



||



**Departamento de Química Física y Analítica**  
**Área de Química Física**  
**TESIS DOCTORAL EUROPEA**

**Chemical bonding in crystalline solids.**

**Implementation and development of the  
topological analysis of ELF in the solid state**

Julia Contreras García

Diciembre 2008

||





*Bienvenidos al lado ELF-curo...*

## Contents

### Part I Introducción 1

- 1 El enlace químico bajo presión 3
- References 12

### Part II Fundamentos teóricos y desarrollos metodológicos 13

#### 2 La localización electrónica 15

##### 2.1 Localización de los electrones en el espacio 3D 16

- 2.1.1 El hamiltoniano 17
- 2.1.2 Los orbitales 17
  - 2.1.2.1 Recubrimiento de orbitales atómicos 17
  - 2.1.2.2 Localización de orbitales 19
- 2.1.3 División del espacio real 20
  - 2.1.3.1 Conceptos: topología 20
  - 2.1.3.2 La densidad electrónica 29
  - 2.1.3.3 La laplaciana 31
  - 2.1.3.4 ELI 32
  - 2.1.3.5 LOL 34
  - 2.1.3.6 EPLF 36
  - 2.1.3.7 ELF 37

##### 2.2 La definición de la ELF 38

- 2.2.1 Conceptos: densidades 38
  - 2.2.1.1 Densidad electrónica 40
  - 2.2.1.2 Densidad de pares 41
  - 2.2.1.3 El hueco de Fermi 43
  - 2.2.1.4 El hueco de Coulomb 44
  - 2.2.1.5 Las densidades y el principio de Pauli 45
- 2.2.2 Definición 46
  - 2.2.2.1 Definición original 46

||

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| 2.2.3      | ELF para funcionales de la densidad                     | 48         |
| 2.2.3.1    | Los principios de Heisenberg y de Pauli                 | 50         |
| 2.2.3.2    | May the force (of Pauli) NOT be with you                | 51         |
| 2.2.3.3    | Polarización de espín                                   | 53         |
| 2.2.4      | Significado físico                                      | 54         |
| 2.2.4.1    | Curvatura de la función de pares                        | 55         |
| 2.2.4.2    | Probabilidades  | 57         |
| 2.2.4.3    | Nodos orbitales   | 58         |
| 2.2.4.4    | Medida de información                                   | 59         |
| 2.2.4.5    | Localización espacial y momento                         | 60         |
| 2.2.4.6    | Similitudes con otros localizadores                     | 60         |
| <b>2.3</b> | <b>La estructura química</b>                            | <b>63</b>  |
| 2.3.1      | Antecedentes: los “dobles cuartetos”                    | 63         |
| 2.3.2      | Herramientas interpretativas                            | 65         |
| 2.3.2.1    | Localización de puntos críticos                         | 66         |
| 2.3.2.2    | Dominio de $f$ -localización y árbol de bifurcación     | 68         |
| 2.3.2.3    | Orden sináptico y significado químico                   | 69         |
| 2.3.2.4    | Grafo   | 71         |
| 2.3.2.5    | Integración de cuencas                                  | 71         |
| 2.3.2.6    | Deslocalización   | 73         |
| 2.3.3      | Recuperación de la VSEPR                                | 76         |
| 2.3.3.1    | Átomos y la estructura en capas                         | 76         |
| 2.3.3.2    | Del átomo a la molécula                                 | 79         |
| 2.3.3.3    | De la molécula al cristal                               | 81         |
| 2.3.4      | El tipo de enlace                                       | 84         |
| 2.3.4.1    | Covalente <i>vs.</i> iónico                             | 84         |
| 2.3.4.2    | Metales   | 85         |
| 2.3.5      | Algunos casos problemáticos                             | 89         |
| 2.3.5.1    | Hiper- e hipovalencia                                   | 89         |
| 2.3.5.2    | El enlace multicéntrico                                 | 90         |
| 2.3.5.3    | Aromaticidad  | 91         |
| 2.3.5.4    | Puente de Hidrógeno                                     | 94         |
| 2.3.5.5    | Lugares de protonación                                  | 96         |
|            | <b>References</b>                                       | <b>99</b>  |
| <b>3</b>   | <b>Energía y localización en sólidos</b>                | <b>103</b> |
| <b>3.1</b> | <b>El hamiltoniano</b>                                  | <b>104</b> |
| 3.1.1      | Hartree-Fock para sólidos                               | 105        |
| 3.1.2      | DFT para sólidos  | 107        |
| 3.1.2.1    | El gas de electrones                                    | 107        |
| 3.1.2.2    | Construcción de funcionales a partir de la localización | 110        |
| 3.1.2.3    | Error de autointeracción y la localización              | 115        |

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| 3.1.3      | Cálculos semiempíricos de la localización          | 117        |
| 3.1.3.1    | Aproximación de $\tau$                             | 117        |
| 3.1.3.2    | Aproximación de $\psi$                             | 119        |
| 3.1.3.3    | ELF dependiente del tiempo                         | 120        |
| <b>3.2</b> | <b>La correlación</b>                              | <b>121</b> |
| 3.2.1      | La correlación en HF                               | 121        |
| 3.2.2      | La correlación en DFT                              | 122        |
| 3.2.3      | La correlación en la ELF                           | 123        |
| 3.2.3.1    | A partir de $\eta_{BE}$                            | 123        |
| 3.2.3.2    | A partir de $ELF_S$                                | 124        |
| <b>3.3</b> | <b>Funciones de base en el estado sólido</b>       | <b>124</b> |
| 3.3.1      | Ondas planas y pseudopotenciales                   | 125        |
| 3.3.2      | Orbitales atómicos y cálculos <i>all electron</i>  | 126        |
| 3.3.3      | Funciones de base y localización                   | 128        |
| 3.3.3.1    | Funciones de Wannier                               | 128        |
| 3.3.3.2    | La ELF: ¿ <i>all electron</i> o pseudopotenciales? | 129        |
| <b>3.4</b> | <b>El espacio recíproco</b>                        | <b>129</b> |
| 3.4.1      | El muestreo  | 130        |
| 3.4.2      | ELF en el espacio recíproco: EMLF                  | 132        |
| <b>3.5</b> | <b>From electronic structure to localization</b>   | <b>134</b> |
| 3.5.1      | ELF topological analysis in crystals               | 135        |
| 3.5.2      | Algorithmia  | 139        |
| 3.5.2.1    | Construction of the critical point list            | 139        |
| 3.5.2.2    | Basin integration                                  | 140        |
| 3.5.3      | Performance of the program                         | 144        |
| 3.5.3.1    | Critical points                                    | 144        |
| 3.5.3.2    | Basin integration                                  | 146        |
| 3.5.4      | Conclusions  | 147        |
|            | <b>References</b>                                  | <b>153</b> |
| <b>4</b>   | <b>El cambio químico y el enlace</b>               | <b>157</b> |
| <b>4.1</b> | <b>La energía</b>                                  | <b>158</b> |
| 4.1.1      | Particiones energéticas                            | 160        |
| 4.1.1.1    | En el espacio orbital: Morokuma                    | 160        |
| 4.1.1.2    | En el espacio real: IQA                            | 164        |
| <b>4.2</b> | <b>La función de onda</b>                          | <b>167</b> |
| 4.2.1      | La teoría del enlace de valencia                   | 167        |
| 4.2.2      | Cuantificación: el orden de enlace                 | 171        |
| <b>4.3</b> | <b>El enfoque topológico</b>                       | <b>174</b> |
| 4.3.1      | Teoría de catástrofes                              | 174        |
| 4.3.2      | Cuantificación y visualización: SEDI y DAHF        | 177        |
| <b>4.4</b> | <b>ELF: the three worlds come together</b>         | <b>182</b> |

|         |                              |     |
|---------|------------------------------|-----|
| 4.4.1   | Wavefunction and ELF         | 182 |
| 4.4.1.1 | ELF and the VB approximation | 182 |
| 4.4.1.2 | ELF and bond order: EDI      | 185 |
| 4.4.1.3 | Bond formation and ELF       | 187 |
| 4.4.2   | Energetics and ELF           | 191 |
| 4.4.3   | Conclusions                  | 194 |
|         | <b>References</b>            | 195 |

### Part III Applications: recovering the Lewis picture in solids 197

|            |  |     |
|------------|--|-----|
| <b>5</b>   | <b>Static: Structure and properties</b>                        | 199 |
| <b>5.1</b> | <b>Elements: compressibility along the periodic table</b>      | 201 |
| 5.1.1      | Computational details  | 202 |
| 5.1.2      | ELF profiles under pressure                                    | 203 |
| 5.1.3      | Chemical contributions to compressibility                      | 206 |
| 5.1.4      | Conclusions  | 210 |
| <b>5.2</b> | <b>Ionic compounds: Properties from VSEPR theory</b>           | 213 |
| 5.2.1      | Ions   | 214 |
| 5.2.1.1    | Ionic shape  | 214 |
| 5.2.1.2    | Ionic radii  | 214 |
| 5.2.1.3    | Local information: AIM properties                              | 217 |
| 5.2.1.4    | Global information: stability and pressure                     | 221 |
| 5.2.2      | Shells   | 223 |
| 5.2.2.1    | Shape  | 224 |
| 5.2.2.2    | Covalent radii   | 225 |
| 5.2.2.3    | Global information: charge, volume and compressibility         | 227 |
| 5.2.2.4    | Local information: Hardness, local reactivity and polarization | 228 |
| 5.2.3      | Conclusions  | 232 |
| <b>5.3</b> | <b>Molecular crystals: superconducting O<sub>2</sub></b>       | 234 |
| 5.3.1      | Superconductivity in real space                                | 234 |
| 5.3.2      | Application to high pressure (O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>    | 235 |
| 5.3.3      | Other superconducting compounds                                | 238 |
| 5.3.4      | Conclusions  | 239 |
| <b>5.4</b> | <b>Covalent crystals: rationalizing superhardness</b>          | 240 |
| 5.4.1      | Molecules  | 241 |
| 5.4.2      | Chemical bonding in covalent solids                            | 243 |
| 5.4.2.1    | Bond length  | 243 |
| 5.4.2.2    | Bond shape and volume  | 243 |
| 5.4.2.3    | Bond charge  | 244 |
| 5.4.3      | From 3D space to energy  | 245 |
| 5.4.3.1    | Solids: adapting the BCM                                       | 246 |
| 5.4.3.2    | Band gap and localization                                      | 248 |

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| 5.4.3.3    | Compressibility   | 249        |
| 5.4.4      | Conclusions   | 251        |
| <b>5.5</b> | <b>Structural analysis of complex structures: CaTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> | <b>252</b> |
| 5.5.1      | Experimental section  | 253        |
| 5.5.1.1    | Synthesis   | 253        |
| 5.5.1.2    | Single crystal X-ray diffraction  | 253        |
| 5.5.1.3    | Crystal structure determination   | 253        |
| 5.5.2      | Computational section   | 255        |
| 5.5.2.1    | Structural description  | 255        |
| 5.5.2.2    | Lone pair localization  | 257        |
| 5.5.3      | Conclusion  | 259        |
|            | <b>References</b>   | <b>261</b> |
| <b>6</b>   | <b>Dynamic: bonding changes in the solid state</b>                              | <b>265</b> |
| <b>6.1</b> | <b>CO<sub>2</sub>: From molecular to polymeric</b>                              | <b>267</b> |
| 6.1.1      | ELF and long range interactions   | 268        |
| 6.1.2      | Polymerization of CO <sub>2</sub>   | 269        |
| 6.1.2.1    | Molecular Phases  | 269        |
| 6.1.2.2    | Pseudomolecular phases  | 271        |
| 6.1.3      | Energetics <i>vs</i> chemical changes   | 273        |
| 6.1.4      | Conclusions   | 278        |
| <b>6.2</b> | <b>BeO: increasing polarity</b>   | <b>279</b> |
| 6.2.1      | Computational details   | 279        |
| 6.2.2      | B3 and B1 polymorphs of BeO   | 280        |
| 6.2.2.1    | Energetics  | 280        |
| 6.2.2.2    | Chemical bond and related properties  | 281        |
| 6.2.3      | The B3 → B1 phase transition mechanism  | 287        |
| 6.2.3.1    | Energetics  | 287        |
| 6.2.3.2    | Chemical bonding changes  | 289        |
| 6.2.4      | Conclusions   | 292        |
| <b>6.3</b> | <b>SiO<sub>2</sub>: computing coordination from the outer core</b>              | <b>293</b> |
| 6.3.1      | Computational Details   | 293        |
| 6.3.2      | ELF fingerprints of changes in coordination                                     | 294        |
| <b>6.4</b> | <b>ZrSiO<sub>4</sub>: discarding transition mechanisms</b>                      | <b>297</b> |
| 6.4.1      | Computational details   | 298        |
| 6.4.2      | The zircon-reidite phase transition   | 299        |
| 6.4.2.1    | Thermal barrier   | 299        |
| 6.4.2.2    | Mechanism of the transition   | 301        |
| 6.4.2.3    | The classical point of view: energetics   | 305        |
| 6.4.3      | Alternative tools for discarding mechanisms                                     | 306        |
| 6.4.3.1    | Atomic displacements  | 306        |
| 6.4.3.2    | Strain  | 307        |

|                                       |   |            |
|---------------------------------------|---|------------|
| 6.4.3.3                               | Chemical bonding  | 309        |
| 6.4.4                                 | Conclusions   | 312        |
| <b>6.5</b>                            | <b>P: portraying the pseudogap opening</b>              | <b>313</b> |
| 6.5.1                                 | X-Ray diffraction study                                 | 314        |
| 6.5.2                                 | Commensurate approximations                             | 317        |
| 6.5.3                                 | Computational details                                   | 318        |
| 6.5.4                                 | Analysis of the incommensurate phase stability          | 320        |
| 6.5.4.1                               | Total energy calculations                               | 320        |
| 6.5.4.2                               | Dynamical stability                                     | 321        |
| 6.5.4.3                               | Electronic density of states                            | 325        |
| 6.5.4.4                               | Electron localization function                          | 327        |
| 6.5.5                                 | Conclusions   | 329        |
|                                       | <b>References</b>                                       | <b>331</b> |
| <br>                                  |   |            |
| <b>Part IV Concluding Remarks 335</b> |   |            |
| <br>                                  |   |            |
| <b>7</b>                              | <b>Conclusions and contributions</b>                    | <b>337</b> |
| 7.1                                   | Critical analysis of the Electron Localization Function | 337        |
| 7.2                                   | Methodological developments                             | 341        |
| 7.3                                   | Applications to the solid state                         | 342        |
|                                       | List of Publications                                    | 347        |
| 7.4                                   | Fé de erratas   | 349        |



¡A metamorfosearse!

Cuando me desperté esta mañana después de un sueño intranquilo, me encontré sobre mi cama convertida en un monstruo. Estaba tumbada sobre una espalda dura y, al levantar un poco la cabeza, veía un lomo abombado, negruzco, dividido en dos partes arqueadas, sobre cuya protuberancia apenas podía mantenerse el cobertor, a punto ya de resbalar al suelo. Sus muchas hojas ridículamente pequeñas en comparación con el resto de mi tamaño, vibraban desamparadas ante mis ojos. ¿Qué me ha ocurrido?, pensé...SOY una Tesis!?

A todos aquellos que han evitado que mi Tesis me devorara. A mamagata y a todos sus cachorros, que me han acompañado día a día, recordándome que soy una margarita. Y a las de toda la vida, porque siempre sigan siéndolo... A París, que también me metamorfoseó, y se llevó un pedacito de mí que ahora guardais en Barcelona, locas. Y a Bernard, por apoyarme desde entonces. Aún te debo un gintonic. Y si por gintonics fuera, los tuyos serían impagables, Michi. Cuántas veces me has salvado de la zozobra. Aquí sí puedo decir, esta Tesis no habría sido posible sin ti. Me habría ahogado en el camino.

A mis compañeros, que me han hecho los días más amenos y las peleas con mi ordenador menos arduas. Eso te incluye a ti Miri, siempre serás MI compañera de laboratorio, aunque te hayan raptado los bárbaros. A Ángel, por velar en la sombra. A P. Tinto, por acogerme en su familia, y a Paola, porque ya es una parte de ella.

Aunque para familia...Mis padres, incondicionales, que se llevaron la peor parte de esta Tesis, su re-re-re-visión y un par de gritos. Y a vuestra metamorfosis y la crisálida que fue vuestra jubilación. Da gusto veros felices. Al beso que mi hermana Ana me da cada día cuando llego a casa. A mi abuelo, que le habría encantado ver toda esta parafernalia. Felipe y a Lucía, nunca os levanteis con hojas en lugar de patas. Algüeis, algüeis, Lución.

A mi luz de la mañana. Qué tristes son los días sin sol.

**Part I**  
**Introducción**



# 1

## El enlace químico bajo presión

*“It is like the question of whether I am me when I am shaking hands with you”*

*Camille Sandorfy (Sorrento 1983)*

Desde siempre ha habido una preocupación por explicar los fenómenos que ocurren en la Naturaleza acudiendo a los componentes no perceptibles e íntimos de los sistemas que los provocan. Ésta es la base del conocido criterio microscópico, fundamental en el camino hacia el progreso científico y dirigido a alcanzar una comprensión profunda de los procesos químicos y físicos que acontecen en el mundo que nos rodea. La Mecánica Cuántica constituye el pilar básico sobre el que se sustenta hoy en día esta visión microscópica de los sistemas materiales y sus transformaciones, permitiéndonos acceder a niveles de descripción atómica de los mismos e incluso a predecir su comportamiento observable. Sin embargo, la información que se obtiene al solucionar la ecuación de Schrödinger en los sistemas químicos se encuentra en general muy alejada de las útiles ideas químicas y de los conceptos fenomenológicos desarrollados por la Química a lo largo de la historia. La descripción mecanocuántica de una molécula o un cristal es deslocalizada y no se corresponde ni con la experiencia ni con la intuición del químico experimental, que divide los sistemas químicos en átomos unidos por enlaces.

Las propiedades de los átomos y de los grupos funcionales resultan imprescindibles a la hora de diseñar y comprender los procesos de laboratorio. La definición y tabulación de propiedades atómicas, tales como los radios iónicos y covalentes, la electronegatividad o la polarizabilidad, parten del principio de que los átomos mantienen fundamentalmente su esencia cuando están inmersos en el medio molecular o cristalino. Por otra parte, el enlace químico permite comprender el patrón que siguen estos átomos a la hora de organizarse para dar lugar a compuestos cuyas propiedades generales se pueden comprender perfectamente en función de unos cuantos conceptos

claves, como son el tipo de enlace o su multiplicidad. Sin embargo, todos estos criterios constituyen un conjunto difuso y fenomenológico de conceptos originados en modelos precuánticos de la estructura de la materia que, a pesar de su evidente falta de conexión rigurosa con las teorías cuánticas, han permitido interpretar razonablemente e incluso predecir numerosos resultados experimentales. Uno de los objetivos de la Química Teórica es precisar estas definiciones y dotarlas de una base científica más sólida.

La pervivencia del concepto de átomo dentro de los sistemas químicos está recogida en la Teoría de Átomos en Moléculas (AIM) de Richard Bader [1]. Desde que el artículo fundacional de Hohenberg y Kohn [2] vio la luz, la atención de los químicos teóricos se volvió sobre la densidad electrónica y su capacidad de encerrar toda la información del sistema. No obstante, esta habilidad fue principalmente explorada en la vertiente energética, más común en la Química Computacional. En los años noventa, sin embargo, el grupo de Bader y colaboradores recuperó la potencialidad de la densidad electrónica en la redefinición de conceptos clásicos. Debido a la relación prácticamente biunívoca entre los máximos de la densidad electrónica y los átomos del sistema, se propuso la división del espacio molecular siguiendo un esquema topológico. Esto es, en regiones asignadas a cada uno de los máximos y separadas entre sí por superficies a través de las cuales el flujo de la densidad electrónica se anula:

$$\nabla\rho(\vec{r}) \cdot \vec{n}(\vec{r}) = 0$$

Esta división, a diferencia de las proporcionadas por constructos como los orbitales localizados, proporciona una partición del espacio en regiones no solapantes y que rellenan todo el espacio disponible. Es más, puesto que cada máximo va asociado a una posición nuclear, la división está dotada de significado químico y permite recuperar el concepto de átomo dentro de la molécula como un objeto químico localizado y separado de sus vecinos. Puesto que la división es ortogonal y se recupera el espacio, es posible asimismo dividir las propiedades del sistema en contribuciones atómicas, cuya conservación a lo largo de diferentes entornos químicos revalida la teoría de Bader. De hecho, se ha comprobado que la transferibilidad de las propiedades atómicas entre sistemas es directamente proporcional a la similitud de sus distribuciones de carga, de manera que el principio de Hohenberg y Kohn es también válido para estos subsistemas. Análogamente, puede relacionarse el cambio en la de distribución de carga con el de las propiedades del sistema, lo que permite finalmente relacionar los resultados teóricos con los átomos observados empíricamente a través de la distribución de carga de los mismos en el espacio real [3].

Además, esta partición del sistema permite caracterizar el enlace entre átomos a partir del análisis de la laplaciana de la densidad electrónica,  $-\nabla^2\rho(\vec{r})$ , en el punto de silla que los conecta. No es posible, sin embargo, asociar una

parte del espacio a dicho enlace, de la misma manera que no es posible bajo este formalismo asociárselo a los pares solitarios. Y no debemos olvidar que el espacio y la carga de estos *objetos químicos* establecieron la base para la comprensión de la estructura de la materia introducida por la teoría de repulsión de pares electrónicos de valencia (VSEPR) que aún hoy día pervive. Por otra parte, parece evidente que el enfoque topológico liderado por Bader encierra la clave para la recuperación del concepto de electrones apareados en el espacio real a partir del espacio de Hilbert.

Resulta, pues, necesario recurrir al gradiente de una nueva función a fin de obtener regiones en el espacio real asociadas a las entidades de Lewis. Se recurre entonces a la laplaciana, cuya topología descubre la estructura atómica y revela los enlaces. Sin embargo, este criterio permanece alejado del simple hecho de que el enlace se produzca como una compartición de electrones, ya que si se considera un sistema bosónico modelo con la misma densidad, la laplaciana permanece inalterada. La falta de conexión entre la densidad electrónica y el principio de Pauli proviene de la necesidad de recurrir a dos electrones para estudiar el principio de exclusión en un sistema [4]. Puesto que la densidad de pares es una función de seis dimensiones (6D), es necesario reducirla a la hora de abordar la localización y el enlace químico en el espacio real. Este principio ha dado lugar a la formulación de numerosas funciones locales, denominadas de localización, que permiten medir la repulsión de Pauli a través del agujero de Fermi [5].

Con el objetivo de estudiar la localización electrónica, Becke y Edgecombe propusieron en 1990 la Función de Localización Electrónica (ELF) [6] a partir de la densidad de probabilidad condicionada de espín. Paralelamente, esta función puede interpretarse en términos del exceso de energía cinética local debido a la repulsión de Pauli [7]. Puesto que la densidad de energía cinética de un sistema de bosones constituye el límite inferior de la energía cinética de un sistema de fermiones de la misma densidad, la diferencia de ambas magnitudes proporciona una medida de la energía introducida por el principio de Pauli. El comportamiento de los electrones en aquellas regiones en las que se encuentran solos o apareados, no se ve prácticamente afectado por el principio de Pauli, de manera que en estas regiones el valor del exceso de energía cinética es bajo. Esta magnitud permite por lo tanto identificar las regiones donde los electrones se encuentran localizados, que no son otras que las predichas por el formalismo de Lewis.

Los máximos de la ELF aparecen asociados a los enlaces, los pares solitarios y las capas atómicas [8]. Esta característica la convierte en el punto de partida perfecto para la división del espacio en regiones de Lewis mediante la topología que induce su gradiente. Así, la distribución de los máximos de la ELF permite caracterizar rigurosamente el tipo de enlace [9] y la integración de las propiedades de cuenca permite recuperar la carga y el volu-

men de las entidades de Lewis y su papel en el modelo VSEPR. De hecho, la cargas asociadas a las diferentes capas atómicas predichas por la ELF siguen el principio de Aufbau [10], hecho que confirma el contenido químico de la función. La aplicación de la ELF al estudio de la evolución de las reacciones químicas y su capacidad de identificar los puntos de cambio mediante la teoría de catástrofes constituyen sin duda una de las aportaciones más interesantes de la ELF [11, 12]. Las recientes adaptaciones de la función para densidades electrónicas experimentales [13, 14], así como su formulación dependiente del tiempo [15], preconizan un auge de su uso en la caracterización de las reacciones químicas a medida que las técnicas experimentales avancen en los tiempos de medida de las densidades electrónicas [16]. En pocas palabras, el análisis de la ELF permite desglosar el espacio real en fragmentos más finos y de mayor contenido químico. Constituye un paso más en la clasificación no empírica de los enlaces en términos de forma, distorsión, curvaturas, fronteras finitas y cambios catastróficos. Permite complementar y llevar más allá los conocimientos proporcionados por la Teoría de Átomos en Moléculas.

La explotación de la información generada por el análisis topológico de la ELF ha ido dirigida principalmente al mundo molecular y su reactividad química, a pesar de que existe una colección numerosa de problemas en el Estado Sólido donde el análisis topológico de la ELF puede contribuir beneficiosamente a su resolución y entendimiento. Entendemos que las propiedades, el comportamiento y la funcionalidad de los sistemas materiales son el resultado de las interacciones detalladas entre sus constituyentes atómicos y moleculares, y que la naturaleza de estas interacciones depende en última instancia de las disposiciones geométricas de los átomos. Por este motivo, la presión se revela como una variable termodinámica de gran utilidad, ya que con ella se pueden controlar y acceder a diferentes configuraciones geométricas modificando las distancias interatómicas y los ángulos de enlace de sistemas gaseosos, líquidos y sólidos. Su eficacia es mayor que la de la temperatura. En los sólidos cristalinos, por ejemplo, los cambios volumétricos varían desde unas pocas unidades hasta unas decenas de tantos por ciento dependiendo de si se aplican, respectivamente, las máximas temperaturas o las máximas presiones alcanzables hoy en día en los laboratorios.

Por estas razones, a lo largo de esta Tesis la presión constituye una variable primordial. El aumento de presión sobre un sólido cristalino permite, además, acceder al análogo molecular de los cambios químicos. El rango de estabilidad bajo presión de un sistema cristalino en una estructura determinada es finito, llegándose a su fin cuando tiene lugar una transición de fase hacia otra estructura donde el empaquetamiento de los átomos es más efectivo. El polimorfismo es un fenómeno fundamental del cambio estructural de los sólidos cuyo estudio tiene una gran transcendencia en aspectos básicos como el entendimiento de la cohesión en los sistemas cristalinos, pero también

en el terreno de las aplicaciones tecnológicas. Basta con reconocer, por ejemplo, la síntesis dirigida de materiales superduros, muy útiles como abrasivos o herramientas de corte, al inducir transiciones de fase con altas presiones hidrostáticas en compuestos binarios silicio-nitrógeno [17]. En todos estos problemas, comprender el enlace químico constituye un paso fundamental a la hora de analizar e incluso predecir las propiedades de los sólidos cristalinos así como su estabilidad y cambios de fase. Sin embargo, la ausencia de códigos computacionales que permitan caracterizar la ELF en sólidos ha frenado dicho estudio en el espacio real. La experiencia y el esfuerzo dedicado en nuestro laboratorio al desarrollo de la AIM en sistemas cristalinos, constituye un marco muy adecuado para sumergirse en el estudio del enlace en los sólidos a través de la ELF.

La investigación llevada a cabo durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral incluye un trabajo de compilación sobre la literatura actual en localización electrónica, tareas dedicadas a desarrollos metodológicos y de implementación de algoritmos en un nuevo código computacional y, finalmente, la aplicación del mismo al estudio de una colección de problemas del Estado Sólido en donde el análisis del enlace químico se muestra especialmente atractivo y enriquecedor. Es interesante notar en este punto que, siguiendo las directrices europeas, la Tesis debe escribirse en dos idiomas comunitarios. Hemos optado a lo largo de esta memoria por reservar para el inglés aquellos resultados que constituyen una aportación nueva, ya sea metodológica o aplicada, así como las conclusiones, con el objetivo de que la difusión de este trabajo entrañe los menores problemas posibles.

En primer lugar, a lo largo de la Tesis se ha pretendido transmitir la preocupación por aportar primero aspectos generales de las cuestiones básicas de nuestra investigación sobre la localización electrónica debido a la ausencia de compilaciones de este tipo en la literatura. Se aborda así en un **primer capítulo** los diferentes métodos de localización existentes actualmente. A continuación, en el **segundo capítulo**, se realiza un análisis pormenorizado de la ELF, incluyendo las diversas hipótesis que se han formulado sobre su significado físico, el análisis de su topología y ciertas aplicaciones en las que la ELF ha demostrado ser una pieza clave a la hora de desentrañar el enlace químico.

En el **tercer capítulo** se lleva a cabo una descripción de la metodología involucrada en el desarrollo de nuestra investigación, repasando en primer lugar los diferentes aspectos del cálculo de la estructura cristalina en sólidos y su relación con la localización y/o la ELF. Aportamos de esta manera una visión diferente y relevante de los aspectos computacionales en el estudio del enlace cristalino. La segunda parte de este capítulo se vuelca en el primer objetivo de la Tesis, la creación de una nueva herramienta computacional que permita acceder de forma cuantitativa al análisis de la topología de la ELF en cristales. El código construido es capaz de identificar las posiciones de todos los puntos



críticos de la ELF en las celdas cristalinas, así como evaluar la carga electrónica y los volúmenes asociados a las distintas cuencas. Las principales diferencias entre la navegación sobre la superficie de la ELF cristalina y molecular se ponen de relieve en esta sección, describiéndose detalladamente los algoritmos que facilitan la adaptación del programa a tales características.

La aplicación de este código computacional al estudio de la formación del enlace en sólidos permite establecer cuestiones fundamentales sobre el cambio progresivo que sufre la topología de la ELF a medida que se va formando el enlace. Esta aportación metodológica se encuentra recogida en el **capítulo cuarto** junto con otras teorías y metodologías dirigidas al estudio y el análisis progresivo del apareamiento electrónico. Tomando como punto de partida un sólido molecular, el comportamiento general se muestra en los cambios que presenta el perfil de la ELF a medida que se avanza en la interacción entre las moléculas del sistema: (i) la ELF en el punto de silla de primer orden pasa de un valor nulo en el sólido molecular a un valor apreciable (generalmente 0.1-0.2) a medida que el enlace empieza a formarse, y (ii) se produce un cambio catastrófico en el que el punto de enlace se transforma en un máximo correspondiente a la aparición del enlace y su cuenca asociada. Un análisis detallado de los puntos críticos y el valor de la ELF en los mismos permite identificar las diferentes etapas así como avanzar ciertos criterios de estabilidad. La configuración geométrica de equilibrio del estado fundamental de las moléculas estudiadas se corresponde con el valor más alto de la ELF en el punto de enlace (índice que denominamos EDI, ELF delocalization index), sirviendo la evolución de su valor hacia dicho máximo para caracterizar la progresión en la formación del enlace.

Para disponer de información cuantitativa útil en la formulación de este tipo de tendencias generales, es preciso un código computacional capaz de encontrar en el estado sólido el conjunto de máximos y puntos de silla de primer orden de la ELF. El código que hemos desarrollado permite acceder a dicha información y llevar a cabo el análisis del entramado de enlaces de numerosas estructuras cristalinas, así como desentrañar relaciones de aplicación general entre sus patrones de localización electrónica y sus propiedades macroscópicas. Hemos adoptado una metodología estándar de resolución de la estructura electrónica que utiliza funciones de base *all electron*, a través del código CRYSTAL98, a fin de asegurar un cómputo cuantitativo apropiado de las propiedades de cuenca [10,18]. El estudio de la topología de la ELF en cristales se ha llevado a cabo a través de una extensión del código *critic* [19] desarrollada a lo largo de esta investigación doctoral. El código permite la identificación y caracterización de los puntos críticos de la ELF, la integración de cuencas y la representación gráfica, a fin de proporcionar una visión completa y clara del entramado de enlaces químicos presentes en los sólidos cristalinos.

En el **quinto capítulo** se recogen con detalle los resultados obtenidos en diferentes tipos de sólidos, centrándonos fundamentalmente en el comportamiento intrafase e intentando proporcionar tendencias generales y modelos de enlace. Por una parte, se analiza la respuesta a la presión de las fases sólidas de los elementos químicos a lo largo de los primeros periodos de la tabla periódica con el fin de sistematizar y descomponer las ecuaciones de estado en contribuciones ligadas al tipo de enlace químico que presentan. Este análisis permite desvelar la naturaleza progresiva del enlace a lo largo de la tabla periódica. Partiendo del enlace por interacciones de van der Waals de los gases nobles, se pasa al enlace metálico de los elementos de los grupos I, II y III. El grupo IV permite explorar el comportamiento de los sólidos covalentes. Los elementos de los grupos V, VI y VII permiten el estudio de fases cristalinas en donde pueden combinarse enlaces covalentes y moleculares, como sucede con el  $N_2$ . A continuación, se analiza pormenorizadamente la topología de los haluros alcalinos, representantes genuinos de los cristales iónicos, y se establecen relaciones entre sus propiedades básicas y la ELF, permitiendo ahondar en resultados experimentales intrigantes. Cabe destacar, por ejemplo, la capacidad de la topología del *core* para revelar la aplicabilidad de la teoría de máxima repulsión entre pares de electrones del modelo VSEPR a los electrones de *core*, y su reformulación por tanto como EPR. Además, la posición del máximo de la capa externa de los aniones proporciona una medida del radio del HOMO del cristal, demostrando la relevancia de la ELF en la determinación de las propiedades (dureza, electronegatividad) del sólido a través de la formulación en términos de orbitales frontera de la DFT. El análisis del enlace iónico se aborda también en la complicada estructura del  $CaTe_2O_5$ , donde la localización de los pares solitarios facilitada por la ELF permite explicar una nueva estructura detectada experimentalmente.

Por otra parte, el estudio del enlace en las fases de alta presión del  $O_2$  abre la puerta a una descripción de la superconductividad en el espacio real en concordancia con la teoría de pares de Cooper y al análisis de la superconductividad en el espacio recíproco. Albergamos la esperanza de que este estudio pueda contribuir a la comprensión de la superconductividad en el espacio real y permita dar un paso hacia la síntesis dirigida de materiales superconductores. El capítulo finaliza con el análisis de la relación de la dureza de sólidos covalentes con la carga y la forma de su enlace. La relación inicialmente propuesta dentro del marco del Modelo de la Carga del Enlace entre la longitud del enlace, su carga y su energía estaba afectada por aproximaciones muy burdas, como suponer que el enlace tiene una forma esférica ausente de polarización y asumir que su carga viene determinada perfectamente por la teoría de Lewis. Sin embargo, el éxito de esta teoría a la hora de describir el comportamiento observado en los sólidos covalentes es indudable. La capacidad de la ELF para proporcionar longitudes y cargas de enlace rigurosas dota

a esta teoría de un mayor significado físico, proporcionando ajustes mucho más reales de las propiedades de dichos sólidos.

La aplicación del análisis topológico de la ELF al estado sólido se ha extendido en el **capítulo seis** al estudio de fenómenos dinámicos. Con el objetivo de llevar a cabo el seguimiento de los cambios en el enlace químico a lo largo de transformaciones intra e interfase, se han realizado simulaciones de primeros principios de la termodinámica y la cinética involucrada en las transformaciones de fase sólido-sólido inducidas por presión en sistemas cristalinos representativos de los enlaces iónico, covalente, metálico y molecular. El seguimiento de los mecanismos asociados a estas transformaciones informa de procesos de creación y ruptura de enlaces. La reorganización electrónica es especialmente susceptible de ser monitorizada mediante los cambios en la topología de la ELF y su descripción matemática, al igual que en el entorno molecular, compete a la teoría de catástrofes. Este enfoque ha permitido desentrañar las características químicas asociadas a diversas transiciones, empezando por la fuerza conductora de la polémica polimerización del  $\text{CO}_2$  bajo presión. El enfoque proporcionado en el capítulo tres sobre la formación del enlace ha permitido caracterizar la controvertida naturaleza de las fases del  $\text{CO}_2$ , así como analizar el cambio de la ELF y su significado a lo largo de la secuencia polimórfica de forma análoga a una reacción molecular. El análisis de la transición  $B3 \rightarrow B1$  del  $\text{BeO}$  nos ha permitido establecer una medida adecuada de la polarización de los enlaces iónicos y su evolución, poniendo una vez más de manifiesto la utilidad de la ELF en el estudio de materiales iónicos. La transición cristobalita  $\rightarrow$  stisovita del  $\text{SiO}_2$  nos ilustra sobre el proceso de compactación de las estructuras covalentes bajo presión y nos permite establecer también en este caso los cambios de polaridad asociados a la compresión. El análisis de la topología de ambos polimorfos nos muestra la distribución espacial de los atractores del *core* externo: su disposición no responde a la maximización de distancia con respecto a un ligando, como se creía hasta ahora, sino a todos ellos, como en los haluros alcalinos. El seguimiento de la ELF a lo largo de dos caminos de simetrías diferentes en la importante transición zircón-reidita del  $\text{ZrSiO}_4$  es utilizado para contribuir en la identificación del camino más favorable, aquel en el que el cambio topológico es menor. Finalmente, se muestra la habilidad de la ELF para desvelar la localización axial que tiene lugar en el fósforo asociada a la aparición de un *pseudo-gap* en la misma dirección cuando se forma la fase inconmensurable.

Esta Tesis deja un conjunto de cuestiones abiertas o ligeramente esbozadas, cuyo desarrollo constituye el objetivo directo de nuestras futuras investigaciones. La relación entre la localización y la energía es una cuestión recurrente a lo largo de este trabajo que merece una atención mucho más pormenorizada. Uno de los problemas fundamentales de la Química del Estado Sólido frente a su análogo molecular es la dificultad que entraña la determinación de cuál es

la fase cristalina más estable bajo unas condiciones de presión y temperatura dadas. Los recientes avances presentados en esta dirección, tanto en el campo de la metadinámica [20] como dentro de los algoritmos evolutivos [21, 22], apuntan a que la resolución práctica del problema está cerca. Sin embargo, su resolución conceptual dista mucho de estar completa. La comprensión de los factores en el espacio real que determinan esta estabilidad se encuentra aún muy alejada de alcanzar un carácter predictivo y se limita a ejemplos aislados. Sin duda el enfoque más fructífero ha sido el proporcionado por el principio de máxima dureza dentro del marco de la DFT. Cabe sin embargo preguntarse qué realidad física encierra el concepto de dureza. Algunas de las hipótesis avanzadas en esta Tesis apuntan a la equivalencia dureza-localización, de manera que el principio de estabilidad podría reformularse en estos nuevos términos. En este sentido, hemos visto que la evolución de una reacción a lo largo de la curva de interacción de Morse está directamente relacionada con etapas de la formación del enlace, hasta el punto de que se ha comprobado que la estabilidad dictada por el principio de máxima dureza está directamente relacionado con un hipotético principio de máxima localización. Por otra parte, el hecho de que la incapacidad de los métodos computacionales actuales para predecir correctamente los *band gaps* de los sólidos provenga de los errores de localización que introducen, enfatiza sin duda la relación localización-energía. Esta relación se pone también de manifiesto en este trabajo a través de las analogías entre la localización en el espacio real y en la estructura de bandas de un sólido. Todos estos resultados apuntan a que la localización electrónica debería tenderse como un puente entre los enfoques energéticos y el análisis en el espacio recíproco de la estabilidad en los sólidos. Siendo el espacio 3D aquel en el que habitualmente nos movemos, la comprensión de las estabildades relativas adquiere una nueva dimensión, la nuestra, que permitiría alcanzar un conocimiento mucho más profundo del comportamiento de los sólidos. La importancia del espacio real para la comprensión de los procesos que nos rodean es crucial. Resulta de vital importancia a la hora de explicar los resultados teóricos y experimentales así como a la hora de pronosticar el comportamiento de nuevos materiales e incluso en la búsqueda de su síntesis dirigida, por lo que el planteamiento de teorías de la estabilidad de los sólidos en el espacio real se tornan imprescindibles.

## References

- 1 R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. Clarendon Press, Oxford, UK, 1990.
- 2 P. Hohenberg y W. Kohn. *Phys. Rev. B*, **136**:864, 1964.
- 3 P. L. A. Popelier y P. J. Smith. *Eur. J. Med. Chem.*, **41**:862, 2006.
- 4 J. K. Lennard-Jones. *J. Chem. Phys.*, **20**:1024, 1952.
- 5 R. F. W. Bader y M. E. Stephens. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**:7391, 1975.
- 6 A. D. Becke y K. E. Edgecombe. *J. Chem. Phys.*, **92**:5397, 1990.
- 7 A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, L. Andersen, y H. v. S. H. Preuss. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**:187, 1992.
- 8 A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, y T. F. Fässler. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**:1809, 1997.
- 9 B. Silvi y A. Savin. *Nature*, **371**:683, 1994.
- 10 M. Kohout y A. Savin. *Int. J. Quantum Chem.*, **60**:875, 1996.
- 11 X. Krokidis, S. Noury, y B. Silvi. *J. Phys. Chem. A*, **101**:7277, 1997.
- 12 V. Polo, J. Andrés, R. Castillo, S. Berski, y B. Silvi. *Chem. Eur. J.*, **10**:5165, 2004.
- 13 D. Jayatilaka y D. J. Grimwood. *Acta Cryst. A*, **60**:111, 2004.
- 14 K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, M. E. Gurskii, Y. N. Bubnov, A. L. Karionova, y R. Boese. *Chem. Phys. Lett.*, **284**:40, 2004.
- 15 M. Erdmann y E. K. U. Gross. *J. Chem. Phys.*, **121**:9666, 2004.
- 16 T. Burnus, M. A. L. Marques, y E. K. U. Gross. *Phys. Rev. A*, **71**:010501, 2005.
- 17 J. Z. Jiang, H. Lindelov, L. Gerward, K. Stahl, J. M. Recio, P. Mori-Sánchez, S. Carlson, M. Mezouar, E. Dooryhee, A. Fitch, y D. J. Frost. *Phys. Rev. B*, **65**:161202, 2002.
- 18 M. Kohout, F. Wagner, y Y. Grin. *Theor. Chem. Acc.*, **108**:150, 2002.
- 19 A. M. P. A. O. de-la Roza, M. A. Blanco y V. Luaña. (*submitted*).
- 20 R. Martonak, A. Laio, M. Bernasconi, C. Ceriani, P. Raiteri, y M. Parrinello. *Z. Kristallogr.*, **220**:489, 2005.
- 21 C. W. Glass, A. R. Oganov, y N. Hansen. *Comput. Phys. Comm.*, **175**:713, 2006.
- 22 B. Winkler, C. J. Pickard, V. Milman, y G. Thimm. *Chem. Phys. Lett.*, **337**:36, 2001.

**Part II**  
**Fundamentos teóricos y desarrollos metodológicos**



## 2 La localización electrónica

*“ (the information that) has recently become available has not decreased the value of the concept of the chemical bond. I am pleased and gratified that in 1992 the chemical bond is alive and well. ”*

*L. C. Pauling, J. Chem. Ed. 69, 519 (1992)*

El enlace químico y sus propiedades han constituido durante siglos la base de la Química, dando lugar a numerosos conceptos que han permitido avanzar en esta ciencia de una manera fundamentada. Sin embargo, estos conceptos nacidos de la experiencia han carecido tradicionalmente de un observable asociado, cuantificable, o peor aún, en el más común de los casos, incluso de una definición concreta. Es por ello que el estudio del enlace en los sistemas y su evolución a lo largo de las transformaciones químicas y físicas ha constituido una de las mayores preocupaciones de los químicos teóricos. Durante muchos años, los enfoques seguidos para resolver esta cuestión han estado dictados por la ecuación de Schrödinger. La comprensión del enlace se ha abordado desde el paisaje de la hipersuperficie energética de los sistemas, y por medio de orbitales localizados. Las relaciones establecidas involucraban por lo tanto, única y exclusivamente a la energía y a la función de onda del sistema, olvidando que los útiles conceptos que se manejan en la química del día a día surgieron de la experiencia en el espacio real.

La vuelta al espacio tridimensional, marcada por la simplicidad abrumadora del teorema de Hohenberg y Kohn, permitió aunar de nuevo la experiencia de siglos con la mecánica cuántica, estableciendo un puente fundamental entre la energía y la densidad electrónica. Basados en esta misma función escalar, surgen formalismos topológicos que permiten el estudio de las propiedades de los sistemas químicos en el espacio real a partir de la división del mismo en regiones no solapantes. Las topologías inducidas por la densidad electrónica y por otras funciones relacionadas son capaces de



definir de forma rigurosa a los átomos, los enlaces, los pares solitarios y las capas atómicas como objetos en el espacio tridimensional. Permiten además reformular los numerosos conceptos químicos tradicionales en términos de variables cuantificables y con valor químico en el espacio real. Se cierra así la tríada en la que estará centrada toda esta Tesis: energía-función de onda-enlace, cuyas relaciones intergrupales tienen la clave para una comprensión rigurosa y completa del enlace clásico.

De hecho, la primera parte de este capítulo estará dedicada a profundizar en los diferentes métodos para obtener una división del sistema en contribuciones con significado químico. A continuación se desarrollará la opción objeto de estudio en esta Tesis, el análisis de la topología inducida por el gradiente de la función de localización electrónica (o ELF). Se presentarán sus diferentes formulaciones y el significado físico propuesto para las mismas. Se hará hincapié en su capacidad para recuperar la estructura de los sistemas químicos de acuerdo con la teoría de Lewis y en las herramientas disponibles para analizar cuantitativamente dicha estructura. Finalmente, se presentarán algunos ejemplos de casos históricamente conflictivos para los que la ELF es capaz de proporcionar una respuesta satisfactoria.

## 2.1

### Localización de los electrones en el espacio 3D

A continuación se repasan los diferentes métodos de localización desarrollados a lo largo de la química cuántica. El primer grupo, basado en criterios energéticos, será desarrollado en mayor profundidad a lo largo de la Sección 4.1.1. El segundo grupo está basado en la división de las contribuciones espaciales en términos de orbitales. Este criterio puede seguirse a partir de orbitales localizados *a priori*, esto es, mediante el uso de bases atómicas, o mediante la localización *a posteriori* de los orbitales obtenidos en el cálculo. Finalmente, se abordará la división de las propiedades del sistema en función de regiones espaciales no solapantes proporcionadas por el análisis topológico de los gradientes de funciones locales de pares.

Llegados a este punto, debemos hacer un inciso en lo que a la localización electrónica se refiere. Desde un punto de vista riguroso, dicha localización está prohibida por el principio de incertidumbre de Heisenberg. Desde un punto de vista funcional, se suele aceptar la definición dada por Bader y Stephens [1], según la cual, la localización de un par de electrones de espines contrarios en una región del espacio implica simultáneamente, una alta probabilidad de pares en dicha región y una baja probabilidad de intercambio con las regiones vecinas. Sin embargo, esta definición se va tornando más laxa a medida que nos alejamos del núcleo. Consideremos por ejemplo un electrón de espín  $\sigma$

moviéndose cerca del núcleo. Dicho electrón de referencia está sometido a un potencial atractivo tan fuerte que su hueco de Fermi adquiere la densidad de espín correspondiente a ese punto. En este caso, el resto de electrones  $\sigma$  están obligatoriamente excluidos de esta región, y el electrón de referencia se encuentra perfectamente localizado. Si otro electrón de espín opuesto se encuentra localizado en esta misma región, entonces tendremos un par de electrones confinado en las cercanías del núcleo. Sin embargo, este razonamiento no es aplicable a electrones débilmente enlazados, por lo que el concepto de localización, en cuanto a probabilidad, va perdiendo sentido físico a medida que los electrones se alejan del núcleo y nos aproximamos a la capa de valencia. Es por ello, que una interpretación química completa y coherente requiere complementar los valores de la integración de propiedades en las regiones de localización de pares con sus correspondientes fluctuaciones estadísticas, a fin de suavizar la visión estática que proporcionan los sistemas químicos.

### 2.1.1

#### El hamiltoniano

En 1983 Mayer [2] propuso dividir el hamiltoniano en contribuciones asociadas a interacciones químicas significativas. Para ello dividió el hamiltoniano electrónico de segunda cuantización dentro de la aproximación LCAO-MO en contribuciones, algunas de las cuales cuentan con un significado químico asociado. Esta partición, sin embargo, está restringida a la aproximación MO, y debido a su dependencia explícita con la base resulta bastante inestable.

### 2.1.2

#### Los orbitales

##### 2.1.2.1 Recubrimiento de orbitales atómicos

En lugar de buscar una interpretación de la solución de la ecuación de Schrödinger multielectrónica a partir de una división del hamiltoniano, se puede intentar utilizar la función de onda para distribuir los electrones sobre los átomos de la molécula o cristal en lo que se denomina análisis de poblaciones. El reparto de los orbitales sobre los átomos introduce entonces la necesidad de expresar la función de onda por medio de una base orbital atómica.

#### Análisis de Mulliken

La definición cuantitativa más antigua, y probablemente aún la más extendida, es el análisis de poblaciones de Mulliken. Dada una función de onda extendida en una base atómica:  $\psi_a(\vec{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu,a} \phi_{\mu}(\vec{r})$ , el número total de electrones del sistema,  $N = \sum_a^{occ} n_a \int |\psi_a(\vec{r})|^2 d\vec{r}$ , se puede obtener a partir de la

regla de Slater:

$$\langle \omega_1 \rangle = \langle \Phi_0 | \Omega_1 | \Phi_0 \rangle = \sum_a^{N/2} (\phi_a | o | \phi_a) = \sum_{\mu\nu} (v | o | \mu), \quad (2.1)$$

que proporciona la siguiente expresión para la población en función de la base:

$$N = \sum_{\mu\nu} \sum_a^{occ} n_a c_{\mu,a} c_{\nu,a} \int \phi_\mu(\vec{r})^* \phi_\nu(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = \sum_{\mu} (\mathbf{PS})_{\mu\mu} = \text{tr}(\mathbf{PS}) \quad (2.2)$$

Cada uno de los elementos diagonales de  $\mathbf{PS}$  representa la población neta de Mulliken que adquieren la función de base correspondiente en la molécula o cristal. Por otra parte, los elementos no diagonales permiten obtener la población de solapamiento de dos átomos,  $A$  y  $B$ :

$$P_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu} \quad (2.3)$$

La población gruesa de Mulliken,  $Q_\mu$ , se obtiene asignando la mitad de la población de solapamiento a cada una de las funciones de base:

$$Q_\mu = P_{\mu\mu} S_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu} \frac{1}{2} (P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} + P_{\nu\mu} S_{\nu\mu}) \quad (2.4)$$

De manera que el número de electrones asociados a cada átomo se obtiene sumando todas las cargas gruesas:  $N_A = \sum_{\mu \in A} Q_\mu$  y la diferencia entre la carga nuclear y los electrones asociados proporciona finalmente la carga de Mulliken del átomo  $A$ :

$$a_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (\mathbf{PS})_{\mu\mu} \quad (2.5)$$

Entre los principales defectos de este sencillo e intuitivo método cabe destacar que el reparto equitativo de la población de solapamiento no tiene en cuenta las diferentes electronegatividades de los átomos involucrados. Además, la base debe elegirse con sumo cuidado, equilibrada y preferiblemente ortogonal. Esto es debido a que, por una parte, esta partición no converge al aumentar la base, y por otra, a que las funciones de base no ortogonales pueden conducir a poblaciones orbitales carentes de sentido físico (negativas o mayores de dos).

### Análisis de Lödwin

La ortogonalización de Lödwin [3] permite obtener poblaciones menos dependientes de la base. Para ello se transforma simétricamente la base de orbitales mediante  $\phi'_\mu = \sum_\nu S_{\nu\mu}^{-1/2} \phi_\nu$  de manera que la nueva matriz de densidad,  $\mathbf{P}' = (\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{P} \mathbf{S}^{1/2})$ , permite expresar el número de electrones como

$N = \sum_{\mu} P'_{\mu\mu}$ . Bajo esta base las poblaciones atómicas se corresponden con las sumas de los elementos diagonales de los orbitales asociados a cada uno de los átomos:

$$N_A = \sum_{\mu \in A} (\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{P} \mathbf{S}^{1/2})_{\mu\mu}, \quad (2.6)$$

Los elementos no diagonales proporcionan los índices de enlace:

$$B_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{P} \mathbf{S}^{1/2})_{\mu\nu} \quad (2.7)$$

### Análisis NPA y NBO

Por último, cabe citar los análisis NPA (*Natural Population Analysis*) y NBO (*Natural Bond Orbital*). Los orbitales naturales propuestos por Reed, Weinstock y Weinhold [4] se construyen mediante diagonalización de la matriz de densidad de primer orden en bloques atómicos. A pesar de que la construcción de estos orbitales es bastante compleja, este procedimiento tiene como ventaja que la población de cada átomo se obtiene mediante una mera suma sobre los elementos diagonales del bloque correspondiente. El análisis de orbitales naturales de enlace [5] complementa la descripción considerando bloques bicéntricos entre orbitales atómicos naturales, a fin de localizar orbitales de enlace.

#### 2.1.2.2 Localización de orbitales

Otra solución a la hora de adjudicar electrones dentro del sistema poliatómico es someter los orbitales canónicos a una transformación unitaria que los localice, dotándolos así de mayor significado químico. Estos orbitales presentan dos ventajas suplementarias: son aproximadamente transferibles y permiten una convergencia más rápida de los cálculos de interacción de configuraciones. Existen diferentes variaciones de este método según se localicen los orbitales *a priori*, por lo que son solución variacional de las ecuaciones HF, o *a posteriori*, en cuyo caso no lo son; y según el criterio de localización al que se recurra. De acuerdo con este último criterio, los procesos de localización pueden ser energéticos, espaciales o de matrices de densidad. Entre los primeros se encuentra el criterio propuesto por Edmiston y Ruedenberg [6] para la localización de orbitales a partir de la maximización de la contribución diagonal ( $i=j$ ) a la energía coulombiana bicéntrica  $E_j = 2 \sum_{i,j}^{occ} \langle \psi_i \psi_i | \psi_j \psi_j \rangle$ . El criterio desarrollado por Von Niessen [7] se basa en la maximización de la traza ( $\sum_i D_{ii}$ ) de la matriz de recubrimientos de densidad de carga:  $D_{ij} = \int \rho_i(\vec{r}) \rho_j(\vec{r}) d\vec{r}$  para los orbitales  $i, j$ . El ejemplo más extendido para la definición de orbitales localizados a partir de criterios espaciales es probablemente el de Foster y Boys [8], según el cual, se definen los orbitales localizados de manera que estén lo más alejados posible en el espacio. Para ello, definen el centroide de un orbital como su media espacial  $\langle \psi_i | \vec{r} | \psi_i \rangle$  y maximizan las diferencias entre

centroides:

$$S = \sum_{i < j} |\langle \psi_i | \vec{r} | \psi_i \rangle - \langle \psi_j | \vec{r} | \psi_j \rangle| \quad (2.8)$$

A pesar de su gran utilidad, la localización de orbitales resulta epistemológicamente débil, ya que asocia un significado físico a la función de onda aproximada. Es más, los orbitales perfectamente localizados no existen en las moléculas reales, ya que daría lugar a discontinuidades en la densidad. Un orbital perfectamente localizado debería caer desde un valor cuyo cuadrado proporcione la densidad en el interior de su dominio a 0 en el exterior del mismo. El orbital en cuestión sería pues no derivable en los límites de su dominio (ver Fig. 2.12). Es más, estas particiones serían inoperantes para la función de onda exacta. Su aplicación al estado sólido no está además exenta de ambigüedades, debido a que la existencia de conjuntos equivalentes de orbitales localizados se ve favorecida por la alta coordinación.

### 2.1.3

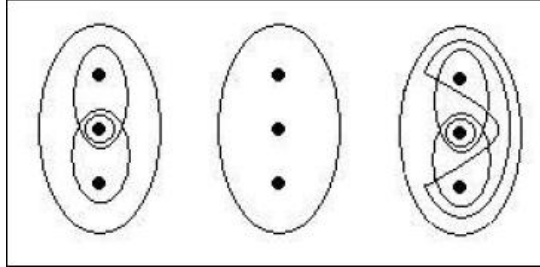
#### División del espacio real

La definición de los pares electrónicos en el espacio real permite recuperar una visión más cercana a la intuición e independiente del método de resolución de la ecuación de Schrödinger. La topología constituye la herramienta matemática apropiada para dicha división de los sistemas cristalinos en contribuciones atómicas y sub-atómicas. Es por ello, que la primera parte de esta sección irá dedicada a introducir los conceptos básicos del análisis topológico de los sistemas dinámicos gradientes. Para que dicha topología esté cargada de significado químico es necesario disponer de una función local que describa las propiedades relevantes de la estructura química. La segunda parte de esta sección irá por lo tanto dedicada a describir las principales funciones de localización de pares que permiten recuperar, por medio de la topología, una división del espacio en contribuciones de Lewis.

#### 2.1.3.1 Conceptos: topología

El concepto de espacio topológico nace en un intento de extender los conceptos del espacio euclídeo a espacios abstractos carentes de métrica pero en los que se mantiene la teoría de conjuntos así como la noción de continuidad. Se entiende que una topología sobre un conjunto  $X$  es una colección  $J$  de subconjuntos de  $X$  con las siguientes propiedades:

1.  $\emptyset$  y  $X$  están en  $J$ .
2. La unión de los elementos de cualquier subcolección de  $J$  está en  $J$ .



2.1 Algunas topologías posibles sobre un conjunto de 3 elementos. a)  $[X, \emptyset, \{a, b\}, \{b\}, \{b, c\}]$  b)  $[X, \emptyset]$ . c)  $[X, \{a, b\}, \{b, c\}, \{a, c\}, \{a\}, \{b\}, \{c\}, \emptyset]$ .

3. La intersección de los elementos de cualquier subcolección finita de  $J$  está en  $J$ .

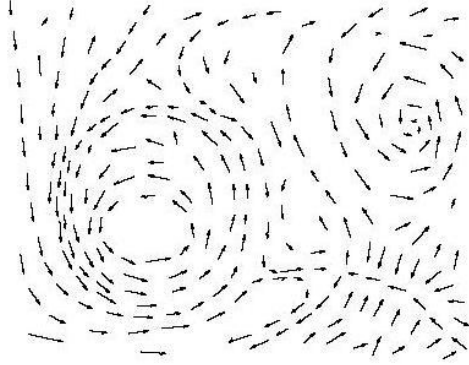
El par ordenado  $(X, J)$  de un conjunto  $X$  para el que se ha definido una topología  $J$  se llama espacio topológico, si bien  $J$  suele omitirse. Por ejemplo, sea  $X$  un conjunto de tres elementos,  $X = \{a, b, c\}$ , algunas de las topologías posibles serían (Fig. 2.1):

- $X, \emptyset, \{a, b\}, \{b\}, \{b, c\}$
- $X, \emptyset$
- $X, \{a, b\}, \{b, c\}, \{a, c\}, \{a\}, \{b\}, \{c\}, \emptyset$

Como ejemplo de espacio topológico recurriremos al espacio métrico  $\mathbb{R}^q$ , conocido como topología métrica. Así, dado un sistema  $A$  definido en  $\mathbb{R}^q$ , el cuadrado de la distancia euclídea entre dos puntos  $x$  e  $y$  del sistema viene dado por  $d^2(x, y) = \sum_{i=1}^q (x_i - y_i)^2$ . Suponiendo que nuestro sistema  $A$  definido en  $\mathbb{R}^q$  es capaz de evolucionar con el tiempo  $t$ , el conjunto de puntos alcanzables consituye su conjunto de definición  $M$ . Dicha evolución en muchas ocasiones está ligada por ciertas funciones  $G(x_i)$  que permanecen invariables frente a  $t$ ,  $G_m[x_i(t)] = G_m[x_i(0)]$ . La variación geométrica de los puntos de definición de estas funciones,  $x(t)$ , está limitada dentro de un subconjunto de  $M$  denominado variedad. Esta noción no es sino una generalización de la de curva en  $\mathbb{R}^2$  y la de superficie en  $\mathbb{R}^3$ .

Se denomina sistema dinámico a un campo de vectores ligados por una variedad  $M$  (Fig. 2.2). Si dicho campo tiene derivadas parciales continuas, el campo de vectores  $X(m)$  no presenta discontinuidades y la solución del sistema de ecuaciones:

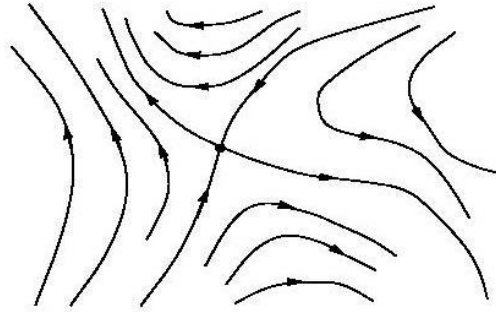
$$\frac{dm}{dt} = X(m), \tag{2.9}$$



**2.2** Sistema dinámico en un plano. Debe notarse que tan sólo se encuentran representados algunos vectores para visualizar el campo. Tomado de [9].

con  $m = (t; x; c_\alpha)$  presenta como propiedad la unicidad local. En el caso del estudio del enlace que nos concierne, y puesto que consideramos que el enlace es una propiedad local de la materia, la función potencial se define en el espacio real y por tanto, las variables  $x$  se asocian a las coordenadas espaciales, los parámetros de control,  $c_\alpha$ , a las coordenadas nucleares y la variable  $t$  al tiempo. La parte derecha de la ecuación 2.9 puede interpretarse como un campo de vectores, mientras que la parte izquierda puede asimilarse a un campo de velocidades en  $M$ . De esta manera la ecuación tomaría el aspecto de una ecuación de movimiento en el espacio de las coordenadas internas del sistema.

