mathbf{r}_2)$ , plus an extra term which corrects for mutual statistical dependency,  $\rho^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^1(\mathbf{r}_1)\rho^1(\mathbf{r}_2) - \rho_C^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ . The latter is the second order cumulant density, which is usually known as the exchange-correlation density. More cumbersome expressions may be found for the  $n$ -th order ( $n > 2$ ) cumulant density ( $n$ CD,  $\rho_C^n$ ). We will also use here non-diagonal objects  $\rho_C^n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n; \mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_n)$  obtained by directly extending every RD found in the definition of a given CD to form its RDM. For instance,  $\rho^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = \rho^1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1)\rho^1(\mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_2) - \rho_C^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$ . These are subsets of (but should not be confused with) the cumulant density matrices (CDMs). They lack any type of exchange symmetry but will turn out to be useful for our purposes.

Cumulant densities fulfill important relationships. On the one hand, knowledge of the  $n$ CD gives access to all of the CDs of lower order,

$$\rho_C^{n-1}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{n-1}) = \int \rho_C^n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_n. \quad (2)$$

On the other, iterating the last recurrence we discover that  $n$ CDs are size-extensive,

$$\int \rho_C^n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n = N. \quad (3)$$

Domain averaging  $n$ CDs provides the entry point to introducing chemical bonding descriptors that are generalizations of those used in standard MO theory.

Once an exhaustive partition of space is introduced,  $\mathcal{R}^3 = \cup_a \Omega_a$ , a generalized population analysis at the  $n$ -particle level becomes immediate. We thus define the  $n$ -center populations

$$\langle N_{ab\dots n} \rangle = \int_{\Omega_a} d\mathbf{r}_1 \int_{\Omega_b} d\mathbf{r}_2 \dots \int_{\Omega_n} d\mathbf{r}_n \rho_C^n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n). \quad (4)$$

It is clear that  $\sum_{ab\dots n} \langle N_{ab\dots n} \rangle = N$ , for any  $n$ , so this provides a one-, two-, etc, center decomposition of the electron population. If  $n = 1$ ,  $\langle N_a \rangle$  is the standard basin population, which plays the role of Mulliken's populations if the space partition is atomic-like. If  $n = 2$  and  $a \neq b$ ,  $\langle N_{ab} \rangle + \langle N_{ba} \rangle$  is the analogue of Wiberg-Mayer's bond order, that is widely known in real space theories as the delocalization index between the  $\Omega_a$  and  $\Omega_b$  regions. Further order  $\langle N \rangle$ 's measure multi-center bonding, and are known as multi-center delocalization indices [19; 18]. Due to the statistical meaning of CDs, it is also possible to show that

$$\langle N_{ab\dots n} \rangle \equiv \frac{(-1)^{n-1}}{n-1} (\langle N_a - \langle N_a \rangle \rangle \dots \langle N_n - \langle N_n \rangle \rangle \dots), \quad (5)$$

in the sense that  $\langle N_{ab\dots n} \rangle$  is dominated by the  $n$ -th order covariance of the electron populations, so that  $n$ -center chemical bonding is the result of simultaneous  $n$ -center fluctuation of electron populations.

If  $\rho_C^{n+1}$  is domain integrated  $n$  times, thanks to Eq. 2 we will get a  $n$ -center partition of the electron density,  $\rho(\mathbf{r}) = \rho_C^1$ ,

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \sum_{ab\dots n} \rho_{ab\dots n}^1(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{ab\dots n} \int_{\Omega_a} d\mathbf{r}_2 \int_{\Omega_b} d\mathbf{r}_3 \dots \int_{\Omega_n} d\mathbf{r}_{n+1} \rho_C^{n+1}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{n+1}). \end{aligned} \quad (6)$$

If in the above expression  $\rho_C(1, n; l', n')$  is used instead of  $\rho_C(1, n)$ , and we take the standard  $i' \rightarrow i$  limits before integration, what we get is a domain partition of the 1DM,  $\rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = \sum_{ab\dots n} \rho_{ab\dots n}^1(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$ . all these domain partitioned density matrices may be diagonalized. For instance {6},  $\rho_{ab\dots n}^1$  may be written in terms of the occupied MOs of the system as

$$\rho_{ab\dots n}^1(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = \phi(\mathbf{r}) \mathbf{D}^{ab\dots n} \phi^\dagger(\mathbf{r}'), \quad (7)$$

where  $\phi$  is a vector comprising all the occupied orbitals and  $\mathbf{D}$  a Hermitian matrix. Upon diagonalization of the above expression,

$$\rho_{ab\dots n}^1 = \sum_i n_i^{ab\dots n} |\psi_i^{ab\dots n}|^2, \quad (8)$$

defines the multi-center natural adaptive orbitals (NA-dOs)  $\psi_i^{ab\dots n}(\mathbf{r})$  and their natural adaptive occupation numbers (NAdOCCs). When  $n = 1$ , the generalized densities coincide with Ponec's DAFHs, and the  $\psi_i^{a\dots}$ s and  $n_i^{a\dots}$ s with the domain natural orbitals and their occupation numbers. It is clear that the NAdOCCs fulfill

the sum rule  $\sum_i n_i^{ab\dots n} = \langle N_{ab\dots n} \rangle$ , so that NAdOs induce a one-electron decomposition of any multicenter delocalization index, including the domain population ( $n = 1$ ), and the standard two-center DI ( $n = 2$ ) as we are going to examine in the following.

$n$ -center NAdOs provide vivid pictures of  $n$ -center bonding. NAdOs are adaptively localized or delocalized orbitals over the  $n$  centers in which they have been computed. Only NAdOs which are at least partly localized in the chosen  $n$  centers contribute to  $n$ -center bonding. If one of these orbitals is completely localized over these centers, then it describes pure  $n$ -center bonding. If not, it will appear as a completely localized NAdO for a larger  $n$  value. Partially delocalized  $n$ -center NAdOs thus signal the existence of further order multi-center bonding. As an example, 1-center orbitals will be either localized (describing non-bonding components, i.e. cores or lone pairs) or delocalized over other centers, denoting in the latter case the existence of at least two-center bonding. This means that even 1-center NAdOs (DNOs) may be used to study chemical bonds in real space if we look at their delocalized components. This has been the standard use of the DAFH analysis. Our whole point here is to notice that this is better done with our general formalism.

NAdOs have symmetry, belonging to the irreducible representations of the group of the  $n$ -centers. Thus to the point group of the center in which they are obtained, if  $n = 1$ , or to the group of the bond, if  $n = 2$ . This feature is annoying if  $n = 1$  DNOs are used to study chemical bonds, for the delocalized DNOs that will indicate bonding contributions will not have the local character that chemists expect. This has been partially solved using localization procedures, particularly the isopynic transformation [23]. Those tricks are no longer necessary when the general NAdOs of this work are used. Two-center bonds, from our view, should be extracted from two-center NAdOs, and so on.

### 3. The meaning of two-center NAdOs

We will use in this section the ideas already put forward {8} to interpret DAFHs in terms of the concept of excluded density. For  $n = 1$ , the 2-CD is the exchange-correlation density, which may be viewed as a charge weighted hole density,

$$\rho_C^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^h(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_2), \quad (9)$$

where  $\rho^h(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1) - \rho^{\text{cond}}(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2)$  is the difference between the unconditional density at  $\mathbf{r}_1$  and the conditional one when we already know that a reference electron lies at  $\mathbf{r}_2$ ,  $\rho^{\text{cond}}(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2) = \rho^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) / \rho(\mathbf{r}_2)$ . It is thus an excluded (or hole) density. Averaging over all the reference electrons contained in domain  $\Omega_a$ , the DAFH  $\rho_a^1(\mathbf{r}_1) = \int_{\Omega_a} d\mathbf{r}_2 \rho_C^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  gives the average distribution of the  $\langle N_a \rangle$  electrons that should be removed from  $\rho$  when all the reference electrons lying in  $\Omega_a$  are considered. DNOs, or 1-NAdOs, provide a one-electron

partition of this excluded density. When  $\rho_a^1(\mathbf{r})$  is different from zero outside the  $\Omega_a$  region, the electrons contained in the latter delocalize into  $\mathbf{r}$ . Put it in another way, if a given  $\psi_i^a$  does not spread beyond  $\Omega_a$ , one electron will be localized in it. Similarly, when  $\psi_i^a$  invades other regions, e.g.  $\Omega_b$ , the presence of reference electrons in  $\Omega_a$  is sensed in those other positions, statistical dependence between the  $\Omega_a - \Omega_b$  regions appears, and at least two-center bonding develops {8}.

Now let us shift to the 3-CD,

$$\begin{aligned} \rho_C^3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = & \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)\rho(\mathbf{r}_3) - \frac{1}{2}\rho(\mathbf{r}_1)\rho^2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) - \\ & \frac{1}{2}\rho(\mathbf{r}_2)\rho^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) - \frac{1}{2}\rho(\mathbf{r}_3)\rho^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \\ & \frac{1}{2}\rho^3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3). \end{aligned} \quad (10)$$

If we now consider reference electrons at  $\mathbf{r}_2$  and  $\mathbf{r}_3$ , the above expression may be written as,

$$\begin{aligned} \rho_C^3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = & \frac{1}{2} \left( \rho(\mathbf{r}_2)\rho(\mathbf{r}_3) [\rho^h(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_2) + \rho^h(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_3)] - \right. \\ & \left. \rho^2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)\rho^h(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \right), \end{aligned} \quad (11)$$

which is to be seen as a generalization of Eq. 9.  $\rho^h(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$  is a two-electron hole density, i.e. the excluded electron density at  $\mathbf{r}_1$  when two reference electrons are known to exist at  $\mathbf{r}_2$  and  $\mathbf{r}_3$ :

$$\begin{aligned} \rho^h(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) &= \rho(\mathbf{r}_1) - \rho^{\text{cond}}(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \\ &= \rho(\mathbf{r}_1) - \frac{\rho^3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{\rho^2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)} \end{aligned} \quad (12)$$

It integrates to 2 electrons. Eq. 11 thus describes the charge-weighted non-additive effects at  $\mathbf{r}_1$  of the simultaneous presence of two electrons at  $\mathbf{r}_2$  and  $\mathbf{r}_3$  with respect to the sum of the two isolated one-electron hole contributions. Averaging  $\mathbf{r}_2$  and  $\mathbf{r}_3$  over regions  $\Omega_a$  and  $\Omega_b$  a charge distribution  $\rho_{ab}^1(\mathbf{r}) = \int_{\Omega_a} d\mathbf{r}_2 \int_{\Omega_b} d\mathbf{r}_3 \rho_C^3(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$  is defined that shows how the  $\langle N_{ab} \rangle$   $a, b$ -delocalized electrons distribute in space. As before, if  $\rho_{ab}^1(\mathbf{r})$  spreads out of the  $\Omega_a \cup \Omega_b$  regions, there is, at least, three-center statistical dependence and 3-center bonding (that may be further decomposed using the 4-CD). Each  $\psi_i^{ab}(\mathbf{r})$  2-NAdO, obtained by diagonalizing  $\rho_{ab}^1(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$ , will be localized in the  $\Omega_a \cup \Omega_b$  regions unless it is engaged in multi-center bonding, and is accompanied by a corresponding NAdOcc,  $n_i^{ab}$ , that measures its contribution to  $\langle N_{ab} \rangle$ .

As already noticed {8; 6}, the  $\mathbf{D}$  matrices adopt a particularly simple expression in the case of single determinant wavefunctions, depending only on the so called domain (or atomic) overlap matrices,  $S_{ij}^a = \int_{\Omega_a} d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})$ , where the  $\phi$ 's are the occupied canonical orbitals. For instance,  $\mathbf{D}^a = \mathbf{S}^a$ , and  $\mathbf{D}^{ab} = (\mathbf{S}^a \mathbf{S}^b + \mathbf{S}^b \mathbf{S}^a)/2$ . This means that if we consider a two-domain system (like a diatomic molecule, with

$\Omega_a \cup \Omega_b = \mathcal{R}^3$ ), described at the 1-det level, diagonalization of  $\mathbf{D}^a$ ,  $\mathbf{D}^b$ , or  $\mathbf{D}^{ab}$  will lead to the same eigenfunctions  $\psi_i = \psi_i^a = \psi_i^b = \psi_i^{ab}$ , for  $\mathbf{S}^b = \mathbf{1} - \mathbf{S}^a$ , and the eigenvectors of these two matrices coincide. Moreover, the eigenvalues  $n_i^a$  will be the overlap integrals of the eigenfunctions  $\psi_i^a$  over the  $\Omega_a$  domain, coinciding with the the electron population of  $\psi_i$  within that domain,  $n_i^a = \int_{\Omega_a} d\mathbf{r} |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ . Similarly,  $n_i^b = 1 - n_i^a$ , and  $n_i^{ab} = n_i^a(1 - n_i^a)$ . With this, 1- and 2-NAdOs in two-domain systems collapse onto the same set of functions. The contribution of each of these  $\psi_i$  to the  $\Omega_a/\Omega_b$  populations is straightforward:  $\psi_i$  contributes with  $n_i^a/n_i^b$  to the domain population, with  $(n_i^a)^2/(n_i^b)^2$  to  $\langle N_{aa} \rangle / \langle N_{bb} \rangle$  (the so-called localization indices which indicate the number of localized electrons in a given domain), and finally, with  $n_i^a n_i^b = n_i^a(1 - n_i^a)$  to  $\langle N_{ab} \rangle$ .  $\langle N_{ab} \rangle$  is half the delocalization index  $\delta^{ab}$  commonly used to measure covalent bond orders. All these numbers may immediately be interpreted in statistical terms {12; 11; 24}. For instance, the contribution of each of these functions to  $\delta^{ab} = \langle N_{ab} \rangle + \langle N_{ba} \rangle$  is  $2n_i^a n_i^b$ , twice the product of the probabilities that its electron lies in each of the domains, behaving parabolically either with  $n^a$  or  $n^b$ : it vanishes when the electron described by  $\psi$  is localized in each of either domains ( $n^a = 1$  or  $n^b = 1$ ), and peaks to 1/2 when the electron is equally shared between the two regions, i.e. when  $n^a = n^b = 1/2$ . Since for closed-shells each  $\psi$  will be occupied by two electrons of opposite spin, the total contribution to the covalent bond order will be 0 in the first case (totally localized), and 1 in the second (totally delocalized). This is exactly the expected behavior of a bond-order indicator, and shows that at this level of description,  $n^a$  measures both polarity and covalency. Notice that, since  $\mathbf{S}^a$  is a positive definite matrix, its  $n_i^a$  eigenvalues must also be positive definite. Negative contributions to  $\langle N_a \rangle$  or  $\langle N_{ab} \rangle$  are thus not possible for a two-domain partition at the 1-det level. This is no longer true for  $\langle N_a \rangle$  when correlation is included, or even for  $\langle N_{ab} \rangle$  as soon as more than two domains are considered. We have already considered in detail the first possibility {8}, and one of the aims of this work is to examine the second.

Similar considerations may be put forward for further order cumulant densities and further order NAdOs and NAdOccs. We will concentrate on the 3-CD (thus on 2-NAdOs) here and leave these other cases for future works.

#### 4. Discussion and Results

We will show in this section how 2-NAdOs perform in a set of simple molecules. We will show simultaneously Hartree-Fock (HF) single determinant calculations and CAS calculations, paying attention to the changes that the CAS description introduces on bonding. We will start by considering the first and second row diatomics, paradigmatic examples of the Aufbau

principle in chemical bonding theory. Then we will shift to simple polyatomics.

#### 4.1. First and second row diatomics

We will start considering two-domain systems, where the difference between the 1- and 2-NAdOs eigenfunctions vanishes at the 1-det level. We have selected the first and second row diatomics in their ground state, used to teach the Aufbau principle in the MO paradigm. To that end, we have performed HF and CASSCF calculations with the GAMESS {25} code using standard 6-311G(d,p)++ basis sets. Planes bisecting the internuclear axis were used as interatomic surfaces dividing the two atomic domains. This corresponds to the QTAIM partitioning except in  $\text{Li}_2$ , where a non-nuclear attractor is found. The atomic overlap matrices were obtained with our PROMOLDEN {26} code, and the CDs needed to obtain the 2-NAdOs were constructed with a new local code, DENMAT. Simple CAS[n,m] active spaces were used as follows: [2,2] for  $\text{H}_2$  and  $\text{Li}_2$ , [4,4] for  $\text{He}_2$  and  $\text{Be}_2$ , [6,8] for  $\text{B}_2$ , [8,8] for  $\text{C}_2$ , [10,8] for  $\text{N}_2$ , [12,10] for  $\text{O}_2$  and  $\text{F}_2$ , and [16,14] for  $\text{Ne}_2$ . All the systems will be examined in their lowest closed-shell  $^1\Sigma_g^+$  singlet states, except  $\text{B}_2$  ( $^3\Sigma_u^+$ ) and  $\text{O}_2$  ( $^3\Sigma_g^-$ ).

The analysis for  $\text{H}_2$  at the HF level is well known. With just one  $1\sigma_g$  orbital and  $S^a = S^b = 1/2$ ,  $n^a = n^b = 1/2$ . There is no need for diagonalization, and the 1- and 2-NAdOs coincide with  $1\sigma_g$ . The bond order is clearly 1, and it does not change with geometry. Correlation at the CAS[2,2] level solves the dissociation problem. The now two 1-NAdOs have no longer  $D_{\infty h}$  symmetry, and they localize progressively on the two atomic basins as the internuclear distance increases. A full discussion of their meaning has been presented {8}. 2-NAdOs, on the contrary, do maintain the bond group symmetry. In this case, the full molecular  $D_{\infty h}$  point group. It is straightforward to show, for instance, that in two electron homodiatomics  $\rho_{ab}^1(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\langle N_{ab} \rangle \rho(\mathbf{r})$ . To prove this, we just have to take into account that the third order density vanishes in Eq. 10, and integrate each of the remaining terms. 2-NAdOs thus coincide with standard natural orbitals, and the NAdOcs  $n_i^{ab} = \frac{1}{2}\langle N_{ab} \rangle n_i$ , where  $n_i$  are natural occupancies. Each NAdO thus contributes to bond order proportionally to its natural occupation number. This is no longer true for  $N > 2$ . At our CAS[2,2] level in  $\text{H}_2$ , we will have two occupied natural orbitals,  $\psi_1^{ab}$  and  $\psi_2^{ab}$  (of  $\sigma_g$  and  $\sigma_u$  symmetry, respectively) with  $\alpha + \beta$  NAdOcs equal to 0.4114 and 0.0049  $e$ , respectively. The  $\sigma_g$  contribution accounts for almost 99% the total DI, which turns out to be  $2 \times (0.4114 + 0.0049) \approx 0.833$ .

We want to stress that the image provided by 2-NAdOs is extremely close to the one that comes from MO pictures. Bonding is primarily due to the  $1\sigma_g$  component in  $\text{H}_2$ , with minor contributions from correemph orbitals. However,  $\alpha - \beta$  correlation does affect

non-negligibly electron delocalization, decreasing substantially the bond order. It is now well known {27} that Coulomb correlation will decrease covalency in standard chemical bonds. Our approach quantifies this effect. It is also very important to notice that, at the interpretive level, a change in the NAdOcc of a given NAdO may be understood as a change in the degree of localization or delocalization of the electrons it describes. Larger values imply more delocalized electrons and viceversa.

It is also interesting to briefly explore the result of stretching the H-H bond distance. No specific calculation will be reported, since the behavior of the population of the two natural orbitals at the CAS[2,2] level is well known, each approaching 1/2 as we get closer and closer to the dissociation limit. Since the DI decreases {28} along this process towards zero, the 2-NAdOs picture will move from one (the  $1\sigma_g$ ) function dominating a large 2-center population towards two contributing similarly to a smaller and smaller DI. At dissociation, both natural orbitals will have degenerate  $n^{ab}$ , and both a delocalized or localized picture of the  $\psi^{ab}$  will be possible. At any other geometry, the two functions will necessarily be delocalized.

Our next example is, obviously, the  $\text{He}_2$  molecule. We do not pursue here to offer a quantitative correlated description, but to simply show the 2-NAdOs image for HF and simple CAS[4,4] calculations. Only two contributions with non-negligible occupations are found at both levels. Again, they are simple  $g$  and  $u$  combinations of  $1s$ -like functions with almost completely degenerate NAdOcs, that change from 0.0002 to 0.0003 on going from HF to CAS. An important lesson is to be found here: since covalent bonding is the result of electron delocalization, and from this point of view both  $\sigma_g$  and  $\sigma_u$  are delocalized functions,  $\sigma_u$  should not be considered an antibonding contribution as it is usually assumed in textbook MO theory. If 1-NAdOs are regarded for any of the two He atoms, the dominant contributions that we obtain are two extremely localized  $1s$ -like functions, centered at each nucleus. Since they do not delocalize over the other, their participation in  $2\langle N_{ab} \rangle$  is very small. When we change to 2-NAdOs, symmetry preservation precludes localization, in general, and now the two almost equally delocalized  $\psi^{ab}$ 's display a very similar, and small, contribution to the 2-center population. At the HF level there is nothing odd in this reasoning. The  $1\sigma_g$  and  $1\sigma_u$  orbital energies just differ in a couple of kcal/mol, and their electron density distribution is alike, since the effect of the nodal plane of the *ungerade* function is barely visible. In brief, our analysis changes the naïve annihilation of the 1 and -1 contribution to bond order of the standard *bonding* and *antibonding* orbitals to two almost identical, very small contributions. We think that this latter view is to be preferred.

In  $\text{Li}_2$ , the first two 2-NAdOs are almost  $g$  and  $u$  combinations of  $1s$  functions with negligible 2-

NAdOcs, both at the HF and CAS levels. We will neglect core orbitals in the following discussions. In the HF approximation there is only a third function, which coincides with the canonical  $2\sigma_g$  orbital. Its  $n^{ab} = 1/4$ , so its total ( $\alpha$  and  $\beta$ ) contribution to the DI is 1. Correlation does not change the shape of this contribution, but changes its occupation to  $n_2^{ab} \approx 0.1471$ , and obviously introduces extra correlating functions.  $\psi_4^{ab}$  is a heavily hybridized *ungerade* contribution with a small  $n_2^{ab} \approx 0.0098$ . Fig. 1 shows these functions, together with their occupations. Notice that the total DI changes from 1 to  $\approx 0.628$ , a much larger decrease than that found on  $H_2$  when including static correlation at about the same level of theory.

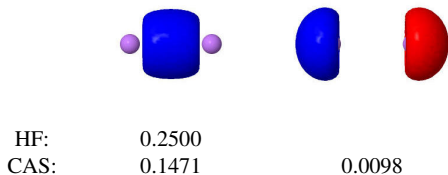


Figure 1:  $|\psi| = 0.05$  a.u. isosurfaces of the  $2\sigma$  NAdOs in the  $Li_2$  molecule. Numbers below correspond to their respective 2-NAdOcs,  $n_i^{ab}$  at the HF and CAS levels. Basis sets and details of the calculations as described in the text

Similarly to  $He_2$ , adding two electrons to obtain  $Be_2$  gives rise to annihilation of *gerade* and *ungerade* components. Neglecting the core orbitals, we obtain at the HF level a pair of  $2\sigma_g, 2\sigma_u$  2-NAdOs, that may be described as  $g, u$  combinations of slightly hybridized  $2s$  functions with occupations equal to 0.0020, and 0.0021, respectively. At the CAS level, these functions decrease their occupations to  $\approx 0.0019$ , and a pair of extra correlating functions appear that resemble  $g, u$  combinations of slightly hybridized  $2p_z$  atomic orbitals. Their occupations are very small ( $\approx -0.00005$ ). The total DI changes from 0.016 to 0.015 on going from the HF to the CAS description.

$B_2$  is our first open-shell system, and the first diatomic with classically occupied  $\pi$  orbitals. There are several striking facts in its NAdOs analysis. At the ROHF level four (non-core) contributions appear which are standard  $2\sigma$  and  $1\pi_u$  functions. Now the  $2\sigma_g$  and  $2\sigma_u$  NAdOs are clearly bonding, with  $n^{ab} = 0.1336$ . Let us stress again that both of them delocalize electrons between basins in similar ways, contributing almost equally to  $\langle N_{ab} \rangle$ , although considerably less than in the case of a pure covalent link ( $n^{ab} = 1/4$ ). Overall, these two orbitals add up a bit more than one to the bond order (1.07). The  $\pi$  terms, with no possible contamination coming from equal symmetry functions, have pure 2-center populations, and their (half-populated)  $n^{ab} = 0.125$ . Adding all the terms together, we get a total DI of about 2.07. The CAS calculation offers quite a different landscape. On the

one hand, now the  $2\sigma_u$  becomes mainly non-bonding,  $n^{ab} = 0.0475$ , and although the  $2\sigma_g$  enhances its bonding character,  $n^{ab} = 0.1500$ , the contribution of the  $2\sigma$  block to the DI decreases to about 0.77. This  $\sigma$  decrease is even larger if we take into account that the two correlating  $3\sigma_{g,u}$  contributions (coming mainly from  $2p$  atomic functions) display negative  $n^{ab}$ , see Fig. 2. Similarly, the inclusion of  $\pi$  correlating terms decreases their pure HF populations significantly, from 0.125 to  $n^{ab} = 0.0800$ . This is an almost 40% change in the  $n^{ab}$  value. The correlating  $\pi_g$  orbitals display very small, negative  $n^{ab}$ 's, and the total  $\pi$  DI is about 0.64 units, very similar to that due to  $\sigma$  terms. We have repeatedly found (recall also the  $Li_2$  case) that classical overlap is related to the effect that correlation has on  $n^{ab}$ . The smaller the naïve overlap between atomic orbitals, the larger the effect upon inclusion of correlation. Thus  $\pi$  bonds respond more intensely to the CAS than  $\sigma$  ones. Another interesting fact is that we may build pairs of bonding and correemphg NAdOs with *gerade* and *ungerade* symmetry. They have been displayed in columns in the Figure. The correemphg functions shown in the second row decrease the total 2-center population of their bonding couples in the first row, sometimes slightly, e.g. the  $2\sigma_g$  and  $3\sigma_u$  pair, sometimes substantially (the  $2\sigma_u$  and  $3\sigma_g$  pair). Also important is the fact that correlating contributions may be also classified according to the traditional classes of radial or angular correlation. For instance, the  $3\sigma$  functions may be said to introduce radial correlation in their  $2\sigma$  counterparts. Notice also that the total effect of correlation on the DI is very large. It changes from  $\approx 2.07$  to  $\approx 1.33$ .

Two new electrons in  $C_2$  add a bit more than one unit to the total DI at the HF level, mainly due to the extra  $\pi$  2-center population that may still be described as coming from independent electrons. A smaller internuclear distance, and thus a larger overlap, is responsible for a slightly increased  $2\sigma_g$  contribution. Overall, the HF DI of  $C_2$  is close to 3. Inclusion of correlation at the CAS level destroys, even more than in  $B_2$ , this picture. The full  $\pi$  skeleton provides only about  $\approx 1.0$  units to the total DI, so that the latter quantity changes from about  $\approx 3.2$  to  $\approx 1.8$  on inclusion of correlating contributions.

The basic NAdOs scheme changes again in  $N_2$  (see Fig.3). Now the  $3\sigma_g \psi^{ab}$ , which was a correlating function with negative occupation in  $B_2$  and  $C_2$ , becomes a bonding term. At the HF level it is orthogonal to the  $1\sigma$  and  $2\sigma$  shells, so it acquires a pure 2-center population. Simultaneously, the  $2\sigma$  shell is transformed into a residual core. The  $\pi$  block remains pure, and the total DI scales to  $\approx 3.03$ , in agreement with standard wisdom. At the CAS level the contribution of the  $2\sigma$  shell increases slightly. Interestingly, the *ungerade* function adds up almost twice as much as the *gerade* one. Similarly to  $C_2$  when we take into account the bond length decrease, the  $3\sigma$  contribution is the greatest for a  $\sigma$  link so far, but even in this case, far from the

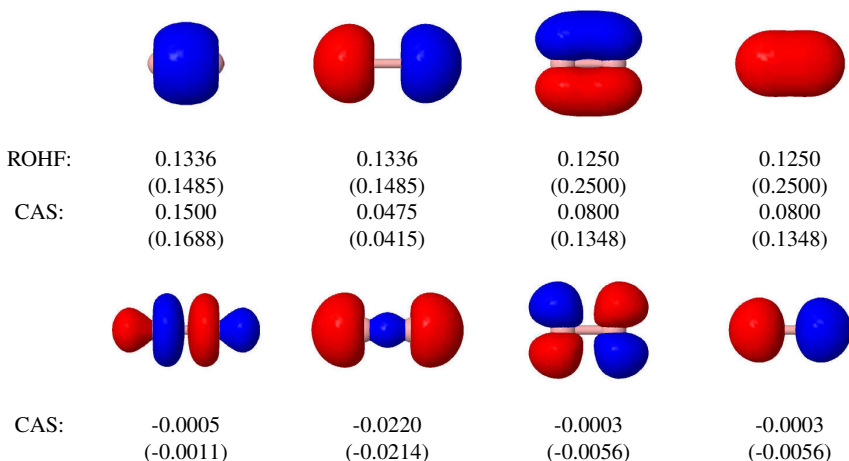


Figure 2:  $|\psi| = 0.05$  a.u. isosurfaces for the non-core NAOs in the  $B_2$  and  $C_2$  molecules. The numbers below correspond to their respective 2-NAOccs,  $n_i^{ab}$ , at the HF and CAS levels.  $C_2$  data in parenthesis.

pure 0.25 value. Adding all the terms, the effective DI drops from  $\approx 3.03$  to 1.94, 58% this figure comes from  $\pi$  contributions.

In dioxygen, Fig. 3, the  $N_2$  picture becomes altered once more by the appearance of highly populated CAS NAOs that are absent in the HF description. At the CAS level there is a marked tendency, initiated in  $C_2$ , towards a decrease in the bonding contribution of the  $2\sigma_g$  term in favor of the  $2\sigma_u$  one. In this process, we see how the progressive localization of electrons favors bonding components with less inherent overlap (*ungerade*) over those with larger (*gerade*). Secondly, at the HF level the  $3\sigma_g$  function is pure, with zero overlap with any other NAO and thus with  $n^{ab} = 0.25$ , but the  $\pi$  NAOs have lost this property, since the  $\pi_g$  orbitals are now occupied: the  $\pi_g$  functions are basically non-bonding, and the  $\pi_u$  become considerably localized. The final DI is  $\approx 2.24$ , close to its classical value. Correlation destroys the pure character of the  $3\sigma_g$ , which loses more than half its HF 2-center population in favor of a surprising  $4\sigma_g$  NAO, which is basically a symmetric combination of  $3s$  atomic functions. As found before, the CAS decreases the bonding character more for  $\pi$  than for  $\sigma$  blocks. Notice that the  $\pi_g$  functions have, for the first time, positive 2-center populations, and that the full contribution to the DI of the  $\pi$  block is  $\approx 0.51$ , close to, but smaller than the equivalent data in  $B_2$ . As we introduce more and more electrons in one of these blocks we observe a progressive localization, which is known in other models as the *lone pair bond weakening effect*. The 2.24 DI at the HF level drops to 1.44 at the CAS one. Only 35% comes from  $\pi$  NAOs. A CAS[12,12] calculation does only change the above description slightly, confirming that the  $4\sigma_g$  contribution is not an artifact produced by a particular active space.