La integración de la ecuación 2.9 respecto al tiempo para unas condiciones iniciales da lugar a una solución única denominada trayectoria en  $M$ . Sea  $p$  un punto de  $M$  cuyo comportamiento en el tiempo viene definido por  $p(t) = h_t(p)$ . Se denominan  $\alpha(p)$  y  $\omega(p)$  a los conjuntos límites de  $p(t)$  en  $M$  cuando  $t$  tiende respectivamente a  $-\infty$  y  $+\infty$ . El conjunto de puntos que definen las trayectorias de un mismo conjunto  $\omega$ -límite se conoce como variedad estable del conjunto límite, mientras que el de los puntos que definen las trayectorias de un mismo conjunto  $\alpha$ -límite se denomina variedad inestable. Ambos tipos de variedades son mutuamente excluyentes. Un atractor,  $K$ , del sistema dinámico es un conjunto cerrado invariable en  $h_t$  que continúa el conjunto  $\omega$ -límite para todo punto en un entorno de  $K$  en  $M$  y tal que si  $\alpha(p) \in K$ ,  $p \in K$ .

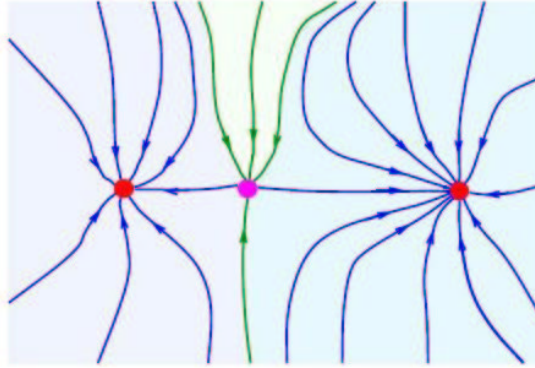


2.3 Representación de fase de un sistema dinámico. Tomado de [9].

Existen dos tipos de puntos en los sistemas dinámicos: errantes,  $b$ , que admiten un entorno  $B$  tal que  $h_t(b)$  no retorna a  $B$  para tiempos suficientemente grandes; y no errantes, a cuyo entorno retornan indefinidamente las trayectorias. El conjunto de trayectorias de un sistema dinámico conforma lo que denominamos su representación de fase. El concepto se ilustra en la Fig. 2.3, donde el punto crítico representado es un punto no errante ya que continúa los  $\omega$ -límites que convergen y los  $\alpha$ -límites de las trayectorias que salen de él. La cuenca de un atractor  $K$  es el mayor conjunto abierto de puntos de la variedad  $M$  dentro del cual las trayectorias originadas finalizan en  $K$  y constituye la variedad estable del atractor. Debe tenerse en cuenta que el atractor no pertenece a su cuenca.

Con estos conceptos es posible dividir el espacio en un número finito de subconjuntos, ya sean las cuencas de atracción de los atractores o, por analogía, las cuencas de repulsión de los repulsores, de manera que el espacio responde a la definición axiomática de espacio topológico. La separatriz es el conjunto de puntos que no pertenecen a una cuenca, la variedad estable de un conjunto límite que no pertenece a un atractor. En la Fig. 2.4 se muestra la representación de fase de un sistema dinámico en el que la separatriz aparece en verde y las cuencas en azul. Pueden verse tres conjuntos límite. El punto magenta no es un atractor porque constituye el conjunto  $\alpha$ -límite de las dos trayectorias salientes marcadas en azul. Es un conjunto límite, cuya variedad estable es la separatriz.





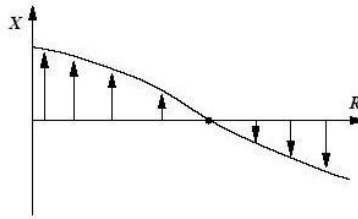
2.4 Representación de fase de un sistema dinámico. Cuencas en azul y separatriz en verde. Tomado de [9].

Siempre que aparece una separatriz entre dos repulsores, necesariamente están presentes un par de líneas gradiente que los conectan entre sí (ver Fig. 2.4), de manera que aparecen relaciones binarias entre repulsores cuyas cuencas están o bien separadas por una separatriz común o bien completamente desconectadas. El conjunto de estas relaciones binarias permite simplificar la estructura del campo en su grafo de conexión. Las separatrices satisfacen la ecuación:

$$\int_S \nabla V(\vec{r}) \cdot \vec{n}(\vec{r}) d\vec{s} = \vec{0} \quad (2.10)$$

En el caso de que los conjuntos límite sean puntos, se habla de puntos límite o puntos críticos, que se caracterizan por sus índices y exponentes “característicos” (o de Lyapounov). El número, tipo y localización de estos puntos determinan las características del campo.

Consideremos el caso de un conjunto de definición de dimensión 1 (véase Fig. 2.5). El grafo se obtiene rotando cada vector de campo  $90^\circ$  en el sentido antihorario. El exponente característico es la pendiente de la curva representativa del campo vectorial en el punto crítico ( $X=0$ ). El número de exponentes equivale generalmente a la dimensión del espacio. Por otra parte, el índice es la dimensión de la variedad inestable del punto crítico, cero en nuestro ejemplo. En el caso de los atractores, el exponente es negativo, y 1 el índice si se trata de un punto límite. Un punto límite cuyo exponente característico es dis-



2.5 Sistema dinámico unidimensional y el grafo de su campo vectorial. Tomado de [9].

tinto de cero es un punto crítico hiperbólico, mientras que en el caso contrario se denomina no hiperbólico o degenerado.

En dos dimensiones aparecen dos tipos de puntos límites (o puntos críticos): nodales y espirales. Los puntos de silla poseen una variedad estable y una variedad inestable, ambas de dimensión 1 y con exponentes de distinto signo. En cuanto a los atractores, la variedad estable es de dimensión 2. En el caso de un atractor nodal se pueden determinar dos direcciones según los exponentes denominadas dirección rápida y dirección lenta. En el caso de un atractor espiral no se pueden definir estas direcciones, ya que los exponentes son un par de números complejos conjugados. La parte real de cada exponente característico de un punto hiperbólico es diferente de cero (véase la Tabla 2.6). Un punto crítico con dos exponentes característicos iguales se denomina degenerado mientras que un punto crítico hiperbólico no degenerado se denomina elemental. En tres dimensiones un punto límite puede ser nodal a lo largo de las tres dimensiones o tan sólo a lo largo de una y espiral a lo largo de las otras dos. Índices y exponentes de las múltiples posibilidades se reflejan en la Tabla 2.7.

Los sistemas dinámicos más sencillos son los sistemas dinámicos gradientes, contruidos a partir del gradiente de una función  $V$  denominada potencial,  $\nabla V = \vec{i} \frac{\partial V}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial V}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial V}{\partial z}$ .

$$\begin{array}{ccccc} \mathbb{R}^3 & \rightarrow & \mathfrak{R} & \rightarrow & \mathbb{R}^3 \\ \vec{r} & \rightarrow & V(\vec{r}) & \rightarrow & X(\vec{r}) = \nabla V(\vec{r}) \end{array} \quad (2.11)$$

## 2.6 Índices y exponentes de Lyapounov para los puntos hiperbólicos de un sistema 2D.

| Tipo             | Índice | Exponentes  |
|------------------|--------|-------------|
| atractor espiral | 0      | $-a \pm ib$ |
| atractor nodal   | 0      | $-a$ $-b$   |
| punto de silla   | 1      | $a$ $-b$    |
| repulsor espiral | 2      | $a \pm ib$  |
| repulsor nodal   | 2      | $a$ $b$     |

## 2.7 Índices y exponentes de Lyapounov para los puntos hiperbólicos de un sistema 3D.

| Tipo                          | Índice | Exponentes       |
|-------------------------------|--------|------------------|
| atractor espiral nodal        | 0      | $-a \pm ib$ $-c$ |
| atractor nodal                | 0      | $-a$ $-b$ $-c$   |
| punto de silla e spiral nodal | 1      | $-a \pm ib$ $c$  |
| punto de silla nodal          | 1      | $-a$ $-b$ $c$    |
| punto de silla espiral nodal  | 2      | $a \pm ib$ $-c$  |
| punto de silla nodal          | 2      | $-a$ $b$ $c$     |
| repulsor espiral nodal        | 3      | $a \pm ib$ $c$   |
| repulsor nodal                | 3      | $a$ $b$ $c$      |

Las trayectorias de este sistema dinámico gradiente pueden escribirse en términos de las curvas:

$$\vec{r}(t) = \vec{r}(t_0) + \int_{t_0}^t \nabla V(\vec{r}(t)) dt, \quad (2.12)$$

también conocidas como líneas de flujo o de campo y de características bien conocidas:

- Las trayectorias  $\nabla V$  sólo pueden cortarse en los puntos críticos, por todos los demás puntos del espacio tan sólo pasa una trayectoria.
- El vector  $\nabla V(\vec{r})$  es tangente a la trayectoria en cada punto.
- Las trayectorias  $\nabla V(\vec{r})$  son perpendiculares a las líneas isoescalares.
- Todas las trayectorias nacen en un punto donde  $\nabla V(\vec{r}) = \vec{0}$  o en el infinito.

Estos sistemas no presentan puntos errantes debido a que la función potencial es monótonamente creciente respecto a las trayectorias. Generalmente,

los conjuntos límites de los sistemas dinámicos gradientes son de dimensión 0, consecuencia directa de que la función potencial tenga derivada continua en todo el conjunto de definición. Las excepciones que se encuentran en química corresponden a sistemas cuya simetría es continua. En este caso, la dimensión se reduce de 3 a 2 para la simetría cilíndrica, a 1 para la simetría esférica y a 0 para el grupo de todas las traslaciones.

Los puntos críticos aparecen en puntos nodales donde

$$\nabla V(\vec{r})|_{\vec{r}=\vec{r}_c} = 0, \quad (2.13)$$

y su caracterización se basa en el estudio del comportamiento del sistema dinámico en sus cercanías. Desarrollando  $\nabla V(\vec{r})$  en torno a  $\vec{r}_c$  y truncando a primer orden:

$$\frac{\partial \nabla V(\vec{r})}{\partial t} \simeq \nabla V(\vec{r}_c) + \mathcal{J}(\vec{r} - \vec{r}_c) = \mathcal{J}(\vec{r} - \vec{r}_c), \quad (2.14)$$

siendo el jacobiano,  $\mathcal{J}$ , del campo de vectores en el punto crítico equivalente al hessiano,  $\mathcal{H}$  del campo escalar asociado

$$\mathcal{J}(\nabla V) = \mathcal{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \end{pmatrix}_{\vec{r}_c} \quad (2.15)$$

Debido a que  $\mathcal{H}$  es una matriz simétrica, el sistema tiene solución analítica:

$$\eta_i(t) = \eta_i(t_0) e^{\lambda_i(t-t_0)}, \quad i = 1, 3, \quad (2.16)$$

donde los tres valores propios de  $\mathcal{H}$ ,  $\lambda_i$ , son los exponentes característicos o de Lyapounov. Su naturaleza real asegura la inexistencia de puntos espirales en los sistemas dinámicos gradientes. En la práctica, para encontrar los  $\lambda_i$  se resuelve el determinante secular  $|\mathcal{H} - \lambda \mathcal{I}| = 0$ . El rango  $r$  de la matriz hessiana es el número de valores propios no nulos y su firma  $s$  es el exceso de valores propios positivos con respecto a los negativos. En base a estos conceptos, cada punto singular de  $V(\vec{r})$  se caracteriza por el par  $(r, s)$ . Los posibles puntos críticos de rango 3 se encuentran reflejados en la Tabla 2.8. El número de puntos críticos de un sistema está sometido a ciertas restricciones. Para un sistema finito, el número de puntos críticos satisface la relación de Hopf-Poincaré:

$$n_{(3,-3)} - n_{(3,-1)} + n_{(3,+1)} - n_{(3,+3)} = 1, \quad (2.17)$$

y para un sistema periódico infinito se cumple la relación de Morse:

$$n_{(3,-3)} - n_{(3,-1)} + n_{(3,+1)} - n_{(3,+3)} = 0 \quad (2.18)$$

2.8 Caracterización de los puntos críticos de rango  $r=3$ .

| $(r, s)$  | Valores Propios                           | Caracterización   |
|-----------|---|---|
| $(3, +3)$ | $\lambda_3, \lambda_2, \lambda_1 > 0$     | Mínimo local. <i>Fuente</i>   |
| $(3, +1)$ | $\lambda_3, \lambda_2 > 0, \lambda_1 < 0$ | Punto de silla 2. Mínimo de $V(r)$ en el plano definido por los vectores $\eta_3$ y $\eta_2$ y máximo en la dirección perpendicular |
| $(3, -1)$ | $\lambda_3 > 0, \lambda_2, \lambda_1 < 0$ | Punto de silla 1. Máximo de $V(r)$ en el plano definido por los vectores $\eta_1$ y $\eta_2$ y mínimo en la dirección perpendicular |
| $(3, -3)$ | $\lambda_3, \lambda_2, \lambda_1 < 0$     | Máximo local. <i>Sumidero</i>   |

La partición del espacio en cuencas topológicas no solapantes permite definir propiedades asociadas a cada uno de estos subsistemas. El valor medio de la propiedad  $A$  asociada al operador  $\hat{A}$  en una cuenca  $\Omega$  equivale a la integral de la densidad de propiedad,  $\rho_A(\vec{r})$ , extendida a dicha cuenca:

$$A(\Omega) = \langle \hat{A} \rangle_{\Omega} = \int_{\Omega} \int_{\Omega} (N/2) \psi^* \hat{A} \psi d\tau d\tau' + (\hat{A} \psi)^* \psi = \int_{\Omega} \rho_A(\vec{r}) d\tau, \quad (2.19)$$

Si la división topológica del espacio tiene además asociado un significado químico, las propiedades de cuenca obtenidas pueden asociarse a entidades. Por ejemplo, si la topología recupera los átomos del sistema, la integración de la carga sobre dichas cuencas permite obtener valores de cargas atómicas. Puesto que estas regiones rellenan el espacio por yuxtaposición, las propiedades obtenidas son aditivas y recuperan el valor total de dicha propiedad en el sistema:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{\Omega} \langle \hat{A} \rangle_{\Omega} \quad (2.20)$$

El estudio de la topología de un sistema permite pues determinar dos tipos de propiedades. Por una parte, la localización de sus puntos críticos permite caracterizar las propiedades básicas del sistema, como su estructura y su estabilidad. Por otra parte, la integración de densidades sobre sus cuencas nos permite acercarnos a las propiedades de los subsistemas y comprender las contribuciones de cada uno de ellos al valor total del sistema. A continuación se presentan diversas funciones potenciales cuyos gradientes inducen en el espacio real ( $x \in \mathbb{R}^3$ ) topologías dinámicas gradientes con pleno significado químico. En primer lugar, se exponen brevemente los resultados obtenidos por Bader y colaboradores [10] en el estudio de la topología del gradiente de la densidad electrónica. Si bien esta partición no conduce a regiones de enlace sino que las diversas cuencas se asocian a los átomos del sistema, es impensable no llevar aquí a cabo una revisión de la misma debido a su relevancia

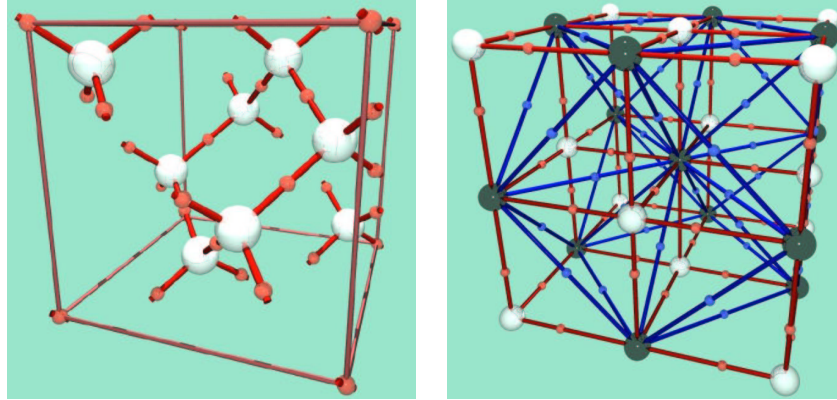
histórica como la primera aplicación de la topología en el espacio químico. Posteriormente, se revisarán las opciones más extendidas del análisis del enlace, potenciales todos ellos cuyo gradiente es capaz de recuperar las entidades de Lewis en el espacio tridimensional a través de diferentes métodos de cálculo y/o asociados a diferentes significados físicos.

### 2.1.3.2 La densidad electrónica

La teoría de átomos en moléculas (*Atoms In Molecules*, AIM) [10] recurre al gradiente de la densidad electrónica como función inductora de la topología en el espacio real. Llegados a este punto, es necesario hacer un inciso. Puesto que la derivada de la densidad no es continua en las posiciones nucleares, la teoría de AIM sustituye la densidad por una función gemela “bien comportada”, hecho que obviaremos de ahora en adelante. El uso del gradiente de la densidad como inductor de la topología conlleva importantes consecuencias físicas: la recuperación del teorema del virial a subsistemas. El teorema del virial no es válido en general para subsistemas, ya que en este caso debe recurrirse a la energía cinética local, cuya definición incluye un término extra dependiente de la laplaciana. Puesto que las regiones de Bader están limitadas por flujo nulo de la densidad, y de acuerdo con el teorema de la divergencia, la integral de dicho término resulta nula en las cuencas de Bader, y el valor medio de la energía cinética se corresponde con el valor medio de la energía cinética local definida positiva.

Puesto que por norma general la densidad alcanza su valor máximo en las posiciones nucleares, la topología de la densidad proporciona una partición del espacio en cuencas asociadas a los átomos. Existe una sola excepción a esta observación, y es que en ciertos sistemas multielectrónicos aparecen atractores no nucleares [11] de baja densidad (en torno a las centésimas de u.a.). Estos máximos son conocidos como máximos no nucleares (*non nuclear maxima*, nnm) y su naturaleza será discutida más adelante (Sección 2.3.4.2). En el caso de moléculas poliatómicas y cristales, las separatrices entre cuencas conforman por lo tanto las superficies interatómicas.

Puesto que dentro de un sistema dinámico estructuralmente estable no aparecen trayectorias heteroclínicas (ver Sección 4.3.1), las dos trayectorias que nacen en los puntos (3,-1) convergen sobre dos atractores, formando el camino de enlace entre átomos enlazados. La representación gráfica de los caminos de enlace y de los puntos críticos de enlace da lugar al grafo molecular (ver Fig. 2.9). La integración de propiedades sobre las cuencas de AIM da lugar a magnitudes que se corresponden con el concepto tradicional de “propiedades atómicas”. Así pues, el promedio de la densidad sobre una cuenca,  $\Omega$ , asociada al átomo,  $A$ , da lugar a la carga electrónica de dicho



**2.9** Grafos topológicos cristalinos del diamante y de la estructura *B1* del NaCl. Los núcleos se representan mediante esferas de distintos colores e igual tamaño. Los puntos de enlace se representan mediante esferas más pequeñas. Las líneas que nacen de éstos representan las líneas de enlace. Tomado de [12].

átomo:

$$q(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) d\tau \quad (2.21)$$

La integración sobre átomos de AIM resulta también de gran utilidad a la hora de definir órdenes de enlace, tal y como se repasará en la Sección 4.3.2.

La topología de la densidad permite avanzar ciertas ideas sobre la clasificación de enlaces que serán desarrolladas en la siguiente sección 2.1.3.3. En primer lugar, las cuencas de los cristales iónicos presentan una carga muy cercana a su número de oxidación nominal, y se encuentran unidos por interacciones de capa cerrada, con una densidad baja y una laplaciana positiva en los puntos de enlace. En el extremo opuesto se encuentran los enlaces covalentes, en los que se produce una acumulación de carga entre los átomos que se ve reflejada en una alta densidad y laplaciana negativa en los puntos (3,-1). La característica más llamativa del enlace metálico, como puede deducirse del modelo básico de la nube electrónica, es la increíble planaridad de su densidad, que da lugar a valores muy bajos tanto de la densidad como de su laplaciana en los puntos de enlace. Finalmente, y en lo que a los cristales moleculares respecta, éstos se identifican fácilmente por la presencia de superficies de flujo nulo que encierran fragmentos moleculares, débilmente interaccionantes entre sí. Estos conceptos se pueden utilizar para elaborar un diagrama triangular que permite clasificar los sólidos según la naturaleza general de su enlace [13].

### 2.1.3.3 La laplaciana

Los conceptos de átomo, enlace químico, grafo y estructura molecular o cristalina quedan definidos inequívocamente dentro de la teoría de átomos en moléculas gracias al análisis de la topología inducida por la densidad electrónica. Sin embargo, esta función presenta (salvo raras excepciones) únicamente máximos en los núcleos, a partir de los cuales la densidad cae monótonamente. Es por ello, que para la caracterización de los enlaces y la partición de los átomos en capas es necesario recurrir a la topología inducida por otra función. La expresión local del teorema del virial (u.a.):

$$\frac{1}{4}\nabla^2\rho(\vec{r}) = 2G(\vec{r}) + V(\vec{r}), \quad (2.22)$$

donde  $\nabla^2\rho(\vec{r})$  es la laplaciana de la densidad,  $G(\vec{r})$  la densidad de energía cinética definida positiva y  $V(\vec{r})$  la densidad de energía potencial, resulta muy esclarecedora en este sentido. Puesto que  $G(\vec{r})$  y  $V(\vec{r})$  son positivas y negativas respectivamente en todo el espacio, el signo de la laplaciana determina cuál de las contribuciones se encuentra localmente en exceso respecto al valor medio del virial de -2.

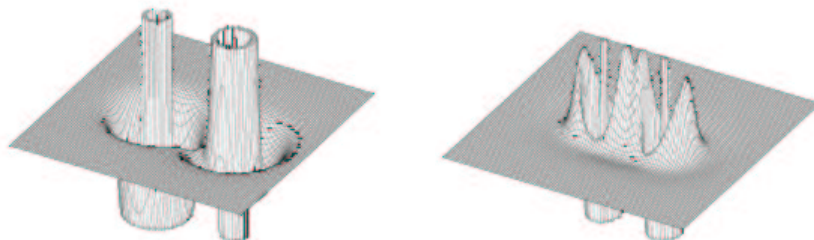
El significado de la laplaciana se puede enfocar también a partir de su relación con el gradiente de la densidad según el teorema de la divergencia. De acuerdo con este teorema, el valor negativo/positivo de la laplaciana de una función escalar en un punto indica que existe un flujo neto del gradiente del escalar entrando/saliendo en un volumen infinitesimal centrado en el mismo. Por lo tanto, el valor de la laplaciana de la densidad es capaz de caracterizar las zonas de concentración y depleción de la densidad electrónica [14]. Con el fin de establecer una relación directa entre ambos conceptos, resulta más apropiado utilizar  $-\nabla^2\rho$ , de manera que las zonas de enriquecimiento se corresponden con un valor positivo de la función.

El comportamiento general de la laplaciana se ilustra para dos ejemplos en la Fig. 2.10. En el límite en el que  $r \rightarrow r_A$ , la laplaciana tiende a  $-\infty$ . Este comportamiento se puede derivar fácilmente de la expresión para la densidad en las cercanías de los núcleos  $\rho(\vec{r}) = Ne^{-\zeta r}$  (debe recordarse que dicho valor no está definido para  $r = r_A$ ):

$$\nabla^2\rho(\vec{r}) = Ne^{-\zeta r} \left( \zeta^2 - 2\frac{\zeta}{r} \right) \quad (2.23)$$

Por otra parte, puesto que la densidad tiende a cero exponencialmente a grandes distancias, la laplaciana hace otro tanto a medida que nos alejamos de los núcleos. Entre ambas asíntotas, la laplaciana de los átomos libres muestra una serie de máximos y mínimos que adoptan la forma de cortezas esféricas (puntos críticos degenerados de rango 2) que recuperan el número de capas atómicas esperadas hasta el cuarto periodo de la tabla periódica. Esta capacidad de la laplaciana para desglosar las capas de los átomos se mantiene en





**2.10** Mapas de  $-\nabla^2\rho(\vec{r})$  en un plano que contiene los núcleos. a) molécula de MgO (Mg a la izquierda y O a la derecha). b)  $C_2$ .

los compuestos iónicos. En la Fig.2.10a puede verse cómo la laplaciana divide el espacio del MgO en dos cuencas (capas K y L) para el oxígeno y otras dos para el magnesio, que se encuentra ionizado en  $Mg^{+2}$ . En comparación con los compuestos iónicos, donde las capas de los iones mantienen su independencia, en los enlaces con compartición de electrones se observa una única capa de fuga (o valencia) compartida por los átomos implicados (véase  $C_2$  en Fig. 2.10b). Las cuencas delimitadas por las superficies de flujo nulo de la laplaciana se denominan concentraciones de carga de la capa de valencia (*Valence Shell Charge Concentration, VSCC*) y se corresponden con los pares electrónicos tal y como los localiza la teoría de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia o VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*).

Puesto que la laplaciana resulta de sumar los tres curvaturas principales de la densidad, los puntos críticos de enlace se caracterizan por presentar dos curvaturas negativas ( $\lambda_1, \lambda_2$ ), que definen un plano tangente a la superficie interatómica en dicho punto, y una curvatura positiva ( $\lambda_3$ ), cuyo vector asociado es tangente al camino de enlace. Por lo tanto, la utilización de la laplaciana como criterio de enlace, se reduce a estudiar la competición entre la concentración de la densidad desde las direcciones perpendiculares al camino de enlace, y la depleción en la dirección paralela a él. Es más, en ausencia de simetría que fije sus valores (p. ej. en moléculas lineales)  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ , permiten obtener información sobre la elipsidad o multiplicidad del enlace.

#### 2.1.3.4 ELI

El desarrollo de los indicadores de localización, ELI-d [15] y ELI-q [16], se basa en el método que Kohout y colaboradores han dado en llamar, de poblaciones restringidas. De acuerdo con este método, dos propiedades dependientes del espacio se interconectan: la propiedad de control se usa como base para dividir el espacio en microceldas compactas, mutuamente excluyentes y que

rellenan el espacio. El volumen de estas celdas viene determinado por la integración a un valor prefijado de dicha propiedad. Se integra entonces la otra propiedad, conocida como propiedad de muestreo, en cada una de las celdas de manera que se obtiene una distribución discreta de la misma. Las dos propiedades que se utilizan en la definición de la ELI son la densidad electrónica y la densidad de pares de mismo espín. Si la cantidad que se muestrea es la densidad de pares para volúmenes de carga fija, nos encontramos ante ELI-q,  $Y_q^\sigma$ . Si por el contrario, se muestrea la densidad para volúmenes de densidad de pares de mismo espín fija, tenemos la definición de ELI-d,  $Y_D^\sigma$ . Desarrollando la expresión para esta última, tenemos que una vez determinada la partición  $\Omega_i$ , y para volúmenes de celdas lo suficientemente pequeños, las integrales sobre la propiedad de muestreo,  $D^{\sigma\sigma}$ , se pueden aproximar por:

$$D^{\sigma\sigma}(\Omega) = \int_{\Omega} \int_{\Omega} \rho_2^{\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \simeq \frac{1}{12} V(\Omega)^{8/3} g(\Omega) \quad (2.24)$$

$g(\Omega)$  representa la curvatura del agujero de Fermi en la región  $\Omega$ . Puesto que para ELI-d el valor de  $D^{\sigma\sigma}$  está prefijado, integramos sobre la propiedad de muestreo:

$$Q^\sigma(\Omega) = \int_{\Omega} \rho^\sigma(\vec{r}) d\vec{r} \simeq \rho_\sigma(\Omega) V(\Omega), \quad (2.25)$$

y sustituyendo el valor de  $V(\Omega)$  derivado de la Ec. 2.24 en 2.25:

$$Q^\sigma(\Omega) \simeq (D^{\sigma\sigma})^{3/8} \rho(\Omega) \left( \frac{12}{g(\Omega_i)} \right)^{3/8} \quad (2.26)$$

A fin de establecer un indicador independiente de la propiedad de control, se define ELI-d como:

$$Y_D^\sigma(\Omega_i) = \rho(\Omega_i) \left( \frac{12}{g(\Omega)} \right)^{3/8}, \quad (2.27)$$

de manera que ELI-d es proporcional a la carga y al volumen de cada microcelda:

$$Y_D^\sigma(\Omega_i) = \frac{Q_i^\sigma}{(D^{\sigma\sigma})^{3/8}} \simeq \rho(\Omega_i) \frac{V_i}{(D^{\sigma\sigma})^{3/8}} = \rho(\Omega_i) \bar{V}_D(\Omega_i) \quad (2.28)$$

Para  $D^{\sigma\sigma}$  infinitesimalmente pequeños, las posiciones discretas pueden considerarse aproximadamente continuas, de manera que el índice se puede definir en función de propiedades locales:

$$Y_D^\sigma(\Omega_i)|_{D^{\sigma\sigma} \rightarrow 0} \longrightarrow Y_D^\sigma(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) \left( \frac{12}{g(\vec{r})} \right)^{3/8} \quad (2.29)$$

Se puede demostrar que la relación entre el intercambio de las propiedades de control y de muestreo da lugar a:

$$Y_D^\sigma(\vec{r}) = \left( \frac{1}{Y_D^\sigma(\vec{r})} \right)^{3/8}, \quad (2.30)$$

expresión que será de gran utilidad en discusiones futuras.

### 2.1.3.5 LOL

Partiendo de la capacidad de la densidad de energía cinética para reflejar los efectos no locales de la matriz de densidad de primer orden, Schmider y Becke [17–19] proponen utilizar el localizador de orbitales localizados (LOL) como indicador de los efectos de enlace. Puesto que la densidad de energía cinética no cuenta con una definición única, se puede recurrir de manera pragmática a la densidad definida positiva,  $G$ :

$$G(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i (\nabla \psi_i(\vec{r}) \cdot \nabla \psi_i^*(\vec{r})) = \frac{1}{2} (\nabla \cdot \nabla') \Gamma_1(\vec{r}; \vec{r}')|_{\vec{r}'=\vec{r}} \quad (2.31)$$

Esta función no refleja directamente el apareamiento debido a que la dependencia de la energía cinética con la densidad domina las características de  $G$  en las regiones de alta densidad electrónica (regiones de *core*), apantallando el enlace. Resulta necesario, al igual que en la definición de la ELF, compararla con un sistema de referencia apropiado, el gas de electrones de la misma densidad:

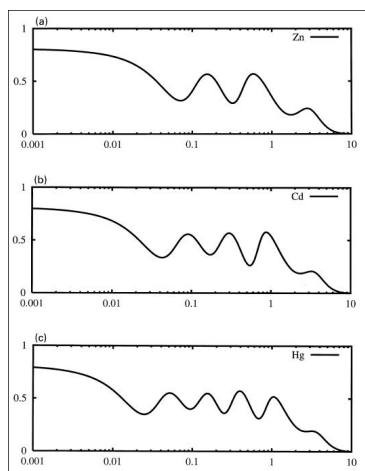
$$G_0 = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} \quad (2.32)$$

El cociente  $t = G_0/G$  está limitado inferiormente por 0, ya que la densidad de energía cinética definida positiva no puede alcanzar valores negativos por definición. Sin embargo, no está limitado superiormente, por lo que se proyecta en el intervalo  $[0,1]$ :

$$v = \frac{t}{1+t} \quad (2.33)$$

Esta cantidad es una medida relativa de la energía cinética local, que toma valores altos en aquellas regiones en las que la densidad de energía cinética es baja en comparación con la del gas de electrones y viceversa. El valor  $t=1$  ( $v=1/2$ ) corresponde a regiones donde la energía cinética local de los electrones es la misma que para el gas de electrones de la misma densidad. Los valores de  $v$  menores que  $1/2$  van asociados a regiones donde los electrones tienen una energía cinética mayor de la esperada a partir de su densidad local.

La distribución de máximos y mínimos de la  $v$  revela la estructura atómica en capas [17] y es capaz de identificar los enlaces covalentes debido a la presencia de isosuperficies cerradas entorno a los átomos implicados. De hecho,

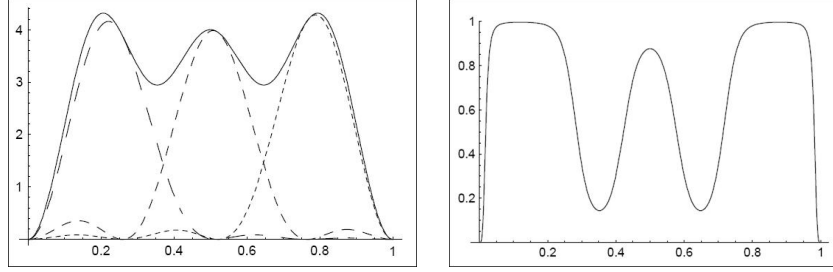


2.11 LOL para tres elementos del grupo 12 a) Zn, b) Cd, c) Hg a partir de funciones de onda HF. Abscisas en escala logarítmica. Tomado de [17].

los valores  $v > \frac{1}{2}$  no sólo tienen lugar en los enlaces sino también en los lugares comúnmente asociados a pares solitarios.

El nombre de la función proviene de su invarianza con respecto a transformaciones unitarias, que permite reformularla en términos de un conjunto de orbitales cualesquiera. Recurriendo a orbitales localizados, cuyos puntos estacionarios indican la posición de los pares electrónicos y las capas atómicas, se observa que coinciden con la posición de los máximos del LOL. En los puntos estacionarios de los orbitales localizados se cumple  $\nabla\psi = \vec{0}$ , de manera que  $t$  adquiere un valor alto debido a que el denominador se hace muy pequeño. Así, la variable finita  $v$  se acerca a 1. Por otra parte, el denominador es relativamente alto en las zonas de superposición entre capas, por lo que  $t$  y  $v$  son relativamente pequeños en esas regiones. Es decir, los máximos de  $v$  (cerca de 1) marcan la posición de los puntos estacionarios de los orbitales localizados mientras que los valores pequeños de  $v$  sitúan la superposición de los mismos.

Si bien el contenido químico del LOL es similar al de la ELF, el localizador de orbitales localizados carece de carácter cuantitativo. Es más, la relación de la densidad de energía cinética con la ELF [21], así como con los orbitales localizados [20, 22], fue establecida por Savin *et al.* (Fig. 2.12). Al igual que en el caso de ELF, se ha propuesto una versión del LOL derivada de la teoría del funcional de la densidad que no hace uso de  $\Gamma_1(\vec{r}; \vec{r}')$ , sino únicamente de



2.12 a) Orbitales localizados al cuadrado (línea discontinua) y su suma, la densidad (línea continua) en función de la posición. b) La función de localización electrónica en función de la posición, cuyos máximos muestran las regiones de localización de orbitales. Tomado de [20].

la densidad y sus derivadas. Este LOL es particularmente apropiado para el estudio del enlace a partir de resultados experimentales [19].

#### 2.1.3.6 EPLF

Esta función permite la localización de pares electrónicos a partir de medidas estadísticas de posiciones de electrones en configuraciones Monte Carlo:

$$d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) = \left\langle \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \min_{\sigma_j=\sigma_i} |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \right\rangle \right\rangle \quad (2.34)$$

$$d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r}) = \left\langle \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \min_{\sigma_j \neq \sigma_i} |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \right\rangle \right\rangle \quad (2.35)$$

$$EPLF = \frac{d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) - d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r})}{d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) + d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r})} \quad (2.36)$$

donde los  $\vec{r}_i$  son las posiciones de los  $N$  electrones para una configuración dada,  $\sigma_i$  es el espín del electrón  $i$ ,  $\langle \langle \dots \rangle \rangle$  es la media estocástica sobre las configuraciones Monte Carlo y  $d_{\sigma\sigma}(\vec{r})$  es la distancia media entre un electrón en  $\vec{r}$  y el electrón de mismo espín más cercano.

La función EPLF toma valores en el intervalo  $[-1,1]$ , de manera que en las regiones del espacio donde los electrones no están apareados las distancias  $d_{\sigma\sigma}(\vec{r})$  y  $d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r})$  son semejantes, por lo que  $EPLF \approx 0$ . Por el contrario, si los electrones de espines opuestos se encuentran apareados, tenemos que  $d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r}) \ll d_{\sigma\sigma}(\vec{r})$  por lo que EPLF tiende a 1. En las zonas donde la densidad electrónica tiende a cero, la EPLF se define igualmente nula, ya que evidentemente no puede existir apareamiento. Asimismo debe notarse que es necesaria la existencia de al menos un par de electrones de cada espín para que la función EPLF pueda ser definida.

#### 2.1.3.7 ELF

La función de localización electrónica (*Electron Localization Function*,  $ELF_{BE}$ ) fue originalmente introducida por Becke y Edgecombe con el fin de medir la localización de los electrones en los sistemas atómicos y moleculares [23] y será el objeto de la siguiente sección.

## 2.2

## La definición de la ELF

*“Sometimes it seems to me that a bond between two atoms has become so real, so tangible, so friendly that I can almost see it. And then awake with a little shock: for a chemical bond is not a real thing; it does not exist; no-one has ever seen it; no-one ever can. It is a figment of our own imagination.”*

C. A. Coulson, *J. Chem Soc.*, 1955, 2069 [24]

La definición de la ELF es probablemente una de las cuestiones que ha despertado más controversia. Ello es debido a que en sus definiciones originales, y de manera fortuita, se introdujo el gas de electrones homogéneo como referencia. Este hecho no sólo supone un inconveniente epistemológico, sino que además conduce a incongruencias en su rango de definición. Esta sección se dedicará por lo tanto profundizar en dichas definiciones y desarrollar las diferentes alternativas que se han dado a lo largo de estos años para explicar la innegable efectividad de la ELF. Actualmente se sabe que la razón del éxito de la ELF<sub>BE</sub> se debe a que es proporcional a la curvatura intensiva del agujero de Fermi a nivel HF, entendiéndose por intensiva su independencia con respecto a la carga local. Tal y como veremos a continuación, un razonamiento análogo nos lleva a que la fórmula de Savin refleja la repulsión de Pauli intensiva. Estas y otras ideas serán desarrolladas en esta sección tras una introducción de los conceptos relacionados con las densidades y la correlación espacial de electrones.

## 2.2.1

**Conceptos: densidades**

En el estudio de las distribuciones electrónicas de estados estacionarios de sistemas multielectrónicos, las interacciones son como mucho entre parejas de electrones. La función de estado del sistema tiene mucha más información de la que se precisa para calcular valores esperados de operadores. Resulta pues apropiado condensar las dimensiones de la función de onda a una y dos dimensiones a fin de limitarnos a procesar la información justa y necesaria para calcular estos valores esperados.

En principio, un operador cualquiera,  $\hat{A}$ , puede expresarse como suma de contribuciones monopartícula, bipartícula, etc.

$$\hat{A} = A_0 + \sum_i \hat{A}(\vec{x}_i) + \sum_{i<j} \hat{A}(\vec{x}_i, \vec{x}_j) + \dots \quad (2.37)$$

De manera que los valores esperados,  $\langle A \rangle$ , quedan también divididos en contribuciones:

$$\langle A \rangle = A_0 + \sum_i \langle \hat{A}(\vec{x}_i) \rangle + \sum_{i < j} \langle \hat{A}(\vec{x}_i, \vec{x}_j) \rangle + \dots \quad (2.38)$$

Debido a la indiscernibilidad de las partículas elementales idénticas, el valor esperado de todos los términos monoeléctricos se puede calcular como el valor esperado relativo a una cualquiera de las partículas multiplicado por el número total de ellas; el valor esperado de los términos bielectrónicos como el debido a una cualquiera de las parejas multiplicado por el número total de parejas, etc.

$$\langle A \rangle = A_0 + N \langle \hat{A}(\vec{x}_1) \rangle + \binom{N}{2} \langle \hat{A}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \rangle + \dots \quad (2.39)$$

Cada uno de estos términos implica una integración sobre la función de onda:

$$\langle \hat{A}(\vec{x}_1) \rangle = \quad (2.40)$$

$$\int \dots \int \psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \hat{A}(\vec{x}_1) \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N$$

$$\langle \hat{A}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \rangle = \quad (2.41)$$

$$\int \dots \int \psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \hat{A}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N$$

Definiendo las matrices de densidad reducida en la forma:

$$\Gamma^1(\vec{x}_1; \vec{x}'_1) = \quad (2.42)$$

$$N \int \dots \int \psi^*(\vec{x}'_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N$$

$$\Gamma^2(\vec{x}_1, \vec{x}'_1; \vec{x}_2, \vec{x}'_2) = \quad (2.43)$$

$$\binom{N}{2} \int \dots \int \psi^*(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N) \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N,$$

los valores esperados se pueden expresar como sigue ( $i = 1, 2$ ):

$$N \langle \hat{A}(\vec{x}_1) \rangle = \int \left[ \hat{A}(\vec{x}_1) \Gamma^1(\vec{x}_1; \vec{x}'_1) \right]_{\vec{x}'_1 = \vec{x}_1} d\vec{x}_1 \quad (2.44)$$

$$\binom{N}{2} \langle \hat{A}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \rangle = \int \int \left[ \hat{A}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \Gamma^2(\vec{x}_1, \vec{x}'_1; \vec{x}_2, \vec{x}'_2) \right]_{\vec{x}'_i = \vec{x}_i} d\vec{x}_i, \quad (2.45)$$

y el valor esperado del operador viene dado por:

$$\langle A \rangle = A_0 + tr \left( \hat{A}(\vec{x}_1) \Gamma^1(\vec{x}_1; \vec{x}'_1) \right) + tr \left( \hat{A}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \Gamma^2(\vec{x}_1, \vec{x}'_1; \vec{x}_2, \vec{x}'_2) \right) + \dots \quad (2.46)$$



$\Gamma^1(\vec{x}_1; \vec{x}'_1)$  tiene información suficiente para calcular los valores esperados de los operadores monoeléctricos mientras que  $\Gamma^2(\vec{x}_1, \vec{x}'_1; \vec{x}_2, \vec{x}'_2)$  la tiene para el cálculo de las interacciones bielectrónicas. El resto de la información contenida en la función de onda, cuya obtención tanto esfuerzo supone, no se utiliza.

Los elementos diagonales de las matrices de densidad ( $\vec{x} = \vec{x}'$ ) indican densidades de probabilidad de presencia de partículas. Así, la de primer orden representa la probabilidad de presencia (espacio-espín) de una de las partículas, independientemente de dónde se encuentren las demás:

$$\Gamma^1(\vec{x}_1; \vec{x}_1) = \rho(\vec{x}) \quad (2.47)$$

La de segundo orden, o densidad de pares, indica la densidad de probabilidad de presencia simultánea de pares de partículas, densidad de probabilidad conjunta de encontrar una partícula en un recinto en el entorno del punto  $\vec{x}_1$  a la vez que otra partícula se encuentra en un recinto en el entorno de  $\vec{x}_2$ :

$$\Gamma^2(\vec{x}_1, \vec{x}_1; \vec{x}_2, \vec{x}_2) = \rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \quad (2.48)$$

La integración respecto al espín de los electrones de referencia conduce a la densidad electrónica,  $\rho(\vec{r})$ , y la densidad de pares libre de espín,  $\rho_2(\vec{r}, \vec{r}')$ , magnitudes, que debido a su gran relevancia en discusiones venideras, se analizan en mayor profundidad a continuación.

### 2.2.1.1 Densidad electrónica

Algunas de las propiedades más características de la densidad electrónica pueden deducirse directamente a partir de su definición:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2 \dots \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots \vec{x}_N \quad (2.49)$$

A saber,  $\rho(\vec{r})$  es una función definida positiva que se anula en el infinito e integra al número total de electrones del sistema:

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.50)$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N \quad (2.51)$$

A estas características debe añadirse la presencia de una cúspide asociada a las posiciones nucleares debido a la singularidad en el término  $-Z_A/\vec{r}_{iA}$  del Hamiltoniano cuando  $\vec{r}_{iA} \rightarrow 0$ . Es más, se puede relacionar el valor de la densidad entorno a este punto con la carga nuclear,  $Z$ :

$$\lim_{\vec{r} \rightarrow \vec{r}_{iA}} \left[ \frac{\delta}{\delta r} + 2Z_A \right] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0, \quad (2.52)$$

donde  $\bar{\rho}(\vec{r})$  es el promedio esférico de  $\rho(\vec{r})$ . En lo que al comportamiento a largas distancias se refiere, la densidad electrónica se caracteriza por una caída exponencial asintótica relacionada con el primer potencial de ionización del sistema,  $I$ , como sigue:

$$\rho(\vec{r}) \propto e^{-2\sqrt{2I}|\vec{r}|} \quad (2.53)$$

### 2.2.1.2 Densidad de pares

Si los electrones fueran partículas clásicas idénticas no interaccionantes, la probabilidad de encontrar un electrón en un punto del espacio caería dentro de la probabilidad de sucesos independientes, lo cual no sólo daría lugar a un movimiento no correlacionado de los electrones sino que incluso incluiría la superposición espacial de los mismos:

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{N-1}{N} \rho(x_1)\rho(x_2) \quad (2.54)$$

El factor  $(N-1)/N$  refleja la naturaleza no distinguible de los electrones, reduciendo la probabilidad de pares debido a la imposibilidad de encontrar el electrón 1 en  $\vec{x}_2$  puesto que ya está en  $\vec{x}_1$ . Sin embargo, debido a la naturaleza fermiónica de los electrones y a las interacciones coulombianas que se establecen entre ellos, la densidad de pares se aleja perceptiblemente del comportamiento descrito por la ecuación 2.54. Para estudiar las consecuencias de dicha correlación es necesario recurrir a la densidad de pares,  $\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ :

$$\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N(N-1) \int \dots \int |\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N \quad (2.55)$$

Esta magnitud es positiva e integra al número total de parejas no distinguibles.

Para  $\vec{x}_1 = \vec{x}_2$  tenemos que el intercambio de electrones conduce a  $\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_1) = -\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_1)$  por el principio de Pauli, y por lo tanto la probabilidad de encontrar dos electrones con el mismo espín en el mismo lugar del espacio es exactamente cero,  $\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_1) = 0$ . Es interesante destacar que el método Hartree Fock da perfecta cuenta de este efecto, también conocido como correlación de Fermi o de intercambio, debido a la naturaleza antisimétrica de los determinantes. Es la ausencia de correlación electrostática la que da lugar a los errores energéticos de los que adolece dicho método. En este caso el término del hamiltoniano que impide el acercamiento de los electrones es  $1/r_{12}$ . Este efecto es, por supuesto, independiente del espín de los mismos y se conoce como correlación de Coulomb o, siguiendo la definición dada por Lödwin, simplemente como correlación. A fin de comprobar la manera en que el método Hartree Fock trata ambos tipos de correlación basta con analizar la densidad de pares de un sistema bielectrónico con orbitales espaciales  $\phi_1$  y  $\phi_2$  y espines  $\sigma_1$  y  $\sigma_2$ :

$$\rho_2^{HF}(\vec{x}_1, \vec{x}_1) = [\det(\phi_1(\vec{r}_1)\sigma_1(s_1)\phi_2(\vec{r}_2)\sigma_2(s_2))]^2 = \quad (2.56)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} [\phi_1^2(\vec{r}_1)\phi_2^2(\vec{r}_2)\sigma_1^2(s_1)\sigma_2^2(s_2) + \\
&+ \phi_1^2(\vec{r}_2)\phi_2^2(\vec{r}_1)\sigma_1^2(s_2)\sigma_2^2(s_1) - \\
&- 2\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_1)\phi_1(\vec{r}_2)\phi_2(\vec{r}_2)\sigma_1(s_1)\sigma_2(s_1)\sigma_1(s_2)\sigma_2(s_2)]
\end{aligned}$$

Para obtener la probabilidad de encontrar un electrón en  $\vec{r}_1$  y simultáneamente el otro en  $\vec{r}_2$ , integramos sobre el espín, obteniéndose la misma expresión para los dos primeros sumandos, e igual a  $\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)$ . El tercer término depende de la posición relativa de los espines. Si los electrones son antiparalelos el tercer sumando se anula, de manera que se obtienen electrones independientes con  $\rho_2^{HF, \sigma_1 \neq \sigma_2}(\vec{x}_1, \vec{x}_1) = \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)$  e incluso puede no anularse  $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$ . Si por el contrario los electrones tienen espines paralelos,  $\rho_2^{HF, \sigma_1 = \sigma_2}(\vec{x}_1, \vec{x}_1)$  no se reduce a la de sucesos independientes y se anula para  $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$  como consecuencia de la definición monodeterminantal de la función de onda.

Resulta también interesante para nuestra discusión introducir el concepto de probabilidad condicionada,  $P(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ , que de acuerdo con conceptos básicos de estadística proporciona la probabilidad de encontrar un electrón en  $\vec{x}_2$  en presencia de otro en  $\vec{x}_1$ :

$$P(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{\rho_2(\vec{x}_1; \vec{x}_2)}{\rho(\vec{x}_1)} \quad (2.57)$$

Puesto que esta probabilidad se refiere a todos los electrones menos al de referencia en  $\vec{x}_1$ , es evidente que integra a  $N - 1$ . La diferencia entre  $P(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$  y la probabilidad no correlacionada de encontrar un electrón en  $\vec{x}_2$  describe el cambio en la probabilidad condicionada debido a las correlaciones de Coulomb y de intercambio:

$$h_{XC}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{\rho_2(\vec{x}_1; \vec{x}_2)}{\rho(\vec{x}_1)} - \rho(\vec{x}_2) \quad (2.58)$$

Puesto que el efecto de la correlación es típicamente un empobrecimiento de la densidad en  $\vec{x}_2$  con respecto al caso de partículas independientes, la cantidad  $h_{XC}(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$  se denomina agujero de correlación e intercambio y se caracteriza por contener la carga de un electrón ( $\int \rho = N, \int \Omega = N - 1$ ):

$$\int h_{XC}(\vec{x}_1; \vec{x}_2) d\vec{x}_2 = -1 \quad (2.59)$$

La influencia de la correlación en un sistema se mide a menudo en base al factor de correlación,  $f(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ , que representa la diferencia introducida en la densidad de pares debido a las correlaciones de Fermi y de Coulomb:

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_1) = \rho(\vec{x}_1)\rho(\vec{x}_2)[1 + f(\vec{x}_1; \vec{x}_2)] \quad (2.60)$$

El hueco de correlación e intercambio puede expresarse a su vez en función de  $f$  como:

$$h_{XC}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \rho(\vec{x}_2)f(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \quad (2.61)$$

El hueco de correlación e intercambio (ver Fig. 2.13) permite comprender intuitivamente el efecto de la correlación de intercambio y de Coulomb sobre la distribución electrónica. Puede visualizarse (véase Fig. 2.13) cómo el electrón cava un hueco a su alrededor de manera que la probabilidad de encontrar otro electrón en sus cercanías disminuye.

El hueco de correlación e intercambio puede dividirse formalmente en dos contribuciones, la de Fermi,  $X$ , y la de Coulomb,  $C$ :

$$h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = h_x^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + h_c^{\sigma_1,\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (2.62)$$

donde el primer sumando responde al agujero creado en la densidad de probabilidad debido al principio de Pauli (y se aplica sólo a electrones con el mismo espín) y el segundo resulta de la interacción electrostática entre electrones, independientemente de su espín. Si bien esta división carece de sentido físico, resulta de gran utilidad debido a la capacidad del método Hartree Fock de considerar la correlación de Fermi pero no la de Coulomb.

### 2.2.1.3 El hueco de Fermi

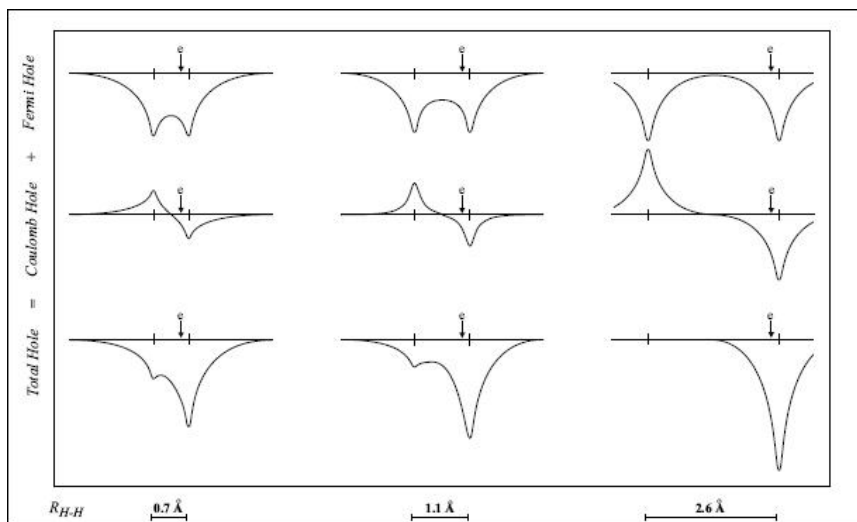
Las dos características más destacables del hueco de Fermi son, en primer lugar, que sobrepasa con mucho al de Coulomb, y en segundo lugar, que al igual que el hueco total, integra a -1 (Fig. 2.13).

$$\int h_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2)d\vec{r}_2 = -1 \quad (2.63)$$

Esto es sencillo de comprender si se tiene en cuenta que la probabilidad condicionada para electrones de espín  $\sigma$  integra a  $N_\sigma - 1$  en vez de a  $N_\sigma$  porque ya hay un electrón de espín  $\sigma$  en  $\vec{r}_1$ . De hecho, es esta eliminación de un electrón de la distribución de carga por parte del hueco de Fermi lo que anula la autointeracción. Es más, puesto que el principio de Pauli asegura que dos electrones con el mismo espín no pueden ocupar la misma posición espacial, el hueco de Fermi toma el opuesto del valor de la densidad electrónica en la posición electrónica de referencia:

$$h_x(\vec{r}_2 \rightarrow \vec{r}_1, \vec{r}_1) = -\rho(\vec{r}_1) \quad (2.64)$$

En cuanto a la forma del agujero de Fermi (Fig. 2.13), puede demostrarse que éste es negativo en todo el espacio, y reescribiéndolo como  $h_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_2)f_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ , puede verse que su forma depende tanto del factor de correlación de Fermi como de la densidad en  $\vec{r}_2$ , por lo que su forma difiere claramente de esférica. Generalmente el agujero de Fermi es mayor alrededor del



**2.13** Huecos de Fermi, Coulomb y hueco total de correlación e intercambio para la molécula de  $H_2$  en tres distancias internucleares distintas. La flecha señala la posición del electrón de referencia. Tomado de [25].

electrón de prueba, si bien, por ejemplo en el caso de que éste se encuentre muy alejado del átomo, el agujero varía tan sólo ligeramente con  $\vec{r}_2$  debido a que la densidad en torno a  $\vec{r}_1$  es baja. De alguna manera puede visualizarse como si el agujero se mantuviera retrasado cuando el electrón de referencia sale fuera de las regiones de alta densidad electrónica (Fig. 2.13). Hay incluso situaciones en las que el agujero tiende a mantenerse deslocalizado, como es el caso de la molécula de  $H_2$ , donde el agujero de Fermi da cuenta únicamente de la autointeracción y se corresponde con el opuesto de la densidad de uno de los espines, descrita por el orbital  $\sigma_g$ , y deslocalizada por toda la molécula. De hecho, el error de disociación predicho por HF para la molécula de hidrógeno está directamente relacionado con la retirada de sólo medio electrón de la cercanía de cada núcleo, y por tanto la interacción apantallada del electrón de referencia con el núcleo correspondiente.

#### 2.2.1.4 El hueco de Coulomb

Puesto que la integral del hueco de Fermi equivale a la total, resulta evidente que la del hueco de Coulomb está normalizada a cero:

$$\int h_C(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = 0, \quad (2.65)$$

de manera que toma valores positivos en las lejanías del electrón de referencia y negativos en sus cercanías, desalojando carga hacia las regiones alejadas tal y como dicta el término  $1/r_{12}$ . Puesto que la superposición de electrones de distinto espín, considerados cargas puntuales, está permitida, no existe un valor prefijado para el agujero de Coulomb en el caso de que  $\vec{r}_2 \rightarrow \vec{r}_1$ .

#### 2.2.1.5 Las densidades y el principio de Pauli

El manejo de muchos de los conceptos básicos y relevantes de la química del día a día olvida frecuentemente uno de los principios característicos que subyace bajo los mismos. La periodicidad de la tabla periódica, los impedimentos estéricos o las propias estructuras químicas no tendrían sentido si no considerásemos el comportamiento regulador de los fermiones: El principio de exclusión [26]. Basta considerar que las repulsiones electrostáticas son generalmente un orden de magnitud menores que las causadas por el principio de Pauli, razón por la cual se pueden encontrar electrones de distinto espín apareados compartiendo el mismo espacio.

La interferencia constructiva que da lugar a las uniones covalentes suele manifestarse en la densidad electrónica mediante un aumento en la zona de enlace. De hecho, este efecto es la base de los estudios de enlace mediante superposición de densidades moleculares y promoleculares. Sin embargo, esta conexión no siempre resulta evidente y es necesario recurrir a información sobre dos electrones. En esta dirección se pueden considerar fundacionales los trabajos de Artmann y Lennard-Jones [27], influencia aún se destila en las funciones de localización presentadas en la sección 2.1.3. El tipo de enlace presente en un sistema químico, independientemente de la base utilizada, influencia enormemente la estructura de la matriz densidad de primer orden. La presencia de enlaces covalentes da lugar a una estructuración de los términos extradiagonales cercanos a los núcleos enlazados. De hecho, la estructura nodal que adopta la matriz de primer orden permite identificar el tipo de enlace y su multiplicidad. La formación de enlaces covalentes también induce un decrecimiento de la pendiente en la perpendicular a la diagonal, consecuencia de la disminución de la derivada en la función que resulta de la interferencia positiva. Este hecho es conocido generalmente debido a sus consecuencias sobre el movimiento de los electrones enlazados. Basta tener en cuenta que la densidad de momento es la transformada de Fourier de la matriz de densidad y que la energía cinética no es sino su segundo momento. De modo que el enlace induce un ralentizamiento de los electrones. Este hecho parecería estar en principio en desacuerdo con el principio del virial, que anticipa un aumento de la energía cinética asociado con la estabilización del sistema por la formación del enlace. Sin embargo, este aumento se atribuye principalmente a la contracción de la carga que tiene lugar en torno a los núcleos. Una manera sencilla de interpretar estos hechos es asumir que los electrones son

más lentos cuando se encuentran situados en las posiciones predichas por la VSEPR. Debido a la dimensionalidad de  $\Gamma_1$ , su análisis directo es impracticable y resulta conveniente recurrir a funciones relacionadas, que a la vez que conserven la información no local, permitan la comprensión de los enlaces en el espacio euclídeo. Por ejemplo, la mayor parte de las funciones descritas en la sección 2.1.3 recurren a la densidad de energía cinética:

$$t(\vec{r}) = -1/2\nabla_{\vec{r}'}^2\Gamma_1(\vec{r}, \vec{r}') \quad (2.66)$$

La función  $t$  es capaz de caracterizar la deslocalización del agujero de intercambio con otros centros, ya que alcanza valores medios de cuenca menores que la unidad para agujeros multicéntricos, y aproximadamente iguales a uno para agujeros relativamente localizados. Esta opción se explota en una de las formulaciones de la ELF que veremos a continuación, mientras que la definición original recurre a promediar esféricamente la probabilidad condicionada de espín (Ec. 2.57).