In  $F_2$ , with  $\psi^{ab}$ 's which resemble those of  $O_2$ , the  $1\pi$  block is full, and as we saw with  $Be_2$ , this induces localization and equalization of all of its components. Now all the four  $\pi$  orbitals display 2-center populations around 0.0122 at the CAS level, so that the eight  $\pi$  electrons contribute  $\approx 0.20$  to the DI. In the HF approximation, only the  $3\sigma_g$  term gets a close to pure (0.2350) 2-center population, and the bond order is about 1.1. In the CAS description this localizes considerably, to  $n^{ab} = 0.1451$ , and the total DI drops to  $\approx 0.85$ . The important  $4\sigma_g$  term found in oxygen is now again a correlating contribution accompanied by a  $4\sigma_u$  counterpart, with  $n^{ab}$ 's =  $-0.0054$ . At the CAS level, a 23% the DI is due to  $\pi$  terms.

Finally, the inclusion of a  $2\pi$  set of correlating functions in  $Ne_2$  provides a picture of almost completely localized electrons. All of the contributions give negligible  $n^{ab}$ 's except the  $3\sigma$  block, which provides about 80% the total DI, 0.0037 and 0.0074 at the HF and CAS levels, respectively. All the correlating contributions have very small negative 2-center populations.

#### 4.2. Polyatomics: bonding and non-bonding interactions

We will now consider a set of simple closed-shell organic molecules where some issues on the properties of NAOs and their transferability can be examined. Unless explicitly stated, most of the results in this section are HF calculations performed with the GAMESS [25] code using TZV(d,p)++ basis sets at theoretical equilibrium geometries with atomic domains as defined by the QTAIM.

Fig. 5 contains the 2-center functions together with their occupation numbers obtained for the C-H bond in the methane molecule. Since there are 10 electrons, we have five NAOs. One is basically a C  $1s$  core



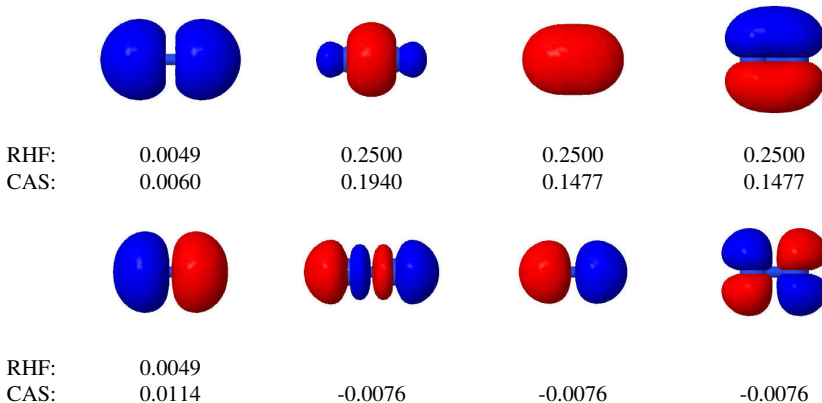


Figure 3:  $|\psi| = 0.05$  a.u. isosurfaces for the non-core NAdOs in the  $N_2$  molecule. The numbers below correspond to their respective 2-NAdOccs,  $n_i^{ab}$ , at the HF and CAS levels.

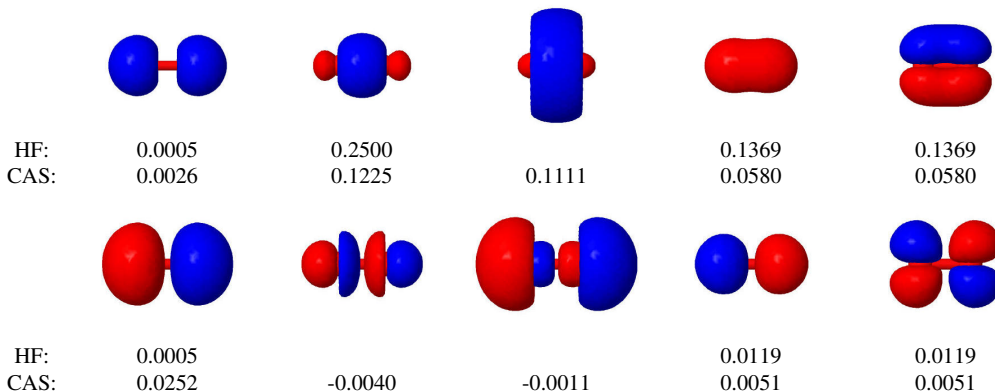


Figure 4:  $|\psi| = 0.05$  a.u. isosurfaces for the non-core NAdOs in the  $O_2$  molecule. The numbers below correspond to their respective 2-NAdOccs,  $n_i^{ab}$ , at the HF and CAS levels.

orbital with a 2-center occupation smaller than  $10^{-5}$ . Out of the four others, we may clearly distinguish a  $sp^3$ -like hybrid with almost pure  $n^{ab} = 0.2342$  population, which we identify with the C-H bond orbital, and three others with very small  $n^{ab}$ 's. 96% the total DI (0.98) is provided by the  $sp^3$ -like term. All of the NAdOs belong to irreducible representations of the  $C_{3v}$  point group, the symmetry group of the C-H bond. If 1-NAdOs (or DNOs from a DAFH analyses) are obtained for the C atom, for instance, we would get  $T_d$  functions, which we would need to subject to an isopycnic localization to obtain chemically relevant components. As explained before, these localizations are not needed in our present procedure, and only orbitals which are appropriately delocalized between the two centers we are considering will lead to non-vanishing 2-center occupations.

We have also performed CAS[8,12] calculations on  $CH_4$ , leaving the carbon 1s orbital frozen. Out of the 12 non-core NAdOs, only 7 have non-negligible 2-center

occupations. The largest one is equivalent to the  $sp^3$ -like function in Fig. 5, but correlation decreases its NAdOcc to  $\approx 0.1932$ , as expected. It is easily paired to its anti-bonding-like function, with  $n^{ab} = -0.0048$ , and with a radially correlated term with  $n^{ab} = 0.0037$  which is roughly a bonding  $s - 3p$  hybrid. Then we have two  $E$  degenerate  $\psi^{ab}$ 's similar to those obtained at the HF level in Fig. 5 with  $n^{ab} = 0.0048$  which are radially correlated to their next shell equivalents with  $n^{ab} = -0.0026$ . Overall, the C-H DI drops to 0.784.

Another point that deserves comment regards the transferability of these kind of bonding analyses. We have performed calculations on the saturated hydrocarbon series  $C_pH_{2p+2}$ , from  $p = 1$  to  $p = 5$ . The C-H bonding NAdO needs not be represented, since differences along the series cannot be distinguished with the naked eye. It is, for all purposes, the first contribution in Fig. 5. More interesting is to examine the evolution of its NAdOcc.

Table 1 contains our HF data. It can be seen that the

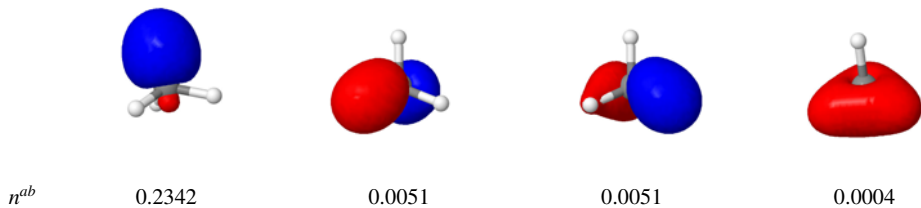


Figure 5:  $|\phi^{ab}| = 0.1$  a.u. isosurfaces for the four non-core single-determinant 2-NAdOs in  $\text{CH}_4$  together with their NAdOccs. Details of calculations are given in the text.

	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$
$p = 1$	0.2342		
$p = 2$	0.2322		
$p = 3$	0.2317	0.2290	
$p = 4$	0.2319	0.2282	
$p = 5$	0.2314	0.2280	0.2272

Table 1: Evolution of the 2-NAdOccs for the C-H bonding contribution in the  $\text{C}_p\text{H}_{2p+2}$  series.  $m$  indicates the position of the C-H bond in the chain, being equal to 1 for a terminal methyl group, and increasing its value as we consider inner methylene groups.

convergence properties of our procedure are excellent, as it is usually so with quantities defined through real space techniques. There is interesting chemistry to be learnt. Given  $m$ , the occupation of the bonding C-H NAdO saturates quickly, although it slightly oscillates about a mean value. This is known to be a remnant of long-range delocalization effects {29} which depend on the size of the chain and are likely to become less important as correlation is taken into account. For a given  $p$  value, the 2-center occupation decreases as we dig into the chain. C-H saturated bonds become slightly more localized as we traverse from the methyl towards the inner methylene groups. The effect is, nevertheless, small.

Finally, we want to point out that since the number of atoms in a polyatomic is greater than two, there is no restriction about the sign of the 2-center occupation numbers, even at the HF level. In fact, we have found small negative contributions in some of these examples. In the hydrocarbon series, they do not become more negative than  $-0.0015$ . Their statistical interpretation is, in principle, the same discussed in the correlated diatomic case. Nevertheless, they also include here the role of secondary, as well as true electron correlation, interactions that cannot be present in diatomic cases.

Similar insights are obtained when the C-C link is examined. In ethane, we find a nice  $\sigma$  function with  $n^{ab} = 0.2232$ , that evolves to  $n^{ab} = 0.2216$  in propane. More interesting is to examine here the role of smaller contributions. 2 contains the occupations of the 13 propane contributions at the HF level. Aside from the  $i = 1$  bonding function, there are two others (

$i$	$n_i^{ab}$	$i$	$n_i^{ab}$	$i$	$n_i^{ab}$
1	0.221577	6	0.000037	11	-0.000747
2	0.019265	7	0.000002	12	-0.004910
3	0.019164	8	0.000001	13	-0.005574
4	0.000873	9	0.000000		
5	0.000327	10	-0.000076		

Table 2: 2-center NAdOccs ( $n_i^{ab}$ ) of the 13 occupied NAdOs found in the C-C link of propane.

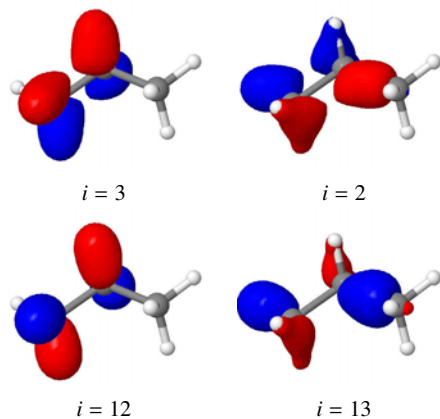


Figure 6:  $|\phi| = 0.1$  a.u. isosurface for the pairs of NAdOs in propane examined in the text. Numbering as that in Table 2.

$i = 2, 3$ ) with non-negligible NAdOccs. Their shape has been depicted in Fig. 6, and correspond to  $\pi$ -like combinations built from the methyl and methylene C-H bonds ( $i = 3$ ), or involving the other C-C interaction ( $i = 2$ ). Notice that the existence of these pseudo- $\pi$  terms makes sense from traditional hyperconjugation arguments. The  $i = 2, 3$  functions contribute (although slightly) to the C-C bond, and may be seen as the C-H and C-C hyperconjugation channels. Even more interesting is that they are accompanied by opposite symmetry counterparts exhibiting small, but again non-negligible negative occupations. We have seen several examples of those pairs in the last subsection. We resist the use of the standard bonding/antibonding nomenclature, but as we shall see, such pairs are ubiquitous, indicating the role that secondary interactions play on a

final DI. That the symmetric or antisymmetric combination displays positive or negative 2-center occupations depends, as we have seen, on how localized they are.

Increasing the size of the chain provides a very stable, converging image. Table 3 summarizes our results. The occupations of the main NAdO change as for the C-H interaction, decreasing slightly as we go deeper into the chain, and oscillating with chain depth as  $p$  grows. Hyperconjugative channels (S1, S2 in the Table) are also extraordinarily stable. Their pictorial representation is indistinguishable from that found in Fig. 6. Although we will not pursue this goal in this work, it is possible to extract tertiary and further order contributions easily that may also be interpreted in terms of long-range delocalization. We have found before this kind of long range stability [30]. We want to stress that our procedure quantifies these effects in a new way. For instance, we state that the hyperconjugation channels shown in the Table are strongest for ethane (at the HF level).

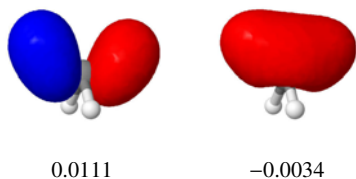


Figure 7:  $|\phi| = 0.1$  a.u. isosurfaces for the main pair of H-H NAdOs in  $\text{CH}_4$

Our analysis may, of course, be applied to non-directly bonded atomic (or group) pairs. This may shed light on the nature and strength of non-bonded interactions. Staying at the single determinant level, Fig. 7 shows the two most important functions that account for 94% the  $\text{DI}(\text{H},\text{H})$  in  $\text{CH}_4$ , which turns out to be  $\approx 0.0327$ . This is a 1,3 interaction in the language of force-fields. Both NAdOs are again symmetric and antisymmetric combinations of the C-H  $\sigma$  bonds. This again makes sense, and this time the antisymmetric combination has the positive eigenvalue, showing that the residual delocalization between the two basins is best achieved through the antisymmetric function, and pointing towards a classical steric clash between the atoms. Transferability, including slight oscillations, is again found, as expected. The total  $\text{DI}(\text{H},\text{H})$  for two methyl H atoms evolves as the following series: 0.0327, 0.0357, 0.0365, 0.0350, 0.0363 on going from methane to pentane, and the main eigenvalue changes accordingly.

It is much more interesting to examine  $1,n$  interactions with  $n > 2$ . In staggered ethane, for instance, we have two types of 1,4 H-H interactions, the *anti*, and the *gauge*. Fig. 8 shows the main contributors in both cases. A first point stands out. The total DI is larger for the *anti* pair (0.0104) than for the *gauge* one

(0.0031). This is clearly surprising since, in the absence of long-range delocalization, DI's decay exponentially with distance, and the *gauge* H's are closer than the *anti* ones. As we see, there is a clear preference for an *anti* delocalization in this system, that extends to much larger  $n$  values, as we have already pointed out [30].

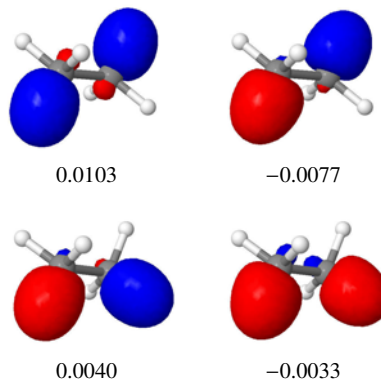


Figure 8:  $|\phi| = 0.1$  a.u. isosurfaces and 2-center occupations for the main 1,4 H-H NAdOs in ethane

As we see in Fig. 8, the 1,4 interaction is due to the indirect effect of the previously examined hyperconjugation channels on the populations of the H basins. In the *gauge* case, the situation is comparable to that found in the 1,3 terms in  $\text{CH}_4$ . The symmetric NAdO has negative population. In the *anti* pair the situation is nicely reversed. All these quantities are also transferable. In propane, for instance, the 1,4 H-H interactions (now between a methyl and a methylene group, give rise to the following NAdOcc pairs: 0.0108(-0.0081), and 0.0041(-0.0034) for the *anti*, and the *gauge* conformations, respectively.

#### 4.3. Polyatomics: multiple bonds

Let us conclude this initial study on the performance of our 2-center functions by examining how multiple bonding is recovered. We have chosen the methanal molecule at the HF//TZV(d,p) level as an example and the C-O link. The total  $\text{DI}(\text{C},\text{O})$  is 1.388 at this level, which is clearly larger than one, but much smaller than 2. This is obviously due to the large polarity of the C-O link, on the one hand, but leaves the double bond interpretation open.

We have found five relevant contributions to the C-O delocalization, which may be seen in Fig.9. The double bond nature of the interaction comes out crystal clear, with two dominating  $\sigma$  and  $\pi$  functions. Notice that the latter has a significantly larger occupation number than the former. It is also interesting to point out that there is an appreciable contribution from a pair of orthogonal *bonding-antibonding*  $\pi$  NAdOs, with opposite sign occupations that resemble the hyperconjugating channels

P	$m = 1$	$m = 2$	S1	S2
$p = 2$	0.2232		0.0195, 0.0184	-0.0050, -0.0047
$p = 3$	0.2216		0.0193, 0.0192	-0.0056, -0.0049
$p = 4$	0.2211		0.0184, 0.0182	-0.0052, -0.0047
$p = 4$		0.2200	0.0184, 0.0174	-0.0052, -0.0050
$p = 5$	0.2215		0.0192, 0.0190	-0.0057, -0.0050
$p = 5$		0.2199	0.0189, 0.0178	-0.0054, -0.0050

Table 3: Evolution of the 2-NAdOccs for the main C-C bonding contribution in the  $C_pH_{2p+2}$  series.  $m$  indicates the position of the C-C bond in the chain, being equal to 1 for a terminal methyl-methylene bond, and increasing its value as we consider inner C-C links. P refers to the primary function, and S1, S2 to the secondary ones, gathered by symmetric/antisymmetric pairs as shown in Fig. 6

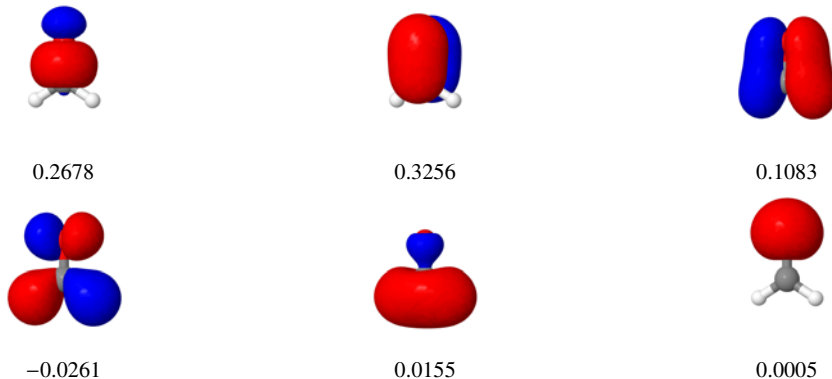


Figure 9:  $|\phi| = 0.1$  a.u. isosurfaces and 2-center occupations for the non-core Hartree-Fock NAdOs in methanal corresponding to the C-O pair.

already examined in propane. They correspond to relatively strong interactions of the oxygen’s lone pairs. As in propane with the C-C links, they help enhance the C-O bond order and lie behind the large O,H DI found in this system.

## 5. Conclusions

The standard descriptors used in chemical bonding theory have only a clear physical interpretation under the orbital approximation. They lose progressively their meaning, or simply cannot be obtained, when electron correlation is explicitly taken into account. This unsatisfying situation calls for a generalization which is both physically rooted and that may be applied equally to correlated and non-correlated levels of theory

A possible route towards this generalization is to use  $n$ -th order reduced densities (RDs). We have shown in this work how RDs, through their cumulant densities, may be successfully used to build a hierarchical set of  $n$ -center bond indices and 1-electron functions from real space partitionings of the molecular space. We call these objects *natural adaptive occupations*, NAdOccs, and *natural adaptive orbitals*, NAdOs. Each NAdO contributes additively to the  $n$ -center bond order index,

thus providing a one-electron decomposition of multi-center bonding. Here we have focused in 2-center descriptors, trying to show convincingly that MO textbook knowledge may be directly extracted from these objects when the independent particle model is a reasonable approximation, and how our procedure offers valuable new insights when it is not. NAdOs, contrarily to Domain Natural Orbitals of Domain-averaged Fermi hole Analyses, belong to irreducible representations of the point group of the bond which is analyzed, and need not be subjected to artificial localization procedures. They are directly comparable to standard bond molecular orbitals.

To that end we have tried to explain the meaning of 2-NAdOs in terms of generalized Fermi (exchange-correlation) holes and to examine them in a set of simple systems, both when correlation is or is not taken into account. Our results show that NAdOs and their occupations are transferable and comply with chemical intuition. As already known, the clearest effect of electron correlation on covalent interactions is to decrease electron delocalization, and thus the effective bond order of the link. How this occurs is dissected through our method in great detail.

Although the number of systems examined is still small, we have shown that there exist clear Aufbau rules in the construction of NAdOs, and that the in-

clusion of correlation may change appreciably some naïve MO descriptions. We show that the effect of a traditional bonding-antibonding pair of functions is the localization of electrons in both of its members. This crystallizes in a simultaneous decrease of their contribution to bond order. The drop in the NAdOcc upon inclusion of correlation is larger for  $\pi$  than for  $\sigma$  functions, so the effective bond order of multiple bonds is considerably smaller than what it is expected. Our procedure allows a direct classification of correlating contributions as *radial* or *angular*. We have shown that correlating functions tend to display negative 2-center occupations, that become positive when they become classically occupied at the MO level.

We have also examined some simple organic polyatomic molecules, both at the Hartree-Fock and CAS levels. We have shown that NAdOs and NAdOcs are very transferable, as much as the total DI they add up to. Moreover, secondary contributors to a given interaction are easily associated to some well-known concepts like hyperconjugation. A dissection of all the active hyperconjugative channels present in a molecule, together with their strength, is immediate through this technique. NAdOs may also be used to rationalize non-bonded interactions. We have found clear motifs that differ if the interaction is classically understood as an steric clash or not, but further work is needed to show their generality.

## Acknowledgments

We thank the spanish government, grant CTQ2012-31174, for financial support.

## References

- Bartlett, R. J.; Musial, M. *Rev. Mod. Phys.* **2007**, *79*, 291.
- Causà, M.; Savin, A. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 13139.
- Paulus, B. *Rep. Phys.* **2006**, *428*, 1.
- Pisani, C.; Schütz, M.; Casassa, S.; Uswyat, D.; Maschio, L.; Lorenz, M.; A., E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 7615.
- Ponec, R.; Cooper, D. L. *Faraday Discuss.* **2007**, *135*, 31.
- Francisco, E.; Martín Pendás, A.; García-Revilla, M.; Álvarez Boto, R. *Comput. Theor. Chem.* **2013**, *1003*, 71.
- Weinhold, F.; Landis, C. *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*; Cambridge Univ. Press, 2005.
- Francisco, E.; Martín Pendás, A.; Costales, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4586.
- Martín Pendás, A.; Francisco, E.; Blanco, M. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1087.
- Francisco, E.; Martín Pendás, A.; Blanco, M. A. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 094102.
- Martín Pendás, A.; Francisco, E.; Blanco, M. A. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 144103.
- Martín Pendás, A.; Francisco, E.; Blanco, M. A. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1084.
- Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules*; Oxford University Press: Oxford, 1990.
- Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397.
- Kohout, M. *Faraday Discuss.* **2007**, *135*, 43.
- Wiberg, K. B. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083.
- Giambiagi, M.; de Giambiagi, M. S.; Mundim, K. C. *Struct. Chem.* **1990**, *1*, 423.
- Bultinck, P.; Ponec, R.; Van Damme, S. J. *J. Phys. Org. Chem. A* **2005**, *18*, 706.
- Matito, E.; Solà, M.; Salvador, P.; Duran, M. *Faraday Discuss.* **2007**, *135*, 9904.
- Ponec, R. *J. Math. Chem.* **1997**, *21*, 323.
- Ponec, R. *J. Math. Chem.* **1998**, *23*, 85.
- McWeeny, R. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, 2nd ed.; Academic Press: London, 1992.
- Cioslowski, J. *Int. J. Quant. Chem.* **1990**, *S24*, 15.
- Francisco, E.; Martín Pendás, A.; Blanco, M. A. *Comp. Phys. Commun.* **2008**, *178*, 621.
- Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. J.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.
- A. Martín Pendás, A.; Francisco, E. Promolden. A QTAIM/IQA code (Available upon request)
- Poater, J.; Solà, M.; Duran, M.; Fradera, X. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *107*, 362–371.
- Ángyán, J. G.; Rosta, E.; Surján, P. R. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *299*, 1.
- Martín Pendás, A.; Francisco, E.; Blanco, M. A. *Faraday Discuss.* **2007**, *135*, 423 s.
- García-Revilla, M.; Francisco, E.; Popelier, P. L. A.; Martín Pendás, A. *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 1211.

**Parte V**

**Conclusiones y resumen**



# 10

## CONCLUSIONES

A lo largo de todo el recorrido de la Tesis Doctoral se ha pretendido llevar a cabo un estudio de una de las manifestaciones químicas de más trascendencia e importancia en la disciplina: el enlace químico. El desarrollo de dicho concepto: cómo, por qué, y en qué condiciones dos átomos o grupos de átomos se asocian para formar un agregado más estable que sus constituyentes, ha formado parte de la ciencia química desde su concepción, formando en realidad el núcleo más básico de la misma. Aun en las primeras décadas de este nuevo siglo XXI, cuando los modelos clásicos ya no admiten más desarrollo y las técnicas computacionales ponen el énfasis en obtener números precisos sin detenerse en la interpretación de los mismos, el concepto de enlace sigue generando vívidos debates en la literatura.

El nacimiento de la teoría cuántica supuso una revolución global, y el enlace químico no se quedó al margen de la misma. La introducción de conceptos tales como pares electrónicos, espín, etc, moldearon la visión que los científicos en general, y los químicos en particular poseían. Actualmente, y a pesar del enorme avance en nuestro entendimiento en las manifestaciones experimentales, la imagen prevalente que se tiene del enlace químico es la visión propuesta por Lewis hace ya casi un siglo: pares electrónicos que se comparten entre los distintos átomos que se suponen enlazados. Esta percepción, en cierto modo muy simplista, están tan profundamente enraizada que es difícil distanciarse de ella. Esto es consecuencia de que, en parte, los avances científicos y tecnológicos que se suceden, vienen a confirmarla, aunque el sustrato físico de la misma sea muy endeble. El par de Lewis es una quimera. Los electrones del mismo espín no se aparean, sino que es su *deseo* de mantenerse alejados tanto como sea posible de otros del mismo espín el que genera el espejismo de su apareamiento.

Avanzando hacia la química teórica y computacional, hemos de admitir que la química está hoy completamente impregnada de la descripción proporcionada por la teoría de orbitales moleculares. Ésta ha permitido tal grado de acercamiento entre las manifestaciones experimentales y las herramientas utilizadas en los estudios teóricos, que forma parte indisoluble de la misma. Sin embargo, y aunque de un enorme éxito, no está carente de graves limitaciones, de entre las que la ambigüedad del propio concepto de orbital no es la más pequeña. Además, los modelos sencillos que proporciona la teoría orbital se analizan, interpretan y estudian en el espacio que ella misma proporciona, el espacio de Fock. No podemos olvidar ni dejar de lado que, sin embargo, la mayor parte de los químicos la utilizan como si el concepto de orbital morara en el espacio real, aquél en el que acontecen los fenómenos químicos. Es por ello que las teorías



que se centran en el espacio real han sufrido un espectacular auge en las últimas décadas. El punto de partida en el desarrollo de este tipo de teorías lo supuso el análisis de la densidad electrónica sin injerencias externas. La vista hacia la densidad electrónica como variable que encierra toda la información contenida en un sistema arbitrario surge gracias al teorema de Hohenberg y Kohn, quienes demostraron el verdadero poder que la densidad electrónica encierra para comprender las manifestaciones experimentales.

El objetivo básico de esta Tesis se enmarca en el análisis de la distribución electrónica en el espacio real mediante el uso de técnicas novedosas, algunas desarrolladas durante este periodo. Aunque la densidad electrónica es de vital importancia en cualesquiera teoría de enlace en el espacio real, en los últimos años han surgido métodos novedosos que permiten estudiar los mismos fenómenos desde puntos de vista diferentes.

Durante este trabajo, hemos empleado dos herramientas que creemos pueden resultar muy fructíferas en un futuro en el análisis de la distribución electrónica. Una de ellas es el denominado método de los dominios de probabilidad máxima (*Maximum Probability Domains*, MPD), mientras que la otra técnica se centra en lo que se ha venido en denominar orbitales naturales adaptativos (*Natural Adaptive Orbitals*, NAdOs). Aunque ambas herramientas están dando prácticamente sus primeros pasos, los resultados mostrados en el presente manuscrito animan sobremanera a continuar con el desarrollo y aplicación de las mismas pues creemos que pueden configurarse como técnicas poderosas.

En el método MPD se genera una partición del espacio en diferentes regiones que tienen un marcado carácter físico y químico. Dicha partición del espacio real se lleva a cabo mediante la maximización de la probabilidad de encontrar un número determinado de electrones en una determinada región. Dichas probabilidades, que están perfectamente definidas desde un punto de vista mecanocuántico, se pueden emplear en cualquier partición arbitraria del espacio. Sin embargo, lo realmente novedoso, es emplearlas como variable dinámica para definir por ellas mismas dominios asociados a los sistemas químicos. Las regiones que se obtienen mediante esta maximización se pueden identificar con los pares electrónicos que Lewis había propuesto si se maximiza la probabilidad de encontrar dos electrones en un recinto. Los MPDs recuperan, por lo tanto, las imágenes que impregnan la visión de los químicos.

La aplicación del método MPD se ha llevado a cabo sobre un amalgama diferentes de sistemas. Se ha aplicado a átomos, moléculas, sistemas periódicos, e incluso, sobre un conjunto de compuestos que están recuperando nuevamente el interés de los científicos como son los electreros moleculares. Las imágenes ofrecidas por el método permiten caracterizar sin lugar a dudas los sistemas químicos. Baste como conclusión sencilla que la técnica de MPDs proporciona resultados compatibles con otras técnicas basadas en el análisis topológico de escalares en el espacio real, como la teoría cuántica de átomos en moléculas o el análisis de la función ELF. Más aún, complementa a estas técnicas bien

conocidas, proporcionando una visión dinámica del par de Lewis que no puede encontrarse con ningún otro método. En este sentido, los resultados obtenidos sobre la cristalización de los cuatro pares de valencia en sistemas iónicos a medida que se sustituye la simetría esférica característica de los átomos por aquélla presente en el entorno molecular, son particularmente interesantes.

Por otro lado, la técnica de los NAdOs recupera, generaliza y mejora de una manera clara y detalla el análisis de los huecos de Fermi promediados en dominios, introducidos por R. Ponec. El desarrollo de los orbitales naturales adaptativos se basa sobre un conjunto de objetos, ampliamente conocidos y denominados matrices densidad reducidas. Mediante el empleo de éstas, y de sus términos internos conocidos como cumulantes, es posible definir índices de enlace entre varios centros mediante la condensación del correspondiente cumulante sobre distintas regiones. El empleo de este tipo de objetos requiere de una partición previa del espacio. Cuando es la topología de la densidad electrónica la que define estos recintos, el empleo de los NAdOs proporciona conclusiones muy interesantes.

Hemos aplicado la técnica sobre un conjunto de moléculas poliatómicas (los hidrocarburos más sencillos) y sobre las moléculas homodiatómicas del primer y segundo período. Se ha podido demostrar mediante el análisis de los descriptores asociados a dos centros que el lenguaje orbital se recupera fielmente (en ausencia de correlación electrónica), pero, y lo que es más importante, que dicho lenguaje se obtiene mediante análisis en el espacio real. Los NAdOs son funciones monoelectrónicas efectivas, que mantienen su identidad en presencia de correlación electrónica. Hasta donde nuestra investigación ha podido demostrar, los NAdOs son entidades transferibles que concuerdan con la intuición química. De este modo se pone de manifiesto que la técnica puede suponer un punto de inflexión a partir del cual es posible ir sustituyendo, en la medida de lo posible, la teoría orbital por el lenguaje hablado en el espacio real.