## 2.2.2

### Definición

#### 2.2.2.1 Definición original

La fórmula original de la ELF, introducida por Becke y Edgecombe en 1990 [23], introduce la información del comportamiento correlacionado entre electrones del mismo espín a partir de su probabilidad condicionada (Ec. 2.57) a nivel Hartree-Fock:

$$P^{\alpha\alpha}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\rho_2^{\alpha\alpha}(\vec{r}, \vec{r}')}{\rho^\alpha(\vec{r})} = \rho^\alpha(\vec{r}') - \frac{|\rho_1^\alpha(\vec{r}, \vec{r}')|^2}{\rho^\alpha(\vec{r})} = \rho^\alpha(\vec{r}') - \frac{|\sum_i^\alpha \psi_i^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r})|^2}{\rho^\alpha(\vec{r})}, \quad (2.67)$$

La densidad de probabilidad de encontrar un electrón del mismo espín a una distancia  $s$  del punto de referencia  $\vec{r}$  se puede encontrar mediante una expansión de Taylor. Puesto que el primer término no nulo de la expansión es el cuadrático [23], tenemos:

$$P^{\alpha\alpha}(\vec{r}, s) = \frac{1}{3} \left[ \sum_i^\alpha |\nabla\psi_i(\vec{r})|^2 - \frac{|\nabla\rho^\alpha(\vec{r})|^2}{4\rho^\alpha(\vec{r})} \right] s^2 + \dots \quad (2.68)$$

La expresión entre corchetes:

$$D^\alpha(\vec{r}) = \sum_i^\alpha |\nabla\psi_i(\vec{r})|^2 - \frac{|\nabla\rho^\alpha(\vec{r})|^2}{4\rho^\alpha(\vec{r})}, \quad (2.69)$$

está directamente relacionada con la curvatura en  $\vec{r}$  del agujero de Fermi a nivel HF (Sección 2.2.4.1). A pesar de que el trabajo de Becke y Edgecombe [23]

defiende que la información sobre la localización electrónica está ya contenida en  $D^\alpha(\vec{r})$ , es necesaria una calibración a fin de obtener un índice operativo. Con este fin se introduce una referencia arbitraria al gas homogéneo de electrones de Thomas y Fermi de la misma densidad:

$$D_h^\alpha(\vec{r}) = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3} \rho^\alpha(\vec{r})^{5/3}, \quad (2.70)$$

que da lugar al *kernel* adimensional de ELF:

$$\chi_{BE}(\vec{r}) = \frac{D^\alpha(\vec{r})}{D_h^\alpha(\vec{r})}, \quad (2.71)$$

que sí es capaz de recuperar la estructura química. Sin embargo da lugar a una relación inversa, de manera que cuanto más baja es la probabilidad de encontrar un electrón del mismo espín cercano al de referencia, más localizado se encuentra éste. Con el fin de obtener relaciones directas y confinar los valores dentro del intervalo  $[0,1]$ , así como de recuperar formas bien marcadas, se efectúa una proyección lorentziana de  $\chi(\vec{r})$ :

$$\eta(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{[1 + \chi_{BE}^2(\vec{r})]} \quad (2.72)$$

Debe notarse que este último artefacto matemático no altera la topología de  $\chi(\vec{r})$ , y mantiene la posición, firma y rango de los puntos críticos. A fin de comprobarlo, basta con observar que la dirección de  $\nabla\eta$  viene determinada únicamente por la de  $\nabla\chi$ :

$$\nabla\eta = -2\chi(\vec{r}) \frac{1}{[1 + \chi(\vec{r})^2]^2} \nabla\chi(\vec{r}) \quad (2.73)$$

En lo que respecta a la interpretación de la ELF, en primer lugar resulta evidente su diferencia con respecto a la densidad electrónica. Basta analizar la separatriz esférica de ELF entre la primera y la segunda capa de un átomo: el valor de ELF en esta zona del espacio es cercana a cero a pesar de que la densidad es extremadamente alta, mucho mayor que en la zona de valencia donde la ELF adquiere un valor próximo a 1. En lo que a los valores absolutos se refiere, se suele considerar que la unidad corresponde a una localización absoluta, mientras que el valor ELF=1/2 se interpreta como una probabilidad de pares análoga a la del gas de electrones. Puesto que por definición, este sistema se caracteriza por una densidad homogénea sometida única y exclusivamente a interacciones clásicas, el valor de ELF=1/2 marca la referencia para un sistema totalmente deslocalizado. Estos conceptos serán repasados en la Sección 4.4. Debe tenerse en cuenta que esta localización no hace referencia al concepto físico de electrones localizados *vs.* itinerantes que se utiliza en la teoría moderna de estructura electrónica del estado sólido.



## 2.2.3

**ELF para funcionales de la densidad**

A pesar del éxito de la función  $ELF_{BE}$  para desentrañar la estructura atómica y molecular, su definición no correlacionada limitó el número de aplicaciones hasta que en 1991 Savin *et al.* [21] la redefinieron en términos de la densidad de energía cinética. Ni la densidad de pares ni su curvatura son cantidades definidas en DFT, es necesario recurrir a otra función relacionada con la matriz densidad de primer orden. Puesto que en DFT, ésta aparece tan sólo en la expresión de la energía cinética, se puede asumir que toda la información pertinente está contenida en la densidad de energía cinética de los orbitales Kohn-Sham,  $\psi_i(\vec{r})$ :

$$t(\vec{r}) = \frac{1}{2} \int \sum_i^N |\nabla \psi_i(\vec{r})|^2 d\tau \quad (2.74)$$

Esto permite sortear, tal y como avanzamos en la Sección 2.2.1.5, la naturaleza hexadimensional de la matriz densidad de primer orden. La introducción de  $t(\vec{r})$  vino motivada por su capacidad para caracterizar la deslocalización sobre distintos centros del agujero de cambio exacto durante la construcción de funcionales. Su valor promedio sobre una cuenca atómica molecular es menor que uno para un agujero multicéntrico, y del orden de la unidad para agujeros relativamente localizados. De hecho, de acuerdo con esta definición, la densidad de energía cinética no sólo es positiva, sino que además tiene un valor mínimo cuando el sistema es bosónico:

$$t(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [\nabla \psi_i(\vec{r}) \cdot \nabla \psi_i^*(\vec{r})] \geq \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} \quad (2.75)$$

Puesto que la energía cinética de Pauli es la energía asociada a la redistribución de los electrones debido a la naturaleza fermiónica de los electrones, viene dada por el exceso con respecto a la del sistema bosónico:

$$t_P(\vec{r}) = t(r) - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} \quad (2.76)$$

La densidad de energía cinética es generalmente una función monótona para átomos, cuyas características estructurales son menos pronunciadas de lo que sería deseable. La relación  $t(\vec{r})$  y la densidad apantalla las características de localización en las regiones de alta densidad electrónica (regiones de *core*), de manera que  $t_P(\vec{r})$  no es capaz de resolver *per se* la estructura de pares. Es necesario, de nuevo, recurrir a la referencia del gas uniforme con la misma densidad electrónica:

$$t_h(\vec{r}) = c_F \rho(\vec{r})^{5/3}, \quad c_F = \frac{3}{10(3\pi^2)^{2/3}} \quad (2.77)$$

De manera que para un sistema de capa cerrada el cociente

$$\chi_S(\vec{r}) = \frac{t_P(\vec{r})}{t_h(\vec{r})}, \quad (2.78)$$

es formalmente equivalente al cociente  $\chi_{BE}(r)$  de la aproximación HF. En la interpretación de Savin *et al.* la ELF se concibe como una medida de la influencia del principio de exclusión a través de la densidad de energía cinética de Pauli con respecto al gas de electrones de la misma densidad electrónica. Así, el principio de Pauli tiene poca influencia en el comportamiento de electrones solitarios o de parejas de electrones apareados, de manera que el exceso de energía cinética es bajo y la ELF se aproxima a la unidad. Por el contrario, en las zonas limítrofes de tales regiones, la probabilidad de encontrar electrones con espines paralelos cercanos entre sí es relativamente alta, por lo que el exceso de energía cinética local es grande.

A pesar de que la expresión de Savin ha demostrado ser de mayor aplicabilidad que la propuesta por Becke y Edgecombe, debe notarse que su definición encierra un ardid al que en escasas ocasiones se hace referencia. Su deducción parte de la similitud entre los términos del desarrollo de Taylor de la probabilidad condicionada de espín y las densidades de energía cinética. Debido a que las imágenes a las que conducen las ELF obtenidas mediante esta asociación son parecidas y a que el uso de unidades atómicas oscurece el análisis de dimensiones, las diferentes unidades de ambas definiciones ha sido generalmente obviada, si bien debería, cuando menos, despertar inquietud entre la comunidad científica que utiliza indistintamente ambas expresiones.

Actualmente se sabe que la razón del éxito de  $ELF_{BE}$  se debe a que es proporcional a la curvatura intensiva del agujero de Fermi a nivel HF, entendiéndose por intensiva su independencia con respecto a la carga local (Sección 2.2.4.1). Un razonamiento análogo se puede seguir para la comprensión de fórmula de Savin. Si bien es cierto que la asociación entre la  $ELF_S$  y la densidad de energía cinética de Pauli queda en principio oscurecida por la susodicha referencia del gas de electrones, puede entenderse que esta referencia no tiene como objetivo sino tornar la magnitud intensiva. Tal y como puede comprobarse a partir del desarrollo en serie de Kirzhnits, el gas homogéneo constituye la contribución principal a la densidad de energía cinética de Pauli, de manera que el término  $\rho^{5/3}$  determina su dependencia con la densidad. Ha sido éste un punto de discordia en lo que a esta formulación se refiere, defendiéndose en general que las interpretaciones de  $ELF_S$  en términos de alta y baja repulsión de Pauli son erróneas. El razonamiento anterior nos lleva sin embargo a que dichas relaciones no se encuentran tan alejadas de la realidad, ya que destacan las relaciones con la densidad de energía cinética intensiva de Pauli. De manera que, efectivamente, los valores cercanos a la unidad se corresponden con zonas donde la repulsión de Pauli intensiva es muy pequeña,

lo que no significa ni mucho menos que su magnitud sea pequeña, sino que es compensada por la carga local.

Otro de los inconvenientes que suele resaltarse de la expresión  $ELF_S$  es que la reformulación en términos de la densidad de energía cinética de Pauli de orbitales Kohn-Sham equivale a atribuirles la habilidad de describir correctamente la densidad de pares de electrones. Puesto que los cambios introducidos en la matriz de densidad por el enlace covalente influyen principalmente las zonas cercanas a la diagonal, cabe pues esperar, que la aproximación en función de la densidad y sus derivadas a las que recurre la teoría del funcional de la densidad, recolecten la mayor parte de los efectos del enlace.

### 2.2.3.1 Los principios de Heisenberg y de Pauli

La definición de la ELF de Savin en función de momentos es acorde con la localización electrónica en términos del principio de Heisenberg. Puesto que la minimización del error en la localización maximiza el error en el momento, no es de sorprender que esté formulada como el inverso de varios términos que contienen momentos [28]. La elección de la energía cinética local resulta especialmente adecuada ya que su expansión para variaciones suaves de energía viene dada por:

$$t(\vec{r}) = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\rho(\vec{r})^{5/3} + \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})}, \quad (2.79)$$

donde el primer término corresponde al gas de electrones homogéneo de Thomas y Fermi y el segundo a la primera corrección de inhomogeneidad de von Weizsäcker (Sección 3.1.2.2). Definiendo la ELF en función de un término de gradiente ( $g$ ) y uno homogéneo ( $h$ ):

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [\nabla\psi_i(\vec{r}) \cdot \nabla\psi_i^*(\vec{r})] - \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} \quad (2.80)$$

$$h(\vec{r}) = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\rho(\vec{r})^{5/3}, \quad (2.81)$$

la función  $\eta(\vec{r}) = f^{-1}[g(\vec{r})/h(\vec{r})]$  es capaz de dar asimismo cuenta del principio de Pauli y revelar el comportamiento pseudo-bosónico de los electrones en zonas donde estos se encuentran solos o por parejas.

La función  $f(g/h)$  debe además cumplir ciertos requisitos, a fin de que las contribuciones de gradiente y homogéneas estén bien equilibradas:

$$\lim \eta(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \text{si } \nabla\rho \gg \rho \\ 1 & \text{si } \nabla\rho \ll \rho \end{cases} \quad (2.82)$$

Cuando el gradiente en la densidad domina,  $\nabla\rho \gg \rho$ , tenemos que  $g \gg h$  y  $f(\infty)$  debe reflejar el error infinito en la asignación del momento y la concomitante localización espacial perfecta. Por lo tanto,  $f(\infty) = \infty$  y  $\eta(\vec{r}) \rightarrow 0$ . Por el

contrario, cuando  $\rho \gg \nabla\rho, h \gg g$  y la función  $f(0)$  resultante indica el error mínimo en la definición del momento y la mayor incertidumbre en la localización de los electrones:  $f(0) = 1, \eta(\vec{r}) \rightarrow 1$ . De esta manera, puede asociarse la ELF al error en la localización espacial de los electrones, y el perfil de la ELF a las zonas donde los electrones se encuentran confinados. El análisis de las posibles funciones  $f(g/h)$  que cumplen estas condiciones fue llevado a cabo por Putz [28], combinando la descripción mediante integrales de línea de los procesos Markovianos de las probabilidades condicionadas con los conceptos de catástrofes topológicas. Algunas de sus propuestas son:

$$\eta^{MBE1}(\vec{r}) = \frac{1}{\left(1 + \left[\frac{g(\vec{r})}{h(\vec{r})}\right]^2\right)^{3/2}} = [\eta^{BE}(\vec{r})]^{3/2} \quad (2.83)$$

$$\eta^{MEXP1}(\vec{r}) = \exp\left(-\frac{3}{2} \left[\frac{g(\vec{r})}{h(\vec{r})}\right]^2\right) \quad (2.84)$$

$$\eta^{MSECH1}(\vec{r}) = \left(\sec\left[\sqrt{2} \frac{g(\vec{r})}{h(\vec{r})}\right]\right)^{3/2} \quad (2.85)$$

Todos estos funcionales,  $f[g/h]$ , son capaces de revelar la estructura en capas, si bien es  $\eta^{MEXP1}(\vec{r})$  la que proporciona regiones más claramente marcadas (Fig. 2.14).

### 2.2.3.2 May the force (of Pauli) NOT be with you

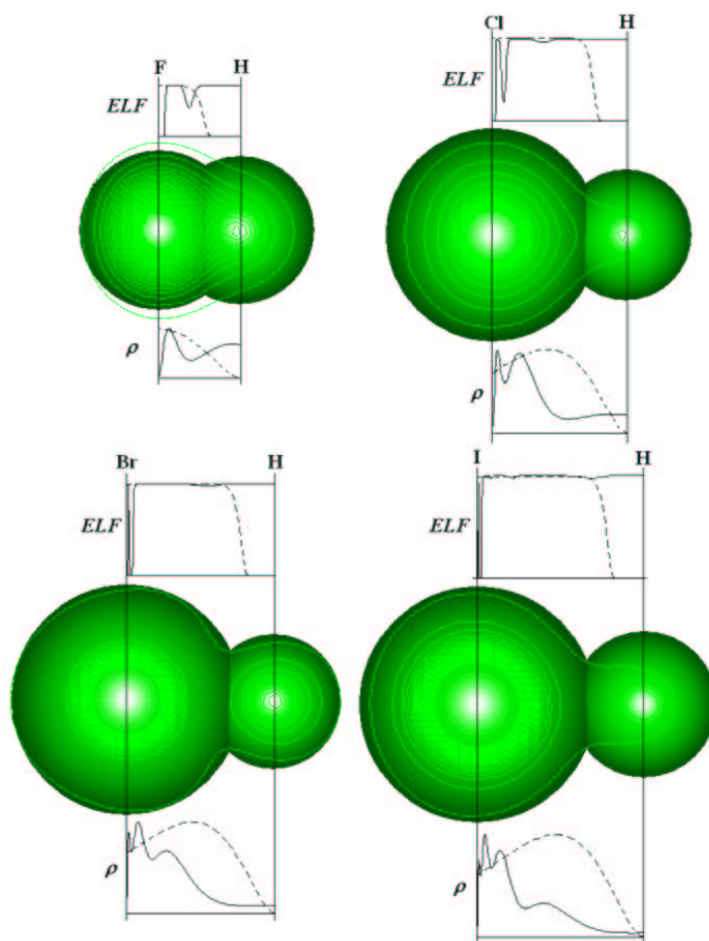
Es conveniente, llegados a este punto, hacer un pequeño inciso sobre la verdadera naturaleza de la denominada fuerza de Pauli. Resulta corriente, y aquí se ha hecho mención, de la repulsión efectiva entre fermiones debido al principio de Pauli, y la correspondiente atracción efectiva entre bosones. Este lenguaje es consecuencia directa de las interpretaciones de las probabilidades a las que uno y otro sistema dan lugar, pero no responde ni mucho menos a fuerzas presentes en el hamiltoniano.

A modo de ilustración se presenta el desarrollo de la distancia media entre dos partículas en las posiciones  $x_1$  y  $x_2$ , descritas por las funciones ortogonales y normalizadas,  $\psi_a$  y  $\psi_b$ . En el caso de partículas distinguibles, tenemos que la función de onda del sistema viene dada por  $\psi_a(x_1)\psi_b(x_2)$ , y la distancia cuadrada media entre las partículas por:

$$\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle_a + \langle x^2 \rangle_b - 2\langle x_a \rangle \langle x_b \rangle, \quad (2.86)$$

donde  $\langle x \rangle_i = \int x |\psi_i(x)|^2 dx$ . Por el contrario, para el sistema de fermiones, la función debe ser antisimétrica (-), y para el de bosones simétrica (+):

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(x_1)\psi_b(x_2) \pm \psi_a(x_2)\psi_b(x_1)] \quad (2.87)$$



2.14 Análisis comparativo de contornos de densidad, ELF markoviana y densidades radiales del H (línea discontinua) y F, Cl, Br y I (línea continua) en el HF, HCl, HBr y HI. Tomado de [29].

La distancia cuadrada media viene dada entonces por:

$$\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle = \langle (x_1 - x_2)^2 \rangle_a \mp 2|\langle x^2 \rangle_{ab}|, \quad (2.88)$$

donde  $\langle x \rangle_{ab} = \int x \psi_a^*(x) \psi_b(x) dx$ , por lo que los bosones tienden a estar más cerca y los fermiones más lejos que si fueran partículas distinguibles. En cierta manera, el sistema se comporta como si existiera una fuerza de atracción entre bosones, que los acerca, y otra de repulsión entre los fermiones, que los aleja. Sin embargo, debe tenerse bien presente que no existe tal fuerza, no hay

ningún agente físico que empuje a las partículas, sino que nos encontramos ante una mera consecuencia de los requisitos de simetría del sistema [30].

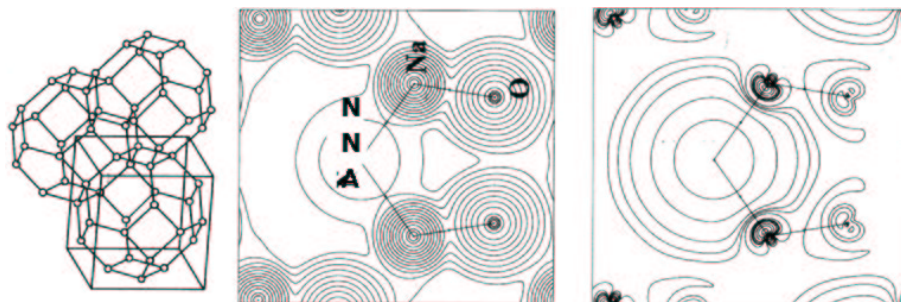
Más concretamente, y en el caso que nos concierne, la imposición de que la función de onda para fermiones del mismo espín se anule en el caso de coalescencia da lugar a un aumento de la curvatura de la función de onda, asociado en la mayor parte de los casos a un aumento estadístico de la energía cinética. Es decir, el efecto de Pauli se hace ver en la distribución de momentos, pero no en la energía potencial, tal y como el concepto de fuerza implicaría. Este hecho se puede comprobar tanto en las funciones de localización presentadas (sección 2.1.3), entre ellas las de Savin (sección 2.2.3), y los estudios de la deslocalización en dft, todos ellos centrados en la densidad de energía cinética y no en términos potenciales.

### 2.2.3.3 Polarización de espín

La definición de ELF para casos de capa abierta no es única. Becke y Edgecombe desarrollaron su formulación para densidades de espín, de manera que existen dos ELFs diferentes en sistemas de capa abierta. Un enfoque similar puede dársele a la fórmula de Savin, que conduce a resultados similares (ésta es la opción codificada en TOPOND-98 [31]). Por otra parte, la expresión desarrollada por Savin también permite una formulación única para ambos espines, basta dividir la densidad de energía cinética de Pauli en contribuciones de espín y utilizar como referencia el gas de electrones homogéneo polarizado:

$$\begin{aligned}
 ELF &= \left[ 1 + \left( \frac{t_{p,\alpha} + t_{p,\beta}}{t_{h,\alpha} + t_{h,\beta}} \right)^2 \right]^{-1} \\
 &= \left[ 1 + \left( \frac{\tau - \frac{1}{8} \frac{(\nabla\rho_\alpha)^2}{\rho_\alpha} - \frac{1}{8} \frac{(\nabla\rho_\beta)^2}{\rho_\beta}}{2^{2/3} c_F (\rho_\alpha^{5/3} + \rho_\beta^{5/3})} \right)^2 \right]^{-1},
 \end{aligned} \tag{2.89}$$

donde  $\rho_\sigma$  y  $t_{h,\sigma}$  denotan respectivamente las densidades de espín y las partes dependientes de espín de las densidades de energía cinética del gas de electrones homogéneo polarizado. Kohout y Savin compararon los resultados obtenidos mediante ambos enfoques a lo largo de la tabla periódica (del Li al Sr) [32] y llegaron a la conclusión de que la utilización de fórmulas separadas puede revelar efectos sutiles de la polarización de espín. Así por ejemplo, el cristal de electrosodalita,  $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6$ , presenta un electrón desapareado asociado a su centro F [33]. La representación de  $\eta^\alpha$  muestra un máximo en la posición de dicho centro, mientras que la de  $\eta^\beta$  presenta un mínimo. Es más, la representación de la diferencia  $\eta^\alpha - \eta^\beta$  revela zonas de acumulación de espín  $\beta$  en torno al centro F (Fig. 2.15), relacionadas con el mecanismo de



2.15 Distribución de la densidad de espín de la electrosodalita en el plano (1,1,0). Líneas de contorno a 2, 4 y  $8 \times 10^n$  a.u.,  $n$  de 0 a -4. Tomado de [33].

interacción entre de los electrones del centro F del cristal debido a sus espines. Dos precauciones deben tenerse en cuenta a la hora de calcular la ELF con polarización. Por una parte, y debido a la proyección de la ELF en el intervalo  $[0,1]$ , las diferencias de valores no corresponden a incrementos lineales de la función significativa,  $\chi$ , por lo que las comparaciones de  $\Delta ELF$  deben mantenerse siempre para rangos de ELF parecidos. Por otra parte, y puesto que se ha visto que pueden conducir a resultados distintos, es conveniente especificar la fórmula de polarización sobre la que se trabaja.

#### 2.2.4

##### Significado físico

La referencia arbitraria al gas de electrones en la definición de la ELF, presente tanto en la definición de Becke como en la de Savin, constituye decididamente la mayor fuente de dudas en torno a su verdadero significado físico [16,34–36]. En su definición de 1990, Becke y Edgecombe hacían hincapié en que la probabilidad condicionada de espín contiene la información necesaria para la recuperación de la estructura en capas de los átomos. Sin embargo, no nos cansaremos de repetir que esta función resulta inoperante, a no ser que se calibre con respecto a la probabilidad condicionada en el gas homogéneo de electrones. Así por ejemplo, el átomo de potasio, presenta una función  $t_P$  monótona decreciente, y su estructura en capas emerge únicamente tras aplicar la corrección del gas de electrones. La relevancia del cociente se pone aún más de manifiesto si se tiene en cuenta que esta formulación determinó el éxito de la ELF frente a la función de localización extremadamente parecida propuesta por Luken y Culberson, en la que en vez de dividir por el valor del gas homogéneo, lo restan. Esta referencia, aparentemente fortuita y arbitraria, es la

que finalmente permite recuperar cuantitativamente la estructura de Lewis y ganar visión química en detrimento de significado físico ¿Cuál es pues la explicación subyacente tras dicho éxito? Numerosas interpretaciones han sido propuestas a lo largo de los años para la definición seminal de la ELF. El *kernel* de la ELF, originalmente definido como una medida local de la curvatura del agujero de Fermi calculado a nivel HF, fue complementado por la visión de Savin en términos de exceso de energía local. Interpretaciones orbitarias posteriores vieron la luz de la mano de Burdett [37], así como de la de Nalewajski [38]. Otra ruta, inicialmente propuesta por Dobson, introduce de manera explícita la relación de la ELF con la densidad de pares. Esta opción, desarrollada posteriormente y de manera independiente por Silvi y por Kohout, ha permitido extender la ELF a funciones correlacionadas. A continuación se presenta una relación más detallada de dichas interpretaciones.

#### 2.2.4.1 Curvatura de la función de pares

##### Dobson

En un intento de analizar el significado de la curvatura del agujero de Fermi, Dobson estableció en 1990 [39] la relación entre la ELF y la función de pares.

La curvatura de la función de pares (Sección 2.2.1.2) promediada sobre tres direcciones ortogonales viene dada por  $C(\vec{r}, s) = [\nabla^2 \rho_2(\vec{r}, s; \vec{r}', s)]_{\vec{r}'=\vec{r}}$ , que proporciona una medida del número de otros electrones del mismo espín que se encuentran en torno a uno de referencia de espín  $s$  dentro de una esfera de radio  $R$ ,  $N_R(s|\vec{r}, s)$ :

$$C(\vec{r}, s) = \frac{15}{2\pi} \rho(\vec{r}, s) \lim_{R \rightarrow 0} R^{-5} N_R^{HF}(s|\vec{r}, s) \quad (2.90)$$

Dentro de la aproximación HF, la curvatura  $C(\vec{r}, s)$  viene dada por:

$$\begin{aligned} C_{HF}(\vec{r}, s) &= \sum_{i,j}^{occ} |\psi_i(\vec{r}, s) \nabla \psi_j(\vec{r}, s) - \psi_j(\vec{r}, s) \nabla \psi_i(\vec{r}, s)|^2 = \\ &= 2\rho(\vec{r}, s) \sum_i^{occ} |\nabla \psi_i(\vec{r}, s)|^2 - \frac{1}{2} |\nabla \rho(\vec{r}, s)|^2 \end{aligned} \quad (2.91)$$

De manera que puede verse que la función  $D$  de la ELF no es sino la curvatura del agujero de Fermi independiente de la densidad electrónica.

Las funciones que se introducen a continuación (y cuya equivalencia es demostrada en la Sección 2.2.4.6),  $c_\pi$  y ELI, desarrollan este concepto a fin de racionalizar el denominador  $\rho^{5/3}$ .

##### La composición de pares de espín

Dividiendo la densidad de pares en contribuciones de espín tenemos:

$$\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho_2^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \rho_2^{\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \rho_2^{\beta\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \rho_2^{\beta\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (2.92)$$



que se puede agrupar en términos de espín paralelo ( $\alpha\alpha$  y  $\beta\beta$ ) y antiparalelo ( $\alpha\beta$  y  $\beta\alpha$ ). La integración de estos sumandos para un volumen finito entorno a  $\vec{r}_1$  proporciona respectivamente  $\bar{N}_{\parallel}(\vec{r})$  y  $\bar{N}_{\perp}(\vec{r})$ :

$$\bar{N}_{\parallel}(\vec{r}) = \int_V \int_V \rho_2^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \int_V \int_V \rho_2^{\beta\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.93)$$

$$\bar{N}_{\perp}(\vec{r}) = \int_V \int_V \rho_2^{\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \int_V \int_V \rho_2^{\beta\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (2.94)$$

que permite calcular las relaciones:

$$D_{anti}(\vec{r}) = \frac{\bar{N}_{\parallel}(\vec{r})}{\bar{N}_{\perp}(\vec{r})} \quad (2.95)$$

$$D_{tot}(\vec{r}) = \frac{\bar{N}_{\parallel}(\vec{r})}{\bar{N}_{\parallel}(\vec{r}) + \bar{N}_{\perp}(\vec{r})} \quad (2.96)$$

$$D_s(\vec{r}) = 2 \frac{\bar{N}_{\parallel}(\vec{r})}{\bar{N}(\vec{r})^2} \quad (2.97)$$

Estas funciones son adimensionales, pero presentan el inconveniente de ser extensivas, por lo que Silvi estudió su dependencia analítica con la población del volumen de muestra. La densidad de pares independiente del tamaño,  $c_{\pi}(\vec{r})$ , se ajusta a la ecuación:

$$c_{\pi}(\vec{r}) = \frac{D(\vec{r}; q_i)}{\bar{N}^{2/3}(\vec{r}; q_i)} \quad (2.98)$$

Tomando el primer término no nulo de la expansión de Taylor en torno a  $\vec{r}$  de cada una de las funciones densidad implicadas y un volumen cúbico de lado  $a$  también centrado en  $\vec{r}$ , se obtienen las siguientes expresiones:

$$\bar{N}(\vec{r}) \simeq \rho(\vec{r})a^3 \quad (2.99)$$

$$\bar{N}^{\sigma}(\vec{r}) \simeq \rho^{\sigma}(\vec{r})a^3 \quad (2.100)$$

$$\bar{N}_{\perp} \simeq 2\bar{N}^{\alpha}\beta = 2\rho^{\alpha}(\vec{r})\rho^{\beta}(\vec{r})a^6 \quad (2.101)$$

$$\bar{N}_{\parallel} \simeq \frac{1}{24} \left[ \rho^{\alpha}(\vec{r}) \nabla^2 P_{cond}^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|_{\vec{r}_1=\vec{r}_2=\vec{r}} + \rho^{\alpha}(\vec{r}) \nabla^2 P_{cond}^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|_{\vec{r}_1=\vec{r}_2=\vec{r}} \right] a^8 \quad (2.102)$$

Puesto que  $a = [\bar{N}(\vec{r})/\rho(\vec{r})]^{1/3}$ , tenemos para un sistema sin polarización de espín:

$$D(\vec{r}) \simeq \frac{\bar{N}^{2/3} \nabla^2 P_{cond}^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{3\rho^{5/3}(\vec{r})}, \quad (2.103)$$

Combinando las Ec. 2.98 y 2.103, tenemos:

$$c_{\pi}(\vec{r}) \simeq \frac{\nabla^2 P_{cond}^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{3\rho^{5/3}(\vec{r})}, \quad (2.104)$$

que es directamente proporcional al *kernel* de la ELF,  $\chi_{BE}$ . A pesar de que esta función tiene un claro significado químico en términos de las concentraciones pares de espín parapelas y antiparalelas, su cálculo implica integraciones de seis variables sobre el volumen, por lo que el uso de la ELF en su lugar resulta más apropiado. La gran aportación de éste análisis consiste más bien en la interpretación que da de la ELF, y su capacidad para aliviar varios de los problemas de definición de los que ésta sufre.

Tal y como se ha explicado anteriormente, este razonamiento es extensible a la fórmula propuesta por Savin (Sección 2.2.3), permitiendo interpretar su significado, a patir del desarrollo de Kirzhnits, como la repulsión de Pauli independiente de la carga. Así pues, se recupera también el significado físico de ELF<sub>S</sub> y su relación con el apareamiento electrónico.

#### Electron Localization Indicator at the HF level

Puede demostrarse que el funcional propuesto por Kohout [16] como medida de la localización electrónica, ELI-d (Ec. 2.29) está directamente relacionado con la composición de pares de espín a través del intercambio entre las propiedades de muestreo y control del sistema y la Ec. 2.30 (Sección 2.2.4.6). Permite por lo tanto establecer una relación análoga a la anterior entre la ELF y la densidad de pares y sin necesidad de recurrir a la referencia arbitraria con el gas de electrones.

#### 2.2.4.2 Probabilidades

Las regiones donde la probabilidad de encontrar una pareja de electrones es máxima coinciden, en el caso de orbitales moleculares perfectamente localizados, con las cuencas de la ELF [40]. La maximización de la probabilidad,  $p(\nu; \Omega)$ , de encontrar  $\nu$  electrones en una región  $\Omega$  da lugar a regiones  $\Omega_y$  que se corresponden con las capas atómicas, los enlaces y los pares enlazantes [41,42]. Estas probabilidades, para una función de onda HF cuya matriz de solapamiento en la región  $\Omega$ ,  $S(\Omega)_{ij}$ , tiene valores propios  $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ , vienen dadas por:

$$p(0; \Omega) = \prod_i (1 - \lambda_i) \quad (2.105)$$

$$p(1; \Omega) = \sum_j \lambda_j \prod_{i \neq j} (1 - \lambda_i) \quad (2.106)$$

$$p(2; \Omega) = \sum_{j>k} \lambda_j \lambda_k \prod_{i(\neq j,k)} (1 - \lambda_i) \quad (2.107)$$

Si bien el cálculo de estas probabilidades no requiere mucho tiempo computacional, la localización de las regiones  $\Omega_\nu$  sí, y puesto que es de esperar que éstas se parezcan a las cuencas de la ELF para  $\nu=2$ , es razonable preguntarse hasta qué punto unas pueden aproximarse por las otras. Si consideramos un determinante de Slater construido a partir de orbitales perfectamente localizados en regiones  $L_k$ , puede verse a partir de una rápida inspección de las ecuaciones anteriores que tan sólo  $p(2; L_k)$  será no nulo, y que su valor será la unidad. Ésta es la mejor probabilidad posible, por lo que  $L_k$  será una de las  $\Omega_{\nu=2}$ . Suponiendo una deformación de esta última de manera que no abarque todo  $L_k$ , los solapamientos no serán todos 0 ó 1, sino que algún valor nulo crecerá y algún valor unidad decrecerá dando lugar a una disminución global de  $p(2; \Omega)$ . Un razonamiento análogo permite demostrar que estas mismas regiones se corresponden con las cuencas ELF. Basta considerar primeramente un  $\vec{r} \in L_k$ . Puesto que los dos espínorbitales localizados en  $L_k$  tienen la misma parte espacial, la densidad vendrá simplemente dada por  $\rho(\vec{r}) = 2|\psi_k|^2$ , que proporciona  $\eta=1$  dentro de la región. A continuación se observa el comportamiento en el borde, donde  $\nabla\psi_k$  se hace infinita, de manera que  $\eta=0$ . Basta con asumir una ligera suavización de la curva para obtener el perfil de la ELF.

Cabe preguntarse lo que ocurre en casos más realistas. Muchos cálculos conducen a resultados parecidos; e incluso, en algunos casos sencillos, como el  $\text{He}_2$ , se da una coincidencia completa entre regiones debido a la simetría. Existen ejemplos sin embargo en los que la diferencia es patente y predecible. Éste es el caso de los sistemas cuyos orbitales localizados no pueden definirse inequívocamente. Así por ejemplo, los orbitales localizados y  $\Omega_{\nu=2}$  en el átomo de Ne dividen el espacio en una región de *core* y cuatro regiones de valencia que recuerdan a los orbitales  $\text{sp}^3$ , mientras que la ELF, que está adaptada a la simetría, conduce a cuencas esféricas. En estos casos se debe tener en cuenta que  $\Omega_{\nu=8}$  también es una probabilidad cuyo análisis resulta interesante y da un resultado parecido a la ELF de la capa L.

#### 2.2.4.3 Nodos orbitales

Burdett y McCormick [37] sacaron a la luz una cuestión muy interesante con respecto a las representaciones de la ELF. El análisis de esta función resulta ser prácticamente independiente del método teórico de descripción del sistema, hasta el punto de que los resultados proporcionados por el método Hückel extendido, donde la función de pares carece de significado, coinciden con los cálculos *ab initio*. En base a esta incoherencia, los autores proponen una interpretación de la función basada en su conexión con la estructura orbital del sistema, y más concretamente con los nodos orbitales. La ELF daría entonces información sobre las contribuciones de todos los orbitales ocupados a la densidad electrónica y sus nodos en un punto del espacio.

Puesto que dentro de la definición orbital, la densidad de energía cinética está limitada inferiormente por la de un sistema localizado, el término crucial en la expresión de la ELF es  $\sum_i |\nabla\phi_i|^2 \rho^{-5/3}$ . Así, en aquellas regiones donde el gradiente (o la energía cinética) aumenta, se produce una disminución de la localización y de la ELF, hecho que está íntimamente relacionado con la ocupación de orbitales con nodos. Por ejemplo, a medida que se añaden electrones a un metal, éstos deben ocupar orbitales con mayor número de nodos, de manera que este efecto sobrepasa el de aumento de densidad electrónica y se va rebajando la posibilidad de que los electrones se encuentren en las regiones interatómicas hasta alcanzar valores por debajo de 1/2. Este resultado permite asociar los valores de ELF menores de 1/2 a regiones de muy baja densidad (como las alejadas de los núcleos) o donde la contribución de un gran número de nodos compensa la de la densidad (como son las regiones entre las capas atómicas).

#### 2.2.4.4 Medida de información

La probabilidad condicionada de espín que sirve de base para la definición seminal de la ELF puede relacionarse con la medida de información interorbital de Fisher contenida en la función de distribución electrónica [38]. Este hecho no debería sorprendernos si tenemos en cuenta que la información de Fisher es una medida de la amplitud de la distribución electrónica, y por tanto de la localización. La densidad de probabilidad de un electrón  $\sigma$ , viene dada por:

$$p_\sigma(\vec{r}) = q^2(\vec{r}) = \frac{\rho_\sigma(\vec{r})}{N_\sigma}, \quad (2.108)$$

donde  $N_\sigma$  es el número total de electrones  $\sigma$  del sistema. La medida de información,  $I[p]$ , que caracteriza la localización de la distribución electrónica de un sistema puede expresarse como:

$$I[p] = \int p(\vec{r}) [\nabla \ln(\vec{r})]^2 d\vec{r} = 4 \int |\nabla q(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \int f[q; \vec{r}] d\vec{r}, \quad (2.109)$$

donde  $p_\sigma(\vec{r}) = q^2(\vec{r}) = \rho_\sigma(\vec{r})/N_\sigma$  es la densidad de probabilidad de un electrón  $\sigma$ . De manera que la densidad de energía cinética representa la suma sobre las densidades de información de Fisher aditiva ( $f_a$ ):

$$t_\sigma(\vec{r}) = \frac{1}{4} f_\sigma^a[\rho_\sigma; \vec{r}], \quad (2.110)$$

mientras que la densidad de energía cinética de Weizsäcker representa un cuarto de la densidad de información de Fisher total ( $f_t$ ):

$$\frac{1}{4} \frac{|\nabla \rho_\sigma(\vec{r})|^2}{\rho_\sigma(\vec{r})} = \frac{1}{4} f_\sigma^t = \frac{1}{4} [f_\sigma^a + f_\sigma^n], \quad (2.111)$$

que combina la parte aditiva y no aditiva ( $f_{\sigma}^n$ ). Por tanto, el core de la ELF representa la parte no aditiva de la densidad de información de Fisher,  $D_{\sigma}(\vec{r}) = -f_{\sigma}^n[\rho_{\sigma}; \vec{r}]/4$ , debida a las interacciones existentes en el sistema real en comparación con el de referencia no interaccionante. Es más, puesto que la parte aditiva combina todas las contribuciones intraorbitales, la parte no aditiva puede interpretarse alternativamente como una medida de la densidad de información de Fisher interorbital. Debido a la relación de ésta densidad con la energía cinética correlacionada, esta interpretación puede considerarse un puente entre la localización espacial y la correlación energética.

#### 2.2.4.5 Localización espacial y momento

Se puede establecer una correlación entre los valores de la ELF en los límites 0 y 1 y los principios de Heisenberg y de Pauli (Sección 2.2.3.1) [28, 29]. Los puntos en los que la ELF se aproxima a cero, corresponden a un error infinito en la asignación del momento y, por tanto, una localización perfecta de electrones, mientras que en los casos en los que adopta la unidad como valor, el momento se puede determinar con gran precisión pero la posición electrónica se ve afectada por una gran incertidumbre. En este contexto, la ELF se interpreta como el error en la localización de electrones dentro de un dominio. Es interesante destacar, que en este caso, el valor que adquiere más peso de la ELF es el de las barreras entre las zonas donde se encuentran confinados, concepto que desarrollaremos en la sección 4.4.

#### 2.2.4.6 Similitudes con otros localizadores

##### $\nabla^2\rho$ y la ELF

Las topologías de la laplaciana y la ELF están íntimamente relacionadas. No sólo dan lugar al mismo número de máximos y mínimos, sino que éstos suelen encontrarse aproximadamente en los mismos sitios. De hecho, Bader *et al.* [43] encontraron que en general ambas topologías son homomórficas, si bien dos divergencias sistemáticas tienen lugar:

1. La distancia radial al núcleo de los máximos de ELF es mayor que la los de  $-\nabla^2\rho$ .
2. La topología de la ELF revela un máximo entre átomos unidos covalentemente, mientras que la laplaciana no asocia una región del espacio al enlace, sino que adjudica todas las cuencas a alguno de los átomos.

De hecho, según Bader y Heard [43] las diferencias entre la topología de la ELF y la laplaciana de la suma de las densidades de pares condicionadas de espín:

$$\zeta(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = P_{cond}^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + P_{cond}^{\beta\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (2.112)$$

nacen de la referencia que se establece en la definición de la ELF con respecto al gas de electrones. Así pues, el homomorfismo se encuentra entre la laplaciana y  $\zeta(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ , que se refleja en  $D(\vec{r})$  pero no en la ELF.

A medida que los electrones de referencia se encuentran más localizados, este homomorfismo se aproxima a una transformación isomórfica entre ambos campos. Sin embargo, como hemos visto en la sección 2.2.4, no sólo la topología de la función  $D(\vec{r})$  resulta en muchos casos inoperante, sino que además, el significado físico de la ELF, a pesar de no ser el que sus creadores le adjudicaron, sí requiere del término  $\rho(\vec{r})^{-5/3}$  que la hace operativa. De especial relevancia al respecto resulta el hecho de que las integraciones de capas atómicas determinadas con la ELF coincidan sorprendentemente bien, a diferencia de las determinadas por la laplaciana, con las esperadas a partir del principio de Aufbau. Integraciones como las de capa de valencia que se ajustan dentro de un margen de 0.1 electrones a las valencias atómicas representan una demostración indefectible de la existencia de un principio subyacente tras la definición de la ELF.

Como quiera que sea, las ventajas y deficiencias, desde el punto de vista físico y químico, asociadas a cada una de estas topologías, apuntan sin duda hacia los beneficios de un análisis conjunto de los sistemas químicos, especialmente aquellos que entrañan dificultad interpretativa o que carecen de datos experimentales, por medio de ambas metodologías. Por ejemplo, Llusar *et al.* [44] llevaron a cabo un estudio de los enlaces metal-metal en dímeros y complejos, aunando las capacidades de ambas técnicas. Otro tanto hicieron Chesnut y Bartolotti [45] que abordaron el análisis de la aromaticidad en varios ciclopentadienilos sustituidos gracias a ambas funciones. Numerosos ejemplos se pueden encontrar en la literatura de este tipo de aplicaciones, para una relación pormenorizada de los mismos, consultar [46] y las referencias listadas en él.

### ELI<sup>HF</sup>, ELF y MBE1

A fin de elucidar la relación entre la ELF y la ELI [47], basta con recuperar la curvatura del agujero de Fermi dentro de la aproximación HF de la Ec. 2.91:

$$\begin{aligned} C_{HF}(\vec{r}) &= \sum_{i < j}^{occ, \sigma} |\psi_i(\vec{r}) \nabla \psi_j(\vec{r}) - \psi_j(\vec{r}) \nabla \psi_i(\vec{r})|^2 = \\ &= 2\rho_\sigma(\vec{r}) \left( \sum_i^{occ, \sigma} |\nabla \psi_i(\vec{r})|^2 - \frac{1}{4} \frac{|\nabla \rho_\sigma(\vec{r})|^2}{\rho_\sigma(\vec{r})} \right) \end{aligned} \quad (2.113)$$

Sustituyendo en la expresión de la ELI-d, tenemos:

$$Y_{D, HF}^\sigma(\vec{r}) = \left[ \frac{12\rho_\sigma(\vec{r})^{8/3}}{2\rho_\sigma(\vec{r}) \left( \sum_i^{occ, \sigma} |\nabla \psi_i(\vec{r})|^2 - \frac{1}{4} \frac{|\nabla \rho_\sigma(\vec{r})|^2}{\rho_\sigma(\vec{r})} \right)} \right]^{3/8} = \quad (2.114)$$

$$\begin{aligned}
&= \left[ \frac{6\rho_\sigma(\vec{r})^{5/3}}{\sum_i^{occ,\sigma} |\nabla\rho_i(\vec{r})|^2 - \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho_\sigma(\vec{r})|^2}{\rho_\sigma(\vec{r})}} \right]^{3/8} \\
&= [\eta_{BE}]^{-3/8} = [\eta^{MBE1}]^{1/4},
\end{aligned}$$

donde se comprueba la similitud de la función ELF con la ELI a nivel HF. Cabe destacar que esta relación proviene de las relaciones que se establecen entre las funciones de localización  $c_\pi$  y ELI-d a través del intercambio de la propiedad de control y de muestreo, tal y como se analiza a continuación.

### $c_\pi$ Y ELI-d

Puede demostrarse que las definiciones de las funciones  $c_\pi$  y ELI-d están íntimamente relacionadas. Un análisis pormenorizado de la definición de cada una nos lleva a la conclusión de que ambas recurren al estudio de una densidad de muestreo en recintos compactos infinitamente pequeños y dentro de los cuales la densidad de control permanece constante. En el caso de  $c_\pi$ , se considera que la densidad de un sistema sin polarización de espín permanece constante en el recinto. El estudio de las propiedades de dicho recinto nos lleva a que la densidad de pares dentro del mismo mantiene una dependencia con la carga del tipo  $\propto q^{2/3}$ . A fin de eliminar dicha dependencia, se define la función de pares de espín a partir de la densidad de pares intensiva.

La función ELI-d, a su vez, recurre a argumentos similares, pero asumiendo que los recintos vienen determinados por una densidad de pares de espín constante. La integración en este caso se lleva pues sobre la densidad de espín. La dependencia en este caso con la densidad de pares resulta ser con respecto a  $D^{3/8}$ , y su eliminación permite obtener la función ELI-d.

Así pues, ambas funciones resultan del intercambio de las propiedades de control y de muestreo, cuya relación viene dada, como ya se indicó en la Sección 2.1.3.4, por:

$$Y_D^\sigma(\vec{r}) = \left( \frac{1}{c_\pi(\vec{r})} \right)^{3/8}, \quad (2.115)$$

En otras palabras,  $c_\pi$ =ELI-q. Puesto que el exponente no afecta a la topología de la función, nos encontramos ante dos funciones complementarias, en el sentido de que el conjunto  $\alpha$ -límite de una constituye el conjunto  $\omega$ -límite de la otra y viceversa.

## 2.3

### La estructura química

*“A small part only of the body of contributions of quantum mechanics to chemistry has been purely quantum mechanical in character. The advances which have been made have been in the main the result of essentially chemical arguments”*

*L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond (Cornell University Press, Ithaca, New York, 1939)*

La base del análisis estructural de los sistemas químicos reposa aún hoy en día sobre los conceptos introducidos por Lewis [48] y Gillespie [49] de la formación de parejas de electrones y la repulsión entre dichos electrones apareados. La redefinición rigurosa de estas teorías y la comprensión de su capacidad para reproducir los resultados experimentales ha constituido una de las principales fuentes de preocupación del químico teórico. A continuación se repasan los enfoques proporcionados por la ELF de dichos conceptos. Tras una introducción del marco histórico en el que se desarrolló la idea de par de electrones y de su distribución espacial, repasaremos las principales herramientas disponibles para el análisis topológico de la ELF. A continuación revisaremos su capacidad para desentrañar la estructura de los átomos, las moléculas y los sólidos y las principales diferencias entre estos tres tipos de topologías. Finalmente desarrollaremos las principales características de los diferentes tipos de enlace en el marco de la ELF.

#### 2.3.1

##### **Antecedentes: los “dobles cuartetos”**

Los principales conceptos de enlace químico y estructura molecular reposan aún hoy en día sobre los revolucionarios conceptos avanzados por G. N. Lewis en 1916 [48]. De hecho, probablemente la idea introducida más relevante, y que aún sigue vigente hoy en día, sea la del apareamiento electrónico como base para la unión interatómica. Esta propuesta resulta de una clarividencia aún más asombrosa si tenemos en cuenta que aún faltaban años para que la mecánica cuántica hiciera su aparición y más concretamente, para que Pauli propusiera su principio de exclusión. A finales del siglo XIX había un consenso bastante generalizado en torno a la existencia de una fuerza que mantenía los átomos unidos y que generamente actuaba por parejas. En 1858, Coulson representó por primera vez dicha “ fuerza” mediante una línea, convención que llega hasta nuestros días. En esta misma época, parecía ya claro



que los átomos de un elemento formaban un número característico de enlaces, en muchos casos direccionales, a los que se denominó “valencia”. También era generalmente aceptado que los responsables de dichos enlaces eran los electrones (¡por aquel entonces aún descritos en el átomo según el modelo de Thompson!). En el caso de las sales cristalinas, el concepto de enlace había llegado un paso más allá, y se asumía descrito por fuerzas electrostáticas entre iones de signo contrario. Los intentos de expandir esta teoría a las moléculas orgánicas fracasaron estrepitosamente. Fue en este marco, en el que Lewis observó que la mayor parte de las moléculas estables tienen un número par de electrones, de manera que sus fórmulas se podían describir si se asumía que cada enlace correspondía a la compartición de dos electrones entre los átomos enlazados (la regla de dos, *the rule of two*). Siguiendo este conteo, se dio asimismo cuenta de que la mayor parte de los átomos centrales de dichas moléculas reunían a su alrededor ocho electrones (la regla del octete, *the rule of eight*). El trabajo de Lewis incluso sugería que los ocho electrones de la capa de valencia de los átomos se presentaban en parejas distribuidas espacialmente según un tetraedro, sentando la base para la comprensión de la geometría molecular. Daba así cuenta de la estructura de los compuestos  $CX_4$ , así como de las moléculas  $NX_3$  y  $OX_2$  con pares solitarios y la estructura y propiedades del eteno y el etino. Tal y como reconocía Lewis en su emblemático artículo, algunas estructuras como las de  $BF_3$ ,  $PCl_5$  y  $SF_6$ , constituían excepciones a la regla del octete. Sin embargo, por aquel entonces, debido al escaso número de estructuras que escapaban al octete, éstas fueron consideradas simples excepciones, y tomando la regla de dos como la de mayor relevancia. De hecho, estaba tan convencido de la aplicabilidad de esta regla que llegó a formular la inoperancia de la ley de Coulomb a cortas distancias para explicar la formación de parejas de electrones. En cuanto al modelo atómico que en un principio invocaba sus leyes, y que estaba en contradicción con la teoría de Bohr operante, Lewis intentó conciliar ambas visiones en su trabajo de 1923, explicando que las órbitas de cada electrón deberían tener una orientación fija, dando lugar a una posición preferente que se correspondería con la de su modelo estático.

La aparente contradicción entre la efectividad del modelo de Lewis y la repulsión de Coulomb no se resolvió hasta la revisión de la localización electrónica por parte de Lennard-Jones [27] en la que mostró que la disposición más probable de un octete de electrones de valencia es en los vértices de dos tetraedros de distinto espín. A partir de este trabajo, Linnet llegó posteriormente a la importante conclusión de que los electrones en las moléculas no están siempre localizados o formando parejas [50] como Lewis proponía, sino que debido a la correlación de espín, los dos tetraedros (o como los dio en denominar “dobles cuartetos”, *double quartets*) se mantienen lo más alejados posible entre sí. Esta configuración da lugar a una disposición cúbica con es-

spines alternados en los vértices que descarta el emparejamiento de electrones en los átomos libres. Linnett dió un paso más allá, y propuso que la localización electrónica sucedía como consecuencia de los potenciales de los otros núcleos que intervienen en la formación de la molécula. Así, por ejemplo, los dos tetraedros deben coalescer en una esquina cuando se forma el par de electrones entre los dos núcleos de una molécula A-H. Los seis electrones restantes de A permanecen deslocalizados. Otro ejemplo, en el que los electrones permanecen deslocalizados, lo constituye el etino, donde los electrones del triple enlace se distribuyen formando un círculo entorno al eje molecular (ver Fig. 2.16a). Por el contrario, en la molécula de H<sub>2</sub>O, la presencia de dos *cores* de hidrógeno es suficiente para inducir la formación de cuatro parejas localizadas (dos enlazantes y dos no enlazantes). Una de las ventajas del modelo de Linnett es que permite deducir la naturaleza paramagnética del estado fundamental del O<sub>2</sub>, descripción en la que modelos como el de Lewis o el de enlace de valencia fallan estrepitosamente puesto que asumen el apareamiento de electrones.

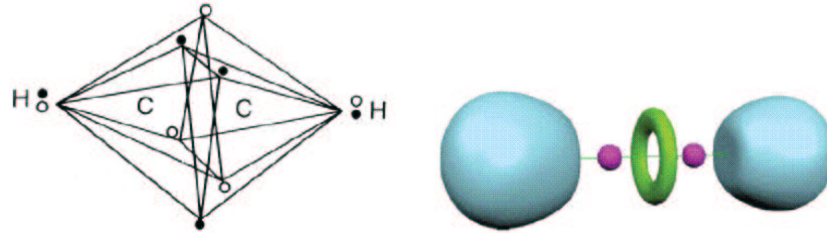
A partir del modelo de Lewis, en el que un par de electrones se sitúa en el enlace, cabría anticipar un máximo de la densidad electrónica en algún punto entre los átomos enlazados. Este hecho dista mucho de acercarse a la realidad, en la que prácticamente sólo se encuentran máximos de la densidad en las posiciones nucleares. Sin embargo, las posiciones que nos interesan vienen dadas por la localización de pares lo más alejados posibles entre sí, posiciones que están íntimamente relacionadas con las predichas por la ELF. Es más, la ELF es consistente con la teoría del doble cuarteto de Linnett. La molécula de etino (ver Fig. 2.16b) no presenta tres cuencas disínápticas entre los átomos de carbono, sino una única cuenca toroidal disínáptica que contiene los electrones de enlace.

En cualquier caso, resulta extraordinariamente notable que el concepto de par de electrones haya sobrevivido cerca de un siglo a pesar de los impactantes cambios introducidos por la mecánica cuántica unos diez años después de la espectacular aportación de Lewis. La razón está clara, los electrones no están localizados en el espacio como suponía Lewis, sin embargo, las posiciones más probables de las parejas de espines opuestos sí que se encuentran localizadas debido al principio de Pauli y no son otras que las propuestas por Linnett y el modelo VSEPR.

### 2.3.2

#### Herramientas interpretativas

Las imágenes tan cercanas a la intuición química que proporciona la ELF se pueden matematizar, siguiendo la línea de la Teoría de Átomos en Moléculas, recurriendo al análisis topológico. A continuación se presentan las principales



**2.16** Doble cuarteto de Linnett para el etino (izquierda) y su correspondiente estructura según la ELF (derecha). Tomado de [51].

herramientas existentes a la hora de analizar esta topología y destilar su significado químico.

### 2.3.2.1 Localización de puntos críticos

La localización de los puntos críticos permite caracterizar perfectamente la topología inducida por el gradiente de la ELF. Basta con diferenciar  $ELF_S$  (Ec. 2.78) para obtener la relación de situaciones para las que  $\nabla\eta = 0$ :

$$\nabla\eta = -2\eta^2\chi \left( \frac{\nabla t_P}{t_P} - \frac{5\nabla\rho}{3\rho} \right) \quad (2.116)$$

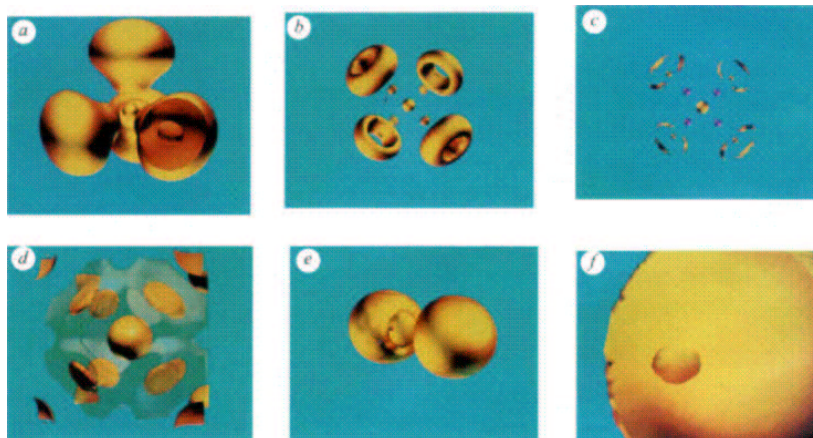
Esto da lugar a tres posibles situaciones que delimitan la topología de ELF:

- $ELF=0$ , y por tanto  $\chi \rightarrow \infty$ , que tiene lugar para  $t_P \rightarrow \infty$ , en los mínimos y para  $t_h \rightarrow 0 \equiv \rho \rightarrow 0$ , en el infinito.
- $\chi=0$ , que se corresponde con el caso contrario, en el que  $ELF=1$  debido a una situación bosónica ( $t = t_w$ ) y/o de alta densidad, como es el caso de los núcleos atómicos.
- $\nabla t_P / t_P = 5\nabla\rho / (3\rho)$ , con

$$\nabla t_P = \nabla t - \frac{\nabla\rho}{8} \left[ \frac{2\nabla\rho \cdot \nabla\rho}{\rho} - \frac{(\nabla\rho)^2}{\rho} \right], \quad (2.117)$$

que refleja aquellas situaciones en las que el gradiente relativo de la densidad electrónica y de la densidad de energía cinética son directamente proporcionales.

Los tres casos enumerados resaltan la relación existente entre los puntos críticos de la ELF y de la laplaciana, y explican el homomorfismo encontrado en la mayor parte de los casos entre ambas topologías [14] y en el que se hará mayor incisión en la Sección 5.2.



**2.17** Dominios de localización de  $\text{CF}_4$  (a-c), Li (d), LiF (e) y LiH (f). Los valores de la ELF representados son los siguientes: a) 0.75 b) 0.85 c) 0.885 en amarillo y 0.879 en púrpura d) 0.575 e) 0.84 f) 0.999. Tomado de [52].

La topología inducida por el gradiente de la ELF permite dividir el espacio en cuencas, constituídas cada una de ellas por el conjunto de puntos que conducen a un mismo máximo de la función, y que de manera laxa pueden interpretarse como regiones del espacio donde el exceso de energía cinética de Pauli es mínimo. En general, la topología inducida por ELF revela dos tipos de máximos. Por una parte los máximos de *core*, que se encuentran en y en torno a núcleos con  $Z > 2$  (construyendo una estructura análoga a la esperada para las capas internas de los átomos) y por otra los máximos de valencia, cuyas cuencas rellenan el resto del espacio. Estas cuencas se asimilan en gran medida a los dominios definidos por Gillespie en la VSEPR y se dividen en compartidas, asociadas a los enlaces, y no compartidas, asociadas a los pares solitarios. La notación al uso asigna  $C(A)$  a las cuenca de *core* del átomo A,  $V(A)$  a sus cuencas de valencia no compartidas y  $V(A,B)$  a las cuencas de valencia compartidas entre los átomos A y B.

Las cuencas a su vez estarán limitadas por separatrices sobre las que se alojan el resto de puntos críticos. Entre ellos caben destacar los puntos críticos de interconexión entre cuencas, ya que como se explicará a continuación, demuestran ser imprescindibles a la hora de revelar la imagen química del sistema.



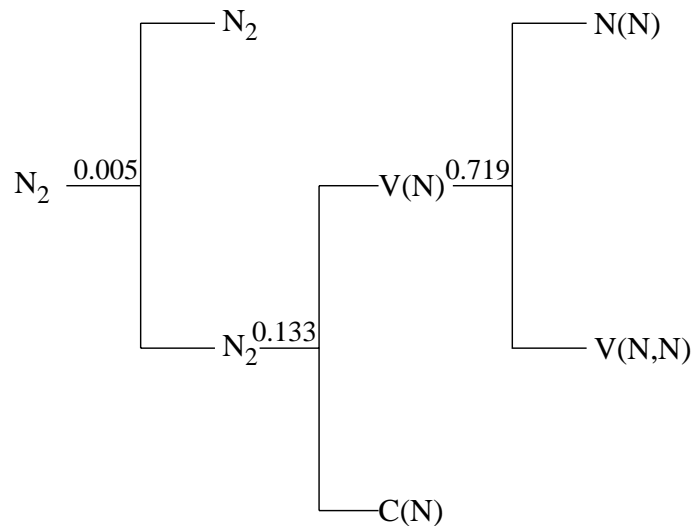
próximo al de los máximos. La Fig. 2.17e, muestra la ausencia de cuenca de valencia entre los iones del LiF, mientras que la Fig. 2.17f destaca el gran dominio de localización del H en el LiH. Los valores críticos de ELF para los que se produce una escisión se denominan *bips* (puntos de interacción de enlace, *bond interaction points*) y se interpretan como una medida de la interacción entre las diferentes cuencas así como de la deslocalización electrónica entre ellas.