## INTRODUCTION

L'étude, l'interprétation et la compréhension de la liaison chimique depuis une perspective éloignée du langage orbitalaire reste un des grands défis de la Chimie Théorique et Computationnelle. Le besoin de donner de nouvelles interprétations mecano-quantiques invariantes aux transformations orbitales, avec un accent physique, constitue une séquence logique dans la longue période de l'existence du concept même de liaison chimique. L'arrivée de la mécanique quantique dans les années 20 du XXe siècle a supposé une révolution dans la science en général et de la Chimie en particulier, permettant la renaissance des différentes théories pour expliquer et interpréter les phénomènes chimiques.

Quelques années avant l'apparition de la chimie quantique, G. N. Lewis avait proposé que les électrons constituaient les briques élémentaires dont été formée la matière, et que leur distribution par paires était la base de la liaison chimique. Cette vision perdure aujourd'hui. Un premier obstacle auquel la nouvelle interprétation de liaison devait faire face était la violation de la loi de Coulomb en traitant le couplage électronique. On comprend aujourd'hui ce couplage électronique comme le besoin d'antisymétrie de la fonction d'onde pour décrire correctement le comportement d'un système constitué de particules de nature fermionique. Il est remarquable la proposition de Lewis avant l'apparition de la mécanique quantique parce que tous les outils et techniques issus de nos jours viennent la confirmer.

Néanmoins, et malgré son intérêt, le modèle de Lewis a dû se confronter à d'importants défis. Le modèle d'atome "cubique", abandonné plus tard pour celui des paires électroniques situés sur les sommets d'un tétraèdre, ne peut pas décrire les différentes manifestations chimiques. Plus tard, la règle de l'octet, introduite par Langmuir, ne permettait pas non plus une description appropriée. Lors de l'introduction du concept de spin électronique, Linnett et son modèle de "double quartet" considère que pour chaque groupement de spin donné les électrons des deux blocs sont situés dans les positions des deux tétraèdres interpénétrés tout en récupérant le cube de Lewis.

Le modèle de Lewis, appuyé par la règle de l'octet introduite par Langmuir et par la théorie de "doubles quartets" de Linnett, est le scénario de base sur lequel est bâti l'actuel alphabet chimique. La compatibilité entre la proposition à succès de Lewis et la théorie quantique aurait son point de départ dans l'article important de L. Pauling qui réussit à relier les deux réalités. Il présentait ainsi la liaison covalente et la liaison chimique comme deux processus d'un seul et

même mécanisme dans lequel la paire électronique était partagée à différent degré entre deux atomes liés.

Parmi l'éventail de possibilités ouvertes dans cette nouvelle période, la théorie d'orbitales moléculaires (*Molecular Orbital Theory*, MO), nécessaire à la compréhension actuelle de la chimie, constitue un outil de base. Les résultats obtenus et son interprétation simple a permis son adoption par la communauté scientifique. Néanmoins elle manque une échelle absolue pour expliquer les différentes manifestations chimiques, ce qui a amené les auteurs à la quête de nouvelles théories éloignées de ce langage orbital en mettant l'accent sur l'espace où tous les phénomènes ont lieu: l'espace réel.

Relier la vision de Lewis des paires électroniques localisés dans une région spatiale à la théorie quantique basée sur les fonctions d'onde est une tâche difficile. Néanmoins, et puisque l'image de Lewis est profondément installée chez les chimistes, il devient nécessaire de faire converger les deux réalités. Ainsi, en cherchant des régions dans l'espace qui permettent d'obtenir des informations sur la disposition des électrons, on doit faire face à un problème fondamental dans sa nature: la théorie quantique ne pose pas les frontières définies entre les régions où se trouvent les électrons. En fait, il n'existe pas (il ne peut pas exister) de localisation parfaite pour la position d'un électron dans une région de l'espace. En conséquence, de nombreuses tentatives ont été proposées pour trouver une façon simple, facile et rigoureuse de diviser l'espace en régions avec un sens physique et chimique.

Dans les théories de la liaison chimique dans l'espace réel, l'approche topologique a son origine dans le travail mené par Richard Bader. Dans cette approche l'espace est divisé en régions par l'analyse topologique de différents scalaires, méthode connue comme topologie chimie quantique (*Quantum Chemical Topology*, QTC). L'analyse topologique de la densité électronique a abouti à l'une des théories les plus convaincantes des dernières années pour aborder les différentes manifestations chimiques, parmi lesquelles la liaison chimique. Elle est connue sous le nom de *Quantum Theory of Atoms in Molecules* (QTAIM), proposée par R. F. W. Bader. Les régions générées par cette analyse peuvent être associées directement avec les entités atomiques, faisant de cette méthode un outil nécessaire et fructifère pour l'analyse de la liaison chimique.

Un deuxième outil permettant la localisation électronique est la fonction ELF, introduite par Becke et Edgecombe. La fonction ELF avait été proposé dans un premier temps à partir de la densité de probabilité conditionnée de spin. Néanmoins elle peut aussi être interprétée en termes d'excès local d'énergie cinétique dû à la répulsion de Pauli, par la différence entre la densité d'énergie cinétique d'un système bossonique (limite inférieure de l'énergie cinétique) et la densité cinétique d'un système fermionique. Cette différence donne une idée de l'endroit où l'interaction de Pauli joue un rôle majeur. En d'autres mots, où la localisation des électrons a une plus grande importance, ce qui équivaut aux régions proposées par Lewis pour les paires électroniques.

Une fois la partition de l'espace établie avec des régions ayant une signification physique, on peut se poser la question de savoir quelle est la probabilité de trouver un nombre déterminé d'électrons dans une de ces régions. Cette question sur la localisation électronique a son origine dans les travaux de Daudel, récupérées plus tard par d'autres auteurs parmi lesquels Andreas Savin et Ángel Martín Pendás. Le travail continué a permis le développement de la fonction de distribution du nombre d'électrons (*Electron Number Distribution Function*, EDF). L'étude de ces objets est au cœur de l'interprétation statistique de la liaison chimique. L'application de EDF a besoin d'une partition de l'espace concrète. Néanmoins, l'utilisation des probabilités sur lesquelles la méthode est basée peut être utilisée pour définir par elle-même une région de l'espace. C'est celui-ci le point de départ de la méthode connue comme domaine de probabilité maximale (*Maximum Probability Domains*, MPDs), qui constitue une partie importante de cette Thèse de Doctorat.

## LA MÉTHODE MPD

La méthode MPD permet l'optimisation d'une région de l'espace qui maximise la probabilité de trouver un nombre entier et exact d'électrons  $\nu$ . Dans cette perspective, l'inconnu de base utilisé pour générer les domaines est la probabilité de trouver  $\nu$  et seulement  $\nu$  électrons dans une région de l'espace  $\Omega$ , tandis que les autres électrons se trouvent dans une région complémentaire,  $\bar{\Omega}$ , et où les deux régions complètent de façon exhaustive l'espace,  $\mathbb{R}^3 = \Omega \cup \bar{\Omega}$ :

$$p_{\nu}(\Omega) = \binom{N}{\nu} \int_{\Omega} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_{\nu} \int_{\bar{\Omega}} d\mathbf{x}_{\nu+1} \dots d\mathbf{x}_N |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2. \quad (11.1)$$

Un domaine de probabilité maximale est donc la région qui maximise  $p_{\nu}$ , et qu'on note  $\Omega_{\nu}$ . De cette manière, on engendre une division de l'espace en régions avec un sens physique claire: elles maximisent la probabilité de trouver un nombre donné d'électrons.

Si avec EDF on pouvait calculer les probabilités de trouver un nombre d'électrons dans une région, un autre nombre dans une autre région, etc., la méthode des domaines de probabilité maximale permet de définir les régions qui font ces probabilités maximales. Les régions trouvées sont facilement identifiables aux liaisons chimiques, paires libres... c'est-à-dire des objets parlant en Chimie auxquelles on attribue une signification physique et chimique. Dans ce scénario nouveau il est possible d'utiliser les nouvelles idées afin de redécouvrir et réinterpréter les concepts chimiques de grande valeur, et d'expérimenter avec des systèmes d'intérêt pour mieux comprendre leur structure électronique.

## LES NADOS

En même temps, un deuxième outil permettant de générer des méthodes interprétatives au sein de la théorie de la liaison chimique dans l'espace réel sont les matrices de densité. Grâce à ces matrices il est possible de représenter un système physique à  $N$  électrons, en notant la matrice densité d'ordre  $N$  comme

$$\rho^N(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N) = N! \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N), \quad (11.2)$$

Cette équation décrit le système de façon semblable à une fonction d'onde. À partir de celle-ci on peut obtenir des matrices d'ordre inférieur, connues comme matrices densité réduites. La matrice densité réduite d'ordre  $\nu$  ( $\nu$ -th order reduced density matrix,  $\nu$ -RDM) s'exprime comme:

$$\rho^\nu(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\nu; \mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_\nu) = \binom{N}{\nu} \nu! \int \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\nu, \mathbf{x}_{\nu+1}, \dots, \mathbf{x}_N) \times \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_\nu, \mathbf{x}_{\nu+1}, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_{\nu+1} \dots d\mathbf{x}_N \quad (11.3)$$

Ces objets sont connus depuis longtemps, mais du fait de leur complexité algébrique nécessaire pour les traiter, il n'a pas été possible de les récupérer que récemment. La génération des indices de liaison dans l'espace réel analogues à ceux largement utilisés dans l'espace orbital est possible grâce aux RDMs. L'utilisation conjointe de ces matrices avec les divisions de l'espace réel permet de définir une hiérarchie d'indices de liaison. Il est crucial dans ce processus d'exprimer les parties contenues dans les matrices densité réduites qui ne peuvent pas être exprimées en termes d'ordre inférieur; elles sont connues sous le nom de densités cumulantes d'ordre  $\nu$  ( $\nu$ -th order cumulant densities, CDs) ou simplement cumulants d'ordre  $\nu$ . Elles sont essentielles afin d'obtenir des indices de liaison car elles permettent la fluctuation de particules d'une distribution statistique, en d'autres mots elles contiennent la corrélation de  $\nu$  particules.

Le cumulante d'ordre 2, largement connu sous le nom de matrice échange et corrélation, a permis à Rober Ponec d'introduire le concept des *domain averaged Fermi holes* (DAFH) à travers l'analyse du trou de Fermi. L'application des DAFH quand l'espace est divisé en deux régions permet de définir un ensemble de fonctions monoélectroniques appelées *domain natural orbitals* (DNOs), très fructifères pour analyser de nombreux phénomènes en rapport avec la liaison chimique. Quand la partition de l'espace n'est pas restreinte à deux régions, ou quand la corrélation joue un rôle décisif, l'utilisation des DAFH n'est plus acceptable. Pour cela, une généralisation de ces concepts est nécessaire et l'équipe de Chimie Quantique de l'Université d'Oviedo est un acteur majeur. Cette thématique constitue le deuxième pilier de la présente Thèse de Doctorat. L'utilisation de cumulants d'ordre supérieur à 2, ainsi qu'une partition de l'espace en plus de deux régions, a permis le développement d'un ensemble de fonctions monoélectroniques qui généralisent celles proposées par Ponec, et qui s'appellent *natural*

*adaptive orbitals* (NAdOs). Avec l'utilisation de celles-ci, on peut étudier la liaison chimique de  $\nu$  centres et les descripteurs associés grâce à une décomposition en contributions monoélectroniques qui offrent une image identique à celle donnée par les orbitales moléculaires, mais qui sont parfaitement définis du point de vue physique. En plus, l'étude de la corrélation électronique à travers les NAdOs est facilement accessible.

## Objectif

Le travail réalisé réside donc dans l'analyse de la distribution électronique dans l'espace réel en mettant l'accent sur la liaison chimique. Les deux techniques introduites ci-dessus, MPDs et NAdOs, seront utilisées et appliquées à des systèmes d'intérêt chimique. Le chapitre consacré aux MPDs représente une plus grande partie mais les résultats correspondant aux NAdOs ne sont pas de moindre importance.

## RÉSULTATS

Il convient de noter que la littérature en MPDs est très limitée, ce qui a motivé la réalisation d'une analyse des régions caractéristiques obtenues par cette méthode. Il devient nécessaire de caractériser de façon appropriée les domaines obtenus. L'obtention d'une région MPD dépend fortement des techniques de maximisation numérique, qui elles dépendent à leur tour des dérivés de forme (*shape derivatives*) et requiert l'accomplissement de certaines contraintes mathématiques. Une condition nécessaire mais pas suffisante pour que une région soit considérée comme MPD est que la dérivée de la forme de  $p_\nu$  s'annule. Néanmoins, au fur et à mesure que le nombre de systèmes augmentait, des doutes s'installaient sur la stabilité des domaines obtenus, c'est-à-dire de la nature des points stationnaires trouvés avec l'algorithme d'optimisation. Dans l'article *On the stability of some analytically solvable Maximum Probability Domains*, la stabilité des régions MPD est analysée grâce à l'emploi d'une fonction Hessienne dépendante de la forme pour déterminer le caractère des solutions trouvées sur un ensemble de systèmes atomiques avec solution analytique.

La principale conclusion observée est qu'au niveau Hartree-Fock une forte dégénérescence de solutions est trouvée. Cette dégénérescence est conséquence de l'indépendance statistique des électrons  $\alpha$  et  $\beta$ . Ainsi par exemple, dans le système atomique modèle de deux électrons de l'atome de He, construit avec des orbitales analytiques  $1s$  de l'atome de H pour une fonction d'onde monodéterminante ( $\Psi = |1s\bar{1}s\rangle$ ), seule la maximisation de  $p_1$  a un sens d'un point de vue physique. Si l'on considère une région  $\Omega$  telle que elle et sa complémentaire complètent l'espace,  $p_1$  montre la probabilité de que exactement un électron se trouve dans cette région. Dans ces conditions,  $p_1 = 2S(1 - S)$ , et il est obser-



vé de façon générale qui existe une infinité de régions qui maximisent  $p_1$  avec  $p_1 = 1/2$  pour lesquelles le recouvrement entre orbitales est  $S = 1/2$ .

Parmi l'infinité de régions possibles on a pu démontrer qu'il existent 2 solutions considérées des véritables MPDs. L'une d'elles est associée à des semi-espaces qui passent à travers le noyau, et qui divisent les électrons de façon angulaire, dans le sens où chaque électron se trouve de part et d'autre du plan. Aussi, toute déformation du domaine consistant en une rotation engendre un domaine équivalent au précédent, et donc une possible solution. La deuxième solution trouvée est associée à une séparation radiale des électrons par construction d'une sphère, et elle présente un degré de dégénérescence inférieur à la première solution. Toute déformation de la sphère maintenant la condition  $S = 1/2$  continuera à être une solution MPD radiale.

L'inclusion de la corrélation, par l'expansion de la fonction d'onde à travers deux déterminants construits avec des orbitales analytiques  $1s$  et  $2s$  ( $\Psi = a|1s\bar{1}s| + b|2s\bar{2}s|$ ) ne suppose pas un changement dans les véritables MPDs trouvés, mais ils impliquent une baisse dans le nombre de solutions dégénérées. En d'autres mots, seules les solutions radiales et angulaires restent valables. On en conclut que l'inclusion de la corrélation, même à un niveau simple comme montré ci-dessus, réduit de façon remarquable la dégénérescence des solutions possibles. La valeur de  $p_1$  est quasiment identique, montrant  $p_1 = 0.5$  pour les solutions angulaires et  $p_1 = 0.505$  pour celles radiales.

L'introduction de la corrélation de Fermi, en considérant deux électrons  $s$  de type  $\alpha$  (ou  $\beta$ ) ou deux paires  $\alpha/\beta$  non corrélés, via une fonction d'onde mono-déterminante telle que  $\Psi = |1s2s|$  change complètement le scénario. Ainsi, la solution radiale apparaît avec une probabilité très élevée,  $p_1 = 0.915$ . C'est la conséquence du principe d'exclusion de Pauli pour des électrons avec le même spin, car en introduisant la corrélation de Fermi cristallise les solutions. Même si les solutions de demi-espaces sont aussi possibles, la séparation radiale, qui n'est pas dégénérée, est bien plus efficace que celle angulaire.