El seguimiento de este proceso se lleva a cabo gráficamente a través de una estructura en árbol. Éstos son los diagramas de bifurcación y los de interconexión de cuencas. El tipo de información contenida en ambos es equivalente, si bien el último es más extenso y contiene completamente al primero. El diagrama de bifurcación (Fig. 2.19) es un gráfico en forma de árbol que muestra los valores de los atractores y los valores más altos de los puntos de silla de cada cuenca, a los cuales se obtienen los dominios irreducibles. Estos valores se pueden determinar gráficamente por inspección de los puntos de bifurcación de los dominios de localización reducibles. Los diagramas de interconexión de cuencas van más allá y también muestran los valores de los demás puntos de silla de la separatriz de cada cuenca, que no pueden determinarse de manera inequívoca mediante el análisis gráfico. En numerosas ocasiones ocurre que dominios irreducibles que corresponden a cuencas del mismo tipo no se separan claramente al final de una rama debido a que el valor de la función en el punto característico y en el atractor se asemejan enormemente. En estos casos, la división estará más cargada de significado químico si se consideran todas ellas conjuntamente, tanto más en cuanto que el número de estas cuencas suele ser bastante dependiente de la calidad de la base. Aparece así el concepto de supercuenca o *cwm*.

Una unidad química es la última cuenca o *cwm* de una rama, siempre y cuando se corresponda con un volumen relleno. En un complejo, como pueden ser los sistemas con puentes de hidrógeno débiles, la primera reducción da lugar a dos dominios compuestos que se asocian a las partes interaccionantes (Fig. 2.19). De manera análoga, la primera separación en un compuesto iónico proporciona los dominios reducibles de cada uno de los iones. Las moléculas se dividen inicialmente en dominios de *core* y un único dominio de valencia que contiene todos los atractores de valencia y cuya forma contiene los huecos que resultan de eliminar las distintas cuencas de *core* (Fig. 2.17a). Una vez construido el árbol de bifurcación, se debe aludir a la experiencia y la intuición química para asignar el significado a cuencas y dominios.

### 2.3.2.3 Orden sináptico y significado químico

El orden sináptico de una cuenca de valencia ( $V$ ) se define como el número de conjuntos de cuencas de *core* con las que comparte una separatriz [54]. Para contabilizar estas conexiones deben cumplirse tres condiciones:



**2.19** Diagrama de bifurcación del sólido molecular de  $N_2$  (fase  $Pa\bar{3}$ ). Se muestran los valores de ELF para los que se producen reducciones de dominios.

1. La conexión se produce por una separatriz común.
2. El atractor de valencia yace dentro del dominio de  $f$ -localización más pequeño que rodea completamente a otro dominio de  $f$ -localización que contiene uno o más atractores.
3. A la hora de contabilizar el orden sináptico, el protón se cuenta como un *core* formal.

Una cuenca monosináptica en contacto exclusivamente con un conjunto de cuencas de *core* del átomo  $A$  se representa por  $V_1(A)$ , una disináptica en contacto con  $A$  y  $B$  se abrevia por  $V_2(A, B)$ , etc. Para aquellos casos en los que aparecen varios atractores que corresponden a el/los mismo(s) átomo(s) puede añadirse un contador adicional:  $V_1(A_i)$ . Las cuencas de valencia monosinápticas se atribuyen a capas atómicas cuando éstas rodean al

*core* y a pares de electrones solitarios en caso contrario. Las cuencas polisinápticas se atribuyen a enlaces químicos. Los enlaces policéntricos se relacionan con la sinapticidad de las cuencas de valencia, permitiendo establecer una división clara entre los enlaces convencionales de dos-centros-dos-electrones (2c-2e) y esquemas de enlace más complejos como los enlaces de 3c-2e [55]. Esta información permite complementar la proporcionada por los índices de deslocalización dentro de la teoría QTAIMAC, donde la definición de enlace por los caminos de enlace está limitada a 2c-2e. Por ejemplo, la imagen proporcionada por la ELF permite identificar las interacciones  $\beta$ -agósticas como aquellas en las que aparece una cuenca trisináptica  $V(C_\beta, H_\beta, \text{metal})$  debido a un protón embebido en una cuenca de valencia disináptica [55]. Por extensión, esta definición, permite calificar de agóstico el enlace del diborano, debido a la protonación de dos enlaces a dos centros [55].

#### 2.3.2.4 Grafo

El concepto de grafo molecular fue introducido por Bader como el conjunto de las variedades inestables de los puntos críticos (3,-1) que conectan átomos ligados entre sí. Este tipo de grafos, si bien proporcionan una descripción completa de la conectividad de los puntos críticos, donde se asignan puntos a los atractores, líneas a los puntos (3,-1), anillos a los (3,+1) y cajas a los (3,+3), resulta generalmente inadecuado cuando la función potencial utilizada es la de localización electrónica debido al gran número de puntos críticos que induce. Sin embargo, superadas estas complicaciones, puede resultar de gran utilidad en la caracterización de enlaces, ya que permite identificar los atractores unidos mediante un enlace a través de las líneas de flujo correspondientes.

Paralelamente, se han propuesto una serie de reglas para complementar las establecidas por Bader a fin de evitar la construcción del grafo en el ámbito de la ELF:

1. Los atractores se representan por puntos que se clasifican según su naturaleza y sinapticidad tal y como se explicó previamente.
2. Los puntos (3,-1) se representan por líneas sólidas que se corresponden con su variedad inestable.
3. Los puntos excepcionales (3,+1) que unen varios atractores a un punto (3,-1) se representan por triángulos vacíos, y sus conexiones con los atractores mediante líneas discontinuas.

#### 2.3.2.5 Integración de cuencas

La carga atómica constituye probablemente uno de los conceptos más utilizados en química ya que constituye un pilar básico a la hora de definir el tipo de enlace de un sistema y su reactividad. Desde el punto de vista cualitativo,



la definición de carga resulta extremadamente intuitiva: la cantidad de densidad electrónica ganada/perdida por un átomo cuando interacciona con otro para formar un enlace. Sin embargo, su cálculo a partir de resultados en el espacio de Hilbert entraña la dificultad de asignar los electrones a los núcleos localizados.

El significado físico de las cuencas ELF es aún desconocido, ya que no existe un motivo mecanocuántico para la definición de superficies de flujo cero en el vector gradiente de ELF más allá de las operativas (obtención de contribuciones de cuenca). Sin embargo, es interesante destacar que las poblaciones así obtenidas se ajustan a las predichas por el principio de Aufbau, y siguen una serie de reglas, directamente relacionadas de las hipótesis de la VSEPR:

- La población de *core* de los dos primeros periodos aumenta con el número atómico.
- La población de una cuenca disináptica es generalmente menor de dos electrones. Pueden encontrarse valores mayores en aquellos casos en los que enlaces múltiples (o parcialmente múltiples) se encuentren descritos por una sola cuenca.
- La población de las cuencas monosinápticas es mayor generalmente que las de las disinápticas, sobrepasando los dos electrones.
- La población de una cuenca disináptica protonada fluctúa generalmente entre 1.3 y 2.5 electrones.

Estas reglas resultan de la competición entre la repulsión de Pauli y el potencial de atracción electrón-núcleo. Éste último tiende a concentrar la densidad electrónica entorno al núcleo y a dotar a los átomos de la estructura radial. Por su parte, la minimización de la repulsión de Pauli favorece la partición en cuencas, ya sean lo suficientemente grandes como para que los electrones puedan evitarse mutuamente, o con una densidad de pares del mismo espín lo suficientemente baja como para que la población de la cuenca no exceda dos electrones. La tendencia en las poblaciones del primer periodo es fácilmente racionalizable a partir de estas consideraciones básicas. La población de *core* aumenta del Li al Ne debido a que el aumento en el potencial electrón-núcleo es capaz de compensar el ligero exceso con respecto a dos en la población. El gran volumen de las cuencas monosinápticas hace posible que éstas sobrepasen los dos electrones.

A diferencia de otros análisis de poblaciones, la partición topológica proporciona poblaciones que no son en general dependientes de la base [56] ni del método (ver Tabla 2.20). Pequeñas variaciones ( $\simeq 0.2$  electrones) resultan de la adición de funciones de polarización. De manera consistente con la intuición química, la adición de funciones de polarización aumenta las poblaciones de cuencas disinápticas (enlaces) en detrimento de las monosinápticas

**2.20** Efecto de la base en el cálculo de poblaciones ( $N(\Omega)$ ), covarianza ( $\sigma^2$ ) y fluctuaciones ( $\lambda$ ) de las cuencas ( $\Omega$ ) del H<sub>2</sub>O a nivel B3LYP. Tomado de [53].

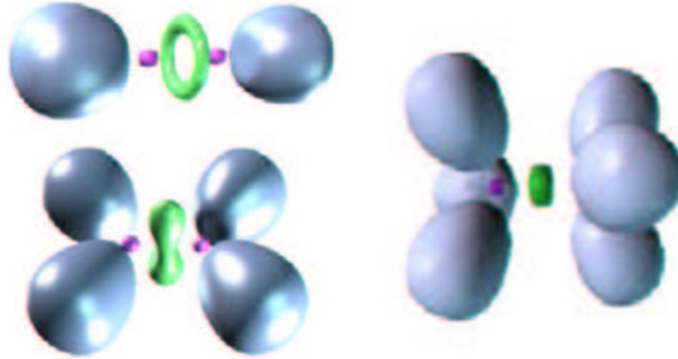
| Base             | $\Omega$ | $N(\Omega)$ | $\sigma^2$ | $\lambda$ |
|------------------|----------|-------------|------------|-----------|
| STO-3G           | C(O)     | 2.03        | 0.30       | 0.15      |
|                  | V(H1,O)  | 1.37        | 0.65       | 0.47      |
|                  | V(O)     | 2.61        | 1.05       | 0.47      |
| 6-31G(d)         | C(O)     | 2.09        | 0.36       | 0.17      |
|                  | V(H1,O)  | 1.53        | 0.73       | 0.48      |
|                  | V(O)     | 2.43        | 1.09       | 0.47      |
| 6-31+G(d)        | C(O)     | 2.10        | 0.36       | 0.17      |
|                  | V(H1,O)  | 1.59        | 0.75       | 0.47      |
|                  | V(O)     | 2.36        | 1.09       | 0.46      |
| 6-311++G(d,p)    | C(O)     | 2.10        | 0.36       | 0.17      |
|                  | V(H1,O)  | 1.69        | 0.79       | 0.47      |
|                  | V(O)     | 2.25        | 1.06       | 0.47      |
| 6-311++G(3df,2p) | C(O)     | 2.10        | 0.36       | 0.17      |
|                  | V(H1,O)  | 1.65        | 0.78       | 0.47      |
|                  | V(O)     | 2.30        | 1.08       | 0.47      |

(pares solitarios), aumentando las energías de disociación y las constantes de fuerza de elongación. En lo que al método se refiere, la inclusión de la correlación da lugar a la tendencia opuesta, ya que va asociada a una disminución en las constantes de fuerza. Es más, a pesar de que las cuencas de ELF no mantienen una relación evidente con los aspectos energéticos del enlace, la población relativa de dichas cuencas revela cierta correlación con el orden de enlace [57]. La multiplicidad del enlace también puede estudiarse de manera gráfica en términos del número y distribución de los atractores de enlace. A modo de ejemplo, la figura 2.21 representa los dominios de localización del etino, del eteno y del etano. Puede verse que el etano presenta un solo atractor disináptico, correspondiente al enlace simple C-C, que el doble enlace C=C del eteno aparece reflejado en la presencia de dos atractores disinápticos simétricos con respecto al plano molecular y que en el etino, la simetría de revolución es responsable de la presencia del atractor disináptico circular.

### 2.3.2.6 Deslocalización

El uso de las fluctuaciones de población nació a raíz de la temprana propuesta de Aslangul [58] de dividir el espacio en regiones disjuntas mediante la minimización de la función de información ausente  $I(p, \Omega)$ :

$$I(p, \Omega) = - \sum_n p_n(\Omega) \log p_n(\Omega), \quad (2.118)$$



**2.21** Dominios de localización del etino (arriba a la izquierda), eteno (abajo a la izquierda) y etano (derecha). Tomado de [9].

siendo  $p_n(\Omega)$  la probabilidad de que  $n$  electrones se encuentren en la región  $\Omega$  mientras los electrones restantes se encuentran en la región complementaria. El mismo Daudel encontró el paralelismo entre dicha función y la fluctuación de las poblaciones de sus *loges*:

$$\sigma^2(\bar{N}, \Omega) = \bar{N}^2(\Omega) - [\bar{N}(\Omega)]^2 = \sum_n n^2 P_n(\Omega) - \left[ \sum_n n P_n(\Omega) \right]^2 \quad (2.119)$$

Es más, el uso de la fluctuación encierra la ventaja añadida de que su cálculo requiere únicamente el conocimiento de la densidad de pares, mientras que la función de Aslangul necesita de la matriz de densidad de orden  $N$ :

$$\begin{aligned} \sigma^2(\bar{N}, \Omega) &= \int_{\Omega} \int_{\Omega} \rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \bar{N}(\Omega) - [\bar{N}(\Omega)]^2 = \\ &= \bar{N}_2(\Omega, \Omega) + \bar{N}(\Omega) - [\bar{N}(\Omega)]^2 \end{aligned} \quad (2.120)$$

Puede verse que esta relación es también una medida de la correlación entre las partículas de la región  $\Omega$ . Retomando la definición de factor de correlación de la Sección 2.2.1.2:

$$\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)[1 + f(\vec{r}_1, \vec{r}_2)], \quad (2.121)$$

tenemos que:

$$\sigma^2(\bar{N}, \Omega) = \int_{\Omega} \int_{\Omega} \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 + \bar{N}(\Omega) \quad (2.122)$$

De manera que la fluctuación se anula en caso de que la integral del factor de correlación (conocido como agujero de correlación e intercambio) alcance su valor límite de -1. En este caso:

$$B(\Omega, \Omega) = - \int_{\Omega} \int_{\Omega} \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = \bar{N}(\Omega), \quad (2.123)$$

y el agujero de correlación de los electrones contenidos en  $\Omega$  está totalmente contenido también en  $\Omega$ , de manera que su movimiento es independiente del movimiento de los demás electrones del sistema. A este comportamiento se aproximan únicamente los electrones de *core* (Sección 2.1). Por lo tanto, una partición que minimiza la fluctuación de un *loge*, maximiza la correlación de los electrones contenidos en él y la minimiza con los del exterior. Resulta de utilidad definir la fluctuación relativa:

$$\lambda(\Omega) = \sigma^2(\bar{N}, \Omega) / \bar{N}(\Omega) = 1 - \frac{B(\Omega, \Omega)}{\bar{N}(\Omega)}, \quad (2.124)$$

donde  $B(\Omega, \Omega)$  es la fracción de toda la correlación posible por electrón que se encuentra contenida dentro del *loge*. La fluctuación puede asimismo expresarse como una suma de contribuciones provenientes de todos los demás *loges*,  $\sigma^2(\Omega_i) = \sum_{j \neq i} B_{\Omega_i, \Omega_j}$ . Para ello no es necesario más que tener en cuenta que la población también puede expresarse en función de las demás cuencas como  $\bar{N}_i = \sum_j^N \bar{N}_i \bar{N}_j - \bar{N}_{ij}$ , de manera que sustituyendo en la Eq. 2.120:

$$\sigma^2(\bar{N}, \Omega_i) = \sum_{j \neq i} [\bar{N}(\Omega_i) \bar{N}(\Omega_j) - \bar{N}_{ij}(\Omega_i, \Omega_j)] \quad (2.125)$$

Las contribuciones  $B(\Omega_i, \Omega_j)$  no son sino la diferencia entre el número de parejas en  $\Omega_i$  y  $\Omega_j$  en la situación de cuencas no interaccionantes (el producto de sus poblaciones) y en la situación real. Esta definición, que de nuevo nos conduce a la correlación entre cuencas se recupera de forma clara si se tiene en cuenta que:

$$B(\Omega_i, \Omega_j) = - \int_{\Omega_i} \int_{\Omega_j} \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.126)$$

Cabe destacar que esta expresión está íntimamente relacionada con las definiciones de orden de enlace de Mayer [59, 60] (Sección 4.2.2).

Dentro de la aproximación HF, la fluctuación puede expresarse en función de los solapamientos entre orbitales ( $\psi_i, \psi_j, \dots$ ),  $S_{ij}(\Omega)$ :

$$\sigma^2(\bar{N}, \Omega) = \bar{N}(\Omega) - \sum_i^N S_{ii}^2(\Omega) - \sum_{i \neq j}^N S_{ij}^2(\Omega), \quad (2.127)$$

y las funciones  $B_{ij}$  se reducen a:

$$B_{\Omega_\mu, \Omega_\nu} = \sum_i \sum_j S_{ij}(\Omega_\mu) S_{ij}(\Omega_\nu) \quad (2.128)$$

La relevancia de la fluctuación en el número de partículas contenida en una región del espacio ha sido abordada en profundidad por Diner y Claverie [61]. Entre las aplicaciones más importantes de dicho análisis se encuentra sin duda el estudio de la deslocalización en sistemas conjugados, para los que la teoría de Lewis no es capaz de proporcionar una estructura definida. Esta dificultad epistemológica nace de la atribución de significado físico a constructos de métodos aproximados, como son los orbitales moleculares o las estructuras de enlace de valencia.

Las incertidumbres mecanocuánticas dan lugar a fluctuaciones relativas que generalmente oscilan entre 0.1, para las cuencas de *core* bien separadas, 0.4 para los enlaces sencillos y dobles, y 0.5 para enlaces deslocalizados. Por supuesto, la fluctuación relativa no es la única manera en la que la deslocalización se ve reflejada en el sistema. En primer lugar, la población de las cuencas se ve claramente afectada, hasta el punto de que se puede relacionar de manera aproximada con el doble del orden de enlace. En segundo lugar, los valores de la ELF en las separatrices presentan una clara consistencia con la jerarquía que proporcionan las fluctuaciones. Las cuencas de *core* se encuentran separadas del resto del sistema por valores de  $\eta_{bip}$  generalmente cercanos a 0.06. Las cuencas de valencia, en cambio, presentan valores de separatriz en torno a 0.6-0.7.

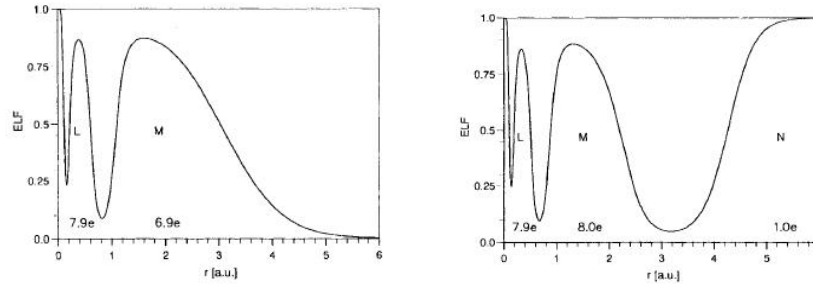
### 2.3.3

#### Recuperación de la VSEPR

La simetría de los sistemas induce grandes diferencias en sus características topológicas, que serán repasadas a continuación a fin de establecer los patrones a los que da lugar la los grupos puntuales y las simetrías esférica, lineal o periódica.

##### 2.3.3.1 Átomos y la estructura en capas

El concepto de capa atómica y la separación *core*-valencia, se encuentran en la base misma de la química: las capas atómicas se construyen a partir de los orbitales con el mismo número cuántico principal y se rellenan de electrones siguiendo el principio de Aufbau, por lo tanto, sus densidades de carga se interpenetran. El objetivo de revelar la estructura atómica de los átomos a partir de alguna propiedad de la densidad electrónica ha sido desarrollado a lo largo de muchos años con resultados diversos. La densidad *per se*, como exponencial monótonamente decreciente no proporciona información al respecto. Sin embargo, propiedades derivadas como la distribución radial  $4\pi^2\rho$ , la laplaciana  $-\nabla^2\rho$ , el logaritmo de la densidad electrónica o la función  $-|\nabla\rho|/\rho$  son capaces de resolver, al menos parcialmente, la estructura atómica.



**2.22** Estructura en capas de a) Cloro b) Potasio. Los números representan la carga en electrones de cada una de las capas (en letras mayúsculas). Tomado de [32].

En contraste con esta visión orbital, el enfoque topológico permite una partición del espacio real no dependiente de intermedios de cálculo. La función ELF presenta una secuencia de máximos locales alrededor del núcleo [23] de manera que dos núcleos sucesivos están separados por mínimos locales que se utilizan como separatrices entre capas. La simetría espacial de los átomos asegura que en los átomos los atractores sean puntuales, en el caso de la capa K, o degenerados esféricos concéntricos en las capas superiores. Por lo tanto, la ELF atómica no presenta superficies de flujo nulo, sino que en este caso se asocian las capas atómicas a la parte del espacio limitada por casquetes esféricos entre mínimos radiales de la ELF y que encierran todas las trayectorias de gradiente que van a finalizar en un atractor (puntual para la capa K y esférico para las demás). El casquete esférico más externo constituye la capa de valencia.

El perfil la ELF de los átomos a lo largo de la tabla periódica se divide en dos grupos, según su comportamiento para  $r \rightarrow \infty$  [23]. En los átomos que tienen únicamente electrones s en su capa de valencia, la ELF de la última capa crece hacia 1.0 a grandes distancias del núcleo (ver Fig. 2.22b). En el resto de los casos, la ELF alcanza el máximo de valencia y posteriormente decae hasta cero a distancias alejadas del núcleo (Fig. 2.22a). El primer resultado es debido a que  $D_\sigma$  se desvanece asintóticamente en sistemas finitos, tal y como hace en sistemas perfectamente localizados, de manera que la ELF tiende a la unidad a distancias alejadas del núcleo. El comportamiento contrario viene determinado por un decrecimiento más rápido del denominador  $D_\sigma^0 \propto \rho^{5/3}$  para  $l > 0$ .

La secuencia de máximos presenta valores de ELF decrecientes. Este efecto resulta de la ocupación de capas con mayor momento angular a medida que se procede a lo largo de la tabla periódica. A fin de llevar a cabo el análisis

**2.23** Radios y poblaciones de capa determinados a partir de las bases de Clementi y Roetti utilizando la topología de la ELF.  $q^K$  es la carga de la capa K en electrones,  $r^K$  su radio en u.a., y  $Q_0^{10}$  la carga total en electrones dentro de una esfera de una radio de 10 bohr. Tomado de [32].

| Átomo               | $q^K$ | $r^K$  | $q^L$ | $r^L$ | $q^M$ | $r^M$ | $q^O$ | $Q_0^{10}$ |
|---------------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|------------|
| Li( <sup>2</sup> S) | 2.0   | 1.62   | 1.0   | -     | -     | -     | -     | 3.0        |
| Be( <sup>1</sup> S) | 2.0   | 1.02   | 2.0   | -     | -     | -     | -     | 4.0        |
| B( <sup>2</sup> P)  | 2.0   | 0.75   | 3.0   | -     | -     | -     | -     | 5.0        |
| C( <sup>3</sup> P)  | 2.1   | 0.58   | 3.9   | -     | -     | -     | -     | 6.0        |
| N( <sup>4</sup> S)  | 2.1   | 0.48   | 4.9   | -     | -     | -     | -     | 7.0        |
| O( <sup>3</sup> P)  | 2.1   | 0.40   | 5.9   | -     | -     | -     | -     | 8.0        |
| F( <sup>2</sup> P)  | 2.1   | 0.34   | 6.9   | -     | -     | -     | -     | 9.0        |
| Ne( <sup>1</sup> S) | 2.2   | 0.30   | 7.8   | -     | -     | -     | -     | 10.0       |
| Na( <sup>2</sup> S) | 2.2   | 0.2641 | 7.9   | 2.263 | 1.0   | -     | -     | 11.0       |
| Mg( <sup>1</sup> S) | 2.2   | 0.2363 | 7.9   | 1.686 | 2.0   | -     | -     | 12.0       |
| Al( <sup>2</sup> P) | 2.2   | 0.2138 | 7.9   | 1.397 | 2.9   | -     | -     | 13.0       |
| Si( <sup>3</sup> P) | 2.2   | 0.1951 | 7.9   | 1.189 | 3.9   | -     | -     | 14.0       |
| P( <sup>4</sup> S)  | 2.2   | 0.1793 | 7.9   | 1.034 | 4.9   | -     | -     | 15.0       |
| S( <sup>3</sup> P)  | 2.2   | 0.1683 | 7.9   | 0.914 | 5.9   | -     | -     | 16.0       |
| Cl( <sup>2</sup> P) | 2.2   | 0.1541 | 7.9   | 0.817 | 6.9   | -     | -     | 17.0       |
| Ar( <sup>1</sup> S) | 2.2   | 0.1439 | 7.9   | 0.739 | 7.9   | -     | -     | 18.0       |
| K( <sup>2</sup> S)  | 2.2   | 0.1350 | 7.9   | 0.673 | 8.0   | 3.27  | 0.9   | 19.0       |
| Ca( <sup>1</sup> S) | 2.2   | 0.1270 | 7.9   | 0.618 | 8.0   | 2.55  | 1.9   | 20.0       |
| Sc( <sup>2</sup> D) | 2.2   | 0.1200 | 7.9   | 0.573 | 8.8   | 2.39  | 2.1   | 21.0       |
| Ti( <sup>3</sup> F) | 2.2   | 0.1138 | 7.9   | 0.535 | 9.7   | 2.29  | 2.1   | 22.0       |
| V( <sup>4</sup> F)  | 2.2   | 0.1082 | 8.0   | 0.501 | 10.7  | 2.20  | 2.2   | 23.0       |
| Cr( <sup>7</sup> S) | 2.2   | 0.1032 | 8.0   | 0.472 | 12.5  | 2.47  | 1.3   | 24.0       |
| Mn( <sup>6</sup> S) | 2.2   | 0.0986 | 8.1   | 0.445 | 12.5  | 2.07  | 2.2   | 25.0       |
| Fe( <sup>5</sup> D) | 2.2   | 0.0944 | 8.1   | 0.421 | 13.4  | 2.00  | 2.2   | 26.0       |
| Co( <sup>4</sup> F) | 2.2   | 0.0903 | 8.2   | 0.399 | 14.3  | 1.94  | 2.2   | 27.0       |
| Ni( <sup>3</sup> F) | 2.2   | 0.0870 | 8.2   | 0.379 | 15.3  | 1.89  | 2.2   | 28.0       |
| Cu( <sup>2</sup> S) | 2.2   | 0.0837 | 8.3   | 0.362 | 17.4  | 2.40  | 1.1   | 29.0       |
| Zn( <sup>1</sup> S) | 2.2   | 0.0807 | 8.4   | 0.345 | 17.2  | 1.81  | 2.2   | 30.0       |
| Ga( <sup>2</sup> P) | 2.2   | 0.0778 | 8.4   | 0.329 | 17.2  | 1.60  | 3.1   | 31.0       |
| Ge( <sup>3</sup> P) | 2.2   | 0.0751 | 8.4   | 0.315 | 17.2  | 1.43  | 4.1   | 32.0       |
| As( <sup>4</sup> S) | 2.2   | 0.0726 | 8.5   | 0.301 | 17.2  | 1.30  | 5.1   | 33.0       |
| Se( <sup>3</sup> P) | 2.2   | 0.0702 | 8.5   | 0.289 | 17.2  | 1.19  | 6.1   | 34.0       |
| Br( <sup>2</sup> P) | 2.2   | 0.0680 | 8.5   | 0.278 | 17.1  | 1.10  | 7.1   | 35.0       |
| Kr( <sup>1</sup> S) | 2.2   | 0.0659 | 8.5   | 0.267 | 17.1  | 1.02  | 8.1   | 36.0       |
| Rb( <sup>2</sup> S) | 2.2   | 0.0639 | 8.6   | 0.257 | 17.1  | 0.95  | 8.2   | 37.0       |
| Sr( <sup>1</sup> S) | 2.2   | 0.0621 | 8.6   | 0.248 | 17.0  | 0.89  | 8.3   | 38.0       |
| Cd( <sup>1</sup> S) | 2.2   | 0.0481 | 8.8   | 0.183 | 17.1  | 0.58  | 17.9  | 48.0       |

cuantitativo de la influencia del momento angular orbital, basta tomar una función de Slater cartesiana  $\phi_i = N_l x^j y^k z^l r^m e^{-\alpha_i r}$ , siendo  $N_l$  la constante de

normalización y  $m = n - l - 1$ :

$$N_l = \left[ \frac{(2l+1)!!(2\alpha)^{2n+1}}{4\pi(2i-1)!!(2j-1)!!(2k-1)!!(2n)!} \right]^{1/2} \quad (2.129)$$

Utilizando una base mínima para el sistema, las contribuciones de una capa cerrada de número cuántico orbital  $l$  a la densidad,  $\rho_l$ , la densidad de energía cinética,  $t_l$  y a la cantidad  $\frac{1}{8} \frac{(\nabla\rho_l)^2}{\rho_l}$  vienen dadas por:

$$\rho_l = 2(2l+1)N(\alpha_l)r^{2(n-1)}e^{-2\alpha_l r} \quad (2.130)$$

$$t_l = (2l+1)N(\alpha_l)r^{2(n-2)}e^{-2\alpha_l r} \times [(n-1-\alpha_l r)^2 + l(l+1)] \quad (2.131)$$

$$\frac{1}{8} \frac{(\nabla\rho_l)^2}{\rho_l} = (2l+1)N(\alpha_l)r^{2(n-2)}e^{-2\alpha_l r} (n-1-\alpha_l r)^2 \quad (2.132)$$

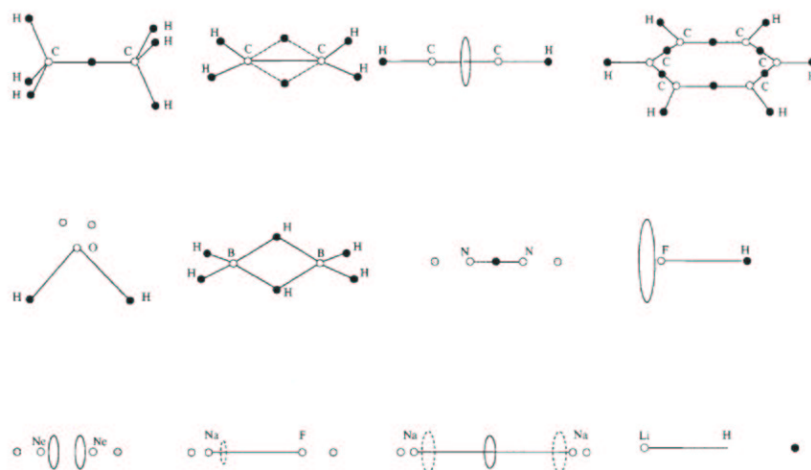
El segundo factor de la densidad de energía cinética conduce a un aumento con  $l$  del cociente  $t_p/t_{p,h}$ , y a la concomitante disminución de la ELF. De hecho, se encuentra que la adición de un orbital de número cuántico orbital mayor da lugar a un aumento de  $t_p/t_{p,h}$  y una disminución de la ELF. Excepción a esta observación es la combinación de subcapas  $d$  con  $f$  de exponentes orbitales de la misma magnitud.

La función ELF no sólo predice cualitativamente la estructura atómica, coincidiendo el número de capas con las predichas por el principio de Aufbau, sino que la integración de la densidad electrónica dentro de estas cuencas de capas también conduce a una población en la capa muy cercana a la esperada según este mismo principio (Tabla 2.23).

### 2.3.3.2 Del átomo a la molécula

La formación de una molécula rompe la simetría  $SO(3)$  de los átomos, tal y como permiten comprobar los esquemas del  $\text{Na}_2$  y el  $\text{NaF}$  de la Fig. 2.24. Las cuencas de las capas atómicas se descomponen en varias cuencas más pequeñas conectadas por las separatrices correspondientes. Generalmente la decomposición da lugar a conjuntos de cuencas de capas que se corresponden con las cuencas atómicas iniciales. Condición suficiente para que esto ocurra es que los puntos de interconexión entre cuencas de capas más altos tengan valores de  $\eta$  más bajos que los más bajos de los de intracuenca. La existencia de puntos críticos degenerados es aún posible en el caso de moléculas lineales ( $D_{\infty h}$ ,  $C_{\infty v}$ ), donde debido a la simetría es posible encontrar atractores de anillo centrados en el eje internuclear (Fig. 2.24). Esta situación es altamente inestable (ver la interacción del  $\text{Ne}_2$  en la Fig. 2.24), de manera que pequeñas perturbaciones dan lugar a una ruptura de simetría y estos puntos degenerados se resuelven en al menos uno puntual. En lo que a los *cores* se refiere, sus poblaciones son prácticamente independientes del sistema molecular en el





**2.24** Diagramas de enlace de  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  y  $C_6H_6$  (fila superior);  $H_2O$ ,  $B_2H_6$ ,  $N_2$  y  $HF$  (fila intermedia); y  $Ne_2$ ,  $NaF$ ,  $Na_2$  y  $LiH$  (fila inferior). Los atractores de *core*, no enlazantes y enlazantes, se representan por puntos blancos, negros y grises respectivamente. Los atractores de *core* anulares se representan mediante líneas discontinuas y los de valencia por líneas continuas. Tomado de [52].

que se encuentran [56], y siguen tendencias lineales análogas a las atómicas, resultantes esta vez de las interacciones moleculares.

El conjunto de cuencas más externo común a todos los átomos constituye la región de valencia del sistema, zona en la que el análisis de la topología de ELF ha demostrado ser una herramienta excelente a la hora de discutir los distintos tipos de enlace [35]. Entre las características más interesantes desde el punto de vista químico de las cuencas de valencia se encuentran su posición, su forma espacial y su fluctuación. La Fig. 2.24 muestra el cambio de posición del hidrógeno según el enlace en el que toma parte. En el caso de interacciones con compartición de electrones en las que se encuentra involucrado un hidrógeno, los atractores de enlace se encuentran muy cercanos a los protones. Sin embargo en los casos en que el hidrógeno se encuentra prácticamente ionizado, su localización no es muy precisa debido a que se extiende en una gran región de valor prácticamente constante de ELF y tendente a la unidad. En lo que a la forma se refiere, la similitud entre el esquema de enlace del etileno y el diborano de la Fig. 2.24, permite apoyar la hipótesis de representar los enlaces del primero como enlaces “banana”. La fluctuación de la carga de las cuencas de valencia sigue también ciertos patrones generales

según el enlace. En el caso de moléculas iónicas, como el LiH o el BeH<sub>2</sub>, las fluctuaciones relativas alcanzan valores muy bajos (por debajo de 0.2), mientras que en moléculas como el H<sub>2</sub>O o el HF alcanzan valores bastante mayores debido a sus bajas poblaciones de *core* (1.6 y 1.2 respectivamente). Las mayores desviaciones se observan sin embargo en la valencia, especialmente en las cuencas disinápticas de doble enlace y en las monosinápticas de los pares no enlazantes.

Por otra parte, el análisis de la distribución de los atractores de valencia de la ELF proporciona una confirmación mecanocuántica del modelo de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia de Gillespie [49]. La relación entre la representación de los sistemas sin pares solitarios en el átomo central ( $ab_x$ ,  $x=2-6$ ) presente en todos los libros de química estructural básica y la imagen proporcionada por la ELF (ver Fig. 2.25) resulta abrumadora. Es más, el análisis de la ELF es capaz de proporcionar descripciones aún más detalladas de la estructura química, como puede ser la posición anti de los pares solitarios en sistemas del tipo  $ab_3e_2$  o la forma cilíndrica de los atractores en moléculas con tres pares solitarios ( $ab_2e_3$ ).

### 2.3.3.3 De la molécula al cristal

La descripción localizada de los sólidos a partir de la densidad 3D en el espacio recíproco encierra una paradoja que puede ser hábilmente sorteada mediante la definición de funciones específicas de localización en el espacio real. Es más, debido a los altos índices de coordinación y los numerosos contactos entre átomos que se establecen en el estado sólido, la presencia de diferentes tipos de enlaces es un hecho común en el estado sólido que dificulta su caracterización en comparación con el mundo molecular. Llevar a cabo un análisis cualitativo y cuantitativo de los enlaces involucrados a partir de un único método teórico ha llegado a ser fuente de controversia y constituye sin duda un reto para el químico teórico. La localización de orbitales en sólidos da lugar en muchos casos a ambigüedades [21], por lo que los análisis en el espacio real han revelado constituir un enfoque muy fructífero en este ámbito.

Una de las grandes ventajas de la ELF es su capacidad para desvelar la naturaleza de sólidos sencillos por mera inspección gráfica. Las interacciones de capa cerrada, tanto iónicas como de van der Waals, se caracterizan por una disposición esférica de atractores de valencia en torno al *core*. En consonancia con las observaciones de la química fenomenológica, los aniones, más polarizables, presentan una mayor desviación de la esfericidad que los cationes (ver Fig. 2.26a). Es más, tal y como predice la VSEPR y la teoría de campo ligando, los atractores de valencia del anión se dirigen hacia los seis cationes vecinos (ver Fig. 5.9). A medida que la covalencia del enlace aumenta, estos atractores migran a lo largo de la línea de enlace. De manera análoga, un aumento progresivo de la metalicidad del enlace puede identificarse con un

aumento de la localización en las zonas intersticiales en detrimento de la localización a lo largo del enlace. Una imagen que casa perfectamente con la química tradicional y la definición de los metales en base al gas de electrones y a la que volveremos en la descripción más detallada del enlace que viene a continuación (Sección 2.3.4).

En lo que al análisis de la topología de la ELF en cristales se refiere, ésta encierra sin duda una serie de características dignas de nombrar. En primer lugar, debido a la periodicidad, el conjunto de puntos críticos debe respetar la relación de Morse:

$$n_{(3,-3)} - n_{(3,-1)} + n_{(3,+1)} - n_{(3,+3)} = 0 \quad (2.133)$$

La posición de los núcleos, al igual que en moléculas, se asocia por definición a puntos (3,-3) de la función. Por otra parte, la existencia en cristales de puntos críticos (3,+3) está asegurada por el teorema de Weierstrass. Lo que a su vez fuerza la aparición de puntos de anillo, y así sucesivamente, de manera que nuestro conjunto debe contener todos los tipos de puntos de rango 3. La gran variedad y cantidad de puntos críticos (PCs) presentes en la celda unidad de los sólidos (ver Fig. 2.26b) es la principal fuente de diferencias algorítmicas entre sólidos y moléculas [62, 63]. Así, por ejemplo en AIMPAC [64] basta la formación exhaustiva de parejas, tríos y tétradas de átomos en la molécula para buscar los puntos de anulación de gradiente de distinta firma. En el estado sólido, sin embargo, el número de PCs es infinito debido a la periodicidad traslacional del sistema. Finalmente, la inspección del conjunto de puntos críticos obtenido para el sólido debe llevarnos a la posición de ciertos puntos: la simetría puntual del cristal determina la aparición de un gradiente nulo en las posiciones de Wyckoff sin parámetros libres. También es interesante tener en cuenta que el resto de las posiciones especiales si bien no aseguran la posición de puntos críticos, sí la acotan enormemente.

La descripción de la multiplicidad de los enlaces en los sólidos en base a su sinapticidad resulta de lo más esclarecedora en casos de estructuras cristalinas complejas en los que el enfoque clásico encontraba dificultades, ya que se contabilizan los centros conectados a una determinada cuenca, en vez del número de vecinos [55]. Es interesante destacar la aparición de enlaces asinápticos (orden sináptico=0), relacionados con características inusuales de los sólidos, tales como centros F [33]. El uso de los dominios de localización en el estado cristalino ha sido explotado en raras ocasiones en el estado sólido, y en general ha estado centrado en el análisis gráfico de supercuenas. Sin embargo, la potencialidad de esta herramienta ha sido infravalorada, ya que tal y como preconizó Gatti [65], los árboles de bifurcación podrían ser de gran utilidad en el esclarecimiento de la naturaleza de las interacciones que gobiernan el empaquetamiento de los sólidos moleculares (ver Sección 6.1).

Si bien las poblaciones de las cuencas de valencia han sido frecuentemente utilizadas a lo largo de la literatura para identificar los enlaces y los pares solitarios en cristales, deben tomarse ciertas precauciones. El estudio de moléculas orgánicas conjugadas ha demostrado que la población del enlace puede asociarse con el doble del orden de enlace y su fluctuación relativa con una medida de la deslocalización. Sin embargo, en el caso de que los átomos involucrados tengan distinta electronegatividad, la caracterización se complica. La definición de orden de enlace propuesta por Chesnut en fase gaseosa [57] resulta ser demasiado complicada para la mayor parte de las aplicaciones en estado sólido, por lo que normalmente se suele recurrir a estudios comparativos entre sistemas relacionados, eludiendo así el cálculo absoluto de órdenes de enlace. Una segunda complicación asociada al cálculo de poblaciones en sólidos es el uso histórico de funciones de onda de valencia o de *core* congelado. A pesar de que las complicaciones que la separación *core*-valencia puede acarrear son bien conocidas (Sección 3.3.3.2), en muchos casos ésta sigue siendo la opción más adecuada en sistemas cristalinos con elementos pesados, a pesar de que es precisamente en estos casos en los que más problemas se plantean debido a la interferencia de los electrones del *core* externo con la valencia.

Recientemente tanto la ELF como la densidad y su laplaciana han proporcionado enfoques reveladores en problemas mineralógicos y geofísicos de relevancia. La ELF ha permitido localizar sitios favorables de protonación en diversos polimorfos del SiO<sub>2</sub> como la coesita, el cuarzo y la stisovita [66, 67]. Se ha encontrado que los protones se sitúan preferiblemente en las cercanías de los máximos de los pares no enlazantes. Es más, en presencia de pares no enlazantes no equivalentes, se observa una preferencia por aquellos situados en puentes de menor ángulo Si-O-Si [68]. Resultados análogos se han encontrado bajo la topología de la laplaciana [69]. Gomes *et al.* [70] han desentrañado la selectividad de la adsorción del Pd sobre superficies de óxidos de distinta naturaleza. El establecimiento de un enlace está principalmente determinado por el sitio de unión, favoreciéndose la posición del oxígeno por la aparición de enlaces polisinápticos hacia los cationes vecinos, y la fortaleza de dicha unión puede analizarse en base a la población de dichas cuencas. Los estudios del acortamiento del enlace en los estados excitados de complejos de metales de transición, de gran relevancia en mecanismos de reacciones fotoquímicas, ha constituido un éxito de la química computacional y de la ELF [71]. A pesar de que tanto en el estado fundamental como en el excitado aparece un punto de enlace metal-metal de la densidad, la ELF muestra la aparición de una débil cuenca de enlace en el paso al estado excitado. De hecho, la inspección cuidadosa del punto de enlace de la densidad confirma que el enlace se encuentra en el régimen de transición entre la interacción de capa cerrada y el incipiente enlace covalente. La aparición de cuencas no nucleares asociadas a vacantes de oxígeno en el MgO, ha permitido a Mori-Sánchez *et al.* [72] demostrar que

estas cuencas emulan las propiedades del oxígeno al que sustituyen, adoptando su tamaño, su topología y su carga. El análisis de la ELF revela que dicha carga forma un polianión con los aniones vecinos, cuyas propiedades vienen efectivamente dictadas por las de la vacante.

Los grandes avances dados por las técnicas experimentales de alta presión en las últimas décadas han permitido la resolución de numerosas estructuras de sólidos elementales. La ELF ha demostrado ser en estos casos una herramienta de gran valor a la hora de determinar los cambios inducidos por la presión en el enlace. Especialmente interesante resulta el caso estudiado por Ormeci y Osner, que fueron capaces de explicar la controvertida estructura de la fase de alta presión del antimonio, Sb-II. La estabilización de la fase incommensurable es el fruto de la ausencia de enlaces entre los átomos que forman la subred inquilina en el caso medible [73]. La ELF también ha sido capaz de desvelar los cambios sufridos por el enlace de numerosos compuestos intermetálicos y compuestos de Zintl sometidos a altas presiones o temperaturas [74,75].

#### 2.3.4

##### **El tipo de enlace**

A continuación se muestra la capacidad de la ELF para revelar la naturaleza de los enlaces químicos conforme a las clasificaciones clásicas de los mismos: covalentes, iónicos y metálicos.

##### **2.3.4.1 Covalente vs. iónico**

La definición del rango de alcance de influencia de los atractores de ELF permite una nueva definición de ionicidad. En una primera aproximación, la forma de los atractores nos permite dividir la interacción en iónica o Van der Waals para atractores esféricos, ya que la densidad de carga no ha sufrido apenas deformación direccional. Cuando la covalencia del enlace aumenta, la migración del atractor adquiere direccionalidad respecto a los centros implicados hasta alcanzar una topología con centro de inversión en el caso covalente ideal (homopolar). En una segunda aproximación, ésta más precisa, la posición del atractor entre los centros puede utilizarse para cuantificar la polaridad presente. Si el atractor se encuentra en la línea que interconecta los *cores* y separado de ellos (no circunscrito), la situación es de covalencia polar, mientras que si el atractor permanece cercano a una de las regiones de *core* formando parte de una supercuenca que lo rodea, el enlace se considera iónico. Es más, la curvatura de las regiones de enlace muestra también el aumento en covalencia, ya que en el caso polar se encuentran curvadas hacia el átomo más electronegativo y van adquiriendo una simetría centrada a lo largo del eje a medida que el enlace se hace más covalente. En lo que a la fluctuación

de la población se refiere, los enlaces iónicos, tal y como se avanzó anteriormente, se caracterizan por una baja fluctuación, que da lugar a una mayor deslocalización entre el *core* y la valencia del anión que entre ambos iones. Así por ejemplo, el LiH constituye un ejemplo de enlace sin compartición de electrones ya que el dominio hidrogenado no engloba la cuenca del *core* del Li (ver Fig. 2.27). La separación entre enlace covalente dativo y covalente no puede trazarse a simple vista (Fig. 2.27) sino que las diferencias surgen a la hora de la ruptura del enlace. La del enlace covalente tiene lugar con catástrofe, mientras que la del dativo, no.


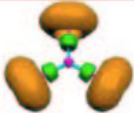
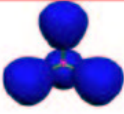



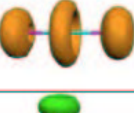

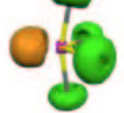

#### 2.3.4.2 Metales

La definición estándar del enlace en los metales reposa en la teoría de bandas, de manera que el cierre del gap energético entre la banda de conducción y la de valencia constituye una de las condiciones necesarias para la metalicidad. Esta definición en el espacio recíproco ha complicado su inclusión en la teoría del enlace químico. Así, Lewis lo obvió en su libro [76], y Pauling [77] lo describió como un enlace covalente parcial entre vecinos. Este argumento ha sido esgrimido recientemente [78,79] con el fin de eliminar el enlace metálico del lenguaje químico. Sin embargo, la deslocalización y ausencia de direccionalidad que caracterizan al enlace metálico hacen difícil conjugarlo con la imagen típica de un enlace covalente. El estudio llevado a cabo por Silvi y Gatti [80] resulta revelador en este sentido. En primer lugar, descarta la presencia de atractores no nucleares de la densidad como una característica intrínseca de los sólidos. En segundo lugar, propone dos prerequisites asociados a la topología de la ELF de un sólido para que éste sea considerado metálico: un valor bajo de su atractor de valencia y una diferencia pequeña entre este valor y el del *bip* correspondiente. En otras palabras, la deslocalización propia de los metales puede identificarse con un perfil plano de la ELF. De hecho, esta característica es la que confiere a la topología metálica una gran inestabilidad, de manera que pequeñas perturbaciones dan lugar a catástrofes topológicas. Esta imagen estaría pues en acuerdo con la proporcionada por Pauling, en la que el enlace metálico podría identificarse con un enlace covalente débil, que además generalmente es multicéntrico y que da lugar a un dominio reducible de valencia que se extiende por todo el sólido, a lo largo del cual tiene lugar la conducción. Esta imagen se ve claramente reflejada en la figura 2.27, donde la valencia del Li se extiende por todo el cristal, con  $\eta_{(3,-3)}=0.625$  y  $\eta_{(3,-1)}=0.62$ .

La conductividad metálica a 0 K es un fenómeno puramente electrónico, de manera que un aumento de la temperatura, y por tanto de desorden de la red, da lugar a un aumento de la resistividad debido a la dispersión de fonones. Puesto que las interacciones electrón-núcleo inducen este aumento en la resistividad de los metales normales, ¿cómo puede ser que este mismo efecto

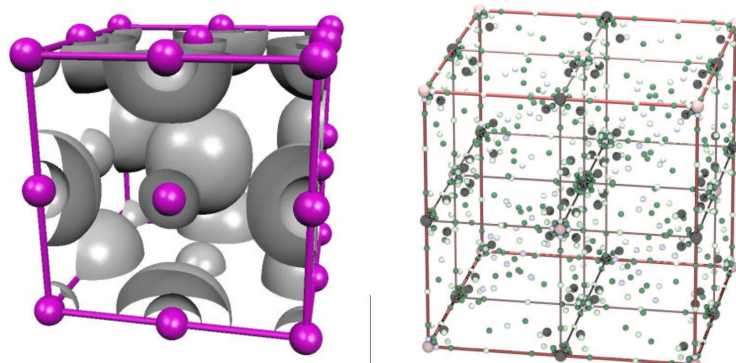
térmico dé lugar a la tendencia contraria en los superconductores? Evidentemente, la naturaleza de ambos fenómenos es completamente diferente. De hecho, tal y como se verá en la sección 5.3, se han encontrado materiales superconductores muy cercanos a sistemas localizados. La superconductividad se caracteriza por un estado fundamental donde las coordenadas electrónicas y vibracionales están acopladas de manera favorable, dando lugar a la aparición de un *gap* de energía. Así por ejemplo, tomemos un sistema en el que existen tres estados de oxidación posibles de baja energía, y por tanto acoplados. Si se crea un estado deslocalizado, se crea un salto energético y aparece un comportamiento del tipo Bose-Einstein. El estado fundamental, por tanto, no responderá a la aproximación de Born-Oppenheimer. Si, como es el caso más común, tan sólo existe un estado de oxidación estable, el acoplamiento núcleo-electrón puede tratarse como una mera perturbación que provoca el aumento de resistencia en un comportamiento cercano al del gas de Fermi-Dirac, donde los niveles puramente electrónicos forman una banda continua [81].

El concepto de deslocalización asociado a transiciones superconductoras, a pesar de resultar seductor, ha sido abordado tan sólo puntualmente, aunque con resultados llamativos. Fässler y Kronseder [82] encontraron en 1997 cierta correlación entre estados localizados y deslocalizados de los pares enlazantes de metales y su superconductividad. Posteriormente, esta relación fue recuperada por Deng *et al.* en su estudio de dos alótropos del Te [83]. Estos autores notaron que la correlación entre la planaridad de la superficie de Fermi característica de las transiciones a estados superconductores estaba directamente relacionada con el paso de un par solitario localizado a la banda de conducción debido al acoplamiento electrón-fonón. De hecho, el par solitario en la fase superconductoras puede interpretarse como un bosón de *core* duro que es el responsable del característico perfil de la superficie de Fermi. Los autores identificaron asimismo la deslocalización del par solitario con el aumento de la interacción electrostática inducida por la disminución de las distancias Te-Te con la presión.

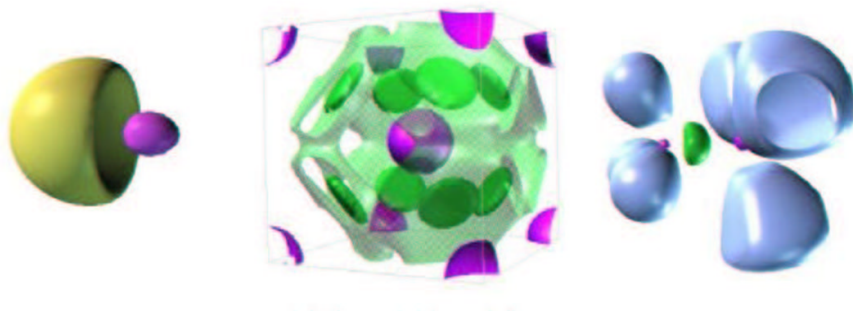
|           |          |   |
|-----------|----------|---|
| $ab_2$    | $BeCl_2$ |    |
| $ab_3$    | $BCl_3$  |    |
| $ab_4$    | $CH_4$   |    |
| $ab_5$    | $PCl_5$  |    |
| $ab_6$    | $SCl_6$  |   |
| $ab_3e$   | $NH_3$   |  |
| $ab_2e_3$ | $XeCl_2$ |  |
| $ab_3e_2$ | $ClF_3$  |  |
| $ab_4e$   | $SF_4$   |  |
| $ab_5e$   | $BrF_5$  |  |

2.25 Isosuperficies de ELF para moléculas de estructuras típicamente predichas por la VSEPR. Tomado de [53].





2.26 a) Forma de los iones del NaCl b) Puntos críticos del NaF.



2.27 De izquierda a derecha se muestran los dominios de localización del LiH (iónico), el Li (metálico) y el  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  (dativo). Tomada de [9].

## 2.3.5

**Algunos casos problemáticos**

A lo largo de esta sección se hará un repaso de la capacidad de la ELF, no sólo de recuperar los conceptos clásicos del enlace como se ha visto en la sección anterior, sino también de proporcionar respuestas en numerosos problemas que durante décadas escaparon a las definiciones fenomenológicas. En primer lugar se hará un repaso de los conceptos de hiper e hipovalencia debido a la relevancia que tuvieron en el fracaso de la teoría de enlace de valencia. La siguiente sección está directamente relacionada con la incapacidad del concepto de enlace a dos cuerpos de describir los enlaces multicéntricos. Este problema está directamente relacionado con el que va a continuación, la aromaticidad. En ambos casos, la deslocalización del enlace rompe con la idea tradicional de enlaces localizados, derivado también de los orbitales híbridos originalmente utilizados. Finalmente entraremos en problemas relacionados con el hidrógeno, inabordables a partir de las clasificaciones clásicas del enlace. En primer lugar nos centraremos la naturaleza de los puentes de hidrógeno y a continuación desarrollaremos la capacidad de la ELF para predecir lugares de protonación.

**2.3.5.1 Hiper- e hipovalencia**

Con el tiempo, y el éxito obtenido por Langmuir con la regla del octete, ésta pasó a considerarse más una regla de la naturaleza que una observación empírica, de manera que sus excepciones dieron lugar a una acalorada controversia. Así, las moléculas que presentan estructuras de Lewis con más de ocho electrones en la capa de valencia, como el  $\text{PCl}_5$  o el  $\text{SF}_6$ , pasaron a conocerse comúnmente como hipervalentes, mientras que aquellas que presentan menos de ocho, como el  $\text{BF}_3$ , se denominan hipovalentes. Varias explicaciones fueron propuestas para explicar la estabilidad de estos compuestos. La intervención de los orbitales *d* en la formación de los enlaces de dichas moléculas fue una de las hipótesis más extendidas, ya que estaba en acuerdo con la ausencia de estructuras hipervalentes en el primer periodo. Sin embargo, cálculos *ab initio* al respecto demostraron que éste no era el caso. Por consiguiente, la atención se centró en demostrar que dichas moléculas seguían la regla del octete si la polaridad de sus enlaces era tenida en cuenta y se incluían formas resonantes iónicas en la descripción de sus estructuras. Sin embargo, según esta descripción la mayor parte de los átomos centrales, no tendrían ocho electrones, sino menos, en su capa de valencia (regla del octete modificada). Alternativamente, el enlace en estas moléculas ha sido descrito en términos de uniones de tres-centros-cuatro-electrones (3c-4e), pero las predicciones de polaridad y longitud de enlace a las que da lugar no se adecuan a la realidad. A pesar de que la existencia de estas moléculas fue observada ya desde la

aportación fundacional de Lewis [48], las moléculas hiper y hipovalentes han sido consideradas una clase que escapaba a las leyes comunes, debido al escaso número de moléculas con más de cuatro pares de electrones de valencia conocidas en la época de la formulación del modelo de Lewis, y a que la estructura de la mayor parte de ellas no era conocida. Sin embargo, a mediados del siglo XX era ya evidente que este grupo de moléculas no constituía una mera excepción, sino que el número de parejas en torno al átomo central de la molécula alcanzaba con una relativa frecuencia números como 5, 6, 7 y 8. Es más, por esta época se demostró que éste número determinaba la geometría de la molécula, de manera que los pares solitarios también jugaban un papel fundamental en dicha geometría (teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia, *Valence Shell Electron Pair Repulsion*, VSEPR [49]).

El análisis de las poblaciones de las cuencas de la ELF en estos compuestos demuestra que no existe diferencia alguna entre los enlaces de las moléculas hipervalentes, como podrían ser los enlaces 3c-4e, y las que cumplen la regla de Lewis [84]. Las moléculas tetracoordinadas del primer periodo responden a la regla del octete básicamente debido al pequeño tamaño del átomo central, mientras que las del segundo periodo en adelante son capaces de acomodar un mayor número de ligandos, dando lugar a mayores coordinaciones debido a su mayor radio. De hecho, este hecho ha sido confirmado por la teoría moderna de enlace de valencia (ver sección 4.4), donde se ha encontrado que los compuestos hipervalentes del primer periodo establecen el mismo número de enlaces que el resto de elementos de sus familias (por ejemplo, el N central de  $\text{CH}_2\text{N}_2$  mantiene 5 enlaces, al igual que el  $\text{PF}_5$ ), con la diferencia de que éstos son múltiples debido al reducido tamaño del átomo central [85]. Puesto que la regla del octete no es sino una regla empírica, no existe una razón de peso para considerar que el enlace en dichas moléculas pertenezca a una clase diferente. El estudio de la ELF en estas moléculas, y de las poblaciones asociadas a cada valencia, demuestran que no existe en muchos casos razón para considerarlas hipervalentes, sino que el número de electrones es una mera consecuencia de la simetría del complejo y de la diferencia de electronegatividades.

#### 2.3.5.2 El enlace multicéntrico

El concepto de enlace multicéntrico dista mucho de ser intuitivo debido al concepto tan arraigado tanto en química como en física de las interacciones entre dos cuerpos. Es más, este concepto despierta grandes dificultades técnicas dentro de aproximaciones tan extendidas como la de los orbitales moleculares. Por otra parte, siglos de química nos preceden donde los enlaces se representan como líneas entre dos átomos, asumiendo por tanto su naturaleza bicéntrica, y cuyas energías y longitudes consecuentemente se tabulan por pares. De hecho, ni Lewis ni Pauling mencionaron dichos enlaces en sus libros, cuya existencia no se puso de manifiesto hasta el desarrollo de los estudios estruc-

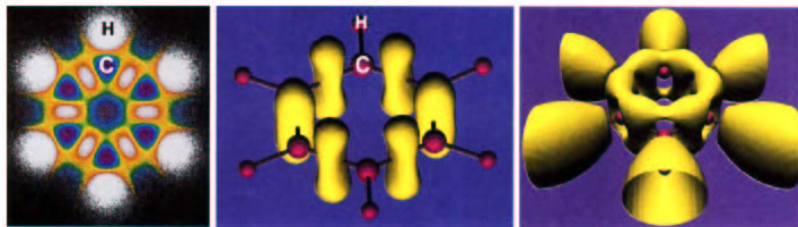
turales de los hidruros de boro. Estos compuestos supusieron durante años un gran enigma para la teoría de valencia. El dímero de trihidruro de boro,  $B_2H_6$ , constituye el ejemplo por antonomasia. Desde el punto de vista de las propiedades físicas y químicas, así como desde el número de electrones, presenta diferencias abismales con respecto a compuestos vecinos como el etano. La propuesta de la estructura con puente logró finalmente dar explicación a estas diferencias, introduciendo la idea de “enlace a tres centros” (3c-2e): tres átomos proporcionan tres orbitales que interactúan para formar un orbital enlazante y dos antienlazantes, de manera que dos electrones dan lugar a una estructura estable con un enlace a tres centros. Casi simultáneamente nació la idea de los enlaces 3c-4e en las moléculas hipervalentes, que posteriormente se generalizaría a los puentes de hidrógeno. La teoría de Bader, a través de su definición de camino de enlace entre dos cuerpos, debe recurrir a criterios de deslocalización para recuperar la visión deslocalizada sobre varios centros de estos enlaces. La ELF, mediante la construcción de los árboles de bifurcación y las relaciones intercuenca proporcionadas por los *bips*, permite profundizar de manera directa en la naturaleza de estos enlaces. De hecho, el análisis de la topología de la ELF en el diborano y en los enlaces agósticos (grupos CH con metales de transición) ha corroborado su naturaleza multicéntrica.

### 2.3.5.3 Aromaticidad

Desde los tempranos trabajos de Kekulé [86], los compuestos aromáticos han jugado un rol fundamental en la evolución de los conceptos químicos. El concepto de aromaticidad, a pesar de ser uno de los más relevantes dentro de la química, carece de definición única. Hoy en día es bien sabido que algunas moléculas, como el benceno, no pueden ser representadas por una única estructura de Lewis ya que no cumplen este prerrequisito. Sin embargo, Pauling [77] demostró que se puede recuperar el modelo de Lewis en dichas moléculas mediante la combinación lineal de varias estructuras de Lewis, denominadas estructuras resonantes y que el híbrido resultante posee una energía menor que la de las estructuras localizadas. Alternativamente, se puede recurrir a la descripción de la estructura mediante orbitales moleculares deslocalizados. En ambos casos se obtiene una deslocalización, pero mientras que el primer método la introduce por superposición de estructuras de Kekulé [86], el método de orbitales moleculares no propone estructura localizada alguna. Estos resultados de alguna manera tan dispares, sugieren una tercera vía, sin intermedios de cálculo, basada en la partición del espacio real. La gran potencialidad de la ELF subyace en su capacidad para describir enlaces tanto localizados como deslocalizados.