La situation opposée se produit dans le cas où l'une des directions est privilégiée. Ainsi, si l'on considère la fonction d'onde en introduisant les fonctions  $2p_z$ ,  $\Psi = |2s2p_z|$ , c'est maintenant la partition angulaire celle qui apparaît avec une plus forte probabilité que celle radiale, puisque les semi-espaces orientés le long de l'axe  $z$  sont favorisés.

La combinaison des deux situations précédentes avec  $\Psi = |1s2s2p_z|$  engendre un scénario où un core surgit, ainsi qu'une séparation claire entre cœur et valence, car le système  $1s2s$  induit une solution radiale non dégénérée alors que la solution  $2s + 2p$  induit une préférence sur les semi-espaces. Cette séparation, déjà trouvée pour les domaines MPDs obtenus numériquement, est la conséquence de la séparation angulaire et/ou radiale des électrons de même spin.

La continuation du travail sur les MPDs après l'analyse de la stabilité des domaines engendrés par l'introduction de la Hessienne dépendante de la forme dans des systèmes modèle, est centrée sur l'application des MPDs à des molécules.

les simples. Ainsi, l'élection des systèmes représentatifs constitués des halures et des métaux alcalins, afin d'étudier le comportement des domaines de probabilité maximale, a abouti à la publication de l'article *A view of covalent and ionic bonding from Maximum Probability Domains*. Dans cette étude l'image caractéristique provenant des domaines MPD dans deux types de liaison classiques, ionique et covalent, est obtenu.

Avant d'aborder les systèmes moléculaires, on donne l'image MPDs des atomes, ce qui marque les avantages et limites de la méthode. En général, l'optimisation d'une région maximisant un nombre concret d'électrons n'aboutit pas à un seul type de domaine, mais de nombreuses solutions existent. Par exemple, dans l'atome de Ne il existe deux domaines différents qui maximisent  $p_2$ . Le premier est associé au cœur de l'atome tandis que l'autre est associé à la valence. Les valeurs pour chacun d'eux sont différentes. Normalement, les régions de cœur présentent des valeurs élevées de probabilité supérieures à 0.60, tandis que les paires libres de valence sont aux alentours de 0.40, typiques des régions de paires de liaison.

D'autre part, la multiplicité des solutions n'est pas restreinte aux domaines qui maximisent la même probabilité, mais du fait de la définition de la fonction probabilité, l'optimisation du domaine qui maximise  $\nu$  électrons engendre par complémentarité l'optimisation de la région qui maximise  $N - \nu$  électrons. C'est-à-dire,  $p_\nu(\Omega) = p_{N-\nu}(\bar{\Omega})$ . L'exemple de l'atome de Ne se révèle très utile. La région associée au cœur maximise deux électrons, de la même façon que la région complémentaire maximise  $10 - 2 = 8$  électrons. Ce dernier domaine représente les quatre électrons de valence, c'est-à-dire la couche de valence de l'atome. De manière générale, les valeurs élevées associées aux cœurs des atomes montrent une forte restructuration et donc une faible fluctuation entre couches.

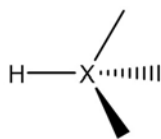
Egalement on peut trouver des solutions équivalentes par symétrie. Toujours en prenant l'atome de Ne, et comme conséquence de la symétrie sphérique du système, toute rotation d'une région de valence autour d'un axe arbitraire qui passe par le centre atomique engendrera une région identique et équivalente. L'union de quatre de ces régions disposés sur les sommets d'un tétraèdre récupèrera la couche complète de valence. Ce phénomène met en avant une des caractéristiques de la méthode. En général, la partition exhaustive de l'espace n'est pas exacte mais les différentes régions obtenues dans les optimisations indépendentes peuvent se recouvrir entre elles. Par rapport à QTAIM ou ELF, la non-exhaustivité de l'espace peut paraître un effet indésirable mais, dans certaines circonstances le recouvrement entre régions peut aider à mieux décrire la structure électronique des différents systèmes.

Une fois introduites brièvement les caractéristiques de la méthode MPD, son application à des molécules est l'étape suivante. En se centrant sur la liaison covalente, l'image obtenue montre la forme caractéristique de ce type de liaison: une extension préférentielle sur l'axe orthogonal à l'axe de liaison et non parallèle. Ainsi, la recherche d'une région qui maximise deux électrons dans la molécule d'éthane associée à la liaison  $\sigma$  entre atomes de carbone présente une

forme sphéroïde oblate contrairement à l'intuition chimique qui serait pour un sphéroïde prolata. D'autre part, les valeurs de  $p_2$  dans les régions de liaison son similaires à celles obtenues auparavant pour les paires de valence.

Une deuxième caractéristique propre aux liaisons covalentes est que, malgré la différence de polarité des molécules, les régions  $\Omega_2$  associées montrent formes similaires. Par exemple, la forme du domaine de liaison dans la molécule TFMTMS ( $F_3CSiMe_3$ ), avec une liaison C-Si très polaire, est quasiment identique à celle montrée par l'éthane, sans polarisation de la paire électronique vers le fragment les plus électronégatif. Aussi, la valeur de  $p_2$  est légèrement supérieure à celle pour l'éthane mais elle reste proche. Enfin, une analyse de probabilité postérieure semble quantifier le degré de polarisation de la liaison, de telle façon que si la région est divisée en deux sous-domaines avec des volumes identiques le domaine associé au fragment le plus électronégatif montrera des valeurs de probabilité de trouver 2 électrons supérieur à celui associé au fragment le moins électronégatif. Bien évidemment, dans le cas de l'éthane les deux fragments donnent des valeurs identiques car la liaison est homopolaire. Au contraire, dans la molécule TFMTMS le sous-domaine le plus proche au fragment le plus électronégatif ( $CF_3$ ) récupèrent en grande partie la valeur de  $p_2$ .

Concernant la liaison ionique, l'image obtenue consiste en une vision résonante de différentes structures compatible, voire améliorée, avec l'interaction électrostatique classique entre ions de signe différent. Ainsi, dans un premier temps les molécules  $HX$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) où l'on attend une contribution ionique entre  $H^+$  et  $X^-$  sont étudiées. En comparant par rapport à  $X^-$ , qui se comporte comme Ne, la présence de  $H^+$  induit une diminution de la symétrie. Par conséquent deux types de solution  $\Omega_2$  apparaissent clairement, représentés dans la figure 13. L'une d'elles est associée à la liaison H-X et est orientée au long de la liaison

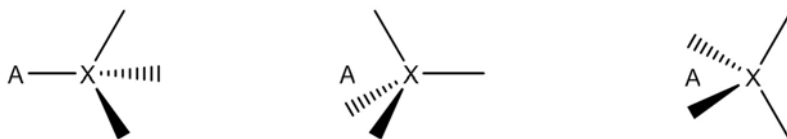


**Figure 13:** Disposition des paires électroniques trouvées dans les molécules  $HX$  ( $X = F, Cl, Br, I$ )

H-X et contient l'atome d'hydrogène. L'autre solution pointe en sens opposé à la liaison H-X et représente une paire électronique solitaire. Du fait de la symétrie cylindrique, toute rotation autour de l'axe internucléaire génère une solution identique et équivalente. Néanmoins, à travers des rotations de 120 degrés à partir d'un  $\Omega_2$  donné on peut engendrer un ensemble de trois paires solitaires sur l'halogène. On récupère ainsi, de façon naturelle, l'image des paires solitaires proposé par la théorie VSEPR. Les probabilités  $p_2$  associées aux régions  $\Omega_2$  montrent valeurs proches de celles observées pour paires solitaires et liaisons. Pour ces dernières, et comme conséquence du caractère covalent/ionique de ces

composés, la région de liaison présente des valeurs plus élevées de  $p_2$  au fur et à mesure que l'on descend dans le tableau périodique.

Dans un deuxième temps les molécules à caractère ionique plus élevé, comme LiX (X = F, Cl, Br, I) sont étudiées. Contrairement à ce qui est observé jusqu'à présent, dans ce cas trois dispositions sont trouvées pour  $\Omega_2$ , comme l'indique la figure 14. La première solution est identique à celle trouvée pour HX avec



**Figure 14:** Trois structures resonantes différents pour la disposition des paires électroniques trouvées dans les molécules LiX (X = F, Cl, Br, I).

une région de liaison située entre les atomes liés, et trois paires solitaires autour de l'halogénure. La deuxième solution est le scénario opposé: une paire solitaire pointant non sur l'atome de Li mais en sens opposé, et trois paires solitaires entre les deux atomes. Enfin, une situation intermédiaire où les deux paires libres du Cl pointent vers le Li et les deux autres s'orientent orthogonalement en opposition à la région de liaison. En conséquent, l'image que donne MPD pour les liaisons ioniques est une situation de résonance entre ces trois solutions. En réalité il existe un grand nombre de solutions, toutes avec des valeurs  $p_2$  similaires. Ce phénomène est réminiscent des infinies dispositions équivalentes des régions des paires libres trouvées pour Ne et sur  $X^-$ . Malgré le fait que dans les systèmes LiX la symétrie sphérique est perdue, la liaison libre des paires électroniques autour de l'halogénure est quelque part maintenue.

Jusqu'ici nous avons appliqué la méthode MPD à des systèmes représentatifs moléculaires simples. Mais la capacité d'application de MPD est illimitée comme le montre par exemple un travail dans la littérature sur les systèmes périodiques. Nous avons voulu élargir notre étude à des systèmes oxyde métallique cristallins, à leur surfaces et aux défauts de lacune d'oxygène. Ces systèmes sont d'intérêt en catalyse et photocatalyse entre autres. Les résultats obtenus ont été publiés dans l'article *Electron Localization Function and Maximum Probability Domains analysis of semi-ionic oxides crystals, surfaces and surface defects*.

Dans ce travail les systèmes cristallins de MgO (structure cubique à faces centrées), le silicium (structure diamant), la silice SiO<sub>2</sub> ( $\alpha$ -quartz), l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\alpha$ -alumina) et TiO<sub>2</sub> (anatase) sont modélisés. L'analyse ELF et MPD est conduite pour les systèmes cristallins *bulk* et sur la surface (001) pour toutes les structures. Même si cette terminaison n'est pas forcément la plus stable dans tous les cas, elle permet une comparaison fiable des différentes structures. Un cas spécialement peu stable est le  $\alpha$ -quartz car un oxygène reste monocoordonnée avec des *dangling bonds* alors qu'en réalité il devrait se trouver protoné. Pour un souci d'homogénéité nous avons retenu aussi cette structure.

Les défauts sont aussi considérés sur les surfaces dû à leur rôle important dans les phénomènes d'adsorption. On a choisi de modéliser les lacunes d'oxygène. Dans le réseau parfait les oxygènes sont formellement chargés  $-2$ . Leur élimination comme oxygène neutre laisse 2 électrons dans la surface. Si ces électrons restent piégés dans les positions cristallines les centres F apparaissent. Si au contraire ils sont transférés à des centres métalliques voisins, on dit que le cation est réduit. La réductibilité des oxydes métalliques est largement étudiée. L'utilisation de ELF et MPD permet de mieux comprendre la nature de la liaison chimique au sein de ces matériaux, et de répondre à des questions chimiques telles que si la silice est plus ou moins ionique que l'alumine, si la première est mieux représentée par  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{O}^{2-}$  ou par  $\text{Si}^{2+}$  et  $\text{O}^-$ , etc., ainsi que décrire la structure électronique des centres F.

Notre point de départ est l'étude de deux systèmes représentatifs des cristaux ioniques et covalents. Chez  $\text{MgO}$ , les images ELF et MPD sont parfaitement cohérentes. La structure est formée de  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{O}^{2-}$ . Les bassins ELF associés aux anions sont grands et essaient de s'accomoder à la symétrie du cristal, les bassins cationiques sont petits. Avec MPD les domaines des cations présentent des valeurs très élevées,  $p_{10}^{\text{cation}} = 0.83$  et  $p_{10}^{\text{anion}} = 0.57$  (pour comparaison, la région associée à  $\text{Mg}^+$  a une probabilité de 0.39). D'un point de vue quantique  $\text{Mg}^{2+}$  est plus probable que  $\text{Mg}^+$  comme attendu. Chez le silicium les images ELF et MPD sont aussi cohérentes. La région de liaison entre Si-Si a  $p_2 = 0.43$ , et présente une forme similaire à celle du bassin disynaptique ELF.

Pour les autres oxydes l'analyse MPD révèle des comportements intéressants. La silice  $\alpha$  quartz est interprétée clairement comme une structure  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{O}^{2-}$  où les régions  $\text{Si}^{4+}$  ont des probabilités plus grandes que les autres distributions. Également,  $\text{O}^{2-}$  présente des probabilités plus grandes que  $\text{O}^-$ . Une description similaire est obtenue pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , les ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$  sont les plus probables même si l'écart avec d'autres distributions est moins prononcé que pour  $\text{SiO}_2$ . Pour l'anatase, dû à la flexibilité électronique présente dans Ti, la description apportée par MPD est celle d'un recouvrement entre différents états d'oxydation du titane.

La différence entre l'ionicté du *bulk* et de la surface est aussi abordée. Le caractère ionique du *bulk* et de la surface (001) dans  $\text{MgO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est quasiment identique. Pour  $\text{SiO}_2$  on observe une diminution du caractère ionique en passant du *bulk* à la surface. Pour le composé  $\text{TiO}_2$  les deux probabilités ioniques et covalentes se renforcent dans la surface, indiquant une plus forte réactivité de la surface par rapport au *bulk*, et confirment l'intérêt que suscite ce composé en (photo)catalyse.

Enfin, l'analyse MPD sur les défauts de surface on considère l'hypothèse chimique des paires d'électrons localisés dans la position de la lacune d'oxygène pour tous les systèmes. La lacune d'oxygène contenant un seul électron est aussi probable. Seulement dans  $\text{SiO}_2$  la probabilité d'un centre F est plus élevée pour 2 électrons que pour un seul. Chez  $\text{TiO}_2$  la probabilité de trouver 1 seul électron

dans la lacune est nettement plus grande que pour 2 électrons, montrant la tendance des électrons à fuir la lacune, ce qui est compatible avec la facilité de  $Ti^{4+}$  de se réduire en  $Ti^{3+}$ . Les probabilités pour  $Ti^{4+}$  et  $Ti^{3+}$  sont proches ce qui va dans le même sens.

Un dernier chapitre est consacré au deuxième pilier de la thèse, les NAdOs. Même si le nombre de résultats est inférieur aux chapitres précédents, il est aussi important de le considérer en détail. Un article, *One-electron images in real space: Natural adaptive orbitals*, a été soumis sur cette thématique. Il considère la liaison chimique dans l'espace réel depuis la perspective des matrices densité réduites. Puisque la liaison chimique est associée à l'image de partage de paires électroniques, la méthode la plus directe pour l'étude de la nature de celle-là se fait à partir de l'analyse de la densité de paires. Il s'agit d'un cas particulier des RDMs car la densité des paires représente la partie diagonale de la matrice densité réduite d'ordre 2 (2-RDM). Dans ce cas particulier le cumulants d'ordre 2 est la densité d'échange et corrélation. Malgré l'information contenue dans la densité de paires, qui est moindre que celle dans la fonction d'onde, c'est une grandeur complexe qui demande un processus mathématique pour extraire l'information souhaitée.

Une façon de procéder pourrait être l'analyse de la population des paires proposée par R. Ponec. Néanmoins, l'analyse de cette quantité par les probabilités conditionnées (qui décrivent la distribution d'un électron lorsque l'autre électron est fixe dans une position ou région) en employant l'étude du trou de Fermi et moyennant sur des régions de l'espace tridimensionnel (générées par QTAIM), a amené Ponec à établir les trous de Fermi moyennés dans les domaines (*domain averaged Fermi holes* DAFH). Dans ce contexte, la densité associée à une région donnée peut se décomposer en termes de fonctions monoélectroniques, que Ponec a appelées orbitales naturelles de domaines (*domain natural orbitals*, DNOs). Il est important de noter que les DNOs récupèrent les images habituelles données par la théorie des orbitales moléculaires, en plus elle est compatible avec des fonctions d'onde corrélées, peut-être en sentant les bases du remplacement du modèle orbital.