### Sustitución electrófila y lugares de reactividad

Los enfoques topológicos han resultado un gran apoyo teórico en la raciona-



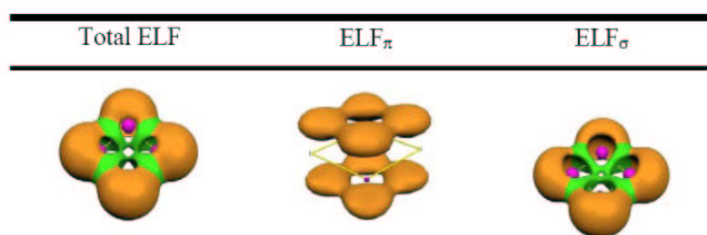
**2.28** Representación 2D (izquierda) y 3D con ELF=0.80 (medio) y ELF=0.70 (derecha) del benceno. Tomado de [87].

lización de la reactividad de los compuestos aromáticos, y más concretamente lo que se dio en denominar sustitución electrófila, tanto en especies estables como en intermedios de reacción [88].

El análisis del árbol de bifurcación del benceno permite observar que para valores de ELF inferiores a 0.5 se obtiene un contorno que revela la simetría de orden seis con todos los dominios fusionados. Para ELF=0.58 se produce una reducción en seis dominios protonados,  $V(C_i, H_i)_{i=1,6}$  y un volumen toroidal propio de los sistemas aromáticos y que suele denominarse “dominio aromático”. Cuando se aumenta el valor de la isosuperficie hasta 0.65 este volumen se divide en seis contribuciones provenientes de las valencias entre átomos de carbono contiguos (ver Fig. 2.28). Es este último valor el que se utiliza a la hora de estudiar compuestos bencénicos sustituidos. Puesto que el apareamiento de electrones se produce de manera más pronunciada en torno a los centros cargados negativamente, los dominios de localización correspondientes se liberan del resto a valores de ELF mayores, identificándolos como centros de ataque electrofílico.

### Escalas $\sigma$ y $\pi$

Puesto que la ELF no muestra diferencias reseñables entre los enlaces  $\sigma$  y  $\pi$ , debe recurrirse a las ELF obtenidas exclusivamente a partir de los orbitales respectivos,  $ELF_\sigma$  y  $ELF_\pi$  [89]. El análisis del árbol de bifurcación de  $ELF_\pi$  permite comprobar que la correlación entre los enlaces  $\pi$  da lugar a la separación entre sus cuencas en la zona alta del diagrama. De hecho, la calibración de este principio sobre numerosos compuestos ha permitido comprobar que el valor de la  $ELF_\pi$  se mantiene en el rango 0.64-0.91 en compuestos aromáticos frente al intervalo 0.11-0.35 de los antiaromáticos. Este criterio ha permitido corroborar la aromaticidad de varias moléculas así como comprobar la existencia de aromaticidad  $\sigma$  en el  $Al_4^{-2}$  (Fig. 2.29).



2.29 Isosuperficies de ELF del *cluster* Al $_4^{2-}$ . Tomado de [53].

La calibración de la aromaticidad mediante la  $ELF_{\pi}$  no sólo permite discriminar los compuestos aromáticos, sino que además permite cuantificar su resonancia y establecer una escala de aromaticidad [22]. La falta de una escala única a este respecto es uno de los factores más limitantes en este debate. Las escalas actualmente disponibles, ya estén basadas en el comportamiento energético, estructural o en la deslocalización electrónica, fueron construidas a imagen y semejanza de los compuestos orgánicos aromáticos tradicionales, por lo que no queda clara su aplicabilidad a otro tipo de compuestos, como los clústeres metálicos.

Además, la descomposición de la ELF en contribuciones sólo es razonable si los orbitales considerados no interfieren en las mismas regiones del espacio (Sección 3.3.3.2). Puesto que las contribuciones  $\sigma$  y  $\pi$  son considerables en regiones comunes del espacio, esta aproximación debe ser utilizada con precaución. La inoperancia de esta división nace del término  $C_F \rho^{5/3}$ , que a diferencia de la densidad electrónica y la densidad de energía cinética, no puede separarse en contribuciones orbitales [90]. A través de la definición de la ELI, Kohout proporcionó la solución a este problema. Es necesario olvidar la definición original de la ELF que hace referencia al gas de electrones y retomar las interpretaciones posteriores, libres de esta referencia. Así, se puede dividir el término problemático del denominador en dos contribuciones dependientes de la densidad, de las cuales tan sólo una es descompuesta en función de los orbitales:

$$\chi = \frac{\sum_i^{occ} |\nabla \psi_i(\vec{r})|^2 - \frac{1}{4} \frac{|\nabla \rho_{\sigma}(\vec{r})|^2}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}}{C_F \rho_{\sigma}^{5/3}} = \frac{\sum_i^{occ} |\nabla \psi_i(\vec{r})|^2 - \frac{1}{4} \frac{|\nabla \rho_{\sigma}(\vec{r})|^2}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}}{C_F \rho_{\sigma}^{2/8} \sum_i^{occ} \rho_i(\vec{r})}, \quad (2.134)$$

y obtener una división de  $\chi$  en contribuciones orbitales aditivas. El análisis de las contribuciones orbitales resulta especialmente interesante en aquellos casos en los que la comprensión de las propiedades del sistema escapa a las teorías básicas de VSEPR o del campo cristalino. Los complejos de metales de

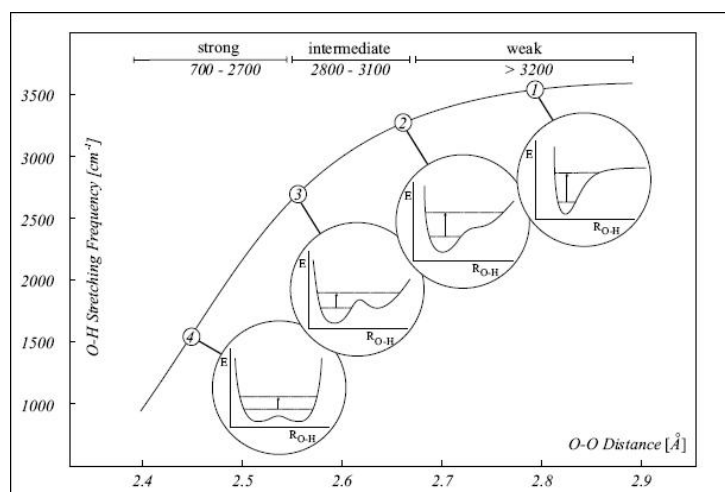
transición constituyen un buen ejemplo. El estudio de sus topologías permite comprobar que sus geometrías, que escapan a razonamientos comunes, se corresponden con interacciones entre los ligandos y un *core* externo estructurado.

#### 2.3.5.4 Puente de Hidrógeno

A pesar de su naturaleza débil, los puentes de hidrógeno han despertado un gran interés desde que Pauling, en 1960, los describió en su libro [77]. Esto se debe principalmente a que los puentes de hidrógeno juegan un papel decisivo en las propiedades de sustancias de gran relevancia biológica y tecnológica. Las estructuras secundarias y terciarias de las proteínas, el reconocimiento de sustratos por las enzimas, así como los procesos de catálisis son algunos de los procesos para los que los enlaces de hidrógeno resultan de vital importancia.

Históricamente, el enorme rango de propiedades cubierto por estos enlaces, así como las dificultades técnicas que entraña su estudio computacional, ha generado acaloradas controversias a la hora de englobar este amplio espectro de interacciones bajo el mismo concepto a pesar de que empíricamente respondan a leyes únicas. Entre éstas, cabe citar en primer lugar que la energía de complejación es mayor que la de las fuerzas de largo rango de dispersión o dipolos, y consecuentemente, la longitud del enlace  $H \cdots B$  es menor que la suma de los radios de van der Waals respectivos. Por otra parte, la interacción  $H \cdots B$  va acompañada de una debilitación del enlace  $A-H$ , que se refleja en una elongación del mismo y un desplazamiento hacia el rojo de la frecuencia infrarroja correspondiente. De hecho, la paridad en el comportamiento de estos dos enlaces permite abordar los puentes de hidrógeno como una situación intermedia en la transferencia protónica  $A - H + B \rightarrow A^- + H - B^+$ . El resultado de los experimentos  $^1H$ -RMN predicen asimismo una disminución de la densidad electrónica del hidrógeno involucrado.

Actualmente, el criterio más aceptado consiste en clasificar los puentes de hidrógeno en débiles, medios o fuertes según sus propiedades espectroscópicas y energéticas (ver Fig. 2.30). Los enlaces débiles se caracterizan por una energía de interacción que ronda los 20 kJ/mol y por un desplazamiento hacia el rojo de la frecuencia de elongación,  $\nu_{AH}$ , del orden de las décimas o las centésimas de  $cm^{-1}$ . Se encuentran entre este tipo de enlaces, los dímeros de los haluros de hidrógeno y de agua. Por su parte, el complejo  $FH \cdots NH_3$ , con una energía de complejación de -54.3 kJ/mol y un desplazamiento hacia el rojo de  $746 cm^{-1}$ , es representativo de los puentes de hidrógeno intermedios. Finalmente, los enlaces de hidrógeno fuertes, que se encuentran principalmente en el estado sólido, suelen involucrar unidades del tipo  $HX_2^-$ , como las presentes en las fases cristalinas de  $MHF_2$ . En estos casos, la energía de enlace sobrepasa los 100 kJ/mol y  $\nu_{AH}$  cae por debajo de los  $1600 cm^{-1}$  (el desplazamiento hacia el rojo supera los  $2000 cm^{-1}$ ).



**2.30** Clasificación de los diferentes casos de puente de hidrógeno O-H...H según su fuerza y representación esquemática de las curvas de energía potencial a lo largo de las coordenadas de elongación O-H correspondientes. Tomada de [25].

Desde el punto de vista de la ELF, la presencia de un puente de hidrógeno, tal y como fue definida por Alikhani *et al.* [91], implica la existencia de una valencia protonada con una separatriz común con al menos otra cuenca de valencia que no pertenezca a la misma capa atómica. Siguiendo la formación de complejos de hidrógeno entre los fragmentos AH y B, se dan cuatro topologías compatibles con esta definición, que permiten comprender y caracterizar los distintos tipos de enlace de hidrógeno observados experimentalmente:

1. La topología resulta de la mera adición de los fragmentos. No se produce cambio alguno en el número de cuencas o en su orden sináptico y la primera reducción de dominios conduce a las unidades AH...B. La interacción se puede considerar de naturaleza puramente electrostática, en consonancia con la definición de enlace de hidrógeno débil.
2. La topología permanece igualmente inalterada, pero la separación en dominios comienza por la de *core*-valencia. En este caso, el complejo se puede considerar una única molécula debido a la deslocalización entre las valencias V(A,H) y V(B), tal y como correspondería a un enlace intermedio.
3. La cuenca disináptica V(A,H) se divide en dos cuencas monosinápticas, V(A) y V(H), consistentes con un enlace fuerte simétrico.



4. La transferencia protónica se completa con la aparición de la cuenca  $V(B,H)$ , de manera que el sistema se puede considerar un par iónico en vez de un complejo.

Esta clasificación permite construir, también basándonos en criterios topológicos, una escala para los enlaces débiles e intermedios. Se define a tal efecto el índice de bifurcación *core-valencia* (*Core Valence Bifurcation index*, (CVB)) como:

$$\vartheta_{AHB} = \eta(\vec{r}_{cv}) - \eta(\vec{r}_{AHB}), \quad (2.135)$$

donde  $\eta(\vec{r}_{cv})$  es el valor de la ELF en el punto de bifurcación *core-valencia*, y  $\eta(\vec{r}_{AHB})$  el de la conexión entre las valencias  $V(A,H)$  y  $V(B)$ . Por definición, CVB será positivo para las interacciones débiles descritas por el punto 1, y negativo para las intermedias descritas en el 2; de manera que cabe esperar un aumento de la deslocalización entre ambas valencias a medida que el enlace se fortalece y el CVB disminuye. La representación de las energías de complejación y de los desplazamientos espectroscópicos frente a los CVB sigue una tendencia lineal, que justifica la utilización de dicho índice para la medida de la fortaleza de los enlaces y la topología de los complejos para su clasificación.

#### 2.3.5.5 Lugares de protonación

Una de las principales aplicaciones de la división real del espacio proporcionada por la ELF es su capacidad de predicción de lugares de protonación (o *docking sites*) de una base. Para ello basta con seguir una serie de reglas derivadas de principios energéticos: (i) la descripción del complejo como la etapa inicial en la reacción de transferencia del protón según las reglas de menor desplazamiento de Rice y Teller [92] y (ii) la predicción de las geometrías angulares de los compuestos de hidrógeno, abordada por Legon y Millen [93]. El principio de menor desplazamiento [92] encuentra su justificación en dos condiciones que favorecen la disminución de la energía de activación de una reacción elemental y que están directamente relacionadas con la minimización del número de enlaces rotos en el proceso:

- El movimiento de los átomos hacia la posición que ocupan en la configuración de los productos (aproximadamente la mitad de la coordenada de reacción) favorece la estabilización por resonancia del estado de transición. La energía necesaria para que esto tenga lugar puede estimarse a partir de las vibraciones de la molécula original y de la energía de van der Waals. Cabe destacar que en este sentido resulta mucho menos desfavorable alterar el ángulo de valencia que provocar la elongación de un enlace. En otras palabras, se favorece el camino de reacción que involucra menor cambio en las posiciones atómicas.

- Si los átomos han tomado una disposición espacial cercana a la de los productos, la resonancia, y por tanto el descenso de energía de activación, se verán favorecidos en aquellos intermedios que involucren un menor cambio de estructura electrónica.

En cuanto a la predicción empírica de geometrías por Legon y Miller, ésta se basa en la predicción de las geometrías angulares de los compuestos hidrogenados a partir de la situación predicha por la VSEPR del centro nucleofílico del monómero básico, a saber:

- El eje de la molécula AH coincide con el del par de electrones solitario.
- El eje de la molécula AH interseca el eje internuclear del enlace  $\pi$  de manera perpendicular al eje de simetría del dicho enlace.

Puesto que los mapas de la densidad resultan generalmente de poca ayuda a la hora de determinar la posición espacial de los pares VSEPR, la ruta topológica constituye una alternativa evidente, que de hecho, permitió a Carroll *et al.* [94] predecir con asombrosa precisión la estructura de varios complejos gracias a las concentraciones de carga reveladas por la laplaciana. Esta aproximación presenta, sin embargo un punto débil, y es que la laplaciana es incapaz de discernir entre varios centros de protonación potenciales situados en átomos distintos. La capacidad de la ELF de recuperar la estructura de Lewis permite superar este inconveniente y diseñar, en combinación con las reglas de Rice y Teller, un esquema sencillo que permite predecir con gran fiabilidad los lugares de protonación de las moléculas. Este esquema se resume en las siguientes reglas dictadas por el mínimo cambio topológico:

1. La protonación tiene lugar en la cuenca de valencia accesible más poblada para la que la unión implica el menor cambio topológico. El cumplimiento de esta norma es siempre la restricción dominante y resulta de la competencia entre la repulsión de Pauli y la estabilización introducidas por el protón. Un mayor número de cuencas en el compuesto protonado, teniendo en cuenta que generalmente éste se relaciona íntimamente con la especie neutra isoelectrónica, daría lugar a una mayor repulsión de Pauli. Puesto que esto sería energéticamente desfavorable, la base tiende a tener el mismo número de cuencas en su forma protonada y neutra. Por otra parte, la restricción de mínimo cambio topológico puede interpretarse como la consecuencia de la estabilidad estructural de la topología de ELF frente a una perturbación débil del potencial, como es la adición de un protón (excepto en las cercanías del protón). Puesto que ambas formas de la base son isoelectrónicas, suelen encontrarse en el mismo estado electrónico, de manera que ambas especies presentan el mismo número de cuencas. Es más, puesto que la

ELF debe acercarse a la unidad en las cercanías de una carga positiva, la adición del protón en la vecindad de la cuenca del atractor nucleófilo perturba muy débilmente la función de localización, y generalmente no altera su topología.

2. La población de la cuenca  $V(H,B)$  de la base protonada no debe exceder notablemente los 2 electrones. En estos casos la población es menor en la forma protonada que en la neutra. El descenso de población puede conseguirse mediante la partición de la cuenca original o, más favorablemente, por transferencia de carga hacia cuencas vecinas.
3. En caso de que no exista una cuenca monosináptica accesible, la protonación puede tener lugar en una cuenca disináptica.
4. Una cuenca disináptica protonada puede ser protonada si pertenece a un centro electropositivo.

## References

- 1 R. F. W. Bader y M. E. Stephens. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**:7391, 1975.
- 2 I. Mayer. *Int. J. Quantum Chem.*, **23**:341, 1983.
- 3 P. O. Lödwin. *Adv. Quant. Chem.*, **5**:185, 1970.
- 4 A. E. Reed, R. B. Weinstock, y F. Weinhold. *J. Chem. Phys.*, **83**:735, 1985.
- 5 A. E. Reed, L. A. Curtiss, y F. Weinhold. *Chem. Rev.*, **88**:899, 1988.
- 6 C. Edmiston y K. Ruedenberg. *Rev. Mod. Phys.*, **35**:457, 1963.
- 7 W. von Niessen. *J. Chem. Phys.*, **56**:4290, 1972.
- 8 J. M. Foster y S. F. Boys. *Rev. Mod. Phys.*, **32**:300, 1960.
- 9 <http://www.lct.jussieu.fr/silvi>.
- 10 R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. Clarendon Press, Oxford, UK, 1990.
- 11 A. M. Pendás, M. A. Blanco, A. Costales, P. Mori, y V. Luaña. *Phys. Rev. Lett.*, **83**:1930, 1999.
- 12 P. Mori-Sánchez. *Densidad electrónica y enlace químico. De la molécula al cristal*. Tesis de doctorado, Universidad de Oviedo, enero 2002.
- 13 P. Mori-Sánchez, A. M. Pendás, y V. Luaña. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**:14721, 2002.
- 14 R. F. W. Bader, S. Johnson, T.-H. Tang, y P. L. A. Popelier. *J. Phys. Chem.*, **100**:15398, 1996.
- 15 M. Kohout, F. R. Wagner, y Y. Grin. *Int. J. Quantum Chem.*, **106**:1499, 2006.
- 16 M. Kohout. *Int. J. Quantum Chem.*, **97**:651, 2004.
- 17 H. Schmider y A. Becke. *J. Molec. Struct.*, **527**:51, 2000.
- 18 H. L. Schmider y A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **116**:3184, 2002.
- 19 V. Tsirelson y A. Stash. *Chem. Phys. Lett.*, **351**:142, 2002.
- 20 A. Savin. *J. Molec. Struct.*, **727**:127, 2005.
- 21 A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, L. Andersen, y H. v. S. H. Preuss. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**:187, 1992.
- 22 A. Savin. *J. Chem. Sci.*, **117**:473, 2005.
- 23 A. D. Becke y K. E. Edgecombe. *J. Chem. Phys.*, **92**:5397, 1990.
- 24 C. A. Coulson. *J. Chem. Soc.*, **2069**, 1955.
- 25 W. Koch y M. C. Holthausen. *A Chemist Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, 2<sup>a</sup> edición, 2001.
- 26 C. F. Matta y R. J. Gillespie. *J. Chem. Ed.*, **79**:1141, 2002.
- 27 J. K. Lennard-Jones. *J. Chem. Phys.*, **20**:1024, 1952.
- 28 M. V. Putz. *Int. J. Quantum Chem.*, **105**:1, 2005.
- 29 M. V. Putz. *Int. J. Mol. Sci.*, **9**:1050, 2008.
- 30 W. J. Mullin y G. Blaylock. *Am. J. Phys.*, **71**:1223, 2003.
- 31 C. Gatti. *CRYSTAL98 User's Manual*. CNR-ISTM, Milano, 1999.
- 32 M. Kohout y A. Savin. *Int. J. Quantum Chem.*, **60**:875, 1996.
- 33 G. K. H. Madsen, C. Gatti, B. B. Iversen, L. Damjanovic, G. D., y V. I. Srdanov. *Phys. Rev. B*, **59**:12359, 1999.
- 34 <http://www.cpfs.mpg.de/ELF>.
- 35 A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, y T. F. Fässler. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**:1809, 1997.
- 36 B. Silvi. *J. Phys. Chem. A*, **107**:3081, 2003.
- 37 J. K. Burdett y T. A. McCormick. *J. Phys. Chem. A*, **102**:6366, 1998.
- 38 R. F. Nalewajski. *J. Phys. Chem. A*, **44**:10038, 2005.
- 39 J. F. Dobson. *J. Chem. Phys.*, **94**:4328, 1991.
- 40 A. Savin. *J. Chem. Sci.*, **117**:473, 2005.
- 41 A. Gallegos, R. Carbó-Dorca, F. Lodier, E. Cancés, y A. Savin. *J. Comput. Chem.*, **26**:455, 2005.
- 42 R. Ponec y J. Chaves. *J. Comput. Chem.*, **26**:1205, 2005.
- 43 R. F. W. Bader y G. L. Heard. *J. Chem. Phys.*, **111**:8789, 1999.

- 44 R. Llusar, A. Beltrán, J. Andrés, F. Fuster, y B. Silvi. *J. Phys. Chem. A*, **105**:9460, 2001.
- 45 D. B. Chesnut y L. J. Bartolotti. *Chem. Phys.*, **257**:175, 2000.
- 46 <http://www.nucleomileniocuantica.cl/personal/pfuntealba/4 ELFBook.pdf>.
- 47 M. Kohout, F. R. Wagner, y Y. Grin. *Int. J. Quantum Chem.*, **106**:1499, 2006.
- 48 G. N. Lewis. *J. Am. Chem. Soc.*, **38**:762, 1916.
- 49 R. J. Gillespie. *J. Chem. Educ.*, **40**:295, 1963.
- 50 J. W. Linnett. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**:2643, 1961.
- 51 W. Grochala, R. Hoffmann, J. Fenf, y N. W. Ashcroft. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**:3620, 2000.
- 52 B. Silvi y A. Savin. *Nature*, **371**:683, 1994.
- 53 E. Chamorro, M. Duque, C. Cárdenas, J. Santos, W. Tiznado, y P. Fuentealba. *J. Chem. Sci.*, **117**:419, 2005.
- 54 A. Savin, B. Silvi, y F. Colonna. *Can. J. Chem.*, **74**:1088, 1996.
- 55 B. Silvi. *J. Molec. Struct.*, **614**:3, 2002.
- 56 S. Noury, F. Colonna, A. Savin, y B. Silvi. *J. Molec. Struct.*, **450**:59, 1998.
- 57 D. B. Chesnut. *Chem. Phys.*, **271**:9, 2001.
- 58 C. Aslangul. *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)*, **2728**:1, 1971.
- 59 I. Mayer. *Theor. Chim. Acta*, **67**:315, 1985.
- 60 I. Mayer. *Int. J. Quantum Chem.*, **29**:73, 1986.
- 61 S. Diner, J. P. Malrieu, y P. Claverie. *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **13**:1, 1969.
- 62 A. M. Pendás, A. Costales, y V. Luaña. *Phys. Rev. B*, **102**:6937, 1998.
- 63 V. Luaña, A. Costales, y A. M. Pendás. *Phys. Rev. B*, **55**:4285, 1997.
- 64 F. W. Biegler-König, R. F. W. Bader, y T. Tang. *J. Comput. Chem.*, **3**:317, 1982.
- 65 C. Gatti. *Z. Kristallogr.*, **220**:399, 2005.
- 66 G. V. Gibbs, D. F. Cox, M. B. B. Jr., R. T. Downs, y N. L. Ross. *Phys. Chem. Minerals*, **30**:305, 2003.
- 67 G. V. Gibbs, D. F. Cox, y N. L. Ross. *Phys. Chem. Minerals*, **31**:232, 2004.
- 68 M. Koch-Müller, Y. Fei, E. Hauri, y Z. Liu. *Phys. Chem. Miner.*, **28**:693, 2001.
- 69 N. L. Ross, G. V. Gibbs, y K. M. Rosso. *Am. Mineral*, pág. 881452, 2003.
- 70 J. R. Gomes, F. Illas, y B. Silvi. *Chem. Phys. Lett.*, **388**:132, 2004.
- 71 I. V. Novozhilova, A. V. Volkov, y P. Coppens. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**:1079, 2003.
- 72 P. Mori-Sánchez, J. M. Recio, B. Silvi, C. Sousa, A. M. Pendás, V. Luaña, y F. Illas. *Phys. Rev. B*, **66**:075103, 2002.
- 73 A. Ormeci y H. Rosner. *Z. Kristallogr.*, **219**:370, 2004.
- 74 D. Becker y H. P. Beck. *Z. Kristallogr.*, **219**:348, 2004.
- 75 S. Leoni, W. Carrillo-Cabrera, W. Schnelle, y Y. Grin. *Solid State Sci.*, **5**:139, 2003.
- 76 G. N. Lewis. *Valence and the structure of atoms and molecules*. Dover, New York, 1966.
- 77 L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, New York, 1960.
- 78 W. P. Anderson, J. K. Burdett, y P. T. Czech. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**:8808, 1994.
- 79 W. P. Anderson, J. K. Burdett, y P. T. Czech. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**:8810, 1994.
- 80 B. Silvi y C. Gatti. *J. Phys. Chem.*, **104**:947, 2000.
- 81 S. Larsson y A. Klimkans. *Int. J. Quantum Chem.*, **80**:713, 2000.
- 82 T. F. Fässler y C. Kronseder. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**:2683, 1997.
- 83 S. Deng, J. Köhler, y A. Simon. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**:599, 2006.
- 84 R. Gillespie y B. Silvi. *Coord. Chem. Rev.*, **53**:233, 2002.
- 85 J. Gerratt, D. L. Cooper, P. B. Karakov, y M. Raimondi. *Chem. Soc. Rev.*, **26**:87, 1997.
- 86 A. Kekulé. *Annalen der Chemie*, **137**:129, 1865.

- 87** T. F. Fässler y A. Savin. *Chemie in unserer Zeit*, **31**:110, 1997.
- 88** F. Fuster, A. Sevin, y B. Silvi. *J. Phys. Chem. A*, **104**:852, 2000.
- 89** J. C. Santos, W. Tiznado, R. Contreras, y P. Fuentealba. *J. Chem. Phys.*, **120**:1670, 2004.
- 90** M. Kohout y A. Savin. *J. Comp. Chem.*, **18**:1431, 1997.
- 91** M. E. Alikhani, F. Fuster, y B. Silvi. *Struct. Chem.*, **16**:203, 2005.
- 92** F. O. Rice y E. Teller. *J. Chem. Phys.*, **6**:489, 1938.
- 93** A. C. Legon y D. J. Millen. *Discuss. Faraday Soc.*, **73**:61, 1982.
- 94** M. Carroll, C. Chang, y R. F. W. Bader. *Molec. Phys.*, **63**:387, 1988.



### 3 Energía y localización en sólidos

*“What we call quantum theory [is] the entering wedge of scientific bolshevism”*

G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 762 (1916)

El desarrollo histórico de la química computacional en términos de orbitales deslocalizados ha tenido como consecuencia que la localización electrónica se considere una etapa adicional de los cálculos estructurales. El último paso que nos permite recuperar el significado químico de un sistema que, descrito en el espacio de Hilbert, escapa a nuestro entendimiento. Sin embargo, no debemos olvidar que, tal y como demostraron Hohenberg y Kohn [1], las propiedades del sistema no se mueven más allá del espacio tridimensional, hecho también aplicable a la energía del sistema. Así pues, la optimización misma de una estructura está determinada indefectiblemente por la distribución espacial de los electrones. De hecho, un ejemplo crónico de los efectos de la mala descripción de la localización sobre la simulación del sistema son por ejemplo los conocidos fallos de la función HF para describir rupturas de simetría.

A pesar de que en el día a día olvidemos esta aserción rotunda, la aproximación a la energía del sistema viene totalmente determinada por su patrón de localización, una ruta que tan sólo recientemente comienza a recorrerse en esta dirección y no a la inversa. Es por ello que a lo largo de este capítulo se ha mostrado especial interés por hacer hincapié en las relaciones bidireccionales existentes entre la energía y la distribución electrónica de los sistemas cristalinos. A lo largo de la primera sección se revisarán los principales métodos de resolución de estructura electrónica, haciendo especial énfasis en su aplicación al estado sólido, cuyo estudio nos concierne. Las relaciones entre las energías y las distribuciones electrónicas proporcionadas por ambos métodos serán puestas de manifiesto. Así mismo, se revisarán las opciones existentes de determinación de la localización electrónica a partir de resultados experimentales, incluídas las dependientes del tiempo. A continuación, se resumirá



la inclusión de la correlación, tanto en los cálculos cristalinos como en el análisis de la localización. También se hará un repaso de las diferentes posibilidades de funciones de onda abiertas a los cálculos cristalinos y las consecuencias de su uso en el análisis del enlace. El espacio recíproco, su descripción y la formulación de la ELF en términos de momentos vendrá a continuación. Finalmente, se abordará el cálculo de la topología inducida por el gradiente de la ELF en los sistemas cristalinos mediante una serie de algoritmos desarrollados a lo largo de esta tesis que permiten la completa caracterización y la integración de cuencas en sólidos de diversas naturalezas.

### 3.1

#### El hamiltoniano

El uso de hamiltonianos monoeléctricos efectivos se ha convertido en la práctica más extendida dentro de la química cuántica desde la formulación de Hartree [2]. A pesar de que algunas características de los sólidos, como la periodicidad traslacional o como las altas densidades, parecerían indicar que dicha aproximación es demasiado burda en estos casos, los niveles de energía y las funciones de onda proporcionadas por un hamiltoniano de potencial cristalino promedio permiten explicar una extensa colección de sus propiedades. Esto es debido a una fortuita cancelación de términos opuestos entre las contribuciones de Coulomb electrónicas y protónicas, así como entre los términos de intercambio y correlación, que conducen a resultados fiables incluso a partir del modelo de electrones libres. Así por ejemplo, el 80% del calor específico del sodio metálico se puede deducir a partir de dicho modelo [3].

La resolución de sistemas cristalinos mediante la aproximación monoeléctrica se enfoca principalmente mediante los métodos Hartree-Fock (HF) y de la teoría del funcional de la densidad (DFT). Mientras que el método HF pretende encontrar las funciones monoeléctricas que proporcionan la mínima energía respetando el principio de Pauli; la DFT [1,4] sustituye el sistema de  $N$  electrones interactuantes por un sistema dinámicamente equivalente de  $N$  electrones ficticios no interactuantes que reconstruyen la densidad electrónica del sistema real, de manera que no se busca generalmente determinar la función de onda multielectrica, sino tan sólo su densidad. En ambas teorías el potencial efectivo está definido en términos de las soluciones  $\psi_i$  de las ecuaciones KS o de Fock, por lo que se impone una solución autoconsistente. El desarrollo de los orbitales buscados en una base de funciones conocida permite transformar el sistema de ecuaciones en un problema algebraico.

## 3.1.1

**Hartree-Fock para sólidos**

En este apartado se considerará el tratamiento matemático que traslada Hartree-Fock a los sistemas periódicos. El esquema más consolidado que utiliza este método en combinación con la aproximación de combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) es el implementado en el código CRYSTAL [5] desarrollado por el grupo de Turín [6]. Puesto que además éste ha constituido el programa de cálculo utilizado en la obtención de estructura *all electron* a lo largo de esta Tesis, esta Sección incluye algunas consideraciones concretas del mismo.

La introducción de la simetría traslacional en el formalismo HF supone la introducción de un potencial periódico en la ecuación:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}) \right] \psi_n(\vec{k}, \vec{r}) = \epsilon_n(\vec{k}) \psi_n(\vec{k}, \vec{r}) \quad (3.1)$$

Puesto que el operador HF conmuta con los operadores de traslación, y cada función de Bloch corresponde a una representación irreducible distinta, los elementos matriciales entre orbitales cristalinos de distinto  $\vec{k}$  son nulos. Por lo tanto, las matrices tienen una estructura en bloques  $F_{\mu\nu}^{\vec{k}\vec{k}'} = F_{\mu\nu}^{\vec{k}} \delta(\vec{k} - \vec{k}')$  y las ecuaciones matriciales de Roothan pueden resolverse independientemente en cada punto  $\vec{k}$  de la primera zona de Brillouin:

$$F(\vec{k})A(\vec{k}) = S(\vec{k})A(\vec{k})E(\vec{k}) \quad (3.2)$$

Las dimensiones de las matrices son iguales para cada  $\vec{k}$  e iguales al número de orbitales atómicos (*atomic orbitals*, AOs) en la celda unidad.

A pesar de que tanto la energía como las propiedades de la red se resuelven en el espacio recíproco, resulta conveniente disponer de la transformada al espacio directo, más acorde con los razonamientos moleculares que se derivan de los AOs. Para los orbitales de Bloch,  $\chi_{\mu}^{\vec{k}}$ , y los operadores,  $O_{\mu\nu}^{\vec{k}}$ , tenemos:

$$\chi_{\mu}^{\vec{k}} = \frac{N^{1/2}}{V^*} \int_{FBZ} e^{-i\vec{k}\vec{l}} \psi_{\mu}^{\vec{k}} d\vec{k} \quad (3.3)$$

$$O_{\mu\nu}^{\vec{k}} = \frac{1}{V^*} \int_{FBZ} e^{-i\vec{k}\vec{g}} O_{\mu\nu}^{\vec{k}} d\vec{k} \quad (3.4)$$

siendo  $V^*$  el volumen de la primera zona de Brillouin.

La implementación de los esquemas HF autoconsistentes encierra una mayor complejidad en el estado sólido que en el molecular. Puesto que las ecuaciones anteriores involucran sumas extendidas a todo el cristal e integrales sobre el espacio recíproco, es necesario implementar técnicas eficaces de truncamiento. El truncamiento de las series de correlación e intercambio

es mucho más delicado en tres dimensiones que en el caso de polímeros o superficies. Esto es debido a que el criterio de distancia que se utiliza en estos últimos casos da lugar a un aumento muy rápido del número de integrales con el radio de corte, mientras que el valor de las integrales disminuye únicamente con el inverso de dicho radio. Por otra parte, la simetría puntual de los sólidos cristalinos tridimensionales es en general mucho más rica, por lo que resulta conveniente tratarla apropiadamente a fin de reducir al máximo el coste del cálculo. Finalmente, la implementación de técnicas de integración en el espacio recíproco requiere sofisticadas técnicas de interpolación e integración, triviales para dimensiones menores y necesarias para la correcta evaluación de interacciones de largo alcance. El rango de alcance del intercambio en sistemas periódicos ha sido tratado en profundidad, entre otros por Monkhorst y Kertész, tomando un polímero monodimensional de moléculas diatómicas [7]. En el caso alternante (conductor), los elementos de la matriz de densidad muestran una caída  $1/r$  asintótica; mientras que en el caso aislante la caída es una exponencial donde la constante viene determinada por el *band gap* y el ancho de la banda de valencia. De hecho, en sistemas conductores, las interacciones de intercambio pueden tener efectos a grandes distancias de la celda de referencia, por lo que deben ser tenidas en cuenta en cálculos precisos, como los de transiciones de fase. Cabe destacar, que si bien estas interacciones afectan de manera decisiva a la energía, la función de onda permanece estable respecto al truncamiento del intercambio (a excepción del entorno inmediato de la energía de Fermi en sistemas metálicos). El programa CRYSTAL [5] recurre a agrupar las integrales de Coulomb para eliminar sus divergencias y reducir el número de integrales. En cuanto a las integrales de cambio, elimina aquellas que se combinan con elementos pequeños de la matriz de densidad, y aproxima las que corresponden a distribuciones no solapantes. En el caso de sistemas aislantes o semiconductores, puesto que las bandas están completamente ocupadas o vacías, las integrales se reducen a sumas ponderadas según la simetría sobre el conjunto de puntos  $\vec{k}$ . Puesto que esta aproximación no es válida en el caso de conductores, deben utilizarse muestreos más densos y técnicas especiales de integración. Otra manera de sortear parcialmente estos problemas consiste en utilizar una base mínima de orbitales atómicos. En este caso se obvia la libertad variacional y la matriz de densidad se obtiene simplemente invirtiendo la matriz de solapamiento (y multiplicándola por 2), de manera que la energía y las propiedades mo-noelectrónicas del estado fundamental se pueden obtener directamente. Este método resulta especialmente eficaz si los AOs elegidos se parecen a las funciones de Wannier, demostrando una vez más la capacidad de la localización de aproximar el resultado y simplificar el cálculo.

## 3.1.2

**DFT para sólidos**

El código utilizado principalmente en las optimizaciones a lo largo de esta Tesis (VASP, *Vienna Ab initio Simulation Package* [8]) se basa en la adaptación de las ecuaciones de Kohn-Sham [4] a funciones de Bloch :

$$\sum_{\vec{k}} \left[ \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{K}|^2 \delta_{\vec{k}\vec{k}'} + V_N(\vec{K} - \vec{K}') + V_H(\vec{K} - \vec{K}') + V_{XC}(\vec{K} - \vec{K}') \right] c_{n,\vec{k}'} = \epsilon_n c_{n,\vec{k}}, \quad (3.5)$$

donde  $V_N$  es el potencial núcleo-núcleo,  $V_H$  el de Hartree y  $V_{XC}$  el de intercambio-correlación. Si bien la diagonalización puede llevarse a cabo mediante métodos convencionales, suele recurrirse a métodos alternativos debido al alto número de funciones de base involucradas. Una opción bastante recurrente es la basada en dinámica molecular. El funcional de la energía Kohn-Sham se considera una función del conjunto de coeficientes de la base de ondas planas, que se tratan como coordenadas de una partícula clásica. A cada una de estas partículas se le concede una energía cinética y el sistema se relaja hasta que el conjunto de coeficientes minimiza el funcional. El procedimiento Carr-Parinello puede presentar dificultades cuando el sistema de estudio es muy extenso, en cuyo caso se recurre al método de gradientes conjugados para minimizar directamente el funcional de la energía. Es más, el método Carr-Parinello puede utilizarse también para optimizar conjuntamente la función de onda y la geometría del sistema. El proceso resulta más simple que una simulación dinámica, ya que únicamente es de interés el estado final del sistema, y no el camino recorrido. En este caso se añaden las ecuaciones de movimiento de los núcleos y de la celda unidad a las de los estados electrónicos. La integración de estas ecuaciones no resulta sencilla, ya que por el Teorema de Hellmann-Feynmann, las fuerzas sobre los núcleos sólo son correctas si las funciones son propias del hamiltoniano. En otras palabras, las fuerzas no se pueden calcular hasta que las funciones de onda estén cerca del estado fundamental. Por otra parte, existe un término adicional que contribuye a las fuerzas, el estrés de Pulay, debido a cambios en el truncamiento de la base de ondas planas que se transmiten al tensor de estrés, introduciendo errores adicionales frente a cambios volumétricos. La magnitud de estos errores en las fuerzas se reduce a medida que el sistema se aproxima a un mínimo local y la configuración electrónica al estado fundamental [8].

3.1.2.1 **El gas de electrones**

El gas de electrones homogéneo resulta clave a la hora de desarrollar de manera eficiente la teoría del funcional de la densidad, ya que proporciona una

aproximación operativa del funcional de la energía cinética. El modelo describe los sistemas periódicos simples partiendo de la hipótesis de que cada electrón se mueve en la valencia de manera independiente como consecuencia de la cancelación entre el campo promedio producido por el resto de los electrones y el inducido por los iones positivos [3].

Para estudiar el estado fundamental de este sistema se resuelve la ecuación de Schrödinger con potencial nulo en un recinto cúbico de lado  $a$  con condiciones de contorno periódicas. La condición de contorno  $\psi(\vec{r}) = 0$  en las paredes del recinto produce ondas estacionarias que cumplen  $\psi(\vec{r} + \vec{R}) = \psi(\vec{r}) = 0$ , por lo que:

$$e^{ik_x a} = e^{ik_y a} = e^{ik_z a} = 1 \quad (3.6)$$

De manera que la relación entre el espacio  $k$  y el espacio  $n$  viene dada por  $k_x = 2\pi/n_x/a$ ,  $k_y = 2\pi/n_y/a$ ,  $k_z = 2\pi/n_z/a$  ( $n_x$ ,  $n_y$  y  $n_z$  son enteros). El espaciado entre valores contiguos de  $k$  es  $2\pi/a$ , por lo que el volumen asociado a cada uno de ellos es  $v_k = 8\pi^3/V$  y  $1/v_k$ , la densidad de estados.

El estado fundamental de un sistema de  $N$  electrones libres e independientes que cumplen el principio de Pauli se obtiene asignando dos electrones a cada valor de  $\vec{k}$ , de manera que cuando el número de electrones es del orden del número de Avogadro, la región del espacio  $k$  que los contiene puede aproximarse por una esfera. Los estados ocupados en esta asignación implican valores de  $k$  entre cero y un valor máximo  $k_F$  (vector de onda de Fermi), que se identifica con el radio de la esfera. El número de electrones dentro de esta esfera es de  $N = V k_F^3 / 3\pi^2$ , por lo que la densidad electrónica viene dada por:

$$\rho = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (3.7)$$

El valor de  $k_F$  da la energía de los estados en la superficie de la esfera de Fermi, o energía de Fermi:  $E_F = k_F^2 / 2$  hartree.

A temperaturas finitas deben contabilizarse las contribuciones de los estados excitados siguiendo la estadística de Fermi-Dirac:

$$f(E)dE = \frac{1}{e^{E-\mu}/k_B T} dE \quad E \geq 0, \quad (3.8)$$

donde  $\mu$  es el potencial químico,  $T$  la temperatura en Kelvin,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $f(E)$  proporciona el número de electrones ocupando niveles de energía entre  $E$  y  $E + dE$ . El comportamiento de esta función a  $T \rightarrow 0$  depende del signo de  $E - \mu$ . Si  $E < \mu$ ,  $f(E)$  es la unidad y si  $E > \mu$ ,  $f(E) = 0$ . Puesto que a  $T = 0$  sólo los niveles con  $E < E_F$  están ocupados, ha de cumplirse:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu = E_F \quad (3.9)$$

De hecho, para la mayoría de los metales, ambas magnitudes son indistinguibles incluso a temperatura ambiente.

La suma de las contribuciones de los diferentes estados ocupados permite obtener la energía total de los electrones en la celda y la densidad electrónica:

$$u = \frac{U}{V} = \frac{1}{4\pi^3} \int E(\vec{k}) f[E(\vec{k})] d\vec{k} = \int g(E) E f(E) dE \quad (3.10)$$

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{4\pi^3} \int f[E(\vec{k})] d\vec{k} = \int g(E) f(E) dE, \quad (3.11)$$

donde las integrales se han expresado en coordenadas polares en el segundo paso, y  $g(E)dE$  es la densidad de niveles dada por:

$$g(E)dE = \begin{cases} \frac{3n}{2E_F} \left(\frac{E}{E_F}\right)^{1/2} dE & \text{si } E > 0 \\ 0 & \text{si } E < 0, \end{cases} \quad (3.12)$$

Finalmente, se puede demostrar que [3]:

$$U - U_0 = \frac{3}{5} \Delta N E_F = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} V^3 \rho^{5/3}, \quad (3.13)$$

que proporciona la relación entre la energía cinética y la densidad electrónica en cada celda del espacio. Sumando las contribuciones de todas las celdas, se encuentra que la energía cinética viene dada por (a.u.):

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2.871, \quad (3.14)$$

relación que proporciona una aproximación de la energía cinética electrónica en función de la densidad en vez de en términos de la matriz de densidad de primer orden.

El estudio del gas de electrones mediante el formalismo monoeléctrico HF conduce a la siguiente ecuación de Fock para el orbital  $\psi_i$ :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}_X^{(i)} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i, \quad (3.15)$$

donde  $\hat{V}_X^{(i)}$  es el operador de cambio que procede de la antisimetría impuesta por el principio de Pauli. Los efectos de dicha interacción pueden analizarse por teoría de perturbaciones, considerando el operador de energía cinética como el hamiltoniano de orden cero y las ondas planas como orbitales. En esta línea, Slater propuso sustituir los operadores de cambio para cada orbital por un operador de cambio promedio  $\hat{V}_{XS} = \sum_i \hat{V}_X^{(i)} \omega^{(i)}$ , donde  $\omega^{(i)}$  es un

factor de peso acorde a la probabilidad de que en el punto 1 el electrón esté descrito por el orbital  $i$ . El operador de cambio resulta entonces:

$$\hat{V}_{XS} = -3 \left( \frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (3.16)$$

Este operador de cambio, denominado de Slater (S), es análogo al hallado por Kohn y Sham [4] dentro del marco de la teoría del funcional de la densidad. Éstos, propusieron un operador equivalente a  $\frac{2}{3} \hat{V}_{XS}$  para el operador de cambio del gas electrónico débilmente no homogéneo. Este resultado subestima enormemente la energía de enlace del sistema y da lugar a una descripción sin sentido físico. La distribución de energías monoeléctricas asociadas a los orbitales canónicos no proporciona información fiable sobre el espectro de monoexcitaciones, hasta el punto de que la densidad de estados resultante en el nivel de Fermi es cero.

### 3.1.2.2 Construcción de funcionales a partir de la localización

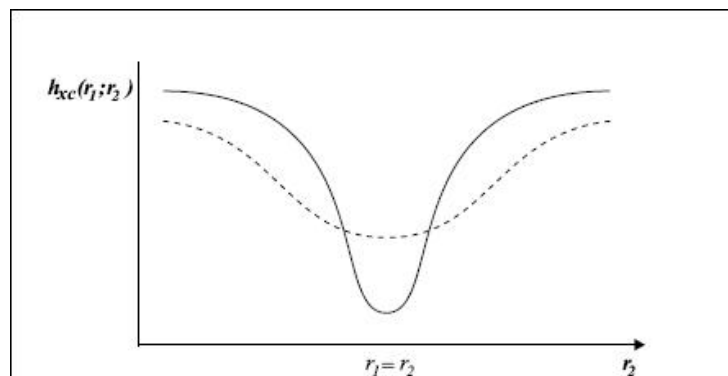
Las características del agujero de Fermi resultan de vital importancia en la definición de funcionales de la densidad [9]. Las propiedades tan restrictivas que presenta el hueco (ver Sección 2.2.1.2), en cuanto a su valor negativo e integral fija a todo el espacio, dan lugar a que cuanto más profundo sea el hueco en torno a su posición, donde vale  $-\rho(\vec{r}_1)$ , menos se extiende en el espacio (ver Fig. 3.1). Puesto que el agujero total resulta de la suma del hueco de Fermi y de Coulomb, es enormemente asimétrico, por lo que es muy difícil recuperar su forma 6D. Sin embargo, gracias a que la definición de la energía de intercambio-correlación de Kohn-Sham no depende de la forma angular del hueco, sino de su integral esférica (debido a que la dependencia de la interacción de Coulomb es únicamente con la distancia), el agujero aproximado sólo tiene que simular el agujero promediado esféricamente en cada punto (que no es poco).

### La deslocalización y los funcionales LDA

Tal y como se avanzó anteriormente en la Sección 3.1.2.1, Kohn y Sham [4] recurrieron a la descripción del gas de electrones homogéneo para aproximar la energía de intercambio y correlación:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (3.17)$$

donde  $\epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$  es la energía de correlación-intercambio por partícula de un gas homogéneo de densidad  $\rho(\vec{r})$ . Esta energía por partícula se pondera con la probabilidad  $\rho(\vec{r})$  de que un electrón se encuentre efectivamente en dicha posición. Esta expresión para  $\epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$  define la aproximación de densidad



3.1 Agujeros de Fermi de diferentes profundidades para  $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$  (on top density). Tomado de [9].

local (*local density approximation*, LDA), y su parte de intercambio,  $\epsilon_X$ , viene dada (a diferencia de un coeficiente) por la Eq. 3.16 deducida por Slater.

La inclusión de la polarización de espín puede conducir a mejoras en los funcionales aproximados debido al nuevo grado de libertad variacional que introduce. Este es por ejemplo el caso de los sistemas con ruptura de simetría, cuya descripción mejora considerablemente mediante el uso de funcionales LDA no-restringidos, también conocidos como aproximaciones de densidad de espín local (*local spin-density approximation*, LSDA).

Si bien el gas homogéneo es un modelo físicamente razonable para la descripción de metales simples, se aleja bastante de una descripción realista de los sistemas con interacciones covalentes, donde la densidad varía rápidamente. La experiencia ha demostrado, sin embargo, que este crudo modelo da lugar a soluciones al nivel de HF o incluso mejores. De hecho, en lo que a propiedades se refiere, es capaz de proporcionar estructuras de equilibrio y frecuencias bastante cercanas a los resultados experimentales, pero la descripción energética que proporciona es bastante pobre. Mientras que HF generalmente subestima las energías de atomización, LDA produce desviaciones en el sentido opuesto (ver Sección 3.1.2.3). El gran éxito de esta burda aproximación se debe a que el hueco que utiliza cumple la mayor parte de las relaciones del verdadero hueco. Por otra parte, la sobrestimación de energías de enlace se debe a que describe mejor el sistema enlazado, más homogéneo que el atómico. El agujero esféricamente simétrico de la LDA permanece centrado en el electrón de referencia, descripción más cercana al caso molecular, y alejada, en cambio, del caso atómico, donde el agujero debe estar desplazado hacia el núcleo. Es



por esto, que la aproximación local describe correctamente el entorno cercano del electrón de referencia, y falla a grandes distancias, donde la densidad dista mucho de ser homogénea.

### La localización y los funcionales GGA

El modelo del gas de electrones es incapaz de dar cuenta del enlace químico, limitación que constituyó la principal objeción a la aplicación del modelo de Thomas-Fermi a la descripción de sistemas atómicos y moleculares. Sin embargo, esta aproximación resulta de gran ayuda si se considera el extremo de un desarrollo en el que la correlación se añade de manera perturbativa. Así, se define el parámetro de acoplamiento  $\lambda$  que varía de 0, en el caso del gas homogéneo, a 1, en el caso de máxima interacción interelectrónica según el principio de Pauli. Se establece así una aproximación adiabática que relaciona el grado de repulsión interelectrónica con la presencia/ausencia electrónica en una región del espacio, es decir, con la localización electrónica. El parámetro de acoplamiento,  $\lambda$ , permite partir del gas de electrones, donde la densidad se obtiene por mera multiplicación de densidades monoeléctricas, para llegar de manera progresiva al caso de interacción completa, donde la densidad está condicionada:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 1} \rho_\lambda(\vec{r}) = \rho(\vec{r} = \vec{r}_1 \cap \vec{r}_2) \quad (3.18)$$

Esta densidad resulta de vital importancia a la hora de definir los funcionales de intercambio y de correlación. Basta considerar la densidad condicionada definida en la Sección 2.2.1.2 en función del parámetro de acoplamiento:

$$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \lambda) = \frac{\rho(\vec{r} = \vec{r}_1 \cap \vec{r}_2)}{\rho(\vec{r}_2)}, \quad (3.19)$$

que cumple el principio de Pauli mediante:

$$\int \rho(\vec{r}_2) g(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \lambda) d\vec{r}_2 = \int \rho(\vec{r}_1 \cap \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = 0, \quad (3.20)$$

o en términos de la probabilidad condicionada del agujero XC:

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \lambda) = \rho(\vec{r}_2) h(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \lambda), \quad (3.21)$$

que permite definir la densidad de hueco XC promediada sobre los factores de acoplamiento  $\lambda$ :

$$\bar{\rho}_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int_0^1 \rho_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \lambda) d\lambda \quad (3.22)$$

De manera que se puede escribir una versión generalizada del funcional de intercambio y correlación:

$$E_{XC}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \bar{\rho}_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = -\frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{\bar{R}_{XC}[\vec{r}_1, \rho(\vec{r})]} d\vec{r}_1, \quad (3.23)$$

donde  $\bar{R}_{XC}(\vec{r}_1, \rho(\vec{r}))$  es el radio del agujero  $\lambda$ -medio, funcional de la densidad cuyo término principal es del orden del radio interpartícula medio, o radio de Wigner. Esta cantidad permite, pues, recuperar el volumen de una esfera que localiza un electrón. Dentro de esta familia se encuentran también el índice de deslocalización [10] y el agujero de Fermi promediado en dominios de Ponet [11]. De hecho, la introducción del desarrollo del inverso de  $\bar{R}_{XC}(\vec{r}_1, \rho(\vec{r}))$ :

$$\bar{R}_{XC}^{-1}[\vec{r}_1, \rho(\vec{r})] = F_0[\rho(\vec{r})] + F_{21}[\rho(\vec{r})]\nabla^2\rho(\vec{r}) + F_{22}[\rho(\vec{r})]\sum_{i=1}^N(\nabla_i\rho(\vec{r}))(\nabla_i\rho(\vec{r})) + \dots, \quad (3.24)$$

en la Ec. 3.23 da lugar, tras una integración por partes, al funcional de gradiente generalizado:

$$E_{XC} = \int G_0[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} + \int +G_2[\rho(\vec{r})](\nabla^2\rho(\vec{r}))^2 d\vec{r} + \int [G_4[\rho(\vec{r})](\nabla^2\rho(\vec{r}))^2 + \dots] d\vec{r} + \dots \quad (3.25)$$

El primer término de este desarrollo corresponde a los funcionales LDA mientras que la inclusión del segundo término se identifica con la aproximación de expansión de gradiente (*gradient expansion approximation*, GEA). La GEA no conduce a una mejora palpable de los resultados, ya que el hueco que describe carece de la mayor parte de las propiedades del hueco real. Debe recurrirse a la imposición de valores no negativos en todo el espacio para obtener resultados apropiados (aproximación de gradiente generalizado, *generalized gradient approximation*, GGA).

Es interesante notar que en aquellos casos en los que se toma la GGA, la corrección de gradiente de la energía cinética también debe ser considerada. El más corriente entre ellos es conocido como término de von Weizsäcker, utilizado en la definición de la ELF en el marco de la DFT (ver Sección 2.2.3):

$$t_W = \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} \quad (3.26)$$

Generalmente  $E_{XC}^{GGA}$  se divide en contribuciones de cambio y correlación, donde el cambio se describe por:

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(s_{\sigma})\rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r})d\vec{r}, \quad (3.27)$$

y  $s_{\sigma}(\vec{r}) = |\nabla\rho_{\sigma}(\vec{r})|/\rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r})$  mide la inhomogeneidad. La función  $F$ , conocida como gradiente de densidad reducida, da lugar a los dos grupos principales

de funcionales GGA. Por una parte, están los funcionales basados en el funcional de Becke de 1988 (B ó B88) [12], entre los que se encuentran el funcional de cambio de Perdew y Wang (PW91) [13] o el de Filatov y Thiel de 1997 (FT97) [14]. Por otra parte están los que utilizan una función racional de  $s_{\sigma}$ , como el funcional de Becke de 1986 (B86) [15], el de Perdew (P) de ese mismo año [16] y la reciente implementación de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [17]. Actualmente los funcionales de correlación se combinan generalmente con el funcional de cambio de Becke (B88). La inclusión de términos posteriores de la serie de Taylor 3.25 da lugar a una nueva familia de funcionales, conocida como meta-aproximación del gradiente aproximado (*meta-generalized gradient approximation*, meta-GGA).

Cabe notar que, si bien los funcionales GGA se conocen generalmente como “no locales”, éste término hace principalmente referencia a que van más allá de la aproximación de densidad local. Evidentemente, la inclusión de los gradientes de la densidad constituye el primer paso hacia la descripción de la densidad no homogénea, pero dista mucho de la definición matemática de un funcional no local, como puede ser el cambio en HF.

#### Mezcla: los funcionales híbridos

Puesto que la teoría HF proporciona una expresión exacta para la energía de cambio, y su contribución es significativamente mayor que la de correlación, resulta razonable utilizar únicamente funcionales aproximados para la parte que HF no es capaz de proporcionar:

$$E_{XC} = E_X^{exact} + E_C^{KS} \quad (3.28)$$

Contra todo pronóstico, este esquema no es capaz de proporcionar una buena descripción de las moléculas y del enlace químico. El agujero total es bastante localizado, especialmente a distancias de enlace largas, donde la correlación izquierda-derecha prevalece. Para recuperar estas características, el agujero de cambio exacto, debe ser complementado por un agujero de correlación deslocalizado, no local, diferente de los proporcionados por LDA o GGA. Nos encontramos, entonces ante dos situaciones extremas. Por una parte, los agujeros LDA y GGA, centrados en el punto de referencia y bastante localizados, resultan apropiados para describir el agujero de un sistema interaccionante, que también es localizado, pero resultan totalmente inadecuados en la descripción de un sistema no interaccionante deslocalizado. Resulta por lo tanto razonable, escribir un funcional mezcla o híbrido. Perdew, Ernzerhof y Burke [18,19] han demostrado que la cuantía de funcional de cambio exacto introducido es de 25%, dando lugar a funcionales del tipo:

$$E_{XC}^{hybrid} = E_{XC}^{GGA} + 0.25(E_X^{HF} - E_X^{GGA}) \quad (3.29)$$

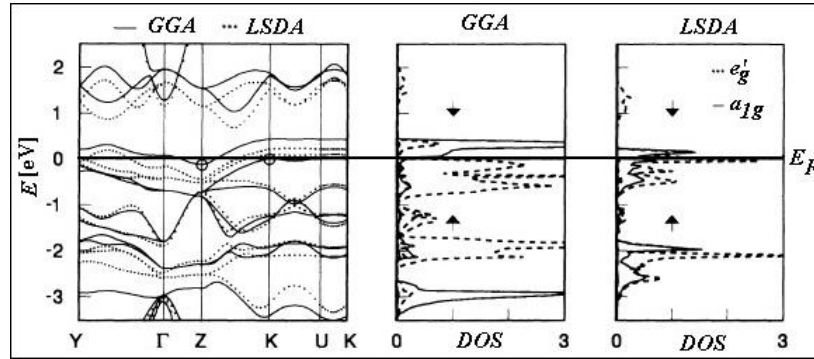
Así, si se utiliza el funcional PBE de cambio-correlación, surge el funcional híbrido conocido como PBE0. El funcional híbrido más extendido es el B3LYP [20], que incluye un 20% de correlación exacta, y cuyo éxito ha sido demostrado en numerosas aplicaciones químicas. Si bien un 25% de cambio exacto resulta apropiado para la mayor parte de las aplicaciones, no es ni mucho menos universal. Así por ejemplo, en la elongación del  $H_2$  el agujero se localiza totalmente, por lo que la inclusión de cambio exacto resulta desfavorable, mientras que en el caso del catión  $H_2^+$ , el agujero es únicamente de cambio y completamente deslocalizado sobre la molécula a cualquier distancia, descrito únicamente por un 100% de agujero de cambio exacto.

### 3.1.2.3 Error de autointeracción y la localización

La aproximación HF entraña graves problemas a la hora de predecir energías de excitación en sólidos ya que la energía de autointeracción se corrige perfectamente para orbitales ocupados pero no para los virtuales. Así, las energías predichas por HF para los orbitales vacíos resultan demasiado altas y el *band gap* sobrestimado. En cambio, en el caso de la teoría DFT tanto la energía de autointeracción de orbitales ocupados como de los virtuales es corregida en la misma medida por la cancelación entre el cambio y la energía de Coulomb para un mismo electrón. A pesar de que esta cancelación es generalmente imperfecta, el hecho de que tanto la banda de conducción como la de valencia se vean afectadas por el mismo error proporciona generalmente valores de *band gap* más cercanos a los experimentales. En este caso se producen desviaciones respecto a los resultados experimentales que varían según el funcional utilizado. A modo de ilustración, la Figura 3.2 presenta la estructura en bandas y la densidad de estados (DOS) para la fase  $R\bar{3}m$  del óxido de cobalto (CoO) calculada con las aproximaciones LSDA y GGA [21]. La aproximación LSDA tiende a proporcionar menores *band gaps* que la aproximación GGA. La diferencia se hace aún más marcada en la representación de las densidades de estados. Debido a la coordinación trigonal del ión central de cobalto, los orbitales d experimentan un desdoblamiento  $t_{2g} \rightarrow a_{1g} + e'_g$ , muy marcado en el caso del DOS obtenido con la GGA, y bastante mezclado en el calculado bajo la LSDA.

Recientemente, el cálculo de bandas se ha centrado en el método de potencial efectivo optimizado (*optimized effective potential*, OEP [22]). El OEP es una técnica para la obtención de funcionales con una rigurosa cancelación de la energía de autointeracción. A pesar de que este método es capaz de proporcionar una gran mejora en la predicción de pequeños *band gaps* de semiconductores, resulta inefectivo cuando dicho *band gap* crece, tanto en sistema semiconductores como aislantes [23,24].

Convencionalmente, se ha asociado el problema en la predicción de *band gaps* a la denominada “derivada discontinua” del potencial de cambio y co-



3.2 a) Estructura antiferromagnética del CoO ( $R\bar{3}m$ ). b) Estructura en bandas según GGA y LSDA. c) DOS según GGA y LSDA. Tomado de [21].

rrelación [25]: el *band gap* predicho por la DFT difiere del real en proporción a la discontinuidad de la derivada. Recientemente, el grupo de Yang y colaboradores [26, 27] ha logrado relacionar los dispares *band gaps* predichos en sólidos con el diferente comportamiento de los funcionales frente a un número fraccionario de electrones, o en otras palabras frente a la localización. A pesar de que tanto los puntos críticos de la densidad y la ELF generalmente son estables frente al método de cálculo debido a que involucran sumas orbitales, es bien sabido que los cálculos DFT dan lugar a topologías más deslocalizadas que los resultados Hartree-Fock.

A fin de ilustrar este efecto, basta considerar un cristal molecular monodimensional. La energía de un único monómero con  $N$  electrones viene descrita según el método adoptado por una curva como la de la Fig. 3.3a: lineal para el comportamiento correcto frente a cargas fraccionales, convexa para comportamientos análogos a LDA y cóncava para comportamientos estilo HF. Si se considera una red formada por más de un monómero, la adición de un electrón da lugar a densidades electrónicas completamente distintas según el método de cálculo utilizado. Un funcional  $\delta N$ -convexo da lugar a una carga extra de medio electrón sobre cada uno de los monómeros, ya que ésta distribución es energéticamente más favorable que un monómero con  $N$  electrones y otro con  $N + 1$ . A medida que el número de monómeros aumenta hacia infinito, el electrón  $\delta$  añadido se deslocaliza sobre todas las unidades de manera que la energía toma la forma de la curva correspondiente de la Fig. 3.3b.

Así, funcionales como el LDA dan lugar a una linealidad en sistemas periódicos, pero que no coincide con el comportamiento esperado en el caso del

funcional exacto y de hecho predice una energía demasiado baja tanto para la sustracción como para la adición de un electrón. El caso contrario se observa entre los funcionales de comportamiento  $\delta N$ -cóncavo, donde la mayor estabilización surge siempre cuando los electrones reposan sobre una de las unidades, independientemente de la longitud de la cadena. La deslocalización da lugar a un aumento de energía ya que la pendiente inicial proporcionada por dichos funcionales apunta a energías mayores que las de los extremos  $N$  y  $N + 1$ . De hecho, se puede imponer la deslocalización mediante restricciones de simetría (se impone la simetría periódica), dando lugar a un aumento considerable de energía (ver Fig. 3.3b). Estos hechos permiten explicar la observación anterior: LDA sobre-deslocaliza y HF sobre-localiza. Estos resultados se pueden visualizar en la densidad diferencial del polímero de  $H_2$  representado en Fig. 3.4. La diferencia entre HF y LDA se hace patente: HF localiza el electrón extra en una de las unidades, mientras que LDA lo deslocaliza sobre todas las monómeros.

### 3.1.3

#### Cálculos semiempíricos de la localización

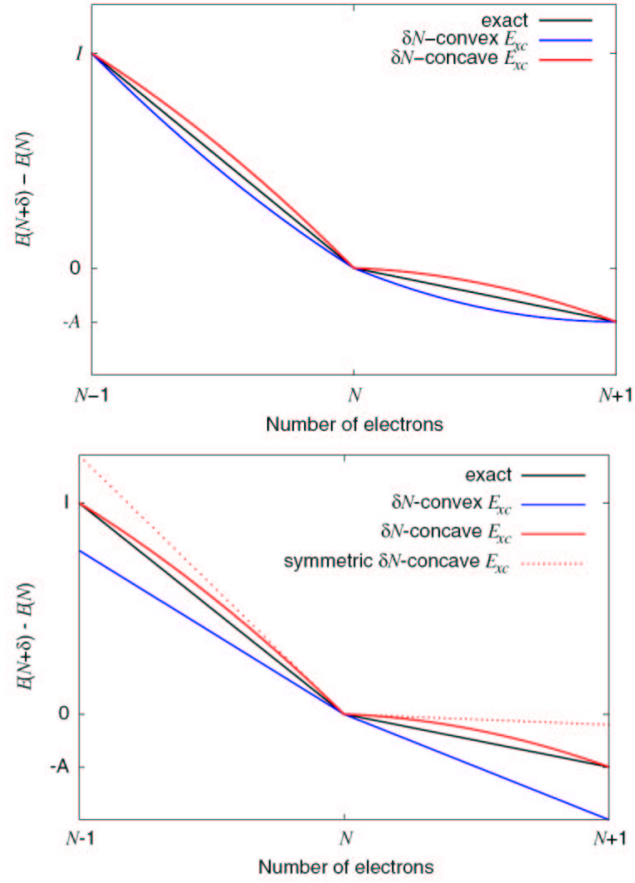
El uso de la ELF no está ni mucho menos limitado a las densidades obtenidas computacionalmente, sino que existen varias formulaciones de la misma adaptadas a las densidades experimentales. Por una parte están los modelos que introducen un funcional para simular la dependencia de la densidad de energía cinética de la ELF de Savin, y por otra, los que construyen una función de onda aproximada (que se puede utilizar posteriormente en ambas formulaciones de la ELF). Estos métodos pueden considerarse aplicaciones semiempíricas de la ELF, ya que además de la densidad experimental, adoptan los mismos modelos cuantomecánicos que utilizan los métodos *ab initio* [28].

#### 3.1.3.1 Aproximación de $\tau$

La formulación de la ELF en función de la energía cinética permite desarrollar una expresión aproximada de la misma (AELF), únicamente función de la densidad electrónica y sus derivadas [29]. Para ello basta con partir de la expresión de Savin y remplazar la definición de  $t(\vec{r}) = (1/2) \sum_i \nabla \phi_i(\vec{r}) \nabla \phi_i(\vec{r})$  dependiente de orbitales por la expansión de segundo orden utilizada en DFT, dependiente de la densidad electrónica (aproximación de Kirzhnits):

$$t_{DFT}(\vec{r}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} [\rho(\vec{r})]^{5/3} + \frac{1}{72} \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{\nabla \rho(\vec{r})} + \frac{1}{6} \nabla^2 \rho(\vec{r}) \quad (3.30)$$

Esta aproximación es válida para cambios suaves (no necesariamente pequeños) de la densidad electrónica. De esta manera la expresión de la den-

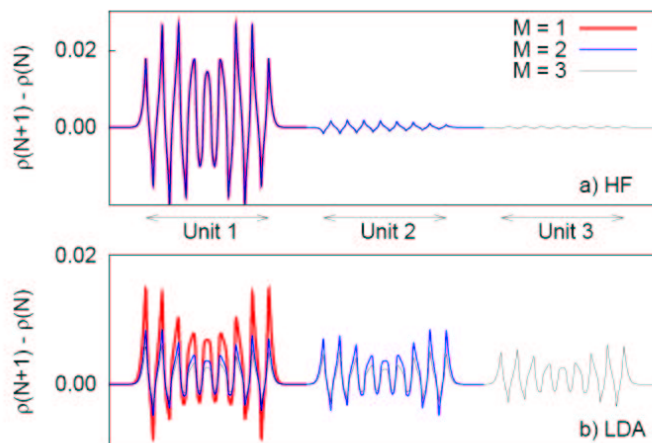


**3.3** Variación de la energía frente al número de electrones con funcionales de comportamiento correcto lineal y erróneo  $\delta N$ -cóncavo y  $\delta N$ -convexo. a) Sistema finito b) Sistema de comportamiento infinito. En este caso también se muestra la curva para el funcional  $\delta N$ -cóncavo con restricciones de simetría. Tomado de [26].

La energía de intercambio y correlación de Pauli queda como sigue:

$$t_{p,DFT} = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}[\rho(\vec{r})]^{5/3} - \frac{1}{9} \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\nabla\rho(\vec{r})} + \frac{1}{6}\nabla^2\rho(\vec{r}) \quad (3.31)$$

Puesto que esta función depende exclusivamente de la densidad y sus derivadas, es susceptible de ser utilizada a partir de densidades experimentales.



3.4 Mapa de diferencias de densidad para el sistema  $(H_{16})_M$  con HF y LDA. Tomado de [26].

### 3.1.3.2 Aproximación de $\psi$

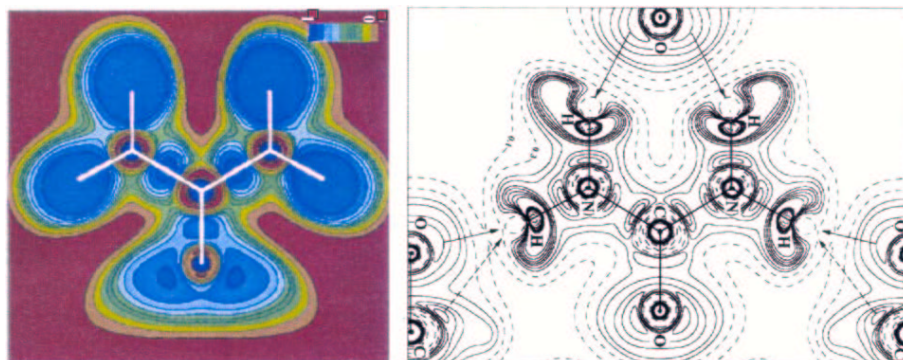
Puesto que los orbitales que aparecen en la definición de Savin son del tipo Kohn-Salm simplificados, pueden considerarse como aproximaciones a orbitales Kohn-Sham exactos que minimizan el valor esperado de la energía cinética:

$$T_s[\rho] = \min_{\Phi_D \rightarrow \rho} \langle \Phi_D | \hat{T} | \Phi_D \rangle \quad (3.32)$$

Si bien la obtención de dichos orbitales conlleva un elevado coste computacional, permite obtener la ELF sin aproximaciones a partir de datos experimentales, ya que sólo requiere el conocimiento de la densidad del sistema. Este método fue seguido computacionalmente por Kohout y Savin [30] en el estudio teórico del Be a partir de  $ELF_S$ , sentando las bases para un estudio análogo a partir de densidades experimentales.

Debido a que la densidad experimental está sujeta a numerosas Limitaciones [31], suele resultar más conveniente simular la densidad experimental de manera restringida [32] para que se ajuste a los factores de estructura experimentales. Se obtiene así la denominada “función de onda experimental” [33], que da acceso a la información incluida en la energía cinética y las magnitudes bielectrónicas. La función de localización electrónica así calculada se denomina *constrained Hartree-Fock ELF* (CHFELF).





**3.5** Mapas de la ELF semiempírica para la urea en el plano (110) a) AELF a partir de análisis multipolar de datos de difracción de R-X. Las líneas continuas marcan  $\eta \geq 0.5$  a intervalos de 0.05. Las flechas señalan los puentes de hidrógeno. b) CHFELF. Tomados de [29] y [32].

El análisis comparativo de la AELF y la CHFELF en la urea (Fig. 3.5) ha revelado importantes diferencias entre ambas topologías. Mientras que la AELF presenta un doble pico en la región de enlace C-N en vez del enlace sencillo encontrado tanto en los cálculos *ab initio* como en la CHFELF, la AELF dota al hidrógeno de una estructura en capas. Curiosamente, esta última estructura, que concuerda con la descrita por la laplaciana, sería la responsable del mecanismo de llave-cerradura que se cree que sujeta los enlaces de hidrógeno de la estructura. Así pues, por una parte, la expresión de Kirzhnits en la AELF parece no ser capaz de reproducir correctamente las uniones covalentes, y por otra, la función de onda restringida no es lo suficientemente flexible como para reproducir cambios sutiles en el campo cristalino. Las versiones semiempíricas de la ELF deben aplicarse por tanto cuidadosamente y su selección debe llevarse a cabo a partir de las características particulares del problema.

### 3.1.3.3 ELF dependiente del tiempo

Con los recientes avances en los láseres ultracortos, capaces de medir el movimiento electrónico durante una reacción, resulta imprescindible disponer de una herramienta que permita analizar los cambios químicos que dichos movimientos esconden. El estudio de Burnus *et al.* [34] ha permitido sentar las bases para el estudio de la formación y ruptura de enlaces en reacciones dependientes del tiempo mediante la extensión de la ELF a procesos dinámicos. La expresión de la ELF dependiente del tiempo (*Time Dependent ELF*, TDELFL) parte de la formulación de Becke y Edgecombe y añade un término

para la densidad de corriente proporcional a  $j_{\sigma}^2$ :

$$D_{\sigma}(\vec{r}, t) = t_{\sigma}(\vec{r}, t) - \frac{1}{4} \frac{[\nabla \rho_{\sigma}(\vec{r}, t)]^2}{\rho_{\sigma}(\vec{r}, t)} - \frac{j_{\sigma}^2(\vec{r}, t)}{\rho_{\sigma}(\vec{r}, t)}, \quad (3.33)$$

donde la densidad de energía cinética del sistema se obtiene a partir de orbitales dependientes del tiempo:

$$t_{\sigma}(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\nabla \psi_{i\sigma}(\vec{r}, t)|^2 \quad (3.34)$$

Siguiendo la definición de Becke y Edgecombe, esta cantidad se re-escala en términos de la densidad de energía cinética del gas homogéneo de electrones:

$$D_{\sigma}^0 = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3} \rho_{\sigma}^{5/3} \quad (3.35)$$

y se proyecta en el intervalo [0,1]:

$$TDEL F(\vec{r}, t) = \frac{1}{1 + [D_{\sigma}(\vec{r}, t)/D_{\sigma}^0(\vec{r}, t)]^2}, \quad (3.36)$$

El análisis de la TDEL F puede proporcionar información sobre las escalas de tiempo en las que ocurre una reacción, así como sobre el orden temporal de las transformaciones involucradas.

## 3.2

### La correlación

En líneas generales, la inclusión de la correlación entraña serios problemas en los sistemas periódicos. Esto es debido a que los métodos correlacionados utilizados generalmente en los cálculos moleculares escalan con el número de átomos involucrados. Esta propiedad, conocida como *size consistency*, obliga a descartar las expresiones de la energía de correlación moleculares en el entorno cristalino.

#### 3.2.1

##### La correlación en HF

La manera más extendida de incluir la correlación en los cálculos moleculares a partir de la función de onda HF es sin duda el método de interacción de configuraciones. Sin embargo, tal y como se apuntaba anteriormente, éste método no es transferible a sistemas infinitos debido a su falta de *size consistency*. A modo de ejemplo, basta tener en cuenta que la inclusión de excitaciones simples y dobles da lugar a una mejora en la estimación de la correlación proporcional a  $\sqrt{N}$ .

En su lugar, la forma más extendida de incluir la correlación en sólidos consiste en utilizar expresiones aproximadas de la autoenergía, no basadas en el truncamiento de series perturbativas infinitas sino en aproximaciones con una base física aplicadas a la matriz densidad de primer orden HF. Cabe notar en este aspecto, que si bien los valores propios de la energía así obtenidos pueden diferir considerablemente de los espectros de excitación experimentales, la topología de las bandas permanece relativamente inalterada, por lo que los resultados HF son generalmente cualitativamente correctos. Los principales efectos que la correlación tiene sobre los estados cristalinos son la reducción de las bandas de valencia y el desplazamiento de las bandas de conducción hacia abajo y de las de valencia hacia arriba, hacia el nivel de Fermi. Es más, en muchas ocasiones, la mejora de la descripción de las bandas de conducción puede conseguirse mediante un mero aumento del número de funciones de base.

La alternativa *size consistent* al método Moller-Plesset para la inclusión de correlación es la aproximación *coupled cluster* (CC). El estado fundamental correlacionado se expresa en la forma  $\psi = e^{T_2}\psi_{HF}$ , donde el operador  $T_2$  se define como una combinación lineal de operadores de excitaciones dobles. La manera más apropiada en este caso de calcular los coeficientes de la expansión es utilizar funciones locales, tanto de Wannier como AOs. Otra opción, en caso de que el problema de estudio involucre únicamente la energía del estado fundamental, es calcular la correlación mediante un funcional de la DFT a partir de la densidad HF.

### 3.2.2

#### La correlación en DFT

Puesto que los funcionales han sido ajustados en base a sistemas que incluyen correlación dinámica (el gas uniforme, los gases nobles), en general son capaces de recuperar los efectos de dicha correlación. Sin embargo, puesto que los funcionales de cambio y correlación al uso son principalmente aproximaciones en términos de la densidad local y su gradiente, son incapaces de describir correctamente la correlación no dinámica. Tal es el caso de los enlaces de van der Waals. Así, los funcionales GGA generalmente muestran curvas repulsivas para las interacciones de largo alcance, mientras que los funcionales LDA sobrestiman dichos enlaces. Es más, incluso aquellos funcionales GGA que son capaces de describir el enlace en moléculas diatómicas de gases nobles (principalmente PBE y PW91) [35], presentan un comportamiento que no reproduce el decaimiento proporcional a  $r^{-6}$  esperado [36].

La incorporación de la correlación de largo alcance requiere generalmente la partición del sistema en subsistemas interaccionantes [37] o la división de la interacción electrónica en dos componentes, de corto y de largo alcance [38]. Actualmente, se encuentra en boga la formulación de la DFT correlacionada

para el estado sólido de la DFT-van der Waals [39], que divide el funcional de correlación en dos partes, local, que se aproxima por la LDA, y no local, que se calcula a partir de la función dieléctrica. La aplicación de este método a la estructura de polietileno ha permitido, por ejemplo, predecir correctamente sus datos estructurales, cohesivos y elásticos [40]. Si bien este último método resulta más prometedor, adolece de una fuerte dependencia del sistema de separación las zonas de interacción. Alternativamente, es posible recurrir al formalismo de la teoría del funcional de la matriz de densidad (*density matrix functional theory*, DMFT), cuyos resultados en gases nobles son prometedores [41], pero cuya adaptación al estado sólido no resulta aún factible.

### 3.2.3

#### La correlación en la ELF

La aplicación de la ELF a resultados correlacionados encierra en su seno un problema de base. Las diferentes interpretaciones existentes son equivalentes en sistemas de partículas independientes, sin embargo la introducción de correlación da lugar a divergencias. Este hecho, se observa a menudo en la química cuántica (Sección 4.6), debido a la relevancia que tuvo Hartree-Fock en su desarrollo conceptual. Por lo tanto, las diferentes opciones deben ser exploradas a fin de establecer convenientemente sus ventajas y deficiencias. Dentro del marco de la ELF existe por una parte, la opción de recurrir a la definición de Savin, que centrada en la densidad de energía cinética, elude la matriz de densidad de segundo orden. Otra opción consiste en recurrir a orbitales Kohn-Sham a partir de la densidad experimental. Asimismo, se puede hacer uso de la expresión para la ELF correlacionada propuesta por Matito *al.* (Sección 3.2.3).

#### 3.2.3.1 A partir de $\eta_{BE}$

La interpretación de Dobson de la ELF en términos de la segunda derivada de la densidad de pares,  $\nabla^2 \gamma_2^{\sigma\sigma}$ , a nivel Hartree-Fock (Sección 2.2.4):

$$D(\vec{r}) = \frac{\nabla_s^2 \rho_2^{\beta\beta}(\vec{r}, \vec{r} + s)|_{s=0} + \nabla_s^2 \rho_2^{\alpha\alpha}(\vec{r}, \vec{r} + s)|_{s=0}}{2C_F \rho^{8/3}(\vec{r})}, \quad (3.37)$$

presenta la ventaja de que permite la extensión a métodos post-HF. Para ello basta con recurrir a la curvatura de la densidad de pares para electrones correlacionados:

$$\nabla_1^2 \rho_2^{\sigma\sigma}(\vec{r}, \vec{r}_1)|_{\vec{r}, \vec{r}_1} = \quad (3.38)$$

$$\sum_{ijkl} \Gamma_{ij}^{kl} \chi_i^*(\vec{r}) \chi_k(\vec{r}) [\chi_l(\vec{r}) \nabla^2 \chi_j^*(\vec{r}) + \chi_j^*(\vec{r}) \nabla^2 \chi_l(\vec{r}) + 2 \nabla \chi_j^*(\vec{r}) \nabla \chi_l(\vec{r})],$$

donde  $\chi_i$  es la base de orbitales moleculares y  $\Gamma_{ij}^{kl}$  la matriz de densidad. Tal y como cabe esperar, la inclusión de correlación [42] da lugar a una depleción de la población de enlace. Es interesante notar que estas reducciones coinciden bastante bien a nivel CISD con las predichas por DFT.

### 3.2.3.2 A partir de ELF<sub>S</sub>

El hecho de que la función ELF esté basada en la densidad de energía cinética permite recurrir a la ELF de Savin en el marco de interacción de configuraciones (CI). A fin de que los orbitales naturales CI se ajusten a la definición de  $\eta_S$ , es necesario transformarlos previamente en orbitales de electrones no interaccionantes Kohn-Sham. Para ello la densidad de energía cinética del sistema correlacionado,  $t(\vec{r}) = -1/2\nabla_{\vec{r}}^2\Gamma_1(\vec{r}, \vec{r}')$ , se reescribe como sigue:

$$t(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i n_i |\nabla \psi_i(\vec{r})|^2 - \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\vec{r}), \quad (3.39)$$

donde  $\psi_i(\vec{r})$  son orbitales Kohn-Sham con ocupaciones  $n_i$ . La expresión para la densidad de energía cinética del sistema bosónico con la misma densidad se obtiene entoces despreciando los efectos del principio de Pauli:

$$t_w(\vec{r}) = \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} - \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\vec{r}) \quad (3.40)$$

Como vimos en la Sección 2.1.3.2, el segundo término, dependiente de la laplaciana, permite alterar el comportamiento local de ambas densidades de energía cinética sin que la energía cinética total del sistema se vea afectada. Análogamente, dicho cambio local tampoco afecta a la ELF de Savin pues la laplaciana se anula en la expresión para el incremento de densidad de energía cinética debido al principio de Pauli,  $t_p(\vec{r}) = t(\vec{r}) - t_w(\vec{r})$ .

## 3.3

### Funciones de base en el estado sólido

A pesar de utilizar hamiltonianos monoeléctricos, la resolución de estructuras cristalinas continúa siendo inabordable si entendemos que cada electrón requiere ser descrito por una función de onda, y que el número de funciones de base debería ser pues infinito. En el caso de sólidos periódicos el teorema de Bloch permite simplificar enormemente el problema, estableciendo que las funciones de onda en un sólido se pueden expresar como un producto de una función periódica (de periodo la celda) y de otra con las propiedades correspondientes a una función de onda habitual:

$$\psi_i(\vec{r}) = \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] f_i(\vec{r}). \quad (3.41)$$

Los estados electrónicos están permitidos sólo en un cierto grupo de puntos  $\vec{k}$  que viene determinado por las condiciones de contorno del sólido. La densidad de puntos a su vez depende del volumen del sólido. Sólo un número finito de estados electrónicos están ocupados en cada punto  $k$ . El teorema de Bloch sustituye el problema del cálculo de un número infinito de funciones de onda por el del cálculo de un número finito de funciones de onda en un número infinito de puntos  $k$ . Sin embargo, debido a que las funciones de onda de puntos  $k$  muy próximos entre sí son prácticamente idénticas, se pueden representar las funciones electrónicas de una región  $k$  por la de uno sólo de sus puntos, de manera que una selección apropiada de los mismos basta para obtener la estructura cristalina (ver Sección 3.4).

En principio, las funciones de onda requieren una expansión en infinitas funciones de base, sin embargo, los coeficientes de funciones de onda con energía cinética grande tienen un menor peso en la expansión, por lo que ésta se trunca para un determinado valor de la misma, denominado valor de *cut-off*,  $E_{cutoff}$ . Esta energía de corte introduce un error en el cálculo, que debe analizarse hasta convergencia. No obstante, debe tomarse precaución al establecer las condiciones de trabajo, ya que uno de los problemas asociados a la utilización de ondas planas es la variación discontinua que experimenta el número de funciones de base necesarias a medida que se cambian  $E_{cutoff}$  y el muestreo de puntos  $k$ .

### 3.3.1

#### Ondas planas y pseudopotenciales

Las ondas planas (*plane waves*, PW) que resultan de resolver el gas homogéneo de electrones constituyen en el estado cristalino funciones monoelectrónicas muy apropiadas: forman un conjunto universal y ortonormal, completo (aunque en la práctica tan sólo se incluyen las ondas planas de energía cinética menor a un valor de  $E_{cutoff}$  prefijado y con el comportamiento asintótico correcto. Cada orbital cristalino resulta simplemente de la combinación lineal de PWs que difieren en vectores  $\vec{K}$  de la red recíproca:

$$\psi(\vec{k}; \vec{r}) = \sum_{\vec{K}} a(\vec{k}; \vec{K}) e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}}, \quad (3.42)$$

de manera que las ecuaciones para determinar los coeficientes de la expansión,  $a(\vec{k}; \vec{K})$  adoptan expresiones llamativamente simples. Sin embargo, y como puede deducirse de la naturaleza recíproca de los espacios  $\vec{r}$  y  $\vec{p}$ , estas funciones encuentran dificultades a la hora de describir las capas internas, más abruptas, en vez de las de valencia, como le ocurre a las funciones en el espacio real. Las PW resultan por lo tanto especialmente adecuadas en combinación con pseudopotenciales. Los electrones de *core* y el fuerte potencial interno de los átomos se sustituyen por un pseudopotencial más suave que ac-

túa sobre pseudo-funciones de onda en vez de sobre las verdaderas funciones de valencia.

Este método puede resultar inadecuado en caso de que la celda unidad contenga muchos átomos o zonas de muy baja densidad, como pueden ser los cristales moleculares o las superceldas 3D de sistemas de periodicidad bidimensional (técnica *multislab*).

Otra opción para describir las zonas abruptas internas, manteniendo la capacidad de las ondas planas para describir estados deslocalizados y la conducción es el uso de ondas planas aumentadas (*augmented plane waves*, APW). Esta técnica consiste en dividir el espacio en regiones esféricas no solapantes alrededor de los núcleos y una región intersticial residual. En esta última zona se utilizan PWs como funciones de base, mientras que en las zonas nucleares las funciones de base son el producto de un armónico esférico y una función radial que asegura la continuidad entre diferentes esferas. Generalmente, los potenciales APW resultan más adecuados por dos razones. En primer lugar, los  $r_c$  son más pequeños y en segundo, reconstruyen la función de onda exacta de valencia con todos los nodos en la región de *core*. La única desventaja que presentan es que requieren  $E_{cutoff}$  ligeramente mayores debido a sus menores  $r_c$ .

A modo de resumen, podemos enumerar las ventajas y desventajas generales de la introducción de los pseudopotenciales en la resolución de la estructura electrónica de un sólido. Entre las indudables ventajas de los pseudopotenciales se encuentra la reducción tanto en el número de ondas planas necesarias para expandir las funciones de onda electrónicas como en el número de funciones de onda electrónicas que deben calcularse. Además la dificultad que entraña alcanzar la precisión requerida a la hora de calcular diferencias energéticas entre distintas estructuras es mucho menor en los cálculos con pseudopotenciales que en los *all-electron* debido a que la diferencia energética puede asignarse básicamente a los electrones de valencia. Entre los inconvenientes asociados a su uso, está la pérdida de significado de la energía total obtenida, de manera que sólo puede atribuirse un significado físico a las diferencias energéticas, así como la imposibilidad de disponer de una densidad electrónica completa para el sistema cristalino.

### 3.3.2

#### Orbitales atómicos y cálculos *all electron*

Una alternativa al uso de PWs es utilizar funciones de Bloch construidas a partir de funciones locales,  $\chi_\mu(\vec{r})$ :

$$\psi(\vec{k}; \vec{r}) = \sum_{\vec{g}} \chi(\vec{r} - \vec{g}) e^{i\vec{k}\vec{g}} \quad (3.43)$$

En este caso, las funciones  $\chi_\mu$  suelen tomarse centradas en los átomos y de dependencia angular análoga a la de los orbitales atómicos, de manera que se conocen simplemente como orbitales atómicos o AOs (*Atomic Orbitals*). Los AOs se expresan generalmente como combinación lineal de gaussianas (*Gaussian type orbitals*, GTOs). Las funciones de Bloch resultantes pueden verse como una contracción de infinitas PWs que difieren entre sí en un vector de la red recíproca  $\vec{g}$  y cuyos coeficientes de la contracción son la transformada de Fourier de los coeficientes de los AO respectivos. Esta técnica permite reducir enormemente el número de funciones de base que es necesario utilizar para construir un orbital cristalino, especialmente los de las capas más internas, cuya expansión en PWs resulta extremadamente larga, pero que mediante AOs es de gran simpleza ya que se asemeja enormemente al átomo *in vacuo*. Esta técnica presenta sin embargo, varios inconvenientes. El primero y más grave, es que los orbitales atómicos no son universales, de manera que en principio es necesario optimizarlos para cada sistema. Es más, a pesar de no constituir un conjunto completo, puede dar lugar a problemas de sobre-dimensión. Este hecho es debido a que las funciones de Bloch generadas a partir de AOs de valencia difusos son cuasi-linealmente dependientes. En tercer lugar, el conjunto no es ortogonal, por lo que los términos de solapamiento deben incluirse en los cálculos. Finalmente, los orbitales atómicos, puesto que resultan de la solución HF molecular, son incapaces de reproducir con precisión las PWs, de manera que no resultan fiables en el estudio de metales simples.

Una de las grandes ventajas de los AOs es que permiten explotar la gran experiencia adquirida en la química cuántica molecular. En el caso de las funciones de *core*, las soluciones atómicas estándares se pueden adoptar sin grandes modificaciones, ya que la deformación de los estados internos es pequeña incluso en presencia de grandes campos cristalinos y puede ser descrita por los parámetros variacionales del cálculo SCF. A pesar de presentar ciertas características en común con el marco molecular, se debe hacer hincapié en la diferencia más relevante: los orbitales GTO difusos. En primer lugar, y a diferencia de las simulaciones moleculares, el número de integrales calculadas explícitamente aumenta drásticamente a medida que el exponente decrece. Es más, a medida que dicho exponente disminuye, el riesgo de que aparezca una pseudo-dependencia lineal aumenta rápidamente, de manera que se requiere aumentar la precisión a fin de evitar comportamientos catastróficos. Además, la gran relevancia de estos exponentes en el mundo molecular, donde gran parte de la libertad variacional se invierte en describir las colas de la función de onda pobremente descrita por la caída de  $e^{-\alpha r^2}$ , se pierde en el entorno cristalino. Esto es debido al gran solapamiento entre vecinos en todas las direcciones que tiene lugar en el estado sólido. Problemas análogos surgen de la adicción de funciones difusas. De hecho, funciones de base del tipo 6-21G



se acercan mucho más al límite variacional en los compuestos cristalinos que en las moléculas.

Debido a la falta de universalidad de las bases GTO en sólidos, su apropiada elección, así como la calibración resulta de vital relevancia para ciertos entornos químicos. En el caso de cristales moleculares o covalentes, los estados de valencia pueden describirse razonablemente a partir de funciones de base moleculares. Sin embargo, los cristales metálicos o fuertemente iónicos requieren una redefinición completa de los estados de valencia. En el caso de los aniones, tan sólo es posible tomar el estado aislado en disolución como referencia en los haluros, ya que son estables y su solución HF es razonable. Para otros aniones se recurre generalmente al esquema de la esfera de Watson: se sitúa el átomo en el centro de una esfera cargada que simula el campo cristalino. Sin embargo, la elección del radio de la esfera en estos casos es arbitraria, por lo que debe reoptimizarse la base en el sistema de estudio concreto. En lo que a metales se refiere, y como se ha indicado previamente, el método HF-LCAO resulta inapropiado para metales cercanos al modelo del gas de electrones, como puede ser el Li, cuya densidad es prácticamente uniforme y carece de contribuciones covalentes, como sería el caso del Be, o de estructura local, como es el caso de los metales de transición.

### 3.3.3

#### Funciones de base y localización

##### 3.3.3.1 Funciones de Wannier

Las funciones de Bloch reflejan la periodicidad del potencial cristalino pero también es posible realizar una descripción del cristal en términos de funciones localizadas que recuerdan a los orbitales atómicos. Puesto que las funciones de Bloch son continuas en el vector  $\vec{k}$  y periódicas en la red cristalina y la red recíproca, puede escribirse un desarrollo de la banda  $n$  como:

$$\psi_{\vec{k}n}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} \omega_{\vec{R}n}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \quad (3.44)$$

Multiplicando por  $e^{-i\vec{k} \cdot \vec{S}}$  e integrando sobre la primera zona de Brillouin se obtiene la definición más corriente para las funciones de Wannier:

$$\omega_{\vec{R}n}(\vec{r}) = v_R^{-1} \int_{v_R} \psi_{\vec{k}n}(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{S}} d\vec{k} = \omega_n(\vec{r} - \vec{R}), \quad (3.45)$$

donde  $\vec{S}$  pertenece a la red recíproca y  $v_R$  el volumen de la primera zona de Brillouin (*first Brillouin zone*, FBZ). Las funciones de Wannier, a diferencia de los AOs, son ortogonales respecto a su posición y a su índice.

### 3.3.3.2 La ELF: *¿all electron o pseudopotenciales?*

A lo largo de la historia de la química, la experiencia ha demostrado la relevancia de la valencia frente al *core* para la mayor parte de los procesos químicos. Debido a la complicación computacional que supone la inclusión de todos los electrones en los elementos pesados, el cálculo de la ELF a partir de los electrones de valencia se convirtió en una técnica común en los primeros años de la ELF [43]. Cabe pues preguntarse si esta aproximación, que consiste en extender los sumatorios de la ecuación 2.69 únicamente a los orbitales de valencia, es válida.

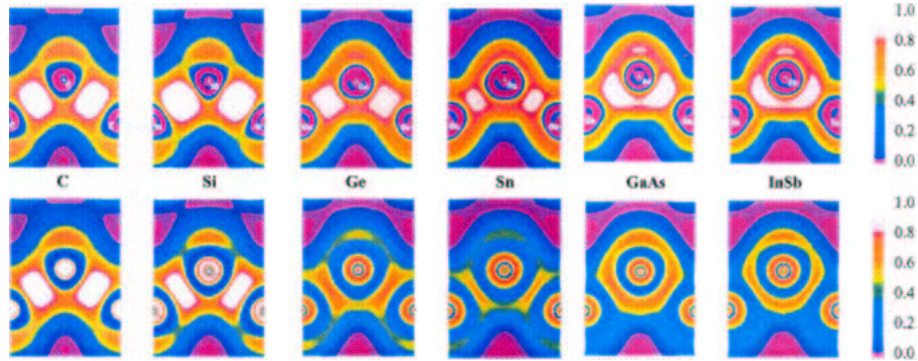
La ELF de valencia resulta ser análoga a la ELF *all-electron* en la zona de valencia únicamente si los orbitales de *core* no contribuyen apreciablemente a la densidad y a su gradiente en esta zona. Así por ejemplo en la Figura 3.6 puede verse cómo a lo largo del grupo 14, la ELF de valencia coincide prácticamente con la ELF *all-electron* para elementos ligeros (C, Si), mientras que en los elementos que contienen electrones *d*, la exclusión del *core* da lugar a valores de ELF de valencia demasiado altos. Esta influencia se hace notar especialmente en las capas de *core* más externo y puede incluso llegar a afectar a la capa de valencia en caso de que la subcapa *d* esté incompleta [44]. Es más, en estos casos es necesario recurrir a estados mezcla a fin de recuperar la simetría del sistema, que se ve afectada por la ocupación de orbitales específicos durante el cálculo y confiere valores de ELF injustificadamente altos a la región de *core* externo [45]. La inclusión de los electrones de *core* resulta asimismo necesaria en presencia de enlaces polarizados. Por ejemplo, la Fig. 3.6 muestra que los enlaces del GaAs y del InSb se ven perceptiblemente afectados, tanto en su forma como en su valor de la ELF, mediante la inclusión de los electrones de *core*.

## 3.4

### El espacio recíproco

Las sumas sobre valores y funciones propias en la química cuántica molecular no encierra grandes dificultades, ya que éstos forman un conjunto finito. Sin embargo, éste no es el caso de los sistemas cristalinos, donde la integración de funciones de  $\vec{k}$  sobre la zona de Brillouin se convierte en un aspecto decisivo, tanto a lo largo del proceso de autoconsistencia para la determinación de la energía de Fermi y reconstrucción de la matriz densidad de primer orden, como al final de la misma, para el cálculo de la densidad de estados.

La evaluación de las integrales relevantes para la matriz del hamiltoniano puede llevarse a cabo en el espacio de los momentos (*momentum space*, MS) o en el espacio configuracional (*configuration space*, CS). En el caso de que se opte por PWs como funciones de base, el espacio recíproco es decididamente



**3.6** ELF para las estructuras de diamante de C, Si, Ge, Sn, GaAs e InSb calculadas a partir de la densidad de valencia (fila superior) y de la densidad total (fila inferior). Tomado de [44] y [30].

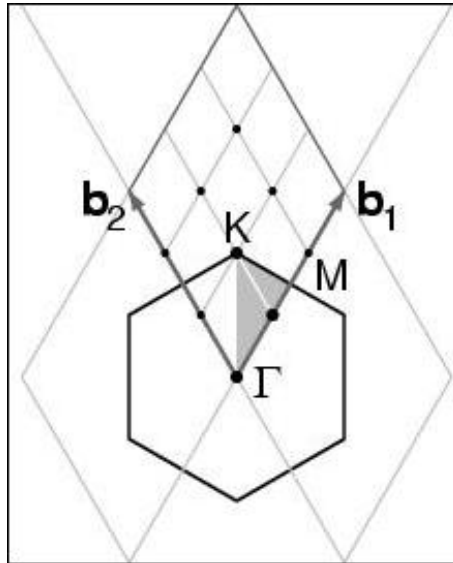
la elección más natural para operar. También puede resultar conveniente operar en el espacio de los momentos con funciones de Bloch gaussianas si el hamiltoniano incluye un término de intercambio no local. Esto es debido a que sus transformadas de Fourier también son gaussianas, por lo que se agiliza enormemente el cálculo. Este enfoque no ha sido el más popular, sino que en caso de que se usen funciones de Bloch, se suele optar por tratar las integrales en el espacio directo y calcular los elementos de matriz en términos de integrales mono- y bielectrónicas que involucran los orbitales atómicos de las diferentes celdas cristalinas.

### 3.4.1

#### El muestreo

Puesto que las funciones de onda de puntos  $k$  muy próximos entre sí son prácticamente idénticas, se pueden representar las funciones electrónicas de una región  $k$  por la de uno sólo de sus puntos, de manera que basta describir un número finito de puntos  $k$  para conocer la energía total del sólido. Se han desarrollado muchos métodos para obtener buenas aproximaciones del potencial electrónico calculando los estados electrónicos en tan sólo un grupo determinado de puntos  $k$  de la zona de Brillouin. Probablemente el esquema de muestreo de puntos  $(w_j, \vec{k}_j)$  más extendido sea el de Monkhorst y Pack [46], cuyos puntos  $\vec{k}_j$  pertenecen a una red mesurable del espacio recíproco:

$$\vec{k} = \vec{k}_0 + \frac{j_1 \vec{b}_1 + j_2 \vec{b}_2 + j_3 \vec{b}_3}{p}, \quad (3.46)$$



3.7 Celda recíproca de grafito 2D (rombo), la primera zona de Brillouin (hexágono), la parte irreducible de la misma (gris) y las coordenadas de los puntos  $k_i$  para un muestreo de Monkhorst y Pack con  $p=3$ . Tomada de [5].

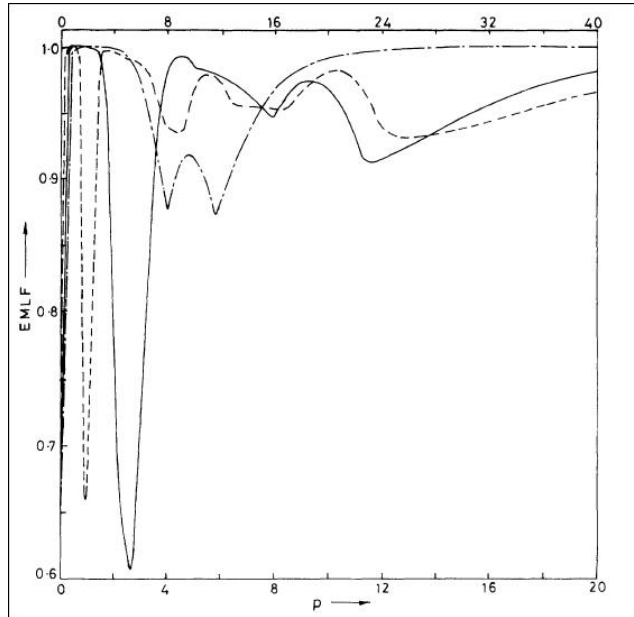
donde el vector fraccionario  $\vec{k}_0$  y los vectores de red  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  definen una celda en el espacio recíproco y el factor de escala,  $p$ , maximiza la eficacia (ver Fig. 3.7). La energía total calculada converge con la densidad de puntos  $k$ , por lo que la magnitud del error asociado a un muestreo inadecuado de puntos  $k$  se puede reducir a voluntad con muestreos más densos. Así, por ejemplo, el número de puntos  $k$  necesario en sistemas metálicos es mayor que en semiconductores o aislantes.

El muestreo de puntos facilita asimismo la evaluación de integrales durante el cálculo. Si la función,  $\phi(\vec{k})$ , es "bien comportada" y periódica en el espacio recíproco, puede expandirse en el subconjunto de muestreo de puntos de la red recíproca,  $\vec{K}$ :

$$\phi(\vec{k}) = \sum_{\vec{K}} a_{\vec{K}} e^{i(\vec{k} + \vec{K})}, \quad (3.47)$$

y la integral se puede aproximar por una suma ponderada de valores  $\phi(\vec{k})$  en un grupo determinado de puntos de muestreo  $\vec{k}_i (i = 1, \dots, J)$ :

$$\frac{1}{V_B} \int_{BZ} \phi(\vec{k}) d\vec{k} \simeq w_j \phi(\vec{k}_j) \quad (3.48)$$



**3.8** EMLF frente al momento para Ne (línea alternante), Ar (línea continua) y Kr (línea discontinua). Unidades atómicas. La escala superior se aplica al Kr. Unidades atómicas. Tomada de [47].

En el caso de que la función no sea “bien comportada” (como ocurre en el cálculo de la energía de Fermi, que es discontinua) la validez de esta aproximación es cuestionable. Sin embargo, se puede comprobar que el uso de un mayor número de puntos de muestreo permite alcanzar una aproximación razonable para la integración.

### 3.4.2

#### ELF en el espacio recíproco: EMLF

La transformada de Fourier de la función de onda en el espacio real,  $\phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$ , permite obtener la función de onda en el espacio recíproco, dependiente de los momentos:

$$\begin{aligned} \phi(\vec{y}_1, \vec{y}_2, \dots, \vec{y}_N) &= \\ &= (2\pi)^{-3N/2} \int \phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) e^{i\vec{y}_1 \vec{p}_1} e^{i\vec{y}_2 \vec{p}_2} \dots e^{i\vec{y}_N \vec{p}_N} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \end{aligned} \quad (3.49)$$

La integración de esta función proporciona la densidad de momento (*electron momentum density*, EDM), que se puede medir experimentalmente a partir de los perfiles de Compton. A pesar de que la densidad de momento electrónica no es monótona para algunos átomos, no es capaz (al igual que la densidad en el espacio real) de revelar la estructura atómica, sino que es necesario recurrir a la densidad de momento radial o a la laplaciana. De hecho, es interesante notar que debido a la caída no monótona de la EDM, su laplaciana no presenta un comportamiento único para el principio de Aufbau. La laplaciana de la EDM, debido a la naturaleza recíproca de los espacios  $\vec{r}$  y  $\vec{p}$ , encuentra dificultades a la hora de resolver las capas internas en vez de las de valencia (en las que la laplaciana de la densidad encuentra problemas, Sección 2.1.3.3).

Tanto Kulkarni [47] como Kohout *et al.* [48] han abordado la resolución de la estructura atómica y la localización de la EDM en las moléculas en el espacio de los momentos. La Fig. 3.8 muestra la propuesta de Kulkarni, denominada función de localización de momentos electrónicos (*Electron Momentum Localization Function*, EMLF) para varios gases nobles. Las zonas de bajo momento corresponden a las regiones de valencia en el espacio real, por lo que las sucesivas regiones que aparecen en el diagrama EMLF frente al momento se van internando en la estructura atómica y presentan codos que se corresponden con las zonas entre capas, donde el momento aumenta (ver Fig. 3.8). El significado de estas capas no sólo recupera el principio de Aufbau cualitativamente, sino también cuantitativamente, proporcionando poblaciones de capa próximas a las ideales [48].

### 3.5

#### From electronic structure to localization

Due to the high coordination indexes and to the numerous atom-atom contacts, the presence of different bonding types is a common and genuine feature of solids which hampers their characterization when compared with the molecular realm. Performing a rigorous qualitative and quantitative classification of these bonds, based on a unique theoretical formalism, has revealed itself a challenge and a source of debate [49]. The localization of orbitals leads to ambiguities in many solid-state Problems [50]. reason for which the topological analysis in real space has shown to be a very fruitful approach in the last decades. Among these methods, the widest-spread approach has been to consider the topological analysis of the electron density (AIM) as developed by Bader and co-workers [51, 52], according to which the existence of a bond is associated to the presence of a bond path in the stable structure of the solid. It has also been long recognized that chemical insight into the nature of the chemical bond can be gained by resorting to the electron localization function (ELF) [53].

The topological analysis of the ELF, although spread among the molecules, has been scarce in solid state due to major computational difficulties imposed by periodicity [53–55]. Some noticeable applications concern relevant geophysical problems, as the identification of favored docking sites in SiO<sub>2</sub> polymorphs [56, 57], whereby protons were found to prefer the proximities of lone pairs. However, the ability of this function to reflect interactions, as well as the translational symmetry of crystalline systems, leads to an intricate pattern of ELF critical points and of irregular ELF profiles that hamper their automated localization and the integration of the related basins in which the 3D space of the unit cell is divided.

Our work has been focused on the development of a computational algorithm attempting to fulfil the gap existing between the ELF topological analyses of bonding in the molecular and the crystalline realms. A thoughtful analysis of the nature of the problem is critical thereto. It was already recognized by Nathaniel *et al.* [58] that algorithms coming from Bader analyses mainly fail at the inner and outer core, whose sphericity remains practically unaltered under the crystal environment, leading to nearly degenerated surfaces and critical point clustering. An hybrid method that combines previous methods and a new approach for the determination of the local and global properties of the core topology is proposed for the complete determination of the ELF topology. Due to the intricate and heterogeneous nature of the function, special emphasis has been given to the design of a robust algorithm, of applicability to a wide variety of crystal bonding patterns.

The organization of the paper is as follows. Firstly, we will introduce the basic concepts of the ELF topology stressing the computational difficulties

associated with the main differences between the ELF in the molecular and the crystalline realms. Then, we explain the algorithms devised to overcome these problems for the localization of critical points and the integration of basins. Next, some examples of bonding analyses in prototypical solids will be presented to show the robustness and performance of the method. Finally, conclusions will be drawn and future applications advanced.

### 3.5.1

#### ELF topological analysis in crystals

The Electron Localization Function (ELF) was originally designed by Becke and Edgecombe to identify “localized electronic groups in atomic and molecular systems” [59]. It relies, through its kernel, to the laplacian of the conditional same spin pair probability scaled by the homogeneous electron gas kinetic energy:

$$\chi_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{D_{\sigma}(\vec{r})}{D_{\sigma}^0(\vec{r})}, \quad (3.50)$$

in which

$$D_{\sigma}(\vec{r}) = \tau_{\sigma}(\vec{r}) - \frac{1}{4} \frac{(\rho_{\sigma}(\vec{r}))^2}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}, \quad (3.51)$$

appears to be the difference of the actual definite positive kinetic energy  $\tau_{\sigma}(\vec{r})$  and the von Weizsäcker kinetic energy functional [60], whereas

$$D_{\sigma}^0(\vec{r}) = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3} \rho_{\sigma}^{5/3}(\vec{r}), \quad (3.52)$$

is the kinetic energy density of the homogeneous electron gas. This formulation led Savin to propose an interpretation of ELF in terms of the local excess kinetic energy due to the Pauli repulsion, enabling its calculation from Kohn-Sham orbitals [43, 50, 61]. Orbital based interpretations of ELF have been proposed by Burdett [62] and more recently by Nalewajski *et al.* [63] who considered the non additive inter orbital Fisher information. Another route pioneered by Dobson [64] explicitly considers the pair functions. It has been independently developed by Kohout *et al.* [65, 66] and by Silvi [67] allowing the extension of ELF to correlated wavefunctions [42].

From a simple statistical viewpoint, the concept of electron density localization at a given position  $\vec{r}$  relies on the standard deviation of the electron density integrated over a sampling volume  $V(\vec{r})$  encompassing the reference point and containing a given quantity of matter, in other words a given charge  $q$ , the smaller the standard deviation, the higher the localization. Instead of the standard deviation, it is advantageous to use its square, the variance  $\sigma^2$ , which



can be expressed as the expectation value of the variance operator [68]:

$$\langle \widehat{\text{cov}}(V(\vec{r}), V(\vec{r})) \rangle = \quad (3.53)$$

$$\bar{\Pi}(V(\vec{r}), V(\vec{r})) - \bar{N}(V(\vec{r})) (\bar{N}(V(\vec{r})) - 1) = \bar{\Pi}(V(\vec{r}), V(\vec{r})) - q^2 + q,$$

in which  $\bar{N}(V(\vec{r})) = q$  and  $\bar{\Pi}(V(\vec{r}), V(\vec{r}))$  are respectively the one particle and two particle densities integrated over the sample  $V(\vec{r})$ . In the expression of the variance given above, only  $\bar{\Pi}(V(\vec{r}), V(\vec{r}))$  is function of the position and therefore  $-q^2 + q$  can be regarded as a constant and deleted. The integrated pair density is the sum of an opposite spin contribution,  $2\bar{\Pi}^{\alpha\beta}(V(\vec{r}), V(\vec{r}))$  almost proportional to  $q^2$  and of a same spin contribution  $\bar{\Pi}^{\alpha\alpha}(V(\vec{r}), V(\vec{r})) + \bar{\Pi}^{\beta\beta}(V(\vec{r}), V(\vec{r}))$  which has numerically been shown proportional to a function of the position, say  $c_\pi(\vec{r})$ , times  $q^{5/3}$ . In the limit  $q = 0$ , the ratio

$$\frac{\bar{\Pi}(V(\vec{r}), V(\vec{r}))}{q^{5/3}}$$

tends to the spin pair composition,  $c_\pi(\vec{r})$ , a local function independent of the size of the sample [67]. The ability of this function to localize “electronic groups” can be illustrated by a very simple example in which two  $\alpha$  and two  $\beta$  spin electrons are confined in a box of volume  $\Omega$ . For the sake of simplicity we assume the electron density probability to be uniform, i. e.  $\rho(\vec{r}) = 4/\Omega$  without spin polarization ( $\rho^\alpha(\vec{r}) = \rho^\beta(\vec{r}) = 2/\Omega$ ), such as the opposite spin pair functions,  $\Pi^{\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Pi^{\beta\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 4/\Omega^2$  are constant. This model enables to consider two localization cases. On the one hand, the opposite spin pairs are delocalized over the box and the same spin pair functions are constant:  $\Pi^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Pi^{\beta\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 2/\Omega^2$  and therefore  $c_\pi(\vec{r})$  is also constant. On the other hand, each opposite spin pair occupies one half of the box such as:

$$\Pi^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Pi^{\beta\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \begin{cases} 0 & \vec{r}_1, \vec{r}_2 \in \text{same half box} \\ 4/\Omega^2 & \vec{r}_1, \vec{r}_2 \in \text{different half boxes} \end{cases} \quad (3.54)$$

It follows that

$$c_\pi(\vec{r}) \begin{cases} = 0 & \vec{r} \notin \text{the boundary} \\ \propto 4/\Omega^2 & \vec{r} \in \text{the boundary,} \end{cases} \quad (3.55)$$

which enables to locate the boundary between the two opposite spin pair regions.

For Hartree-Fock wavefunction, it can be easily demonstrated [67] that:

$$\chi_\sigma(\vec{r}) \approx c_\pi(\vec{r}) \quad (3.56)$$

The localization function itself is obtained through the transformation of  $\chi_\sigma(\vec{r})$  into a lorentzian function

$$\eta(\vec{r}) = \frac{1}{1 + \chi_\sigma^2(\vec{r})}, \quad (3.57)$$

so that it tends to 1 in those regions where the localization is high and to small values at the boundaries between such regions.

The arguments developed above indicate that  $\eta(\vec{r})$  can be used to recover regions of space associated to electron pairs as they emerge in the Lewis's description [69]. The dynamical system theory [70] has been used in this context to provide a partition of the direct geometrical space into non overlapping basins of attractors [71, 72] which can be thought of as electronic domains corresponding to the chemical entities of the Lewis's picture. Moreover, it has been recently shown that the electrostatic repulsions between these basins provide a justification of the valence shell electron pair repulsion (VSEPR) rules [73]. The ELF basins belong either to the core or valence shells of atoms in molecules. The valence basins  $V(A, \dots)$  encompassing a given atomic core basin  $C(A)$  (which can be constituted by K, L, ... shells) form the valence shell of atom A. In agreement with the Lewis's picture,  $V(A, \dots)$  may belong to several atomic shells. The synaptic order of a valence basin is the number of atomic shell to which it belongs. The hierarchy of the ELF basin is given by the bifurcation diagrams [74, 75] which provide the connectivity of the different fragment of the investigated system.

Within the dynamical system framework, pioneered by Bader for the analysis of the electron density [51], a formal analogy is made between a vector field bounded on a manifold and a velocity field. In the present case, the vector field is the gradient field of the ELF,  $\nabla\eta(\vec{r})$  and the manifold the 3-dimensional geometrical space. This is the reason why this point is also known as attractor of the gradient field. Attractors belong to a subset of special points of the field, named critical points (CPs), characterized by a null gradient. Contrary to wandering points ( $\nabla\eta \neq 0$ ) critical points may act as a source or a sink of more than one gradient path, depending on their nature. The number of nonzero eigenvalues of the Hessian, or rank, determines its dimensionality, and the sum of the signs of the Hessian eigenvalues characterizes the capability to receive or send gradient paths. In a stable 3D topology, this gives rise to the following possibilities: (3,-3) for local maxima or attractors, (3,+3) for local minima, and (3,-1) and (3,+1) for saddle points in one or two dimensions, respectively.

Indeed, two types of topological information are obtained: local and global. Local information is gathered by evaluating density properties at distinctive points where the gradient vanishes. Global information is acquired from volume integration of property densities over spatial fragments. Since the topological analysis of the ELF gradient field [71, 72] yields basins that can be associated to Lewis entities, the integration of the density ( $\rho$ ) over their volume ( $\Omega_i$ ) assigns a population ( $\bar{N}$ ) to bonds, lone pairs and atomic shells:

$$\bar{N}(\Omega_i) = \int_{\Omega_i} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.58)$$

In spite of the lack of a clear physical significance of the definition of the zero flux surfaces of the ELF, it was demonstrated by Kohout and Savin [45] that these populations follow the expected values and tendencies from the Aufbau principle and the VSEPR theory.

The properties of the gradient dynamical system are complemented in the context of the ELF topology with the interpretation derived from the  $f$ -domain [75] concept, that enables to recover chemical units in the system, as well as to characterize the basins according to common chemical knowledge. Introduced by Mezey [76] within the AIM framework, the concept of an  $f$ -domain accounts for the volume enclosed by an isosurface of a certain value of  $\eta = f$ . As the value  $f$  increases, successive splitting of the initial domains take place until all of them contain one, and only one, attractor. This process is called reduction (and the final domains, irreducible), and the order in which it takes place reveals the nature of the interactions taking place in the system and the relationship between basins. The turning points of the splitting corresponds to that of the highest (3,-1) point of the separatrix connecting the basins. According to the value of  $\eta$  at these nodes, also known as *bips* (bond interaction points) [44], a bifurcation tree can be constructed that reveals the basin hierarchy at a glance. The difficulties that the localization of all the *bips* entail in solids have refrained the use of bifurcation diagrams for their bond analysis in spite of the wide range of possibilities this would obviously offer [53] due to the intricate and colorful bonding patterns present in the solid state.

There are several factors that draw a clear line between the molecular and the crystalline realms as far as the study of their topology is concerned. On the one hand, and due to the periodicity of the solid, an infinite number of critical points is expected. The search has to be, therefore, limited to a finite part of the solid (generally the unit cell or one part of it). This fact obliges the implementation of periodic contour conditions that ensure the recuperation of the points escaping this region of space. Furthermore, for the electron localization function defined over the crystalline unit cell, the Morse relationship that holds reads as follows:

$$n_{(3,-3)} - n_{(3,-1)} + n_{(3,+1)} - n_{(3,+3)} = 0 \quad (3.59)$$

$$n_{(3,-3)} \geq 1, \quad n_{(3,-1)} \geq 3, \quad n_{(3,+1)} \geq 3, \quad n_{(3,+3)} \geq 1, \quad (3.60)$$

being  $n$  the number of critical points of a given type. Just like in the topology of molecules, the (3,-3) positions are associated to Lewis entities of the crystal. The existence of (3,+3) points is ensured by the Weierstrass theorem, which accordingly enforces the presence of the whole set of types of critical points of rank 3.

The split of the critical points imposed by symmetry had already been observed when passing from the atomic to the molecular state. The neighboring atoms force the degenerated atomic ELF maxima to collapse onto non-

degenerated ones [71]. Due to the high coordinations in solid state, great concentration of critical points cluster in small volumes. This great variety and amount of critical points per unit cell sets the main algorithmic difference between solids and molecules [52]. Thus, algorithms as the one used in AIMPAC [77] where critical points are searched by an exhaustive formation of pairs, trios and quartets of atoms are not suitable due to the translational periodicity of the system, and new algorithms have to be designed that benefit from the properties induced by the translational symmetry. For example, the periodicity of the solid ensures the cancellation of the gradient at the fixed Wyckoff positions, providing some *a priori* information on the CPs of the system. As far as integrations are concerned, the periodicity in the solid assures finite values for all the basins in the crystal, so that no distance thresholds are needed to delimit volumes because all basin properties are well defined.

### 3.5.2

#### Algorithmia

##### 3.5.2.1 Construction of the critical point list

The clustering of critical points that takes place in the ELF topology of crystals gives rise to two undesirable computational features: (i) finding a great number of solutions of a non linear system of equations within a small interval of the domain of the variables, and (ii) being able to accurately discard equivalent solutions. Since the valence region has been found to be exhaustively tracked by algorithms analogous to those employed for the analysis of the topology induced by the electron density, the complete characterization of the ELF topology in the solid requires a hybrid method, with a combination of core-valence approaches. In the first place, we have resorted to a recursive and exhaustive method implemented in our laboratory [78] for the construction of the critical point list of electron density field of crystals. It starts with the division of the unit cell (or its irreducible part) into all the irreducible tetrahedra it is formed of. Then, all the 0-3 dimensional simplexes are generated in order to perform an iterative barycentric search in each of them: a critical point is searched inside the N-simplex that gives rise to a new subdivision into N+1 simplexes that share this barycenter as common vertex. An infinite recurrence is avoided by introducing a limiting number of subdivisions. This method would ideally be able to localize all the critical points of the crystal, as long as the algorithm is able to find one critical point, if present, inside a simplex. This is the case of the valence region but not the cores. As the simplexes evolve towards the core regions, the concentration of steep gradients is such that the recursive procedure fails in exhausting the solutions.

However, the landscape of the ELF topology in the cores is extremely simple and constant from one crystal to another, enabling to devise a complementary search that completes the set of critical points found in the first step [58]. Cores are characterized by a nearly spherical shape of the shells enclosed within it. Provided that this structure remains nearly unperturbed in the crystalline environment, we can perform a second CP search around the nuclei, seeding the shell radii as starting points. In order to devise a completely automated search, these positions are internally approximated around a spherical grid by the  $\partial\eta(\theta, \phi)/\partial r = 0$  points. This resulting hybrid method turns out to be highly efficient and able to automatically provide complete sets of critical points. All cases are mainly related to heavy elements inner cores, whose shells are very abrupt. Although these points do not provide chemical insights, a wise set of parameters provided by the user in order to accurately determine the shell radii and discard equivalent positions would provide the fussy user with the answer.

If the first search is carried out in the irreducible Wigner Seitz cell, some of the borders of the tetrahedra may coincide, leading to redundant critical points. Repeated critical points would also be found according to their multiplicity in the restricted second search and in the barycentric one, were it carried out in the unit cell. Thus, all temporal positions are subsequently filtered for repetitions with the help of punctual symmetry operations and applying cutoffs to avoid redundancies due to numerical inaccuracies. To the best of our knowledge, this algorithm has been the first to provide complete lists of critical points of the ELF induced topology. Not only it outputs the position of the maxima for the ulterior integration of their basins, but also informs about the delocalization between them.

The concepts of localization domain and bifurcation tree have been rarely used in the solid state, in spite of their potentiality, due to the difficult determination of the *bip* points by graphical approaches. In fact, its use was already encouraged by Gatti in order to shed light into the nature of the interactions governing the structure of molecular solids [53]. The complete characterization of the topology of the ELF gradient offered by our core-valence algorithm holds the key for a direct construction of bifurcation trees [79,80] within the crystalline realm, as proved in our recent study of CO<sub>2</sub> polymerization [81].