Les DAFHs, obtenus par l'analyse du 2-CD, constituent un ensemble particulier de la généralisation des RDMs dans l'espace réel seulement pour une division du même en deux régions et en l'absence de corrélation. En moyennant sur un des domaines on obtient une partition de la densité en quantités monoélectroniques. Si une partition en plusieurs centres est nécessaire, il faut utiliser des cumulants d'ordre supérieur et moyennent sur les domaines adéquats. Dans l'article cité ci-dessus on introduit une procédure générale pour construire un ensemble de fonctions monoélectroniques avec une base physique claire tant pour des descriptions corrélées comme non corrélées. Ces fonctions engendrent une décomposition avec les indices de liaison de  $\nu$  centres en distributions d'un seul électron. En plus, les DAFHs sont un cas particulier de cet ensemble de fonctions, et lorsque  $\nu = 1$  les DNOs de Ponec coïncident avec les NAdOs. L'analyse des

deux centres et du comportement des fonctions pour des systèmes simples se fait de manière claire et en détail, en montrant que les images du paradigme orbital sont récupérables en absence de corrélation électronique. Quand cette corrélation est importante les images obtenues créent des nouveaux scénarios à partir desquels analyser la réalité chimique.

Dans ce but, on a étudié les molécules homodiatomiques de la première et seconde période ainsi qu'un ensemble de molécules polyatomiques basées sur les alcanes simples, aux niveau théoriques corrélé et non corrélé. On a pu montrer de façon satisfaisante qu'une généralisation des descripteurs chimiques des théories de la liaison chimique, employés principalement dans l'approximation orbitale, est possible dans l'espace réel et que, de plus, elle est parfaitement définie du point de vue physique. En plus, le sens physique que l'on peut leur attribuer est valable même pour les descriptions corrélées, dont le manque de rigueur était évident pour la théorie orbitale quand la corrélation était importante.

Dans ce travail nous avons voulu montrer les descripteurs associés à deux centres, et comment la récupération intégrale des images obtenues par la théorie MO peut s'extraire à partir de nouveaux objets définis, les NAdOs, quand le modèle des particules indépendentes est valable, tout en offrant de nouveaux scénarios quand la corrélation entre en jeu. Aussi, et malgré le nombre réduit de systèmes étudiés dû au développement de la méthode, la construction des NAdOs est gouverné par la présence claire des règles d'Aufbau, et de l'inclusion de la corrélation peut changer de façon nette la description MO.

Finalement, l'utilisation des NAdOs a permit de récupérer les canaux classiques de l'hyperconjugaison chez les molécules polyatomiques et d'analyser sa robustesse à partir d'un scénario au caractère physique important, sans l'ambiguïté de la théorie MO.

## INTRODUCTION

The study, interpretation and understanding of chemical bonding from a perspective away from the orbital language constitutes one of the current and greatest challenges of theoretical and computational chemistry. The need to provide new interpretations to quantum mechanical orbital invariant transformations is a logical procedure in the long period of existence of the chemical bond concept. The advent of quantum mechanics around the 20's of the XX century was a major revolution in science as a whole, and in particular in chemistry, that would lead to the revitalization of different theories to explain and interpret several chemical phenomena.

Some years before the birth of the quantum theory, G. N. Lewis had proposed that electrons were the primary blocks from which matter was made of, and that electron pair sharing was the basic essence of the chemical bond. This perception still survives nowadays. The new bond interpretation had to face some obstacles. Among them, it was supposed that electron pair sharing violated Coulomb's law in order to allow for electronic pairing. Nowadays, this is understood in terms of the antisymmetry requirement that every wave function should fulfill to describe a system composed of fermionic particles.

Even though extremely important, the model proposed by Lewis had to confront several challenges. The "cubic atom" model, later abandoned by other in which electron pairs were located at the corners of a tetrahedron, was unable to describe all the known chemical phenomena. After it, the octet rule introduced by Langmuir was also unable to provide an appropriate description. It was not until electron spin was introduced that Linnett proposed his "double-quartets" model, in which electrons were considered as forming two sets of interpenetrated tetrahedrons of different spin that recovered the original Lewis' cubic atom model.

The Lewis model, followed by Langmuir's octet rule and Linnett's double-quartets theory can be considered as the foundation of the modern chemical alphabet, but it was Linus Pauling, trying to fit together the success of Lewis' theory with Quantum Mechanics, the person that finally combined both worlds. He presented the covalent and ionic bonds as two extreme cases of the bonding mechanisms which can lead to a two electron chemical bond between two atoms.

Among the great number of possibilities that the new era offered, molecular orbital theory (MO) became (and still is) one the basic tools at the chemist's hand. Without it, chemistry could not have been properly understood. It was very easily adopted by the chemical and experimental community because of its predictivity



and clear interpretation. Nevertheless, it suffers from some disadvantages. One of the most important ones is that it is not able to provide an absolute scale to explain the different chemical phenomena. This was one of the starting points that lead some authors to look for a new theory away from the orbital language, trying to focus in that space where all phenomena take place: the real space.

Trying to combine Lewis vision of electron pairs localized in certain spatial regions with the quantum theory is not an easy task. However, and since the Lewis image is deeply rooted in the chemist's mind, it is necessary to try join both realities. Searching for spatial regions that offer us information about the spatial arrangements of electrons drive us to a fundamental problem in nature: the quantum theory does not provide a perfect localization for an electron position in a certain spatial region. As a result, there have been numerous attempts to find an easy, rigorous, and simple way to divide the space in regions with physical and chemical meaning.

One of the first attempts to analyze the electronic distribution in real space focused on the electron density. Tracing back the look to the electron density as the object that comprises all the information about a system was possible due to the foundational article of Hohenberg and Kohn. Nevertheless, and since the electron density is of vital importance in such analyses, some other more complex quantities have recently emerged that allow to explore, from different points of view, the same underlying reality.

Among the known chemical bond theories in real space, an approach that has gained enormous importance is the well-known topological procedure, which stems from the conducted by R. Bader. Within this approach the real space is divided into regions through the topological analysis of several scalars. All these techniques are commonly known as Quantum Chemical Topology (QCT). The topological analysis of the electron density has become one of the most convincing theories to analyze many different chemical phenomena, including the chemical bond, and it is known as the Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM), as proposed by Bader. The regions generated can be directly associated to atomic entities, so it has constituted an essential and fruitful tool to study chemical bonding.

Another tool that allows for the study of electron localization is the Electron Localization Function (ELF), introduced by Becke and Edgecombe. The ELF function was first proposed in terms of the conditional spin probability. Nevertheless, it can be also interpreted by means of the excess of kinetic energy due to the Pauli's repulsion, measured as the difference between the kinetic energy of a bosonic systems (lower limit) and the kinetic energy of a fermionic system. This difference provides an idea about where the interaction due to the Pauli's principle displas its greatest contribution. This is, the region of space where the electron localization acquires a mayor importance. These regions can be nicely associated to those domains where the Lewis' formalism put a pair of electrons.

Once a given partition of space into regions with true meaning is established, it is useful to ask the question about which is the probability of finding a given number of electrons in one of those domains. This question about electron localization starts from the seminal works by Daudel, later recovered by other authors like A. Savin and A. Martín Pendás. Continued work has enabled the development of Electron Number Distribution Functions (EDFs). The study of these objects has led to a new statistical interpretation of the chemical bond. To apply the EDFs, an arbitrary space partition is needed. However, it is also possible to use the probabilities to define by themselves a space partition. The Maximum Probability Domains (MPDs) method relies on this concept, and It has been an essential part of this PhD.

## THE MPD METHOD

The MPD method allows for a domain optimization in order to maximize the probability of finding a given number of electrons  $\nu$  in it. From this perspective, the probability of finding  $\nu$  and only  $\nu$  electrons in a region of space  $\Omega$  whereas the rest of the electrons are inside the complementary space,  $\bar{\Omega}$ , such that  $\mathbb{R}^3 = \Omega \cup \bar{\Omega}$  (i.e. both regions exhaust the space), becomes the basic variable:

$$p_{\nu}(\Omega) = \binom{N}{\nu} \int_{\Omega} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_{\nu} \int_{\bar{\Omega}} d\mathbf{x}_{\nu+1} \dots d\mathbf{x}_N |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2.$$

A maximum probability domain is a region of space maximizing  $p_{\nu}$ , and it is denoted by  $\Omega_{\nu}$ . In this way, the space is partitioned into regions which a clear physical meaning: the maximize a given probability of finding a number of electrons.

If the EDF allows us to compute the probabilities that a given number of electrons dwell in a region, another number of electrons lies in another region, etc., the maximum probability domains method defines regions that make those probabilities maximal. The regions obtained are easily associated with chemical bonds, lone pairs, etc. that is, with objects deeply rooted in Chemistry with a clear chemical and physical meaning. From this original landscape, many cherished old chemical concepts that have proven their usefulness in the past are maintained, and we may use the new ideas to re-discover them from the new perspective.

## THE NADOS APPROACH

In another hand, one of the tools that allow for the generation of interpretative methods in real space are the so called density matrices. Trough them, it is

possible to represent the physical description of a system constituted by  $N$  electrons. The  $N$ -th order density matrix is given by

$$\rho^N(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N) = N! \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N),$$

and describes the system in a similar way as that one provided by the wave function. From them, density matrices of lower order are able to be obtained. They are called reduced density matrices (RDMs). In this way, the  $\nu$ -th order reduced density matrix ( $\nu$ -RDM) is expressed as

$$\rho^\nu(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\nu; \mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_\nu) = \binom{N}{\nu} \nu! \int \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\nu, \mathbf{x}_{\nu+1}, \dots, \mathbf{x}_N) \times \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_\nu, \mathbf{x}_{\nu+1}, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_{\nu+1} \dots d\mathbf{x}_N$$

These objects were already defined long time ago but, due to the algebraic complexity needed to treat with them, their application in chemical bonding theory has not been possible until very recent times

Generation of chemical indices in real space, analogs to those ones extensively employed in the orbital space, it is possible through the use of RDMs. The combined use of RDMs and general partitions of the real space allows to define a hierarchy of bond indices. Key in this process are those parts contained in reduced density matrices that can not be expressed in terms of lower order densities, known as  $\nu$ -th order cumulant densities ( $\nu$ -CDs) or simply  $\nu$ -th order cumulants. The  $\nu$ -th order cumulant is said to be the irreducible part of the  $n$ -RDM. They are essential to obtain chemical descriptors because they determine the  $n$ -particles fluctuation of a statistical distribution: they contain the  $n$ -particle correlation.

The 2nd order cumulant density, widely known as the exchange-correlation density, allowed R. Poncè to introduce the concept of domain averaged Fermi holes (DAFH) through the analysis of the Fermi hole. When the space is divided into two regions, the application of DAFHs allows us to define one-electron functions that are called domain natural orbitals (DNOs). They have been very useful in analyzing several phenomena related to chemical bonding. When the partition of the space includes more than two domains, or when the electronic correlation plays a major role, DAFHs are not valid anymore. In such cases, a generalization is in need and the Quantum Chemistry group of the University of Oviedo is in a very important position in this sense. This is the other basic foundation of the PhD presented. The use of cumulants of order greater than 2 and a space partitioning in more than two regions have allowed for the development of a set of generalized one-electron functions. They generalize those ones given by Poncè, and they are called natural adaptive orbitals (NAOs). The study of  $n$ -center chemical bonds and the descriptors associated to it is possible by using NAOs. They provide a decomposition in one-electron contributions, and offer an equivalent image to that provided by the molecular orbital theory. But, in contrast to molecular orbitals, they are perfectly defined from a physical point

of view. Also, NAdOs allow for an easily understandable analysis of electron correlation phenomena.

### Objective

Thus, the work presented is framed in the analysis of the electronic distribution in real space focusing on the study of the chemical bond. Two techniques previously introduced have played a major role in our investigation: the MPDs and the NadOs. Even though the results obtained with the MPD method provide a greater contribution than those ones obtained by the NAdOs method, the latter are also important.

## RESULTS

It is important to stress the scarce presence of Maximum Probability Domains in the literature. As the MPDs analysis progressed, it became clear that it was necessary to carry out a study about the stability of the maximal regions obtained. Such analysis is a consequence of the need to characterize the properties of the different domains. Obtaining an MPD is a problem in shape optimization theory, needing from numerical maximization techniques. It is a well-developed field that relies on the concept of the so called shape derivative. A necessary, but not sufficient condition for a domain to be an MPD is that its pn shape derivative vanishes. As the number of systems explored with the method increased, doubts appeared about the stability of some of these domains, i.e., about the true maximal character of some of these domains found by the optimization algorithm. We have explored this problem algebraically. In the article 'On the stability of some analytically solvable Maximum Probability Domains', the stability of the MPD regions is analyzed through the introduction of the shape Hessian to determine the true character of the solutions encountered over a set of atomic model systems with analytical solution.

The main conclusion observed is that at the Hartree-Fock level, an enormous degeneracy of all the different and possible solutions is found. Such degeneracy is a consequence of the statistical independence of alpha and beta electrons when the system is described by a single determinant description.

So, for instance, in the two electron model atomic system of the He atom, built with an approximate single determinant wave function from the analytic orbitals of the hydrogen atom, only a maximization of  $p_1$  makes sense from the physical point of view. If it is considered a two domain partitioning of the space such  $\Omega$  and  $\bar{\Omega}$  exhaust the space,  $p_1$  gives the probability of finding exactly one electron in the  $\Omega$  region. Under these conditions,  $p_1 = 2S(1 - S)$ . It is observed that any of the infinitely many domains for which the overlap between orbitals  $S = 1/2$  maximize  $p_1$ .

Among the huge amount of possible regions, we demonstrate that only two kind of solutions can be considered as true MPD domains. One of them is associated to half-domains regions passing through the nucleus, and the electrons are divided angularly, in the sense that one lies in the upper plane, the other in the lower. Additionally, any domain deformation consisting of a rotation of the half-space around the axis will generate an equivalent domain and, thus, a new possible MPD. The second solution is associated to a radial separation of the electrons by means of a spherical MPD. This type of solutions shows less degenerate MPDs with respect to the former. Deformations of the spherical domain domain that maintain the  $S = 1/2$  condition still gives a radial MPD solution.

Switching on correlation corrections by adding another single determinant formed with  $2s$  functions,  $\Psi = a|1s\bar{1}s| + b|2s\bar{2}s|$ , does not make any change under the true MPDs previously encountered. But, in the case, the large amount degeneracy is reduced. The only remaining solutions are those formed by the angular and radial maximum probability domains. Thus, inclusion of correlation, even though at this simple level of theory, reduces the degeneracy of the possible solutions. That is, decreases the number of types of solutions. The  $p_1$  value is almost identical, being equal to 0.5 for the angular solutions and to 0.505 for the radial ones.

Introducing Fermi correlation, considering two  $\alpha$  (or  $\beta$ )  $s$  electrons or two uncorrelated  $\alpha, \beta$  pairs, but forgetting Coulomb correlation completely changes the previous situation. In this case, the wave function is given by  $\Psi = |1s2s|$ , and the spherical solution appears with a higher  $p_1$  probability value,  $p_1 = 0.915$ . This is a consequence of the Pauli exclusion principle for same spin electrons. Fermi correlation crystallizes the solutions. Although half-domains are still possible, the radial separation, found to be non-degenerate, is much more efficient in maximizing the probability than the angular one.

An opposite situation occurs when an arbitrary direction is favoured. Thus, considering the wave function by introducing the  $2p_z$  functions,  $\Psi = |2s2p_z|$ , the solution dividing the electrons angularly appears with a higher probability value with respect to the radial one, because of the half-spaces oriented along the  $z$  axis are privileged, by the radial ones are still present with a non negligible probability values.