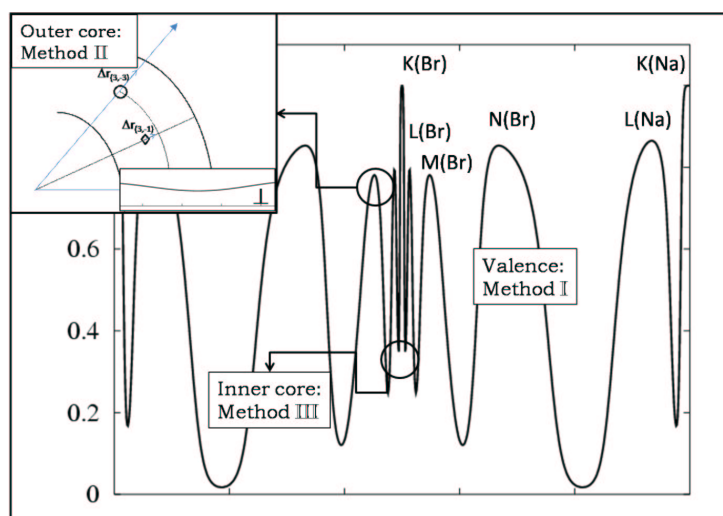
### 3.5.2.2 Basin integration

The integration of the basins of the electron density has been the object of numerous publications due to the difficulty to reach a balance between computational time and accuracy. The first attempts, led by Biegler-König *et al.* [77,82], were based on the spatial localization of the zero flux surfaces. Less time consuming proposals were subsequently put forward by the group of Popelier *et al.*, who devised numerous ingenious ways to tackle the problem,

from the analytical fitting of the surfaces [83,84] to the discretization of basins into polyhedral [85]. Grids have also been a very popular modality [77,82] due to their speed. Indeed, the integration of more complex topologies has been mainly addressed by means of the later approach [86,87] to the detriment of accuracy [88]. Since sharp as well as nearly degenerated basins are a common feature of the ELF induced topology, we have decided to recover the more accurate ELF basins properties, as well as an explicit picture of their shape provided by the first set of methods, which are known to deal properly with complicated basin shapes and heterogeneous function profiles, using chemical knowledge to properly solve the problem.

Valence basins occupy broad spaces and their profiles are smooth enough to be accurately tracked by the type of methods mentioned above. Its ability to integrate valence basins is highlighted in Fig. 3.9 as the proper method to obtain basin properties of the 4<sup>th</sup> N-shell of Br<sup>-</sup> in NaBr under the name of Method I. Due to the colorful valence shapes depending on the bonding type, the bisection method [84] has been preferred due to its accuracy, and in spite of its computational cost. Firstly, and given the previous algorithm for the determination of the (3,-3) points, a mapping is carried out for each attractor, centering at its location a polar coordinate system. Then, this sphere is divided into a regular  $n_\theta \times n_\phi$  grid, whose radial lengths are found according to the flux lines properties. Since all the gradient paths that end up at the given attractor belong to its basin, it suffices to find the point  $r(\theta, \phi)$  at which the flux lines lead to another (3,-3) point. Given the fact that we have reduced the problem to one dimension, a bisection search is, due to its reliability, mostly suited for this task. It should be noted that the wide range of valence basin shapes difficulties an automated setting of the bisection initial limits, and would boost Newton-Raphson weaknesses at long distances, so the point fulfilling the condition  $\partial\eta/\partial r = 0$  can be used as the first approximation for setting the limits. Finally, and once the radial limit has been found, the Gaussian-Legendre quadrature, proposed by Biegler-König *et al.*, is used for the integration of the coordinates [77,82].

It is always said that the bisection search succeed by mediation of the mean value theorem. However, it must be noted that the bisection method defined above is coupled to a flux integration for the delimiting process. It is at this step that the above method finds difficulties in some topologies. More specifically, and as advanced above, the integration of core shells entails serious problems due to the planarity of the ELF profile around the shells (see inset for the direction perpendicular to the NaBr interionic axis in Fig. 3.9). The nearly nonzero derivative distorts the Newton-Raphson flux integration, that in the best of these cases provides an inaccurate attractor position, complicating the coordinates comparison for the bisecant point discarding; or even worse, integrates to a wrong point. The punctual core attractors of the crystal (shells >



**3.9** Zone of application of each of the methods described in the text in the NaBr crystal. Method I is able to resolve the valence topology ( $4^{\text{th}}$  N-shell of  $\text{Br}^-$  and L-shell of  $\text{Na}^+$ ), flat profiles in the shell basins in the  $\theta, \phi$  direction represented in the inset are avoided by means of Method II, that enables a more accurate and fast integration of the  $\text{Br}^-$  outercore. The localization of the quasi-degenerated zero flux surfaces in the inner core of  $\text{Br}^-$  K-shell is avoided by the spheric approximation of Method III.

K) descend from a perturbation induced by the environment of the atomic *in vacuo*, where they are organized in a degenerated sphere. The potential from the nearby attractors gives rise to a collapse onto the (3,-3) shell attractors. This is due to the changes in the density and the kinetic energy upon the long range influence of an external potential. These increments are magnified along the inter-attractor direction ( $r$ ), where the term  $\partial\phi/\partial r$  is vanishingly small, being  $\phi$  the interacting molecular orbital [89]. This steepest increase in the density and decrease in the kinetic energy in the parallel direction gives rise to an increase in the ELF and therefore, to the attractor collapse on the internuclear line. In general, the greater the potential, the larger the deformation, and the easier the integration of the shell basin becomes. As depicted in the inset for Method II in Fig. 3.9, the deviation of the (3,-3) points is greater than that of the connecting (3,-1) points. This is easily taken into account by the perturbative changes explained above, whose effect is shifted towards the source of the potential.

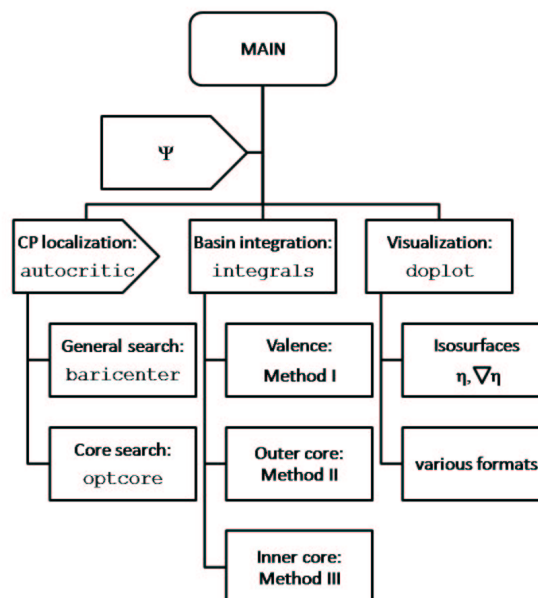
If more shells are present in the core, the intermediate ones are subject to the attractive potential from the neighboring nuclei as well as the repulsive

potential from other shell attractors, and more complicated topological patterns may arise (e.g. Ligand Opposed Core Charge Concentrations [90,91]). However, in these cases, the distances are large enough as to induce very little deformations, and the spherical shape is nearly preserved. Hence, once again, the most complicated computational situations arise from inner core shells of heavy atoms as well as from ionic interactions. A change of gradient search procedure is not convenient due to the fact that the integration only fails along a certain angular interval. Therefore, a complementary integration method seems more appropriate. At this point, a previous proposal of the authors [92] to take the basin shells of solids as one chemically meaningful superbasin holds the key for the design of the integration procedure. From a conceptual point of view, the partition of core into basins is a mere consequence of symmetry. Furthermore, it has been shown that this split is not chemically meaningful [92] but just a mere artifact induced by the symmetry. If all the basins belonging to the same shell are integrated together, the approximated sphericity, for which the above bisection was developed, is recovered, and so are the curved ELF profiles. This algorithm is designated as Method II in Fig. 3.9, and is most appropriate for the integration of densities in outer shells, such as the M- and L-shell of  $\text{Br}^-$  on the figure. Besides, this method increases the accuracy of the integrations, otherwise endangered by the low performance of the quadrature at high density cusp points [84] and fastens the general procedure, since less integrals in low symmetry crystals are needed. For this purpose, the assignation of basin attractors to a certain nucleus turns out to be crucial, allowing the bipartition procedure to be applicable in spite of the basin attractor and the centre of integration not being the same.

As the number of shell increases, the potential induced by the environment is screened and the inner shells remain degenerated. Hence, the above bipartition procedures are no longer applicable, since it fails to accurately locate the extremes. Furthermore, the bracketing of the bisection becomes extremely complicated due to the clustering of inner separatrices. The combination of the above algorithms is to be complemented by a third method in the case of heavy elements (from the 3<sup>rd</sup>-4<sup>th</sup> row downwards). Taking into account that the problems in these shells arise from their spherical shape, the approximation (Method III) of  $\partial\eta/\partial\vec{r}$  by  $\partial\eta/\partial r$  becomes a reasonable approach to the correct answer, as depicted in Fig. 3.9 for the 1<sup>st</sup> K-shell of  $\text{Br}^-$ .

All the program features and main operation routines are schematized in Fig. 3.10. First, the `autocritic` routine localizes the critical points of the cell by means of the combined core-valence algorithm. The characterization of the topology induced by the ELF gradient is used for studying the interactions in the solid. Then, the basin integration implemented in `integrals` is coupled to the CP's search (represented by the arrow shape in the diagram),





3.10 Schematic figure of the code operation.

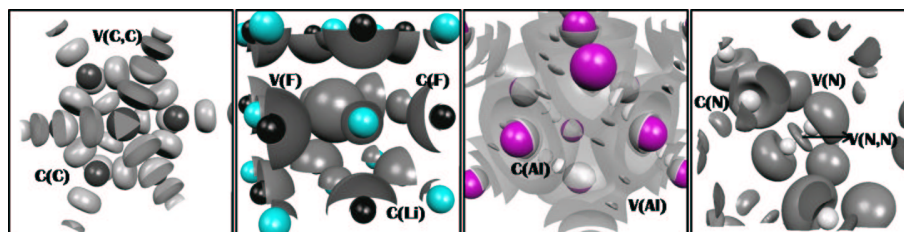
and makes use of all three algorithms described above to provide charge and volume values associated to the maxima found in the first step. Finally, the construction of  $\eta$  and  $\nabla\eta$  grids with the `doplot` routine enables to visually analyze the bonding pattern of the solid.

### 3.5.3

#### Performance of the program

##### 3.5.3.1 Critical points

Lists of critical points for compounds representative of ionic, covalent, metallic and molecular bonding are gathered in Tables 3.11 and 3.12. Multiplicities, referred to in the Tables as “M”, have to be taken into account to check the Morse sum. The corresponding ELF pictures and bifurcation trees are displayed in Figs. 3.13 and 3.14. As explained above, these trees have a dual purpose in the analysis of the bonding, on the one hand they highlight che-



3.13 Schematic ELF profile of the various type of solids (see text) a) Diamond b) LiF c) Al d)  $N_2$ .

mical units and on the other hand they unveil the nature of the interaction between them.

LiF in Table 3.11a is characterized by the absence of bond basins, only showing core and valence closed-shell basins (C(Li), C(F), and V(F)) whose shape approach that of a sphere (see Fig 3.13), as can be shown from the small variance in the critical point distance to the nucleus (e.g.  $\sigma^2(r_i)=0.68$  in the fluoride and 0.23 in  $Li^+$ ). It should be noted that, contrary to some early ideas, clear quantifiable ELF topological difference arises for the polarity of ionic compounds. Among these compounds, polarity can be viewed as an especial orientation of the valence towards the atoms with whom it is bonded. The difference between the ELF values at the maxima and intra-shell *bip* points gives an idea of the delocalization between the basins of the valence [92]:  $\Delta\eta^{val} = \eta_{(3,-3)}^{val} - \eta_{(3,-1)_{intra}}^{val}$ . Further information on the calculation of ionic polarity can be found by another article of the authors [92], where this index is applied in order to track the subtle variation of ionicity along the B1→B3 of BeO. In Fig. 3.14, the hierarchy of the basins for LiF is built from these results. It can be seen that the first reduction corresponds to cation-anion separation at a very low ELF value (represented in the tables as Li-F) so that the crystal has no common valence. The stabilization of the compound comes therefore from electrostatic grounds. The high value at which the F valence domains are split clearly shows that they form one meaningful chemical unit, that is, the L shell.

A covalent solid like diamond (Table 3.11 and Fig. 3.13) displays a continuous 3D-network of tetrahedrally coordinated carbons, C(C), bound together by means of single-bond basins, V(C,C). The first domain separation (Fig. 3.14) gives rise to cores and a common valence, formed by the bonds, at ELF=0.08 (C(C)-V(C,C)). The valence domain is separated into irreducible bond basins at 0.59 (V(C,C)-V(C,C)). It can be seen from Fig. 3.13 that metallic Al is formed of two shells (C(Al) and V(Al)). The quantitative results in Table

3.12a show that the valence of the atom is spread over the crystal, giving rise to low ELF maxima. Furthermore, the valence *bips* also show a value close to 0.5, so that the resulting bifurcation tree reveals a nearly continuous and planar valence (Fig. 3.14). The observation of this planarity in the valence ELF in many metals led Silvi and Gatti to establish the characterization of metallic bond in terms of the delocalization window [54]:  $\Delta\eta^{val} = \eta_{(3,-3)}^{val} - \eta_{(3,-1)}^{val}$ , yielding 0.043 for the Al. As far as N<sub>2</sub> is concerned, the value of ELF at the inter-molecular points (named “inter N<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>” in Table 3.12) is crucial in order to study the relationship between the molecular units. As reflected in Fig. 3.14, the van der Waals forces that stabilize the crystal give rise to a first reduction into N<sub>2</sub> molecular units at this “inter N<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>” very low ELF value, whereas the covalency within molecules is revealed by the common valence they share (formed by bonds, V(N, N), and lone pairs V(N)).

Overall, the relevance of the (3,-1) points and the necessity of a reliable code for the localization of all the valence critical points, cannot be overemphasized. Furthermore, the identification and characterization of the complete set of critical points are of capital importance in the study of chemical change by means of the catastrophe theory, a field that up to now, and due to the lack of a computational method, was restricted to the molecular realm [93,94].

### 3.5.3.2 Basin integration

The cristobalite phase of silica has been chosen to exemplify the performance of the integrations. It constitutes one of the simplest examples whereby all kinds of ELF basins can be found [91]. Cristobalite SiO<sub>2</sub> presents three maxima of ELF near the oxygen centers. One corresponds to the lone pair basin with 4.8 electrons. The other two are bonding basins sharing an average of 1.56 electrons with each of the silicon centers to which O is coordinated (see upper left inset in Fig. 3.15). Silicon inner cores (with 2.3 electrons) are surrounded by the L shell split in 4 maxima, giving a total charge for the outer core of 7.8 electrons. These maxima are located against the positions of the oxygens [91] (see bottom right inset in Fig. 3.15), corresponding to a feature of the laplacian called ligand opposed core charge concentrations (LOCCC) [90]. Hence, they reflect in an indirect and subtle way the 4-fold coordination of Si in cristobalite.

The integration grid for each basin consisted from 5 to 40 points for the radial and angular integrations, respectively. The logarithm of the total number of grid points is represented on the *x* axis of Fig. 3.15. A convergence to the tenths of electrons and hundredths of volume atomic units, which is enough for most common applications, is usually found by a mixture of methods I and II (and III if heavy elements are present) with a  $n_r \times n_\theta \times n_\phi$  of  $30 \times 15 \times 15$ . In spite of the modest amount of points, this grid provides volumes that fill up the volume of the cristobalite unit cell with errors around 0.8%. Greater deviations are encountered in the charge due to core integrations, where the

high density value at the quadrature points gives rise to bigger inaccuracies. Indeed, the convergence obtained in the volume integration of  $\text{SiO}_2$  with both methods is nearly the same, but it decreases when charge density is integrated from 1.1% to 0.7% if both methods are combined (see Fig. 3.15). Deviations are also expected in specially challenging cases where the low symmetry of the cell or the split of multiple bonds demand greater grids. The number of gradient evaluations is of the order of  $10^5$  for each non equivalent basin or group of basins, so any additional simplification of the integration turns out to be extremely valuable. In this sense, method number II for outer core integrations not only gives rise to greater accuracy but also provides great time saving by integrating all atomic shells together and requiring smaller grids. Another way to fasten the calculations is the use of cell symmetry: the integration of basins occupying high symmetry Wyckoff positions can be limited to the irreducible angular part.

In order to check the applicability of integrations to different bonding patterns, the representative examples presented in the previous section have been considered following the hybrid procedure and using the selected  $30 \times 15 \times 15$  grid. Results are compiled in Table 3.16. It can be seen that the quantitative picture recovered by ELF in the solid state is in agreement with chemical expectations. The ionic nature of LiF is observed in its closed shell basins with a charge transfer of 0.97 electrons. The Ne-like core with 10 electrons in aluminium is perfectly recovered, as well as the metallic valence surrounding it, formed by unsaturated basins of small charge. The high pressure molecular phase of  $\text{N}_2$  keeps a strong N-N bond with a charge of 3.5 electrons and voluminous lone pairs that fill the space and hold 3.18 electrons each. Lower population than that of a formal triple bond is expected due to the pressure induced charge flow from the bond basin to the lone pair and to the presence of resonant structures [81]. In the case of diamond, perfect electron pairs are found, according to the perfect covalency of the compound and the absence of resonant forms. The last row of Table 3.16 reveals that the percent error in the integrations stays below 0.5% in the charge and 2.5% in the volume, confirming the ability of the new algorithm to provide accurate charges and volumes for ELF basins in a wide range of solids. We firmly believe that the hereby proposed method will enable to extend the quantitative topological ELF analysis of bonding to the solid state, where the appearance of complex bonding structures claims for such approaches.

#### 3.5.4

#### Conclusions

An algorithm for the complete characterization of the topology induced by ELF in solids, including identification and characterization of all critical points and basin integration, is put forward. It is based on the fact that this topology

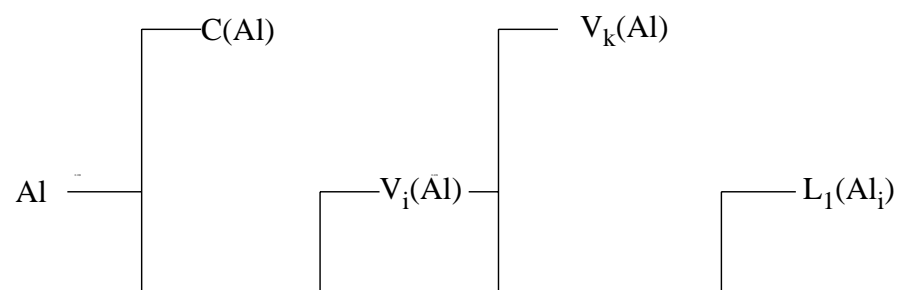
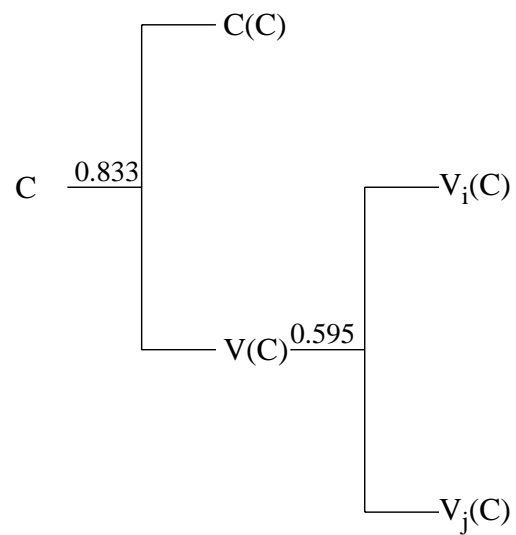
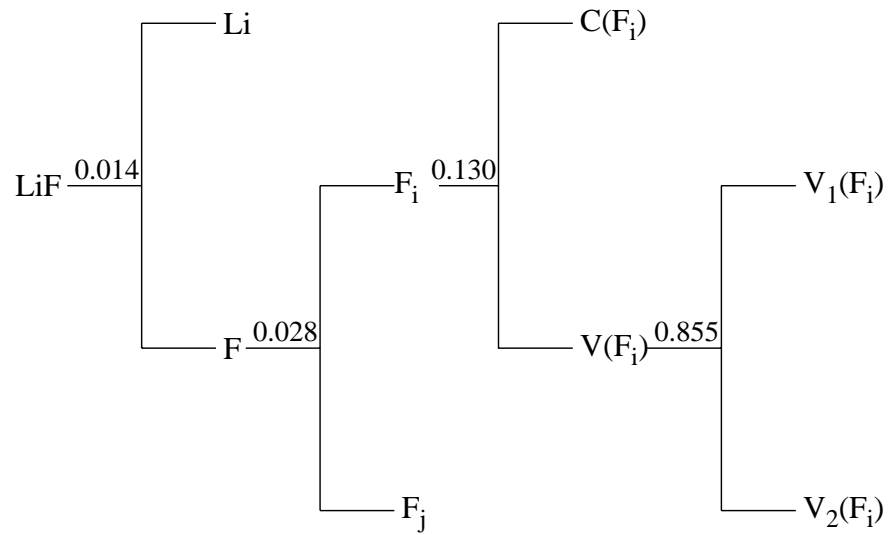
is characterized for having two regions with different topological features. On the one hand, the valence, which can be determined following previous crystalline topological methods. On the other hand, the core, whose sphericity holds the key for designing new automated algorithms. The robustness of the approach is proved across a wide range of applications, where the relevancy of a thorough determination of the local and global properties of the Electron Localization Function is well set. The next step towards a deeper understanding of bond in solids and its dynamical change involves the calculation of probabilities [95] and localization/delocalization indexes [74,96], dependant on higher order density matrices.

**3.11** Set of critical points found for an ionic (fcc LiF,  $a=4.017\text{\AA}$ ) and a covalent crystal (diamond C,  $a=3.102\text{\AA}$ ). Positions ( $x, y, z$ ), multiplicities (M), ELF value at the CP ( $\eta$ ) and chemical meaning (CHM) are collected.

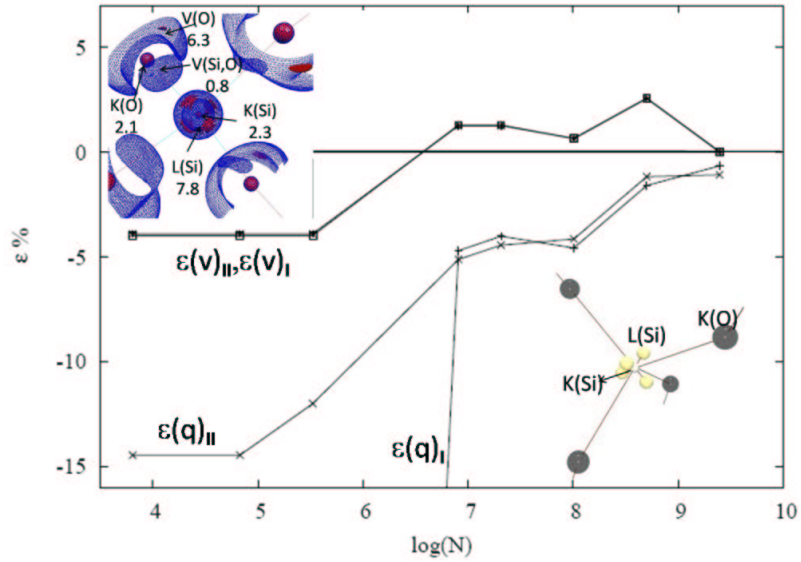
| LiF    |        |        |        |    |        |           | C(diamond) |        |        |        |    |        |        |
|--------|--------|--------|--------|----|--------|-----------|------------|--------|--------|--------|----|--------|--------|
| Type   | $x$    | $y$    | $z$    | M  | $\eta$ | CHM       | Type       | $x$    | $y$    | $z$    | M  | $\eta$ | CHM    |
| (3,-3) | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 4  | 0.9999 | C(Li)     | (3,-3)     | 0.1250 | 0.1250 | 0.1250 | 8  | 0.9999 | C(C)   |
| (3,-3) | 0.5000 | 0.5000 | 0.5000 | 4  | 0.9999 | C(F)      | (3,-3)     | 0.0000 | 0.2500 | 0.2500 | 16 | 0.9352 | V(C,C) |
| (3,-3) | 0.0000 | 0.1256 | 0.5000 | 24 | 0.8555 | V(F)      | (3,-1)     | 0.0745 | 0.3750 | 0.3750 | 48 | 0.5954 | C-V    |
| (3,-1) | 0.5000 | 0.2500 | 0.2500 | 24 | 0.2801 | Li-F      | (3,-1)     | 0.0710 | 0.1790 | 0.1783 | 32 | 0.0833 | V-V    |
| (3,-1) | 0.5000 | 0.4114 | 0.4114 | 48 | 0.8549 | V(F)-V(F) | (3,+1)     | 0.2403 | 0.2403 | 0.2405 | 32 | 0.4675 | Ring   |
| (3,-1) | 0.1805 | 0.0000 | 0.0000 | 24 | 0.1463 | F-F       | (3,+1)     | 0.0293 | 0.1250 | 0.1250 | 48 | 0.0736 | Ring   |
| (3,-1) | 0.4548 | 0.0000 | 0.0000 | 24 | 0.1303 | C(F)-V(F) | (3,+1)     | 0.2500 | 0.2500 | 0.5000 | 16 | 0.0427 | Ring   |
| (3,+1) | 0.1804 | 0.3196 | 0.3196 | 32 | 0.1533 | Ring      | (3,+3)     | 0.3750 | 0.3750 | 0.3750 | 8  | 0.0236 | Cage   |
| (3,+1) | 0.0000 | 0.3576 | 0.3576 | 48 | 0.0095 | Ring      | (3,+3)     | 0.1829 | 0.1829 | 0.1779 | 32 | 0.0670 | Cage   |
| (3,+1) | 0.4277 | 0.5723 | 0.5723 | 32 | 0.8548 | Ring      |            |        |        |        |    |        |        |
| (3,+1) | 0.4681 | 0.4681 | 0.4988 | 48 | 0.1303 | Ring      |            |        |        |        |    |        |        |
| (3,+3) | 0.2500 | 0.2500 | 0.2500 | 8  | 0.0129 | Cage      |            |        |        |        |    |        |        |
| (3,+3) | 0.1210 | 0.3790 | 0.3790 | 32 | 0.0083 | Cage      |            |        |        |        |    |        |        |
| (3,+3) | 0.4739 | 0.0261 | 0.9739 | 32 | 0.1303 | Cage      |            |        |        |        |    |        |        |
| Morse  |        |        |        | 0  |        |           |            |        |        |        | 0  |        |        |

**3.12** Set of critical points found for a metallic (fcc Al,  $a=4.086\text{\AA}$ ) and a molecular crystal ( $Pa\bar{3}$  N<sub>2</sub>,  $a=5.0\text{\AA}$ ). Positions ( $x, y, z$ ), multiplicities (M), ELF value at the CP ( $\eta$ ) and chemical meaning (CHM) are collected.

| Al        |        |        |        |    |        |       | N <sub>2</sub> |        |        |        |    |        |                                |
|-----------|--------|--------|--------|----|--------|-------|----------------|--------|--------|--------|----|--------|--------------------------------|
| Type      | $x$    | $y$    | $z$    | M  | $\eta$ | CHM   | Type           | $x$    | $y$    | $z$    | M  | $\eta$ | CHM                            |
| (3,-3)    | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 4  | 0.9999 | K(Al) | (3,-3)         | 0.0530 | 0.0530 | 0.0530 | 8  | 0.9999 | C(N)                           |
| (3,-3)    | 0.5000 | 0.5000 | 0.2738 | 24 | 0.6805 | V(Al) | (3,-3)         | 0.0226 | 0.4774 | 0.4553 | 24 | 0.8867 | V(N,N)                         |
| (3,-3)    | 0.3035 | 0.3035 | 0.0000 | 48 | 0.7234 | V(Al) | (3,-3)         | 0.6402 | 0.3598 | 0.8629 | 8  | 0.9868 | V(N)                           |
| (3,-3)    | 0.0000 | 0.4246 | 0.5000 | 24 | 0.8697 | L(Al) | (3,-3)         | 0.4626 | 0.0374 | 0.5000 | 24 | 0.8842 | V(N,N)                         |
| (3,-1)    | 0.2500 | 0.5000 | 0.2500 | 24 | 0.3011 | V-V   | (3,-1)         | 0.4022 | 0.9025 | 0.4401 | 24 | 0.7187 | V(N)-V(N,N)                    |
| (3,-1)    | 0.4440 | 0.0000 | 0.4495 | 96 | 0.8697 | L-L   | (3,-1)         | 0.2155 | 0.5415 | 0.2721 | 24 | 0.0050 | N <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> |
| (3,-1)    | 0.3402 | 0.3402 | 0.1520 | 96 | 0.6379 | V-V   | (3,-1)         | 0.9734 | 0.5266 | 0.4734 | 8  | 0.1227 | C-V                            |
| (3,-1)    | 0.4467 | 0.4467 | 0.0000 | 48 | 0.8696 | L-L   | (3,-1)         | 0.4200 | 0.9200 | 0.5801 | 8  | 0.1334 | C-V                            |
| (3,-1)    | 0.0000 | 0.0000 | 0.9723 | 24 | 0.1891 | K-L   | (3,+1)         | 0.3507 | 0.3507 | 0.3507 | 8  | 0.0003 | Ring                           |
| (3,+1)    | 0.3281 | 0.3281 | 0.3232 | 32 | 0.0691 | Ring  | (3,+1)         | 0.1740 | 0.3713 | 0.2015 | 24 | 0.0007 | Ring                           |
| (3,+1)    | 0.4100 | 0.4100 | 0.8838 | 96 | 0.0486 | Ring  | (3,+1)         | 0.0081 | 0.4925 | 0.3435 | 24 | 0.6382 | Ring                           |
| (3,+1)    | 0.5000 | 0.0258 | 0.4900 | 96 | 0.1891 | Ring  | (3,+1)         | 0.0000 | 0.5000 | 0.5000 | 4  | 0.8664 | Ring                           |
| (3,+3)    | 0.2500 | 0.2500 | 0.2500 | 8  | 0.0391 | Cage  | (3,+1)         | 0.5301 | 0.4700 | 0.9075 | 24 | 0.0543 | Ring                           |
| (3,+3)    | 0.1729 | 0.5000 | 0.5000 | 24 | 0.0470 | Cage  | (3,+3)         | 0.2890 | 0.2890 | 0.2890 | 8  | 0.0002 | Cage                           |
| (3,+3)    | 0.5000 | 0.5000 | 0.5000 | 4  | 0.0004 | Cage  | (3,+3)         | 0.5000 | 0.5000 | 0.5000 | 4  | 0.0001 | Cage                           |
|           |        |        |        |    |        |       | (3,+3)         | 0.9275 | 0.5727 | 0.4900 | 24 | 0.0540 | Cage                           |
|           |        |        |        |    |        |       | (3,+3)         | 0.4901 | 0.9230 | 0.5669 | 24 | 0.0532 | Cage                           |
|           |        |        |        |    |        |       | (3,+3)         | 0.0771 | 0.0099 | 0.0667 | 24 | 0.0532 | Cage                           |
| Morse Sum |        |        |        | 0  |        |       |                |        |        |        | 0  |        |                                |







**3.15** Convergence of ELF basin charges in the cristobalite phase of  $\text{SiO}_2$  for a  $n = n_r \times n_\theta \times n_\phi$  grid. The meaning of the basin labels is illustrated in the upper left inset: K stands for the 1<sup>st</sup> shell, L for the 2<sup>nd</sup> shell, V(Si,O) for bond, and V(O) for lone pair. Curves present the relative error,  $\epsilon$  (%), in the integration of charges ( $\epsilon_q$ ) and volumes ( $\epsilon_v$ ) according to both methods of integration (labelled I and II). Inset in the right bottom corner illustrates the complementary tetrahedral distribution of oxygens (black) and L shell maxima.

**3.16** Calculated charges ( $q_i$ ) and volumes ( $V_i$ ) of ELF basins in LiF (fcc,  $a=4.017 \text{ \AA}$ ), C (diamond,  $a=3.56 \text{ \AA}$ ), Al (fcc,  $a=4.086 \text{ \AA}$ ) and  $\text{N}_2$  ( $Pd\bar{3}$ ,  $a=5.0 \text{ \AA}$ ) for a  $n_r \times n_\theta \times n_\phi$  grid of  $30 \times 15 \times 15$ . Errors ( $\epsilon$ ) in % are with respect to the total volume and number of electrons per formula unit. A and B stand for Li and F, respectively.

| Basin      | LiF   |       | C      |       | Al    |        | N <sub>2</sub> |        |
|------------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|----------------|--------|
|            | $q_i$ | $V_i$ | $q_i$  | $V_i$ | $q_i$ | $V_i$  | $q_i$          | $V_i$  |
| Core(A)    | 2.03  | 14.02 | 2.08   | 0.79  | 10.01 | 9.89   | 2.08           | 0.45   |
| Core(B)    | 2.15  | 0.17  | -      | -     | -     | -      | -              | -      |
| Bond       | -     | -     | 1.98   | 20.39 | -     | -      | 3.50           | 26.48  |
| Lone Pair  | -     | -     | -      | -     | -     | -      | 3.18           | 159.34 |
| Valence    | 7.81  | 98.57 | -      | -     | 2.99  | 111.64 | -              | -      |
| $\epsilon$ | -0.1% | -1.3% | +0.08% | -2.3% | -0.4% | 0.3%   | +0.2%          | 0.9%   |

## References

- 1 P. Hohenberg y W. Kohn. *Phys. Rev. B*, **136**:864, 1964.
- 2 A. Szabo y N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover, USA, 1ª edición, 1996.
- 3 L. Pueyo. *Estructura electrónica de superficies y sólidos. Notas del Curso de Doctorado Interuniversitario en Química Teórica y Computacional*. 2004.
- 4 W. Kohn y L. Sham. *Phys. Rev. A*, **140**:1133, 1965.
- 5 V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causá, N. M. Harrison, R. Orlando, y C. M. Zicovich-Wilson. *CRYSTAL98 User's Manual*. University of Torino, Torino, 1998.
- 6 C. P. (Ed.). *Lecture Notes in Chemistry*. Springer, 1ª edición, 1996.
- 7 H. J. Monkhorst y M. Kertész. *Phys. Rev. B*, **24**:3015, 1981.
- 8 G. Kresse y J. Furthmüller. *VASP User's Manual*. University of Wien, Wien, Austria, 2007.
- 9 W. Koch y M. C. Holthausen. *A Chemist Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, 2ª edición, 2001.
- 10 E. Matito, M. Solá, P. Salvador, y M. Duran. *Faraday Discuss.*, **135**:325, 2007.
- 11 R. Ponec y D. L. Cooper. *Faraday Discuss.*, **135**:31, 2007.
- 12 A. D. Becke. *Phys. Rev. A*, **38**:3098, 1988.
- 13 J. P. Perdew. *Unified Theory of Exchange and Correlation Beyond the Local Density Approximation*. Akademische Verlag, Berlin, 1991.
- 14 M. Filatov y W. Thiel. *Mol. Phys.*, **91**:847, 1997.
- 15 A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **84**:4524, 1986.
- 16 J. P. Perdew. *Phys. Rev. B*, **33**:8822, 1986.
- 17 J. P. Perdew, K. Burke, y M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **77**:3865, 1996.
- 18 J. P. Perdew, M. Ernzerhof, y K. Burke. *J. Chem. Phys.*, **105**:9982, 1996.
- 19 K. Burke, M. Ernzerhof, y J. P. Perdew. *Chem. Phys. Lett.*, **265**:115, 1997.
- 20 J. P. Stephens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski, y M. J. Frish. *J. Phys. Chem.*, **98**:11623, 1994.
- 21 P. Dufek, P. Blaha, V. Sliwko, y K. Schwarz. *Phys. Rev. B*, **49**:10170, 1994.
- 22 J. D. Talman y W. F. Shadwick. *Phys. Rev. A*, **14**:36, 1976.
- 23 M. Städele, J. A. Majewski, P. Vogl, y A. Görling. *Phys. Rev. Lett.*, **79**:2089, 1997.
- 24 M. Gruning, A. Marini, y A. Rubio. *J. Chem. Phys.*, **124**:154108, 2006.
- 25 J. P. Perdew y M. Levy. *Phys. Rev. Lett.*, **51**:1884, 1983.
- 26 P. Mori-Sánchez, A. J. Cohen, y W. Yang. *Phys. Rev. Lett.*, **100**:146401, 2008.
- 27 A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, y W. Yang. *Phys. Rev. B*, **77**:115123, 2008.
- 28 <http://www.cpfs.mpg.de/ELF>.
- 29 V. Tsirelson y A. Stash. *Acta Cryst. B*, **58**:780, 2002.
- 30 M. Kohout y A. Savin. *J. Comp. Chem.*, **18**:1431, 1997.
- 31 P. Coppens y A. Volkov. *Acta Cryst. A*, **60**:357, 2004.
- 32 D. Jayatilaka y D. J. Grimwood. *Acta Cryst. A*, **60**:111, 2004.
- 33 K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, M. E. Gurskii, Y. N. Bubnov, A. L. Karionova, y R. Boese. *Chem. Phys. Lett.*, **284**:40, 2004.
- 34 T. Burnus, M. A. L. Marques, y E. K. U. Gross. *Phys. Rev. A*, **71**:010501, 2005.
- 35 E. R. Johnson y G. A. DiLabio. *Chem. Phys. Lett.*, **419**:333, 2006.
- 36 A. J. Stone. *The theory of intermolecular forces*. Oxford University Press, Oxford, UK, 2ª edición, 2000.
- 37 S. Grimme. *J. Comput. Chem.*, **27**:1787, 2006.
- 38 Q. Wu y W. Yang. *J. Chem. Phys.*, **116**:515, 2002.

- 39 M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, y B. I. Lundqvist. *Phys. Rev. Lett.*, **92**:246401, 2004.
- 40 J. Kleis, B. I. Lundqvist, D. C. Langreth, y E. Schröder. *Phys. Rev. B*, **76**:100201, 2007.
- 41 M. Piris, X. Lopez, y J. M. Ugalde. *Int. J. Quantum Chem.*, **108**:1660, 2008.
- 42 E. Matito, B. Silvi, M. Durán, y M. Solá. *J. Chem. Phys. A*, **103**:304, 1999.
- 43 A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, y H. G. von Schnering. *Angew. chem. Int. Ed. Engl.*, **30**:409, 1991.
- 44 M. Kohout, F. Wagner, y Y. Grin. *Theor. Chem. Acc.*, **108**:150, 2002.
- 45 M. Kohout y A. Savin. *Int. J. Quantum Chem.*, **60**:875, 1996.
- 46 H. J. Monkhorst y J. D. Pack. *Phys. Rev. B*, **13**:5188, 1976.
- 47 S. A. Kulkarni. *Phys. Rev. A*, **50**:2202, 1994.
- 48 M. Kohout, F. R. Wagner, y Y. Grin. *Int. J. Quantum Chem.*, **106**:1500, 2005.
- 49 P. Mori-Sánchez, A. M. Pendás, y V. Luaña. *J. Amer. Chem. Soc.*, **124**:14721, 2002.
- 50 A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, L. Andersen, y H. v. S. H. Preuss. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**:187, 1992.
- 51 R. F. Bader. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. Clarendon Press, Oxford, UK, 1990.
- 52 A. M. Pendás, A. Costales, y V. Luaña. *Phys. Rev. B*, **55**:4275, 1997.
- 53 C. Gatti. *Zeit. Kristallogr.*, **220**:399, 2005.
- 54 B. Silvi y C. Gatti. *J. Phys. Chem.*, **104**:947, 2000.
- 55 A. Savin. *J. Phys. Chem. Sol.*, **65**:2025, 2004.
- 56 G. V. Gibbs, D. F. Cox, M. B. B. Jr., R. T. Downs, y N. L. Ross. *Phys. Chem. Minerals*, **30**:305, 2003.
- 57 G. V. Gibbs, D. F. Cox, y N. L. Ross. *Phys. Chem. Minerals*, **31**:232, 2004.
- 58 O. Nathaniel, J. Malcolm, y P. L. A. Popelier. *J. Comput. Chem.*, **24**:437, 2003.
- 59 K. E. A.D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **92**:5397, 1990.
- 60 C. F. von Weizsäcker. *Z. Phys.*, **96**:431, 1935.
- 61 A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, y T. F. Fässler. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**:1809, 1997.
- 62 J. K. Burdett y T. A. McCormick. *J. Phys. Chem. A*, **102**:6366, 1998.
- 63 R. F. Nalewajski. *J. Phys. Chem. A*, **44**:10038, 2005.
- 64 J. F. Dobson. *J. Chem. Phys.*, **94**:4328, 1991.
- 65 M. Kohout, K. Pernal, F. R. Wagner, y Y. Grin. *Theor. Chem. Acc.*, **112**:453, 2004.
- 66 M. Kohout, K. Pernal, F. R. Wagner, y Y. Grin. *Theor. Chem. Acc.*, **113**:287, 2005.
- 67 B. Silvi. *J. Phys. Chem. A*, **107**:3081, 2003.
- 68 B. Silvi. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**:256, 2004.
- 69 G. N. Lewis. *Valence and the structure of atoms and molecules*. Dover, New York, 1966.
- 70 R. H. Abraham y J. E. Marsden. *Foundations of Mechanics*. Addison Wesley, Reading, MA, 1994.
- 71 B. Silvi y A. Savin. *Nature*, **371**:683, 1994.
- 72 U. Häussermann, S. Wengert, y R. Nesper. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**:2069, 1994.
- 73 A. M. Pendás, E. Francisco, y M. A. Blanco. *Chem. Phys. Lett.*, **454**:396, 2008.
- 74 A. Savin, B. Silvi, y F. Colonna. *Can. J. Chem.*, **74**:1088, 1996.
- 75 M. Calatayud, J. Andrés, y A. B. B. Silvi. *Theoret. Chem. Acc.*, **105**:299, 2001.
- 76 P. G. Mezey. *Can. J. Chem.*, **72**:928, 1993.
- 77 F. W. Biegler-König, R. F. W. Bader, y T. Tang. *J. Comput. Chem.*, **3**:317, 1982.
- 78 A. O. de-la Roza, M. A. Blanco, A. M. Pendás, y V. Luaña. (submitted).
- 79 B. Silvi. *J. Molec. Struct.*, **614**:3, 2002.
- 80 J. Contreras-García, A. M. Pendás, B. Silvi, y J. M. Recio. *J. Phys. Chem. Solids*, **69**:2204, 2008.

- 81 J. Contreras-García, A. M. Pendás, B. Silvi, y J. M. Recio. (*accepted*).
- 82 F. W. Biegler-König, T. T. Nguyen-Dang, Y. Tal, R. F. W. Bader, y A. J. Duke. *At. Mol. Phys.*, **14**:2739, 1981.
- 83 P. L. A. Popelier. *Molec. Phys.*, **87**:1169, 1996.
- 84 P. L. A. Popelier. *Comput. Phys. Comm.*, **108**:180, 1998.
- 85 M. Rafat y P. L. A. Popelier. *J. Comput. Chem.*, **28**:2602, 2007.
- 86 S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, y B. Silvi. *Comput. Chem.*, **23**:597, 1999.
- 87 N. O. J. Malcolm y P. L. A. Popelier. *J. Comput. Chem.*, **24**:1276, 2003.
- 88 G. Henkelman, A. Arnaldsson, y H. Jonsson. *Comput. Mat. Science*, **36**:354, 2006.
- 89 M. J. Feinberg y K. Ruedenberg. *J. Chem. Phys.*, **54**:1495, 1971.
- 90 I. Bytheway, R. J. Gillespie, T. H. Tang, y R. F. W. Bader. *Inorg. Chem.*, **34**:2407, 1995.
- 91 L. Gracia, J. Contreras-García, A. Beltrán, y J. M. Recio. *High Press. Research (accepted)*.
- 92 J. Contreras-García, B. Silvi, A. M. Pendás, y J. M. Recio. *J. Phys. Chem. B.*, **112**:9787, 2008.
- 93 X. Krokidis, S. Noury, y B. Silvi. *J. Phys. Chem. A*, **101**:7277, 1997.
- 94 V. Polo, J. Andrés, R. Castillo, S. Berski, y B. Silvi. *Chem. Eur. J.*, **10**:5165, 2004.
- 95 A. Savin. *J. Chem. Sci.*, **117**:473, 2005.
- 96 D. B. Chesnut. *Chem. Phys.*, **271**:9, 2001.



## 4 El cambio químico y el enlace

*“The concepts of classical chemistry were never completely precise..Thus when we carry these concepts over into quantum chemistry we must be prepared to discover just the same mathematical unsatisfactoriness [sic]. ”*

C. A. Coulson, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 170 (1960)

La comprensión de los cambios estructurales que tienen lugar a lo largo de una reacción conforma una parte fundamental de la química teórica. Durante mucho tiempo, este estudio se ha centrado en alcanzar cierta capacidad predictiva y una comprensión profunda del progreso de la reacción a partir de su hipersuperficie de energía potencial, determinada por el estado electrónico y dependiente de las coordenadas nucleares. Esta visión ha permitido asociar un significado cualitativo al concepto de reacción química como el grupo de cambios que se producen en los enlaces químicos de un grupo de átomos debido a un cambio en su configuración nuclear. Sin embargo, tanto el enfoque energético como el de la teoría del enlace carecen de una descripción concreta de conceptos básicos como el enlace, las estructuras de Lewis o el orden de enlace. Es más, estas definiciones están basadas en la experiencia y no son susceptibles de ser cuantificadas ya que el enlace químico dentro de esta hipersuperficie no es un observable con un valor adjudicable.

En este sentido las funciones de localización constituyen una herramienta auxiliar básica. El enfoque de los mecanismos de reacción proporcionado por la teoría de la evolución del enlace (*Bonding Evolution Theory*, BET), que asocia un conjunto de objetos matemáticos a los enlaces y a su cambio a través del análisis topológico, nos aproxima mucho más al entendimiento cuantitativo del proceso de formación del enlace. La capacidad de la teoría de catástrofes de describir y clasificar la situación de los sistemas en función de cambios cualitativos significativos inducidos por pequeños cambios continuos en sus parámetros constituye un marco muy apropiado para el estudio analítico de

los mecanismos de reacción y de las transiciones de fase [1, 2]. Este proceso de acercamiento de los resultados cuánticos al lenguaje químico, resulta indispensable tanto desde un punto de vista teórico como desde un punto de vista práctico. Es decir, la comprensión de los principios que gobiernan la reactividad en el espacio real resulta imprescindible tanto a la hora de plantear teorías de enlace, como a la hora de elaborar, de manera eficiente y fundamentada, rutas sintéticas.

A lo largo de este capítulo repasaremos, en primer lugar, los principales cambios que tienen lugar tanto en la energía como en la función de onda a medida que se forma un enlace. En ambos casos, analizaremos el significado físico de dicho proceso, de manera que la contribución de la repulsión de Pauli saldrá a la luz en ambos enfoques. A continuación se presentarán diversas medidas de la reorganización estructural a lo largo de las reacciones químicas. Veremos la manera en que la formación de un enlace afecta a la topología del sistema, y cómo la teoría de catástrofes permite cuantificar dicho proceso. La última parte del capítulo se dedicará a ahondar en la relación existente entre los dos enfoques clásicos (energético y de la función de onda) y el proporcionado por los estudios topológicos del enlace. Si bien es cierto que la teoría de catástrofes permite ahondar en la relación entre los cambios estructurales asociados a la formación del enlace, aún nos encontramos en una etapa muy temprana de la comprensión de la relación existente entre la tríada energía-función de onda-enlace en la que tanto hincapié se viene haciendo a lo largo de esta Tesis. Es por ello que la última parte de este capítulo estará dedicada a tender nuevas ideas sobre dichas relaciones, a fin de poder alcanzar una comprensión más profunda del proceso de formación del enlace.

#### 4.1

##### La energía

Las descripciones enérgicas de la reactividad química suelen inclinarse ya sea por la vertiente cinética o por la vertiente potencial. Las primeras reposan sobre la teoría de las velocidades de reacción absolutas [3], mientras que las segundas lo hacen sobre la búsqueda de la coordenada de reacción intrínseca (*intrinsic reaction coordinate*, IRC), o camino de mínima energía que conecta la tríada reactivos/estado de transición/productos (ver Fig. 4.1) y del punto de silla de dicha superficie de energía potencial, o estado de transición. De acuerdo con este último enfoque, el proceso de análisis computacional de una reacción pasa por el cálculo de las geometrías, las energías y las funciones de onda de las especies de relevancia a lo largo de dicho IRC. Un enfoque que ha demostrado ser muy fructífero a lo largo de los años, con conclusiones tan rel-

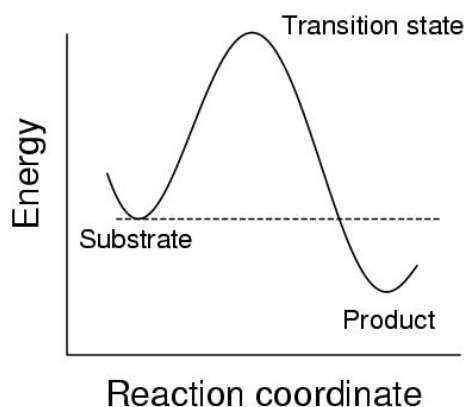
evantes como que la ruptura y formación de enlaces tiene lugar generalmente de manera sincronizada [4] y en las cercanías del estado de transición [5].

A pesar de la capacidad predictiva de este análisis, encierra una gran dificultad conceptual debido a que la complejidad de los cálculos involucrados nos aleja del significado químico oculto tras las estructuras pertinentes. La generalidad de la variación de la energía entre dos átomos con la distancia, o curva de Morse (Fig. 4.2), claramente apunta a la existencia de mecanismos de interacción comunes a todas las reacciones, cuyo entendimiento requiere un análisis más allá de la mera elaboración de mecanismos y cálculos de barreras de reacción particulares. La descomposición de la energía total del sistema en sus diferentes contribuciones con significado físico-químico permite alcanzar un conocimiento más profundo de la relación entre la estructura, el enlace del sistema, y su energía. Dichas particiones deben ser capaces de describir los principales cambios observados en la curva energética, que se resumen en tres etapas (los rangos de distancias son orientativos) [6]:

1.  $R > 5.0R_e$ . Esta zona se caracteriza por un descenso en la energía cinética debido exclusivamente a la interferencia entre las funciones de onda atómicas, cuyos exponentes permanecen inalterados. Puesto que no es necesario que se cumpla el teorema del virial, este proceso va también asociado a un incremento en la energía potencial.
2.  $2.5R_e > R > R_e$ . Aparece una transición hacia la posición de equilibrio. La energía potencial comienza a decaer hacia valores negativos hasta alcanzar el valor de equilibrio. Paralelamente, la energía cinética aumenta desde los valores negativos alcanzados en la etapa anterior hasta  $\frac{1}{2}|\Delta V|$  en el equilibrio. Este efecto es debido a que a la interferencia se suma un segundo efecto: la contracción de los orbitales atómicos.
3.  $R < R_e$ . El aumento de energía inducido por la compresión, y la localización concomitante de las funciones entorno a los núcleos, no se puede compensar por el descenso de energía potencial.

Este equilibrio de componentes cinéticas y potenciales es necesario para comprender el comportamiento tan característico y general de la curva de Morse [7] y se analiza a continuación a partir de varias particiones energéticas. La primera, propuesta por Morokuma, representa el enfoque clásico basado en la partición orbital del sistema, mientras que la segunda demuestra la capacidad del enfoque topológico para adentrarse de manera robusta en el proceso de formación del enlace en el espacio tridimensional.





**4.1** Cambio de la energía a lo largo de la coordenada de reacción, IRC, que conecta reactivos y productos por el camino de mínima energía. El máximo de dicha curva se conoce como estado de transición.

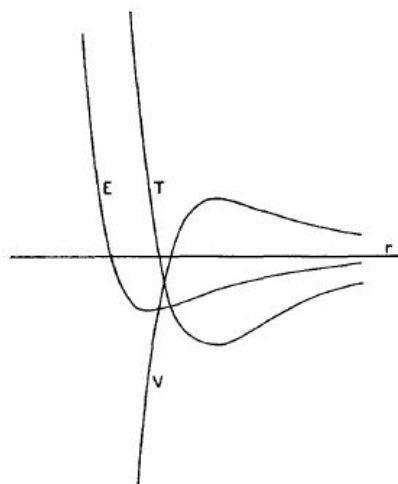
#### 4.1.1

##### Particiones energéticas

##### 4.1.1.1 En el espacio orbital: Morokuma

A lo largo de la historia de la química cuántica se han propuesto numerosas particiones de la energía, sin embargo, el análisis de Morokuma se ha convertido probablemente en el más extendido. La formulación original de este método [8] supone en primer lugar obtener las funciones no perturbadas,  $\psi_0^A$  y  $\psi_0^B$ , de los fragmentos por separado, de manera que la energía del sistema total sin perturbar viene dada por la suma de las energías de las moléculas aisladas:  $E_0 = E_0^A + E_0^B$ .

En un primer paso, la función de onda del sistema se obtiene como un simple producto de ambas funciones moleculares,  $\psi_0^A \psi_0^B$ , de manera que la energía incluye el término debido a la interacción electrostática entre las distribuciones de carga sin perturbar:  $E_1 = E_0 + E_{es}$ . Físicamente, este paso corresponde a la interacción entre dos fragmentos no correlacionados. A y B se encuentran a una distancia lo suficientemente grande como para que las funciones de onda respectivas experimenten un solapamiento prácticamente nulo; de manera que los electrones  $1, 2, \dots, N_A$  pueden asociarse a A y  $N_A + 1, N_A + 2, \dots, N_A + N_B = N$  a B. De acuerdo con la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, desde un punto de vista práctico, esta separación electrónica se preservará, debido a que el tiempo necesario para



**4.2** Energía cinética (T), potencial (V) y total (E) de una molécula diatómica en función de la distancia internuclear ( $r$ ). Se asume que la energía se ajusta al comportamiento de Born,  $-a/r^5 + b/r^9$ . Tomado de [6].

que un electrón experimente el efecto túnel de un átomo al otro es infinitamente largo. Por lo tanto, es posible distinguir los electrones de A de los de B, y asumiendo también que los átomos estén tan alejados como para que las fuerzas de largo alcance entre ellos sean también despreciables, se puede escribir la probabilidad de encontrar un electrón de A en A como un suceso independiente de las posiciones de los electrones de B, y viceversa:

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \rho(\vec{x}_1)\rho(\vec{x}_2), \quad (4.1)$$

donde  $\vec{x}_1$  denota una posición en A y  $\vec{x}_2$  en B.

A medida que los fragmentos se acercan, las interacciones de largo alcance empiezan a actuar, a pesar de que el solapamiento sea aún despreciable. Este paso corresponde a la aparición de la correlación no dinámica debido a la inducción. Los electrones forman aún dos grupos distinguibles pero en este caso, correlacionados, por lo que es necesario relajar las funciones de cada uno de los fragmentos frente al campo introducido por la molécula vecina. Cada una de las funciones se relaja internamente anulando todas las integrales que contengan términos de solapamiento entre A y B. La energía resultante viene dada por:  $E_2 = E_0 + E_{es} + E_{ind}$ .

En lo que a la densidad de pares se refiere, la ecuación 4.1 ya no es apropiada, aunque sí se mantiene que

$$\int_{\Omega_A} \int_{\Omega_B} \rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) dV_1 dV_2 = N(A)N(B), \quad (4.2)$$

donde  $N(i) = \int_{\Omega_i} \rho(\vec{x}) dV$  representa la población total de cada uno de los átomos y  $\Omega_i$  sus volúmenes excluyentes. Por lo tanto la densidad de pares debe incluir esta correlación:

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \rho(\vec{x}_1)\rho(\vec{x}_2) - \pi_x(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \quad (4.3)$$

Si bien se cumple:

$$\int_{\Omega_A} \int_{\Omega_B} \pi_x(\vec{x}_1, \vec{x}_2) dV = 0, \quad (4.4)$$

por lo que para  $\vec{x}_1 \in A$  y  $\vec{x}_2 \in B$ ,  $\pi_x(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$  debe tomar valores tanto positivos como negativos. Estas desviaciones describen la correlación entre A y B que da lugar a la estabilización por fuerzas de London: los electrones en A y B se mueven alrededor de sus núcleos de manera sintonizada, dando lugar a una fuerza atractiva pero no a dipolos permanentes.

Consideremos ahora que los átomos están cercanos y comparten electrones formando una molécula. De acuerdo con el razonamiento anterior, parece evidente que el compartir electrones está necesariamente asociado a un solapamiento apreciable de las funciones de onda atómicas, por lo que es necesario antisimetrizar las funciones moleculares entre sí. La compartición de electrones tiene como consecuencia la aparición de la densidad de autointeracción de Coulomb de un electrón consigo mismo, que carece de sentido físico. Esto puede comprobarse fácilmente si se tiene en cuenta que la integración:

$$\frac{1}{2} \int \int \rho(\vec{x}_1)\rho(\vec{x}_2) dV_1 dV_2 = \frac{1}{2} N^2, \quad (4.5)$$

es mayor que  $N(N-1)/2$ , el número real de parejas. En este caso, el término  $\pi_{self}$  se encarga de eliminar esta contribución espúrea, por lo que toma valores positivos en todo el espacio. Puesto que en general ambas correlaciones tendrán lugar entre los puntos  $\vec{x}_1$  y  $\vec{x}_2$ , tenemos  $\pi_x = \pi_{self} + \pi_{corr}$ , donde  $\pi_{self}$  da cuenta de la totalidad de las contribuciones  $\rho(\vec{x}_1)\rho(\vec{x}_2)$  resultantes de la autointeracción (no física) y  $\pi_{corr}$  introduce las modificaciones en la densidad de pares por interacciones instantáneas.

La antisimetrización introduce el término de intercambio, que se verá en mayor profundidad en la sección 4.2.1:  $E_3 = E_0 + E_{es} + E_{ind} + E_{ex}$ . Este término puede ser interpretado si se tiene en cuenta que existe una condición bajo la cual se anula la correlación y tan sólo existe intercambio: el método

Hartree-Fock. Puesto que este método resulta exacto para partículas no interaccionantes, las contribuciones de la correlación al hamiltoniano son nulas. Para comprobarlo basta con tener en cuenta que, tal y como se espera del intercambio, la correlación en HF siempre adopta valores positivos. De hecho, esta es la razón por la cual HF es intrínsecamente incapaz de describir interacciones de largo rango.

Esta descripción está en consonancia con la idea subyacente en el término de intercambio, ya que ambos reflejan el hecho de que el mismo electrón es energéticamente activo en distintas regiones del espacio al resolver la ecuación de Schrödinger. Por otra parte la energía de correlación se define como la diferencia de energía entre la energía exacta y la obtenida mediante la aproximación de MO. Es corriente definir esta energía como la resultante de la correlación entre electrones como consecuencia de la antisimetría de la función de onda. Este punto de vista, a pesar de ser el más extendido, puede dar lugar a confusión, y es que el principio de exclusión de los fermiones, tal y como se aborda en la sección 2.2.3.2, no proviene de una fuerza expresada en el Hamiltoniano, por lo que no debe olvidarse que esta interpretación esconde un fenómeno de pseudo-correlación cinética. En ocasiones se ha optado por un punto de vista mixto, en el que el término de intercambio incluiría tanto la autointeracción como los requisitos de antisimetría. Si se analiza la expansión en orbitales moleculares del término de intercambio:

$$\frac{1}{2}\rho_2(\vec{x}_1|\vec{x}_2) = 2 \sum_n \sum_m \psi_n^*(\vec{x}_1)\psi_m^*(\vec{x}_2)\psi_n(\vec{x}_1)\psi_m(\vec{x}_2), \quad (4.6)$$

puede verse que los términos diagonales cancelan los correspondientes de la interacción de Coulomb eliminando las autointeracciones, mientras que los términos no diagonales describen las correlaciones electrostáticas entre diferentes electrones. El punto débil de esta argumentación es que la división en términos diagonales y no diagonales no es invariante frente a transformaciones unitarias.

Finalmente, el producto antisimetrizado es optimizado utilizando la matriz de Fock completa para la supermolécula, de manera que la energía resultante viene dada por:  $E_4 = E_0 + E_{es} + E_{ind} + E_{ex} + E_{ct}$ , y el resto de la energía se atribuye a la transferencia de carga.