In this way, combination of the two preliminary situations through the construction of the wave function as  $\Psi = |1s2s2p_z|$ , generates a landscape where the presence of a core emerges, and a clearly core-valence regions separation. This is because since the  $1s2s$  system gives rise to a non-degenerate radially separated solution, the  $2s + 2p$  stands for both a radial and an angular one, the latter with higher probability values. The core separation does seem to be rather insensitive to the valence-like regions. This separation, already found for numerically obtained MPDs is related to radial and/or angular separation of same spin electrons.

To continue with the MPD method, and after analyzing the generated domains stability through the introduction of the shape Hessian over a set of model systems, the next step has focused on the study of the maximum probability domains in a set of simple molecules. We have selected a number of covalent and ionic systems formed by alkali metal-halide combinations. The study has been published with the name *A view of covalent and ionic bonding from Maximum Probability Domains*. In this paper the MPD image coming from the two main family of bonds: the polar-covalent and ionic bonds is presented.

Before moving to molecular systems, we have obtained MPD domains in atoms, that allow us to present some typical properties of the method employed. Generally speaking, the optimization of a region maximizing a given number of electrons does not lead to an unique type of solution, but to several possible ones. For instance, in the neon atom there exist two types of solutions maximizing  $p_2$ . One of them is associated to the atom core, whereas the other one is associated to one of the valence lone pairs. Probability values for each of them are very different. In this sense, core regions present high probability values, greater than 0.60, meanwhile for those regions according to the valence lone pairs are about  $\simeq 0.40$ , also characteristic of those domains belonging to bonding electron pairs.

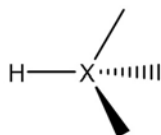
Furthermore, the multiplicity of solutions does not only circumscribe to domains maximizing the same probability. As a consequence of the definition of the probability function, a domain optimization maximizing  $\nu$  electrons will generate at the same time its complement, a domain maximizing  $N - \nu$  electrons. That is,  $p_\nu(\Omega) = p_{N-\nu}(\bar{\Omega})$ . Coming back to the Ne atom is very useful. The region associated to the core maximizes the probability of finding 2 electrons. At the same time, the complementary domain maximizes the probability to find  $10 - 2 = 8$  electrons. The latter region represents, as a whole, the four valence electron pairs of the atom, that is, the whole valence electron shell. As a general fact, the extremely high probability values found for the cores show a strong structuring of electron pairs in atomic shells and very little fluctuation between shells.

In addition, it is possible to find different and equivalent types of solutions as a result of symmetry. Returning to the Ne atom, and due to the spherical symmetry of the system, any rotation of the valence lone pair domain around any axis passing through the atomic center will also provide an equivalent and identical MPD solution. Joining together four of these solutions, situated at the corners of a tetrahedron, recovers the whole atom's valence shell. This fact drives us to an important characteristic of the method. In general, it does not provide an exhaustive partition of space. Thus, the different solutions encountered, obtained in independent optimizations, may overlap. This characteristic is not present in another interpretative methods, such as the QTAIM theory or the ELF function. The non-exhaustiveness of space could be, at first glance, a non-desirable defect but, in some situations, the overlap between domains could help in describing in a properly and accurate way the electronic structure of different systems.

Once briefly introduced the characteristics of the MPD method, its application to molecules represent the next logic step. Firstly, and focusing on the polar-covalent bond, an interesting picture arises concerning the MPD solution associated to the bond, displaying a prolate shape that extends preferentially in the orthogonal direction to the bond axis, and not along it. In this way, looking for a region maximizing the probability to find 2 electrons corresponding to the  $\sigma$  bond in the ethane molecule, shows an oblate shape rather than the expected oblate image by chemical intuition. Additionally, and as before guessed, the bonding regions exhibit  $p_2$  probability values very close to those valence lone pairs domains.

A second typical characteristic of covalent bonding is that, despite the difference in polarity that several molecules could present, the  $\Omega_2$  associated regions show very similar shapes. For instance, the TFMTMS ( $F_3CSiMe_3$ ) molecule, with a extreme polar Si-C bond, displays a C-Si domain with a shape almost identical to that found in the ethane molecule. No significant polarization of the electron pair towards the more electron-attractive fragment is present. Furthermore, the  $p_2$  probability value is slightly higher than in ethane. Finally, a deeper probability analysis may be used to quantify the polarity of a bond. In this sense, if the domain is divided in half-parts by a vertical plane orthogonal to the bond axis with equal volumes, the sub-domain closer to the more electronegative fragment will show a probability value for finding two electrons greater than the sub-domain closer to the less electronegative fragment. Obviously, in the ethane case, both half-parts show identical probability values because of the homopolar character of the bond between the carbon atoms. But in TFMTMS, the sub-domain closer to the  $CF_3$  fragment is found to recover the main contribution to the  $p_2$  probability value.

Concerning the ionic bond, the picture generated consists of a resonating situation between different structures, which is compatible with the usual electrostatic vision of two oppositely-charged atoms in interaction. The HX molecules ( $X = F, Cl, Br, I$ ) were firstly analyzed, where a polar covalent bond is expected between the  $H^+$  and  $X^-$  ions. As compared with to the bare  $X^-$  anions, which behave in a similar way as the Ne atom does, the presence of the hydrogen atom creates a symmetry lowering. As a consequence, two different types of solutions clearly appear, shown in figure 15. One of them is associated to the H-X bond, oriented

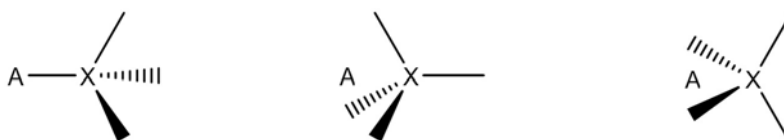


**Figura 15:** Arrangement of electron pairs in the HX ( $X = F, Cl, Br, I$ ) molecules.

along the internuclear axis that contains the H atom. The other one points out towards the rear part of the H-X region, and represents a halogen lone pair. Due to symmetry, any rotation around the internuclear axis generates an and

equivalent solution. By performing  $\pm 120^\circ$  rotations of a first  $\Omega_2$  regions, the set of three lone pairs over the halogen atom is generated. Thus, the image of three VSEPR-like lone pairs around the X atom comes out quite naturally from an MPD analysis. Probability values associated to the  $\Omega_2$  regions exhibit similar behaviour with respect to bonding and lone pairs domains. For the former, and due to the covalent-polar bond, the bonding region shows higher  $p_2$  values as the halogen atomic number increases. This correlates with the larger covalent character expected as we descend in a group.

After examining the HX systems, molecules with a remarkable ionic character were analyzed, as the series LiX (X = F, Cl, Br, I). Unlike what was found before, in this case three different types of solutions for the arrangement of the bonding vs lone pairs domains have been found. They are displayed in figure 16. The



**Figure 16:** Three different resonating structures for the pairs arrangements found in the LiX (X = F, Cl, Br, I) molecules.

first solution is equivalent to that one already encountered for the HX systems, with a bonding region placed in between the bonded atoms, and three lone pairs around the halogen atom. However, this is not, in this case, the only solution. It was possible to find the opposite type of pairs arrangement. Here, a region points out not to the Li atom but in the opposite direction, and three lone pairs are placed in between the two atoms (see the middle figure in Fig. 16). Lastly, it could be observed an intermediate situation, where two electron pairs of the halogen pointing towards the central lithium, and the other two pairs oriented orthogonally to the previous ones located in opposition to the bonding region. In fact, there exists a huge number of solutions and, all of them appear with the same probability value. This situation is reminiscent of the infinitely equivalent solutions of pair arrangements found in the bare neon atom and halogens ions to the spherical symmetry. Even though in the LiX systems the spherical symmetry is lost, the almost free rotation of the electron pairs around the  $X^-$  ion persists somehow.

Coming to the end in the study and application of the Maximum Probability Domains, it is important to remark that, up to now, the analysis has been carried out in some more or less simple molecular systems. However, the method possesses the ability to be applied, a priori, to every type of system, as recent works in the literature have shown. We have also conducted a study of the MPD method in crystalline solids, spreading out the technique to extended systems. The analysis was carried out over a set of crystals of interest, mainly applied to the bulk, surface and surface defects involved in catalytic and and photo-catalytic



processes. The scientific work Electron Localization Function and Maximum Probability Domains analysis of semi-ionic oxides crystals, surfaces and surface defects' gathers the main results.

Thus, in the study carried out, some crystalline systems like Silicon (diamond structure), MgO (cubic FCC), SiO<sub>2</sub> ( $\alpha$ -quartz), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\alpha$ -alumina) and TiO<sub>2</sub> (anatase structure) were analyzed. MPD and ELF analysis were done for the bulk structure as well as the basal 001) plane. Although this surface it is not, in some cases, the most stable one, for the sake of homogeneity it was the one considered. The less realistic system under investigation has been the (001) surface of  $\alpha$ -quartz, where the dangling bonds associated to this type of the system have been considered both in protonated and non-protonated models.

An analysis of the crystalline defects because has also been considered, for they play a major role in the adsorption processes on metal oxides. In particular, we have studied oxygen neutral vacancies. Due to the formal -2 charge of the oxygen anions in the perfect lattice, upon the removal of a neutral oxygen, two electrons formally reside in the host lattice. If these electrons stay on site formally occupied by the oxygen atom removed, the so-called F or F<sup>0</sup> centers are obtained. In the opposite situation, if electron localization at the vacancy is not possible and the electrons move to cationic sites the system, we say that we face a reduced center. The metal oxides reducibility has also been thoroughly studied. Our analyses through the MPD method and the ELF function, have been devoted to try to answer very simple chemical questions, such as whether  $\alpha$ -alumina is more or less ionic than silica, whether silica is better represented by a fully ionic electron structure formed by Si<sup>4+</sup> and O<sup>2-</sup>, or on the contrary, by a partial ionic structure consisting of Si<sup>2+</sup> and O<sup>-</sup>, etc. We have also devoted efforts to describe the electronic structure of the F centers.

In MgO, MPD and ELF images provide a mutually complementary landscape. The electronic structure is well described by Mg<sup>2+</sup> and O<sup>2-</sup> ions. The ELF basins associated to anions are larger and try to adapt to the cubic space symmetry whereas the cations' basins are small. The MPD image agrees with this picture, and provides larger probability values for those domains associated to cations and anions,  $p_{10}^{\text{cation}} = 0.83$  and  $p_{10}^{\text{anion}} = 0.57$ , than to the corresponding region of a Mg<sup>+</sup>, which is 0.39. In this sense, it is observed that, from a Quantum Mechanical point of view, a system formed by Mg<sup>2+</sup> is more likely to exist than Mg<sup>+</sup> in MgO. In the silica case, the images obtained by the different techniques are also mutually compatible. A bonding region appears between the two Si atoms with  $p_2 = 0.43$ , which shows a very similar shape to the ELF function iso-surface associated to the Lewis electronic pair.

Considering the remaining oxides that have been investigated, the ELF function analysis shows that  $\alpha$ -quartz as well as  $\alpha$ -alumina may be considered as an intermediate situation between ionic and covalent systems. Titania, on the contrary, seems totally ionic.

The MPD analyses show interesting remarks. On one hand, the probability values obtained allow for asserting that the  $\text{SiO}_2$  system is formed by  $\text{Si}^{4+}$  and  $\text{O}^{2-}$ . The probabilities for  $\text{Si}^{4+}$  and  $\text{O}^{2-}$  are far larger than the other cationic probabilities. Additionally, the  $\text{O}^{2-}$  probability is larger than that for  $\text{O}^{1-}$ . A similar situation is found for the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  even though the effect is a bit attenuated, where the  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{O}^{2-}$  ions keep on being the most probable ones. For anatase, and due to the electron flexibility of the Ti atom, it is not possible to attribute, from a Quantum Mechanical point of view, a chemical rigid definition. The more realistic description is that one provided by a resonance of different chemical situations, where the Ti atom presents several oxidation states.

The difference in ionicity between the bulk and the surfaces considered is evident. In this sense, the (001) surfaces are ionic like the bulk for  $\text{MgO}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystals. This description is not longer valid for the  $\text{SiO}_2$  system, where a slight decrease in the ionic character when going from the bulk to the surface is observed. In the  $\text{TiO}_2$  compound, the ionic probabilities as well as the covalent ones increase. This means that the surface electron structure is more localized and, as a consequence, more reactive, confirming the big interest that this compound presents in catalysis and photo-catalysis.

Last, but not least, the MPD studies performed on surface defects confirm the chemical hypothesis of a well localized pair of electrons at the position of oxygen vacancies in almost all the systems. A simple anionic vacancy, i.e. the localization of one and only one electron, presents high probability values. Only in the  $\alpha\text{-SiO}_2$  system, the probability of a neutral F center is higher than that of the anionic vacancy. In titanium dioxide, the probability of having one electron at the vacancy position is greater than that one of having the neutral F center. This is a consequence of the highly reducible character of Ti, which may present different oxidation states:  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{2+}$ .

Lastly, and focusing on the other pillar of the PhD, the article One-electron images in real space: Natural adaptive orbitals, waiting to be published, summarizes the analysis of the chemical bond in real space from the landscape provided by the reduced density matrices. It is introduced a general procedure to construct a set of one-electron functions which remain physically sound both for correlated and non-correlated electronic structure descriptions.

Due to that chemical bonding is associated to the image of electron pairs sharing, the basic quantity describing the behaviour of electron pairs in molecular systems is the so-called pair density. It constitutes a particular case of the RDMs because of the pair density represents the diagonal part of the  $2n$ d-order reduced density matrix. In this case, the  $2n$ d order cumulant is the well-known exchange-correlation density. In spite of considerably reducing the extent of information compared to the wave function, this density is still rather complex quantity and in order to extract the desired information from it, it has to be subjected to further mathematical processing.

One of such methods may be the pair population analysis, proposed by R. Ponec. Nevertheless, the analysis of this quantity by means of conditional probabilities (describing the distribution of one electron of the pair provided that the second electron, acting as reference electron, is fixed at a certain position or region) is difficult. This led R. Ponec to the development of the so-called domain-averaged Fermi holes (DAFHs). From this perspective, the density associated to arbitrary regions is decomposed in one-electron functions called Domain Natural Orbitals (DNOs). It is worthy to remark that DNOs recover the classical images provided by orbital molecular theory, and that they are compatible with correlated wavefunctions.

DAFHs, obtained through the analysis of the 2-CD, constitute a particular case of the generalization that is proposed in this work, based on partitioning the space by means of further-order CDs. For the two-center case, this includes averaging the 3-CD over two spatial domains, and decomposing the resulting density into basin contributions to recover a new set of one-electron terms that describe two-center bonds. This is generalized to the  $n$ -center case. We call this functions NadOs, natural adaptive orbitals.

We have introduced a general procedure to construct a hierarchical set of one-electron functions in chemical bonding theory which remain physically sound both for correlated and non-correlated electronic structure descriptions. These functions decompose the  $\nu$  center bonding indices into one-electron contributions. Furthermore, for the  $\nu = 1$  case, Ponec's DNOs coincide with the NadOs. A detailed analysis in the two-center case that shows how these functions behave and evolve has been performed. We show that orbital pictures obtained through this technique converge onto the chemist's molecular orbital toolbox if electron correlation may be ignored, and provide new insight if it may not.

To that end, diatomic molecules from the first and second periods, as well as a set of polyatomic molecules based on the simplest hydrocarbons have been studied both in correlated and non-correlated descriptions. It has been shown that a generalization of chemical descriptors used in the real space theories of chemical bonding, mainly employed in the orbital approach is possible in real space. Furthermore, they are perfectly defined from a physical point of view. Even more, their physical meaning remains valid also for correlated descriptions. Although the number of systems studied with this new technology is still small, the NAdOs' construction is governed by clear Aufbau rules, and the inclusion of correlation may change appreciably the MO descriptions. We have also shown how NAdOs recover the classical hyperconjugation channels in polyatomic molecules.