Debe notarse que en el paso dos de esta partición no se cumple el principio de Pauli, por lo que se sobrestima el valor de la energía de inducción, dando lugar a errores apreciables a distancias cortas [9]. Posteriormente, Kitaura y Morokuma [10] sugirieron un enfoque diferente, en el que la función de onda se mantiene siempre antisimétrica. Para ello se expresa la matriz de Fock en la base de los orbitales moleculares para los fragmentos separados y se divide en bloques según a qué fragmento pertenecen y según que sean éstos ocupados

o virtuales:

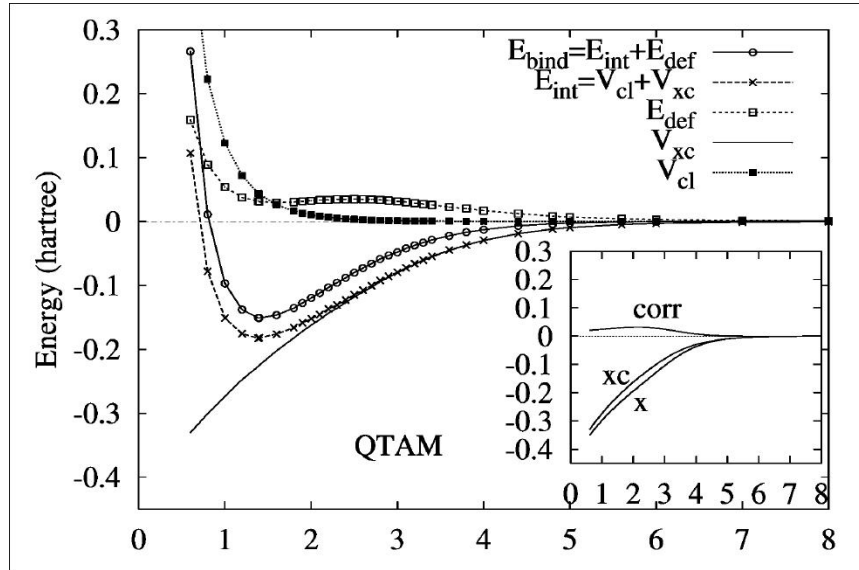
$$F = \begin{matrix} & A_{occ} & A_{virt} & B_{occ} & B_{virt} \\ A_{occ} & \left( \begin{array}{cccc} F_{oo}^{AA} & F_{ov}^{AA} & F_{oo}^{AB} & F_{ov}^{AB} \\ (esx) & (ind) & (ex') & (ct) \\ F_{vo}^{AA} & F_{vv}^{AA} & F_{vo}^{AB} & F_{vv}^{AB} \\ (ind) & (esx) & (ct) & (ex') \\ F_{oo}^{BA} & F_{ov}^{BA} & F_{oo}^{BB} & F_{ov}^{BB} \\ (ex') & (ct) & (esx) & (ind) \\ F_{vo}^{BA} & F_{vv}^{BA} & F_{vo}^{BB} & F_{vv}^{BB} \\ (ct) & (ex') & (ind) & (esx) \end{array} \right) & & & \\ A_{virt} & & & & \\ B_{occ} & & & & \\ B_{virt} & & & & \end{matrix} \quad (4.7)$$

A pesar de que las funciones de base para esta descripción son las de los fragmentos separados, la matriz de Fock se construye para el sistema completo, por lo que incluye todas las interacciones intermoleculares y conduce a la función de onda de la supermolécula tras la autoconsistencia. Si ciertas partes de la matriz se suprimen en cada iteración, la energía obtenida corresponde a la de aquellos términos que perduran en el desarrollo. Así, por ejemplo, si se suprimen todos los términos no diagonales, se obtiene la contribución electrostática y parte de la de intercambio.

Ambas particiones permiten dividir la energía de una supermolécula en términos a los que se puede asociar un significado físico en función del grado de formación de enlace, de manera que se puede comprender el comportamiento de la función de Morse. Estos esquemas sufren, sin embargo, de las mismas desventajas que cualquier otro cálculo de supermoléculas: el error de superposición de base. Este error se manifiesta especialmente en el término de transferencia de carga, donde los orbitales virtuales de una molécula se mezclan con los ocupados de otra (ver Fig. 4.19). Existen varios esquemas a fin de evitar este problema. El más común es probablemente calcular las funciones moleculares con la base del dímero [11, 12].

#### 4.1.1.2 En el espacio real: IQA

De acuerdo con la teoría de la separabilidad electrónica [13], si un sistema se puede dividir en grupos débilmente interaccionantes, es posible escribir la función de onda de cada grupo de manera que la función de onda total del sistema resulte de multiplicar cada una de estas contribuciones. Si además estas funciones parciales son fuertemente ortogonales, la energía del sistema puede expresarse como la suma de las energías intra e intergrupales. La partición en regiones atómicas no solapantes proporcionada por la teoría de átomos en moléculas proporciona pues la posibilidad de escribir la energía total del sistema como una contribución de autoenergías atómicas ( $A, B, \dots$ ),  $E_{self}^A$ , y energías



**4.3** Componentes de la energía del  $H_2$  con la distancia según la partición IQA. Se muestra la descomposición de la energía de intercambio y correlación en sus componentes en la esquina inferior. Tomado de [14].

aditivas de interacción de pares,  $E_{int}^{AB}$

$$E = \sum_A E_{self}^A + \sum_{A>B} E_{int}^{AB} = \quad (4.8)$$

$$\sum_A (\hat{T}_A + V_{en}^{AA} + V_{ee}^{AA}) + \sum_{A>B} (V_{nn}^{AB} + V_{en}^{AB} + V_{en}^{BA} + V_{ee}^{AB})$$

Este enfoque es conocido como Interacción de Átomos Cuánticos (*Interacting Quantum Atoms*, IQA) [14]. La utilización de energías de referencia apropiadas,  $E^{A,ref}$ , permite definir energías de enlace, resultantes de las contribuciones intergrupales y de las energías de promoción atómicas (o energías de deformación),  $E_{def}^A$ :

$$E_{bind} = \sum_A E_{def}^A + \sum_{A>B} E_{int}^{AB} \quad (4.9)$$

A su vez, las energías interelectrónicas pueden descomponerse en interacciones coulombicas y de correlación e intercambio,  $V_{ee} = V_{es}^{AB} + V_{ex,corr}^{AB}$ , de manera que la partición IQA permite recuperar las contribuciones de deforma-

ción, clásicas y cuánticas de la formación de un enlace:

$$E_{bind} = \sum_A E_{def}^A + \sum_{A>B} (V_{es}^{AB} + V_{ex,corr}^{AB}) \quad (4.10)$$

La aplicación de esta partición a la formación del enlace H-H permite comprender la relevancia de la interacción de intercambio en la estabilización de la molécula de H<sub>2</sub>. Como puede verse en la Fig. 4.3, la formación del enlace está determinada por el término  $V_{ex,corr}$ , puesto que esta contribución a su vez está dominada por el término de intercambio, la energía de resonancia al estilo Heitler-London (Sección 4.2.1) se convierte en la principal fuente estabilizadora del H<sub>2</sub>. Este resultado, en el que se hará hincapié a lo largo de todo el capítulo demuestra la importancia del principio de Pauli en la formación del enlace covalente así como la necesidad de recurrir a la teoría de enlace de valencia a fin de obtener una descripción cualitativamente correcta y sencilla de la formación del enlace.

## 4.2

### La función de onda

*“There Are No Such Things As Orbitals”*

*J. F. Ogilvie, J. Chem. Ed. 67, 280 (1990)*

#### 4.2.1

##### La teoría del enlace de valencia

A pesar de que la teoría de Lewis introdujo grandes avances en la comprensión de la estructura química mediante el concepto de la formación de pares de electrones, cuestiones fundamentales como la naturaleza de las fuerzas que daban lugar a dicho apareamiento y la razón de la estabilización que introducían permanecieron sin resolver durante casi una década. El trabajo de Heitler y London [15] sobre la molécula de hidrógeno permitió dar respuesta a estas preguntas y establecer las bases para una teoría del enlace propiamente dicha.

A pesar de haber caído en desuso, no debemos olvidar que la teoría proporcionada por Heitler y London, o teoría de enlace de valencia (*Valence Bond*, VB) [15], proporciona un método alternativo para describir de manera cualitativamente correcta la formación del enlace. Esta teoría proporciona una explicación sencilla de la formación de los enlaces covalentes, donde la principal fuente de estabilización es el término de cambio-solapamiento, de manera que, a diferencia de la teoría de orbitales moleculares (*molecular orbital*, MO), es capaz de dar una descripción correcta de la disociación del  $H_2$  (Fig. 4.4). La teoría de orbitales moleculares predice una disociación de la molécula de hidrógeno, carente de significado físico, en los iones  $H^+$  y  $H^-$ . Esta es una de las razones por las que la curva VB se mantiene por encima de la curva MO a cualquier  $R$ , y más concretamente a largas distancias. Esta situación es recurrente para las moléculas diatómicas homonucleares, llegando incluso a dar lugar a descripciones conceptualmente inadmisibles en las que el mínimo de la curva de energía aparece a una energía mayor que la de dos átomos, como es el caso de la molécula de  $F_2$ .

Por otra parte, las deficiencias conceptuales de la teoría VB quedan de manifiesto en la descripción de las denominadas estructuras hipervalentes (en las que la intervención de orbitales  $d$  ha quedado descartada), así como en la supremacía que la teoría MO presenta en la descripción de propiedades espectroscópicas, magnéticas y de ionización. Los complejos de metales y los com-



puestos deficientes de electrones representaron asimismo ejemplos del triunfo de la teoría de MO sobre la de VB. Históricamente, las complicaciones técnicas a las que da lugar la teoría de enlace de valencia, debido a la no ortogonalidad de las funciones VB, determinaron el triunfo de la teoría de MO sobre la de VB. Hasta la llegada de la DFT, la teoría de orbitales moleculares constituyó sin duda el pilar central de los desarrollos, tanto metodológicos como de aplicación experimental, de la química cuántica. Sin embargo, no debemos olvidar los principales inconvenientes de esta teoría. Quizá el más relevante es la incapacidad de la teoría de MO de describir correctamente procesos químicos tan básicos como la ruptura de enlaces.

Algún tiempo después, se comprobó que ambos métodos constituyen aproximaciones de una teoría más completa: la de interacción de configuraciones. La descripción VB se mejora mediante la inclusión de estructuras iónicas, mientras que la descripción MO debe combinarse con estados excitados para rebajar la energía. En otras palabras, las teorías MO y VB dan demasiado peso, o demasiado poco, respectivamente a las estructuras iónicas, de manera que los orbitales moleculares tienden a deslocalizar y las funciones VB a localizar.

Debido a la capacidad de la teoría del enlace de valencia para describir procesos de ruptura de enlaces (ver figura 4.4) en los que la teoría de MO falla estrechamente, hemos optado por este enfoque en el estudio conceptual y cualitativo del proceso de formación del enlace covalente mediante la ELF.

Tal y como mostraron Heitler y London [15], la naturaleza ondulatoria de la función de onda tiene como consecuencia que la superposición de dos funciones no dé lugar a densidades aditivas como serían las derivadas de una interacción puramente electrostática, sino a que aparezca un término dependiente del solapamiento debido a la interferencia. Consideremos por ejemplo dos orbitales atómicos,  $\psi_A$  y  $\psi_B$  que dan lugar al orbital molecular  $\phi_c$ :

$$\phi_c = [\psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2) + \psi_B(\vec{r}_1)\psi_A(\vec{r}_2)]\sqrt{\frac{1}{2}}(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \quad (4.11)$$

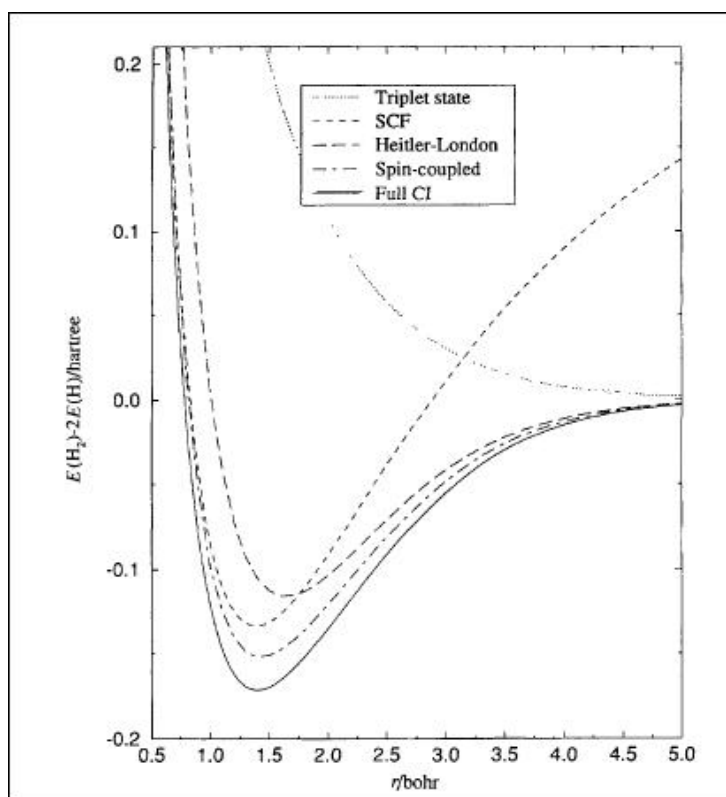
Para un sistema de dos electrones en capa cerrada, éste toma la forma:

$$\phi_c = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\psi_A + \psi_B), \quad (4.12)$$

donde  $S$  es el solapamiento entre los dos orbitales atómicos y se ha asumido que ambos orbitales atómicos contribuyen igualmente.

Puesto que las densidades de los átomos constituyentes por separado vienen dadas por  $\rho_i(\vec{r}) = \psi_i^2(\vec{r})$ , la aproximación electrostática cuasiclásica daría lugar a una densidad del tipo  $\rho^{CL} = \frac{1}{2}\rho_A + \frac{1}{2}\rho_B$ . Sin embargo, la densidad cuantomecánica que se obtiene para el sistema sigue la fórmula:

$$\rho = \frac{1}{2(1+S)}(\psi_A^2 + \psi_B^2 + 2S\psi_A\psi_B) = \rho^{CL} + \rho^I, \quad (4.13)$$



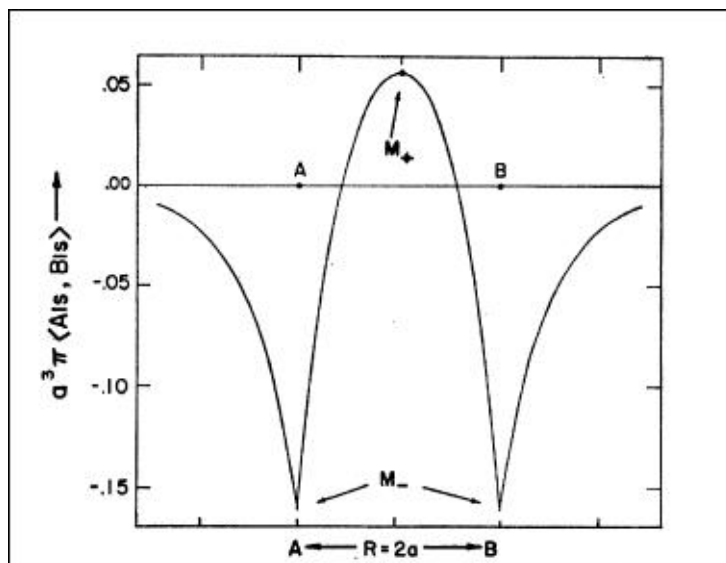
**4.4** Curva de potencial del  $H_2$  proporcionada por la función de onda de Heitler-London en comparación con la función de MO (SCF), incapaz de describir correctamente la disociación. Se presenta asimismo la función de onda de VB moderno, o acoplamiento de espín (*spin coupled*), que se acerca bastante a la función de interacción de configuraciones completa (*full-CI*) para valores de  $R$  intermedios y coincide con ella para  $R \rightarrow \infty$ . Tomado de [16].

siendo  $\rho^I$  la diferencia en la densidad con respecto al modelo cuasiclásico:

$$\rho^I = \frac{1}{1+S} \left[ \psi_A \psi_B - \frac{1}{2} S (\psi_A^2 + \psi_B^2) \right] \quad (4.14)$$

Esta interferencia da lugar a una acumulación de carga en la zona del enlace (por lo que se denomina constructiva) en detrimento de las zonas cercanas al núcleo (ver Fig. 4.5). Para ello basta comprobar que para el punto medio del enlace en una molécula homonuclear ( $\psi_A = \psi_B$ ) esta interferencia se transforma en:

$$\rho^I = \frac{1-S}{1+S} \psi_A^2 \geq 0 \quad (4.15)$$



4.5 Densidad de interferencia a lo largo del eje internuclear del  $H_2^+$  descrito por orbitales  $1s(H)$  con  $A1s$  centrado en A y  $B1s$  centrado en B. Tomado de [6].

Mientras que en las zonas cercanas a uno de los núcleos, por ejemplo A ( $\psi_B \rightarrow 0$ ), la densidad se ve reducida a:

$$\rho = \frac{1}{2(1+S)}\psi_A^2 \leq \frac{1}{2}\rho_A + \frac{1}{2}\rho_B \quad (4.16)$$

Si el orbital molecular resultante de la interferencia es antienlazante:

$$\phi' = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\psi_A - \psi_B), \quad (4.17)$$

puede comprobarse que el efecto es el contrario, poblándose los núcleos debido a la retirada de carga de la zona internuclear. En este caso la interferencia se denomina destructiva.

Casi tan importante como el concepto de resonancia en la teoría VB, fue la corrección de la función de onda mediante "estructuras iónicas" que dan lugar a una función de onda total que es combinación lineal de un término covalente ( $\phi_c$ ) y uno iónico ( $\phi_i$ ):

$$\phi_{tot} = c_1\phi_c + c_2\phi_i, \quad (4.18)$$

con  $c_2/c_1(H_2) \simeq 0.25$  para la molécula de  $H_2$ . Se puede demostrar que estas estructuras iónicas no representan sino la deformación de los orbitales atómi-

cos cuando participan en un enlace, de manera que la ecuación 4.18 puede reescribirse como:

$$\phi_{tot} = [\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) + \psi_2(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_2)]\sqrt{\frac{1}{2}}(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2), \quad (4.19)$$

que responde a la fórmula general de Heitler-London, habiendo sido sustituidos los orbitales atómicos por los orbitales mezcla:

$$\psi_1 = \psi_A + c_1\psi_B \quad (4.20)$$

$$\psi_2 = \psi_B + c_2\psi_A$$

Las funciones de onda 4.18 y 4.20 contienen la correlación izquierda-derecha, necesaria para la correcta descripción de la disociación de la molécula de H<sub>2</sub> y permite recuperar el 85% de la energía de disociación, en comparación con HF que recupera únicamente el 77%.

El método de enlace de valencia ha resurgido recientemente gracias a la teoría de espín acoplado (*spin coupled*, SC) [16], en la que a diferencia de la teoría clásica, los orbitales no están predeterminados. La teoría SC describe el sistema de  $N$  electrones activos mediante  $N$  orbitales monoelectrónicos no ortogonales cuyos espines se acoplan de todas las maneras permitidas que dan lugar al espín total. Al igual que en la teoría VB, los orbitales se solapan (excepto, por supuesto, los de diferente simetría o físicamente muy separados), pero como no se imponen restricciones de forma, pueden ser tan localizados o deslocalizados como la situación lo requiera. De hecho, el equilibrio entre la exclusión de electrones y la interferencia suele dar lugar a orbitales SC localizados que tienden a adoptar una forma semejante a los orbitales atómicos, híbridos o semilocalizados. Puesto que los espines están acoplados y la forma de los orbitales se optimiza, gran parte de la correlación queda recogida de manera natural. El hecho de que la función de onda SC esté basada en una única configuración espacial entraña los mismos problemas que en la teoría de MO, esto es, a la hora de describir estados electrónicos degenerados y distorsiones Jahn-Teller.

#### 4.2.2

##### **Cuantificación: el orden de enlace**

Mientras que las teorías del enlace permiten acercarse cualitativa y cuantitativamente a la energía estabilizadora del enlace, los órdenes de enlace han sido desarrollados a fin de cuantificar la progresión en la formación del mismo. El concepto de orden de enlace, que se remonta a la cuantificación del enlace en compuestos aromáticos por Pauling [17] y Coulson [18], constituye el homólogo en química cuántica de la multiplicidad de enlace en la química tradicional. Su variación a lo largo del camino de transición permite visualizar la reorganización electrónica en términos cercanos a la intuición química.

A nivel HF, el índice de Wiberg [19] constituye probablemente la definición más extendida de orden de enlace:

$$W_{AB} = \sum_A \sum_B |P_{\mu\nu}|^2 \quad (4.21)$$

Su éxito se debe probablemente a que, bajo ciertas condiciones, el índice de Wiberg de moléculas homonucleares diatómicas equivale a la diferencia entre el número de orbitales enlazantes y antienlazantes ocupados, de manera que proporciona la multiplicidad clásica de dichos enlaces [20]. Es más, éste índice puede interpretarse como una medida de la correlación entre las fluctuaciones de las cargas gruesas de los átomos con respecto a sus valores medios [21]:

$$B_{AB} = 2[\langle N_A \rangle \langle N_B \rangle - \langle N_A N_B \rangle] = \langle (N_A - \langle N_A \rangle)(N_B - \langle N_B \rangle) \rangle, \quad (4.22)$$

permitiendo ahondar en la naturaleza dinámica del proceso de formación del enlace.

La generalización de esta idea para cálculos correlacionados no es única, sino que existen diversas fórmulas de orden de enlace correlacionadas, cuyos resultados no siempre son coherentes. Entre ellas, probablemente la más extendida sea la de Mayer [22]:

$$B_{AB}^M = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} [(P^\alpha S)_{\mu\nu} (P^\alpha S)_{\nu\mu} + (P^\beta S)_{\mu\nu} (P^\beta S)_{\nu\mu}], \quad (4.23)$$

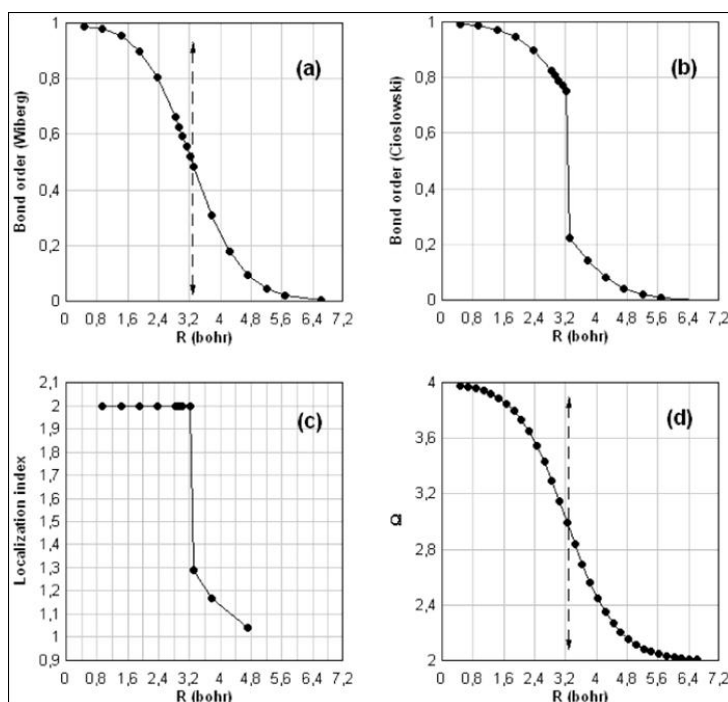
donde  $P^\alpha$  es la matriz de densidad de primer orden de espín  $\alpha$ . Esta definición se reduce a los índices de Wiberg [19] para sistemas de capas cerradas a nivel SCF. Otra opción, también bastante extendida, es el uso del índice  $\Omega$ :

$$\Omega = \int \int \rho_2(\vec{r}, \vec{r}') \rho_2(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' = \text{tr}[(PS)(PS)], \quad (4.24)$$

derivado de la densidad de electrones no apareados:

$$U(\vec{r}) = 2\rho_2(\vec{r}, \vec{r}) - \int \rho_2(\vec{r}, \vec{r}') \rho_2(\vec{r}', \vec{r}) d\vec{r}' \quad (4.25)$$

Alternativamente, se puede obviar el uso de orbitales atómicos para la atribución de las contribuciones atómicas, y las dificultades que conlleva, recurriendo a las particiones topológicas. Estos órdenes de enlace serán revisados en la sección 4.3.2. La figura 4.6 muestra los resultados para la disociación del  $H_2$  de ambos tipos de índices, los ya presentados y algunos revisados en la sección 4.3.2. Tanto los valores numéricos como las formas de las dependencias con la distancia de las funciones representadas difieren considerablemente. Sin embargo, el punto de inflexión ocurre básicamente a la misma distancia en todos ellos, localizando coherentemente el punto de ruptura del



**4.6** Variación de varios órdenes de enlace a lo largo de la disociación del  $H_2$  a) orden de enlace de Wiberg generalizado b) orden de enlace de Cioslowski c) índice de localización de Cioslowski con aproximación de integrales de solapamiento tipo Mulliken d)  $\Omega$ . Las líneas verticales localizan el punto de inflexión de las curvas. Tomado de [23].

enlace H-H. En principio, las diferentes formulaciones de orden de enlace respetan la topología y podrían ser utilizadas indistintamente en el análisis de la formación del enlace mediante la teoría de catástrofes, sin embargo, tal y como veremos en la Sección 4.3.2, los índices de enlace orbitales encuentran problemas para definir la ruptura de enlaces polarizados.

## 4.3

## El enfoque topológico

*“The fact that valence electrons almost always occur in pairs in saturated molecules appears to have after all no fundamental connection with the existence of chemical binding.. A clearer understanding of molecular structure can often be obtained by dropping all together the idea of atoms or ions held together by valence forces, and adopting the molecular point of view, which regards each molecule as a distinct individual built up of nuclei and electrons.”*

R. S. Mulliken, *Chem. Rev.* **9**, 347 (1931)

## 4.3.1

## Teoría de catástrofes

Los cambios de estructura química sufridos a lo largo de una reacción como resultado de variaciones en las coordenadas nucleares tiene como consecuencia en la topología del sistema que aparezcan nuevos caminos entre átomos, mientras que otros desaparecen. En otras palabras, el sistema pasa de una región de estabilidad a otra en una evolución temporal que viene descrita por la teoría de catástrofes [24]. Tal y como vimos en la Sección 2.1.3.1, el comportamiento cualitativo de la función potencial de un sistema dinámico dado, en el que la mayor parte de los puntos son regulares, viene determinado por sus puntos críticos aislados. Análogamente, la estabilidad de un sistema frente a cambios en sus parámetros puede organizarse en términos de aquellas funciones, que a diferencia del comportamiento morsiano de la mayoría, presentan puntos críticos degenerados. Pequeñas perturbaciones del potencial en torno a la configuración de los parámetros de control,  $c_{\alpha^*}$ , para las que el determinante del hessiano del potencial,  $V(y_k; c_{\alpha})$ , se anula (denominados puntos de catástrofe), llevan al sistema de un dominio de estabilidad a otro. El teorema de Thom [24] establece que el potencial puede expresarse en las cercanías de estos puntos,  $(y, c_{\alpha^*})$  como la suma de una forma cuadrática, que define un subespacio no degenerado, y una parte no-morsiana que contiene las coordenadas asociadas a los valores propios nulos. Esta última parte puede representarse mediante una forma canónica, denominada función de catástrofe, que resulta de la suma de un germen de catástrofe y un despliegue universal:

$$V(y; c_{\alpha}) = u(y_1, \dots, y_l; c_{\alpha}) + \sum_{i=l+1}^n \lambda_i(c_{\alpha}) y_i^2 \quad (4.26)$$

El germen de la catástrofe,  $u(y_1, \dots, y_l; c_\alpha)$ , es un polinomio de grado mayor que dos, que responde a una forma canónica que depende del co-rango, o número de variables  $l$  cuyo valor propio se anula. El despliegue universal elimina la degeneración del punto crítico y proporciona estabilidad al potencial. De acuerdo con los co-rangos y la dimensión del espacio de control  $W$  (o co-dimensión), Thom clasificó todos los gérmenes de catástrofe y sus despliegues universales correspondientes para casos que involucraran hasta cinco parámetros (ver Tabla 4.7).

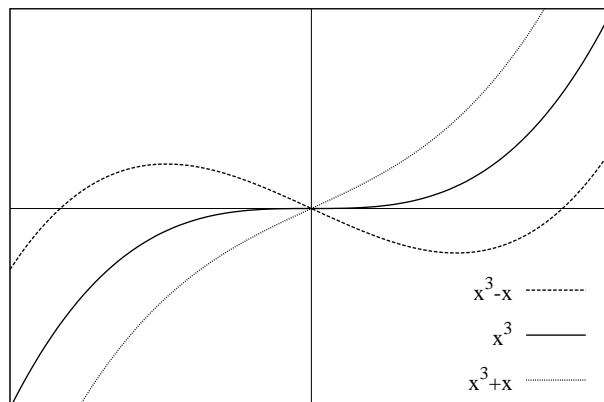
#### 4.7 Catástrofes elementales de Thom

| Nombre               | co-dimension | co-rango | despliegue universal                  |
|----------------------|--------------|----------|---------------------------------------|
| Pliegue              | 1            | 1        | $x^3 + ux$                            |
| Cúspide              | 2            | 1        | $x^4 + ux^2 + vx$                     |
| Cola de golongrinas  | 3            | 1        | $x^5 + ux^3 + vx^2 + wx$              |
| Mariposa             | 4            | 1        | $x^6 + ux^4 + vx^3 + wx^2 + tx$       |
| Ombbligo elíptico    | 3            | 2        | $x^3 - xy^2 + u(x^2 + y^2) + vx + wy$ |
| Ombbligo hiperbólico | 3            | 2        | $x^3 + y^3 + uxy + ux + vx + wy$      |
| Ombbligo parabólico  | 4            | 2        | $x^2y + y^4 + ux^2 + uy^2 + wx + ty$  |

A modo de ejemplo, vamos a desarrollar brevemente la más sencilla de las catástrofes, la de pliegue. Ésta se corresponde con el despliegue universal  $F(x) = x^3 + ax$ , del germen  $f(x) = x^3$  (Fig. 4.8). La variedad de la catástrofe,  $M$ , es la parábola definida por la proyección sobre el plano  $x, a$  de los puntos inflexión de  $F$ . En el vértice de la parábola aparece un punto crítico degenerado que constituye la catástrofe. El punto  $a = 0$  separa el espacio en dos regiones: una en la que aparece un máximo y un mínimo ( $a < 0$ ) y otra en la que no existen extremos ( $a > 0$ ). El grupo de bifurcación de la catástrofe de pliegue está formado pues por un único punto degenerado  $a = x = 0$ , para el cual los dos puntos críticos aparecen/desaparecen.

Para que un sistema dinámico sea estable estructuralmente es necesario que los puntos críticos y los ciclos límites sean elementales (propiedades  $G1$  y  $G2$ , respectivamente), que no presente trayectorias heteroclínicas ( $G3$ ) (pertenecientes simultáneamente a variedades estables e inestables de puntos silla) y que el número de conjuntos límite sea finito ( $F$ ). En el caso de un sistema dinámico gradiente, éste será estable si presenta las propiedades genéricas  $G1$ ,  $G3$  y  $F$ . Los parámetros susceptibles de ser modificados a fin de estudiar la estabilidad del sistema son en este caso los de la función potencial, cuya alteración implica una deformación del sistema que puede entrañar la inestabilidad en dos casos: la pérdida de la propiedad  $G1$  o de la  $G3$ . El primer caso puede tener lugar cuando al menos dos valores propios del hessiano coinci-





#### 4.8 Aparición de inestabilidad por pérdida de la propiedad G1.

den, por lo que el punto crítico deja de ser elemental. También sucede cuando un valor propio se anula por lo que el punto deja de ser hiperbólico. Por otra parte, la pérdida de la propiedad G3 corresponde a la aparición de una trayectoria heteroclínica.

A la hora de aplicar la teoría de catástrofes al estudio de la evolución de los enlaces es necesario disponer de una propiedad en el espacio real que defina dicho enlace, de manera que la reacción química se corresponderá con un cambio catastrófico de zona de estabilidad del sistema. La identificación de la catástrofe se lleva a cabo estudiando el comportamiento de los puntos críticos involucrados alrededor de dicho punto de inestabilidad, también conocido como estado de bifurcación, e intentando ajustar el desarrollo en serie de Taylor de  $f(\vec{r}, \vec{R})$  a alguna de las formas canónicas citadas. Esto permite localizar la despliegue y conocer la dimensión del espacio de control activo, que no es otro que su número de parámetros.

Debe tenerse en cuenta a la hora de aplicar la teoría de catástrofes a la química computacional que, si bien una mejora en la función de onda en una zona de estabilidad no conduce a grandes cambios en el sistema dinámico, esto no es así en las zonas limítrofes. Cabe también notar que el análisis puede llevarse a cabo a tres niveles:

1. Normal: se estudia el número de cuencas en cada región de estabilidad ( $\mu$ , número mórfo), y según el cambio del mismo entre reactivos y productos se clasifican las reacciones en pliomórficas ( $\Delta\mu > 0$ ), tautomórficas ( $\Delta\mu = 0$ ) y miomórficas ( $\Delta\mu < 0$ ). Las reacciones tautomórficas

se dividen a su vez respectivamente en iso- o difeosinápticas según los órdenes sinápticos se vean afectados, o no. Esta clasificación resulta útil a la hora de caracterizar los cambios químicos, ya que los procesos tautomórficos isosinápticos (como son las disociaciones de complejos Van der Waals) descartan la existencia de reacción.

2. Medio: Se estudia la evolución completa del grafo, es decir los cambios en el número y tipo de puntos críticos.
3. Preciso: se determina el despliegue universal.

Tanto la densidad electrónica como la ELF han sido utilizadas en numerosas ocasiones a la hora de estudiar la evolución de los enlaces en numerosas reacciones mediante la teoría de catástrofes. Dentro de la teoría de Bader se han analizado numerosas reacciones unimoleculares (isomerización, rupturas anulares, etc.) y procesos disociativos de sistemas con atractores no nucleares. Sin embargo, la utilización de la densidad como potencial del sistema limita enormemente la identificación de cambios estructurales en numerosas reacciones, tales como las disociaciones. Esto es debido a la presencia perenne de un punto de silla (3,-1) a lo largo del eje de disociativo. A su vez, Krokidis y colaboradores [2] han recurrido en numerosas ocasiones al gradiente de la ELF como potencial inductor de la topología. Algunos ejemplos dignos de mención son la inversión del amoníaco o la ruptura del enlace del etano. Este último ejemplo permite superar claramente las limitaciones de la aplicación de la teoría de catástrofes a las topologías de la densidad.

En lo que a los sólidos respecta, la aplicación de la teoría de catástrofes ha dado lugar a numerosas contribuciones de relevancia. Como ejemplo destacado se puede citar la clasificación de diagramas de fase y la justificación del ajuste de las propiedades de transición a un polinomio de un único parámetro a pesar de la gran cantidad de grados de libertad a veces implicados [25]. Recientemente, la teoría de catástrofes ha sido utilizada asimismo para establecer relaciones entre magnitudes de interés físico y los coeficientes de los polinomios de catástrofes: puesto que la localización de las regiones extremas de la superficie potencial están gobernadas por la teoría de catástrofes, no es descabellado asociar los coeficientes de los polinomios que las describen a observables físicos.

#### 4.3.2

##### **Cuatificación y visualización: SEDI y DAHF**

Tal y como se mencionó previamente, la definición de átomos topológicos, cuyo volumen está bien definido, permite plantear definiciones de orden de enlace sin necesidad de recurrir a orbitales atómicos. Asimismo, permite recu-

perar de manera visual los cambios producidos en las distribuciones de densidad del sistema a lo largo de la reacción.

Probablemente uno de los órdenes de enlace topológicos más conocidos sea el de Cioslowski y Mixon [26], basado en la matriz densidad de primer orden (Fig. 4.6):

$$B_{AB} = 2 \sum_i (n_i^\alpha n_i^\alpha + n_i^\beta n_i^\beta) \langle \psi_i | \psi_i \rangle_A \langle \psi_i | \psi_i \rangle_B, \quad (4.27)$$

donde  $n_i^\alpha$  y  $n_i^\beta$  son respectivamente las ocupaciones de los espínorbitales  $\psi_i(\vec{r})\alpha(\sigma)$  y  $\psi_i(\vec{r})\beta(\sigma)$  y  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle_A = \int_{\Omega_A} \psi_i^*(\vec{r})\psi_j(\vec{r})d\vec{r}$ , el solapamiento de los orbitales  $i$  y  $j$  en la cuenca del átomo  $A$ . Así como la reformulación del mismo introducida por Ángián *et al.* [27], invariante ante una transformación unitaria de los orbitales moleculares:

$$B_{AB} = 2 \sum_i \sum_j (n_i^\alpha n_j^\alpha + n_i^\beta n_j^\beta) \langle \psi_i | \psi_j \rangle_A \langle \psi_j | \psi_i \rangle_B \quad (4.28)$$

Alternativamente, el orden de enlace se puede definir también en función de la matriz densidad de segundo orden, como es el caso del orden de enlace de fluctuación propuesto por Fradera *et al.* [28]:

$$\lambda_A = 2 \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_A} \rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - N(\Omega_A)^2, \quad (4.29)$$

que está directamente relacionada con el agujero de Fermi integrado (*domain-averaged Fermi hole*, DAFH) [29]. El DAFH se obtiene por integración de la función de correlación,  $C(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 2\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)$ , dentro del dominio del átomo B con respecto a  $\vec{r}_2$ :

$$g_B(\vec{r}_1) = - \int_{\Omega_B} C(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = \rho(\vec{r}_1) \int_{\Omega_B} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 - 2 \int_{\Omega_B} \rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 \quad (4.30)$$

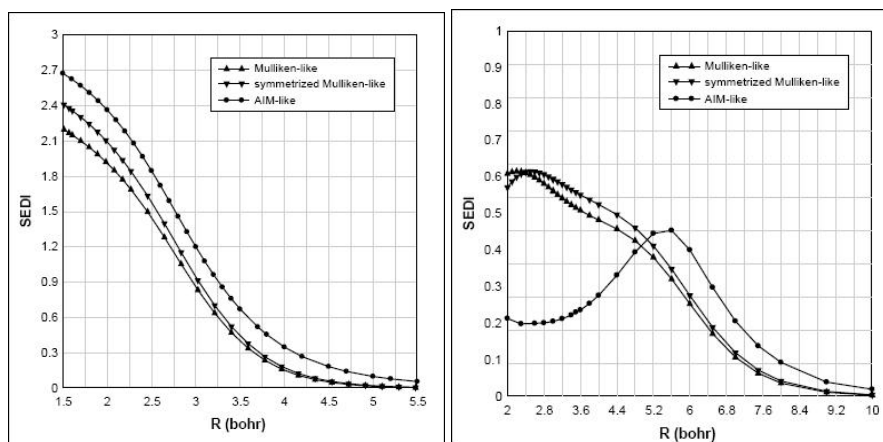
Esta función juega un rol fundamental tanto en el cálculo de órdenes de enlace como en la visualización de cambios en la estructura electrónica. Dentro de la aproximación HF, la ecuación 4.30 se reduce a:

$$g_B(\vec{r}_1) = 2 \sum_i^{occ} \sum_j^{occ} \langle \psi_i | \psi_j \rangle_B \psi_j(\vec{r}_1) \psi_i(\vec{r}_1), \quad (4.31)$$

cuyos vectores propios monoelectrónicos, tras ser sometidos a una transformación para localizarlos, permiten visualizar los cambios en la estructura electrónica.

Si seguimos integrando el DAFH, esta vez con respecto a  $\vec{r}_1$  dentro del átomo A:

$$k_{AB} = \int_A g_{\Omega_B}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = -2 \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_B} \rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \int_{\Omega_A} \rho(\vec{r}_1) \int_{\Omega_B} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_2,$$



**4.9** Dependencia con la distancia de enlace del SEDI a partir de los átomos de Bader, de una partición tipo Mulliken y de una tipo Mulliken simétrica para a) el  $N_2$  b) el LiH. Tomado de [30].

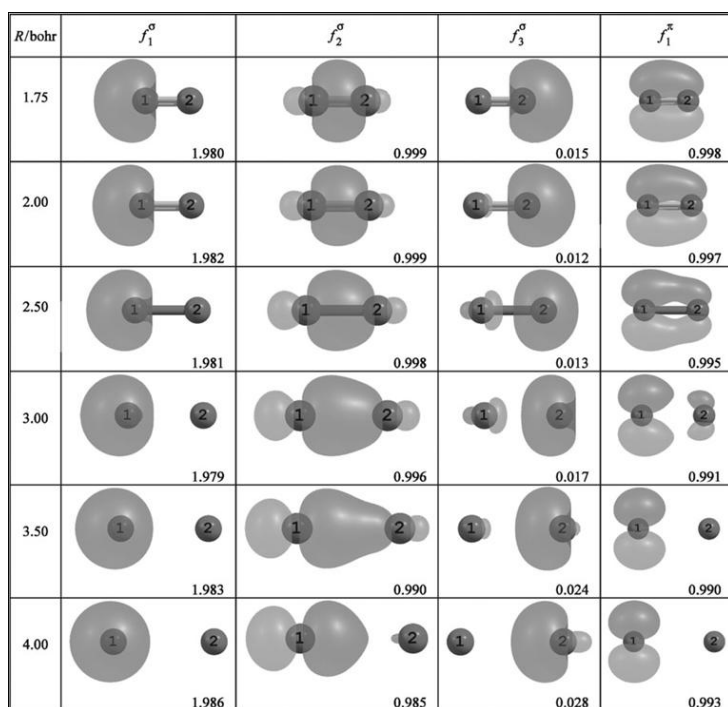
(4.32)

tenemos la relación con el índice de Fradera (Ec. 4.29):  $\lambda_A = -k_{AA}$ . De hecho, la media de los DAHF integrados respecto a A y B se conoce como índice de distribución de pares compartidos (*shared-electron distribution index*, SEDI), y también se utiliza como orden de enlace [30]:

$$SEDI = k_{AB} + k_{BA}, \quad (4.33)$$

Debido al coste computacional que supone la determinación de las cuencas topológicas, existe la posibilidad de utilizar estos índices recurriendo a divisiones orbitales análogas a las vistas en la sección 4.2.2. Sin embargo, como se verá a continuación, éstas no siempre son capaces de proporcionar una descripción correcta de la ruptura del enlace. La figura 4.9 muestra los cambios del SEDI con la distancia de enlace para la molécula homopolar  $N_2$  y la heteropolar LiH, en las que las regiones atómicas se han determinado tanto a partir de la partición topológica de Bader como siguiendo el esquema de Mulliken. Puesto que la matriz de solapamiento restringida es entonces asimétrica, Ponec *et al.* también han analizado la media simétrica de la misma. La evolución de las funciones de los DAFH respectivos se muestran en las figuras 4.10 y 4.11.

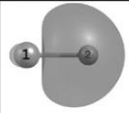
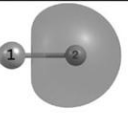
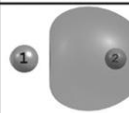
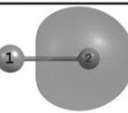
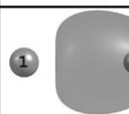
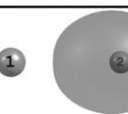
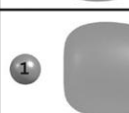
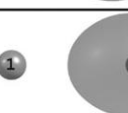
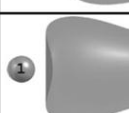

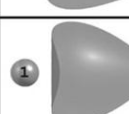

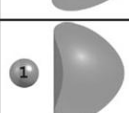
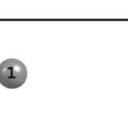
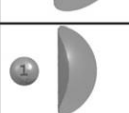

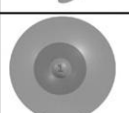

En el caso de la disociación del  $N_2$  las tres curvas de SEDI (Fig. 4.9a) revelan el mismo comportamiento. A la distancia de equilibrio el valor del SEDI se aproxima a tres como corresponde a su orden de enlace. A medida que la



4.10 Funciones resultantes del análisis del DAFH del  $N_2$ . Tomado de [31].

distancia aumenta, el SEDI va disminuyendo regularmente, pasando por un punto de inflexión en torno a los 2.8 bohr. Las funciones de su DAFH (Fig. 4.10) muestran una visión más rica de la ruptura. Mientras que el SEDI refleja una ruptura uniforme, las funciones del DAFH revelan que la ruptura del enlace  $\pi$  tiene lugar antes que la del enlace  $\sigma$ .

La formación de los sistemas polares difiere considerablemente y tal y como anunciábamos previamente, es únicamente reflejada correctamente por el SEDI(AIM) (Fig. 4.9b). A medida que los átomos neutros se aproximan, la compartición de electrones va en aumento hasta que se alcanza un punto crítico a 5.6 bohr, a partir del cual se produce una transferencia de carga y la compartición disminuye. Las funciones  $Li f_2$  y  $H f_1$  (Fig. 4.11) se asemejan a orbitales  $1s$  hasta una distancia en torno a los 5-6 bohr, tramo durante el cual sus números de electrones suman 2. Esta imagen es consistente con la de un enlace polar y la transferencia de carga observada en el SEDI. A distancias mayores se observan cambios dramáticos que reflejan, primero la compartición de electrones cuantificada por el SEDI, acompañada de un número de elec-

| $R/\text{bohr}$ | $f_1^\sigma(\text{Li})$   | $f_1^\sigma(\text{H})$  |
|-----------------|---|---|
| 2.5             |  0.107   |  1.839   |
| 3.0             |  0.102   |  1.841   |
| 4.0             |  0.110   |  1.816   |
| 4.5             |  0.130   |  1.782   |
| 5.5             |  0.250   |  1.622   |
| 6.0             |  0.396  |  1.464  |
| 6.5             |  0.676 |  1.241 |
| 7.5             |  0.879 |  1.077 |
| 9.0             |  0.971 |  1.014 |

**4.11** Funciones resultantes del análisis del DAFH del LiH. No se muestra la función  $\text{Li}f_1$  correspondiente al *core* del Li. Tomado de [31].

trones apreciable en la función  $\text{H}f_2$ , y posteriormente la total disociación en átomos neutros de la molécula, cuando la función  $\text{H}f_2$  queda prácticamente des poblada y el Li atómico es descrito por las funciones  $\text{Li}f_1$  y  $\text{Li}f_2$ .

#### 4.4

#### ELF: the three worlds come together

In spite of the ability of ELF to recover the classical chemical viewpoint from the outcome of quantum mechanical calculations, not much work has been devoted in order to establish a real link between this outcome, in the shape of wavefunctions, densities and energies, and the bonding pattern provided by ELF [32]. Although many useful pictures of the process of bond formation and structural change have been provided by the combination of ELF studies and catastrophe theory [2], we are still at a very early stage of the conceptual understanding of the interplay between the triad energy-bond-wavefunction. It is the purpose of this contribution to provide a first approach to the relationship of ELF with the electronic structure and the energetics upon bond formation, as well as to analyze the way in which it evolves in order to quantify the process of bond formation. The intrinsic value of ELF at the critical points will prove to be very enlightening in this sense. We will show the ability of ELF at the bond critical points to act as an indicator, that we shall call EDI, to characterize the process of bond formation and to provide indeed a measure of electron delocalization.

##### 4.4.1

#### Wavefunction and ELF

##### 4.4.1.1 ELF and the VB approximation

In order to achieve a good description of the process of bond formation under the ELF approach, it is necessary to invoke a supermolecular wavefunction able to qualitatively reproduce the interactions taken about by the pairing of electrons in between atoms. As we have seen in the Section 4.2.1, valence bond (VB) theory provides the fundamentals for the comprehension of chemical bonds in terms of quantum interference between clouds and the exchange interaction, correctly accounting for the dissociation of homonuclear diatomic molecules, for which the Molecular Orbital approach spectacularly fails. Hence, it is convenient to resort to the valence bond wavefunction in order to analyze further how the changes in the control parameters (nuclei position) influence the wavefunction and provoke electron pairing in real space as pictured by ELF.

The VB wavefunction that results from the overlap of two orbitals,  $\psi_B$  in atom B and  $\psi_A$  in atom A, is given by their orthogonalization according to [15]:

$$\phi_g = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S^2}} (\psi_B + \psi_A) \quad (4.34)$$

So that the density and the Kohn-Sham kinetic energy density can be obtained by:

$$\rho(\vec{r}) = |\phi|^2 = \frac{1}{1+S^2} (\psi_A^2 + \psi_B^2 + 2S\psi_A\psi_B) \quad (4.35)$$

$$t(\vec{r}) = \frac{1}{2(1+S^2)} (\nabla\psi_A^2 + \nabla\psi_B^2 + 2S\nabla\psi_A\nabla\psi_B) \quad (4.36)$$

The difference between  $t(\vec{r})$  before and after the antisymmetrization provides a good approximation to the changes in the kinetic energy density introduced by the fermionic nature of electrons:

$$\Delta t(\vec{r}) = t^1(\vec{r}) + t^2(\vec{r}) = \frac{-S^2}{2(1+S^2)} (\nabla\psi_A^2 + \nabla\psi_B^2) + \frac{S}{1+S^2} \nabla\psi_A\nabla\psi_B, \quad (4.37)$$

where  $t^1(\vec{r})$  stands for the one center contributions, and  $t^2$  for the bicentric term. The results of the interference are easily analyzed at the bond middle point,  $R/2$ , although it is apparent along the whole bonding region. For a homonuclear diatomic molecule  $\Delta\rho(R/2)$  and  $\Delta t(R/2)$  at this point are given by:

$$\Delta\rho\left(\frac{R}{2}\right) = \frac{S(1-S)}{1+S^2} \rho_A\left(\frac{R}{2}\right) > 0 \quad (4.38)$$

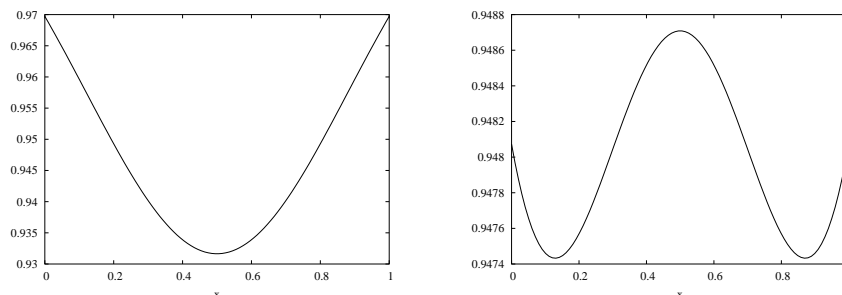
$$\Delta t\left(\frac{R}{2}\right) = \frac{-S(1+S)}{1+S^2} t_A\left(\frac{R}{2}\right) < 0, \quad (4.39)$$

where we have taken into account that the contragradience of the orbitals at  $R/2$ ,  $t_B(R/2) = -t_A(R/2)$  [33]. These relationships highlight the main characteristics of the exchange contribution in the bonding region: density increases and electrons become slower. The contragradience of the orbitals led Goddard and Wilson [33] to advance that the bicentric contribution to the kinetic energy is the main responsible for the localization of electrons in the bonding region. However, a closer look at the definition of this contribution reveals that this is not the case. As shown above, the effect of electron pairing in the bonding region is a decrease in their electronic kinetic energy, a fact that can only be accounted for by  $t^1(\vec{r})$ . Representation of  $t^2(\vec{r})$  along the internuclear line clearly unveils a straight line for a given  $R$ . This result is easily understood in terms of the  $H_2$  molecule with a STO basis set (exponent  $\zeta=1$ ):

$$\frac{S}{1+S^2} \nabla\psi_A\nabla\psi_B = \frac{S}{1+S^2} e^{-x} e^{-(R-x)} = \frac{S}{1+S^2} e^{-R} \quad (4.40)$$

Indeed, the representation of the localization function as derived from the bielectronic term (Fig. 4.12a) clearly suggest that it only gathers information from the atomic positions, and not from the local chemical bond. It is the result

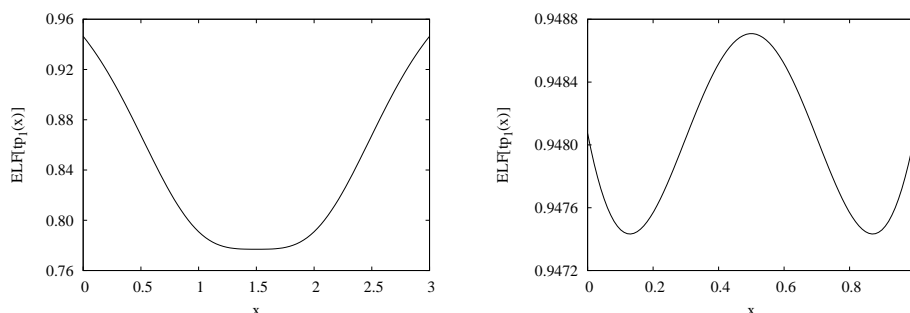




**4.12** ELF for Valence Bond Analysis at  $R=1.0$  bohr a) from  $t_p^2$ . b) from  $t_p^1$ . We have assumed the exponent  $\zeta$  to be 1.

of the kinetic energy increase induced by the decrease in interatomic distance, as imposed by the uncertainty principle. As the nuclei come together, electrons are better localized and their distribution of velocities clearly increases. Instead, the expected localization pattern arises from the representation of  $t^1$  (Fig. 4.12b), whose value reflects the net localization of electrons in between the atoms. This result is in agreement with the relevance given by Ruedenberg [6] to the mono-electronic interference population in bonding stabilization.

In order to check the ability of our  $\text{ELF}^{VB}$  to reproduce the process of bond formation, let's take the most common test bed, the ground state of the  $\text{H}_2$ , where most of the energy stems from the exchange-overlap term. It is well set that the VB approach provides a good qualitative description of the ground state interaction and, most importantly, it gives rise to a good description of the  $\text{H}_2$  dissociation. As expected, electrons are only localized at the nuclei for long H-H distances (Fig. 4.12a), whereas a bonding region appears as the atoms come closer together (Fig. 4.13b). At large distances, where virtually no overlap exists between the orbitals, the main contribution to the energy is due to the correlation of electrons, not accounted for in the HF approximation, and not reflected in the ELF picture (Fig. 4.13a). As orbitals come closer together, their overlap is not negligible anymore and exchange interaction arises [10]. The new overlap between orbitals gives rise to a non negligible probability of electrons being in both fragments. According to the Pauli principle, this overlap requires the antisymmetrization of the corresponding orbitals [34] and gives rise to the formation of the bond (see Fig. 4.13b). Contrary to the MO approach, this valence bond definition is able to provide a reliable picture of the covalent bond in  $\text{H}_2$  and of the process of bond dissociation. This is due to



**4.13** Valence Bond ELF profiles for different internuclear distances a)  $R=3.0$  a.u. b)  $R=1.0$  a.u. We have assumed the exponent  $\zeta$  to be 1.

the fact that the MO definition of ELF is based on same spin probabilities, and since there are only two electrons in  $H_2$ , it is one in the whole space. Although the ability of this approach to provide well differentiated basins is limited, since the different values of ELF at the bond maxima and saddle points lay very close together, it is indeed able to recover bond formation. Being based on the antisymmetrization itself, the valence bond approach is able to recover the most favorable location of bonding electrons in the middle of the internuclear distance.

#### 4.4.1.2 ELF and bond order: EDI

Given the fact that the main energetic term involved in the formation of a common covalent bond is the exchange contribution dictated by the Pauli principle [6, 34, 35], ELF turns out to be a good measure, just as many other indexes [19, 26, 28] of delocalization between basins. This relationship turns out to be extremely fruitful, since these indicators have been providential in the study of multicenter interactions and the nature and multiplicity of the covalent bond itself within molecules [36, 37]. Their calculation, however, is sometimes limited due to the difficult access to high-order density matrixes. This is especially the case in solid state simulations, where the analysis of the complete bonding pattern by the means of ELF and other localization indicators has remained aback with respect to the molecular realm for a long time due to a lack of applicable fluctuation parameters [38]. Recent bond analyses have shown that most bonding processes are well described by a Hartree-Fock approach [35, 39], i.e. correlated electronic do not play a decisive role. In the same line, ELF is able to provide a measure of fluctuations from one

electron properties. It is easily seen from Eqs. 4.35 that the exchange interaction is associated with delocalization of one electron over the neighbouring overlapping orbital [6, 40]. Indeed, delocalization indexes based on electron fluctuation over basins [41, 42] have long been used in the analysis of bond strength and multiplicity [4, 19, 26]. The relationship between the value of ELF along the interacting line and inter-basin delocalization is easily inferred from Eqs. 4.38 and 4.39. As fragments approach each other, electrons flow from the atom/molecule to the interfragment region electrons become slower in the interaction region. As overlap (or pressure) increases, these modifications along the interaction line result in a decrease of the ratio  $t_p/\rho^{5/3}$  (and hence a rise of the ELF value) at those places where it was earlier negligible, such as the first order saddle points or *bips*. The spatial distribution of the critical points and their  $\eta$  values are therefore crucial topological quantities required to gain deeper insight into the process of bond formation involved in polymerization. Indeed, the greater the *bip* value, the closer the relationship between the basins involved.

In fact, it can be easily seen from the definition of bond orders (Section 4.2.2) that they are mainly affected by the overlap between orbitals. Indeed, for a closed shell system under the valence bond approach (non orthogonal basis) the Wiberg bond index between atoms  $A$  and  $B$  is given by [21]:

$$B_{AB} = 4 \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} (PS)_{ab} (PS)_{ba} \quad (4.41)$$

In our test bed case, i.e. for a perfect homonuclear binary molecule described by orbitals  $\psi_1$  and  $\psi_2$ , the fluctuation is given by:

$$B_{AB}^{VB} = 4 \left( \frac{S(1+S)}{1+S^2} \right)^2 \quad (4.42)$$

The term  $\frac{S(1+S)}{1+S^2}$  is exactly the same as that for the Pauli kinetic energy term in Eq. 4.39 at the (3,-1) critical point. Indeed, since the increase in kinetic energy caused by the formation of a covalent bond is mainly related to the direction of the bond [43], it turns out rather intuitive to consider the internuclear (3,-1) critical point as a reasonable measure of delocalization between basins. The ELF value at this point, that we shall call EDI in the future EDI, (after “ELF delocalization index”) is directly related to delocalization measures, as shown in Fig. 4.14 for the Wiberg index. It can be seen that both indexes correlate quite well until the interatomic distance becomes too short.

In fact, the relationship between EDI and delocalization is also present in the reformulation of ELF made by Silvi [44] in terms of the spin pair composition (Section 2.2.4). Silvi has shown that the *kernel* of ELF is related to the integrated

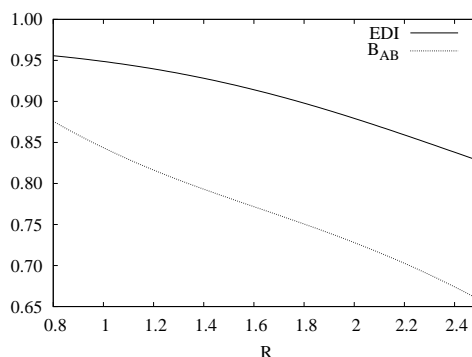
two particle density and the local charge as follows:

$$\chi = \frac{\bar{\Pi}(V(\vec{r}), V(\vec{r}))}{q^{5/3}} = \frac{\sigma^2 + q^2 - q}{q^{5/3}}, \quad (4.43)$$

where the second part of the expression makes use of the relationship derived by Dobson 2.2.4.1 for the variance  $\sigma^2$ . Since the charge  $q$  is independent from the position of sampling, the *kernel* of ELF can be understood as a direct measure of electron fluctuation. The results of Putz [45] and his interpretation of ELF as a measure of the error in the electron position and momentum point in this same direction. According to this author, the lower values of ELF are the most relevant ones since they identify regions where the uncertainty in the spatial localization of the electrons is very low. Moreover, this result throws light into the meaning of the integrations within the basins delimited by zero flux ELF surfaces. The relationship of ELF with the charge-independent curvature of the Fermi hole indicates that ELF separatrices are connected with the existence of minimum inter-basin delocalization. Therefore, ELF would divide the space in regions analogous to the *loges* of Daudel. This view would be in agreement with a minimization of Pauli repulsion in the system through a minimization of the overlap between regions of electron localization and the maximization of the separability and independence of such regions. Indeed, the fact that the charges provided by the integration of the ELF basins are so close to the chemically expected values, clearly indicates that these basins enclose the physical meaning of electronic pairing. The relationship between EDI and delocalization is in agreement with the metallicity index proposed by Silvi and Gatti [46] as well as in the wide-spread bifurcation diagrams [32, 47, 48]. It also associated with the proposal by Savin to associate perfect ELF basins with perfectly localized orbitals [49, 50]. In this hypothetical case, the overlap fulfills  $S_{ij}(\Omega) = \delta_{ij}\delta_{j\Omega}$ , so that the overlap at the border of the perfectly localized orbital is zero and so is the ELF, since  $t = \nabla\psi = \infty$ . The above paragraph shows, that in fact, the goodness of the localization can be measured in terms of the EDI. All in all, these ideas point in the direction of taking the low ELF values as a measure of delocalization. Just as the high ELF values are a measure of localization within a basin, the separatrices are a measure of delocalization between basins, with the 0.5 value as the value of “no-localization”.

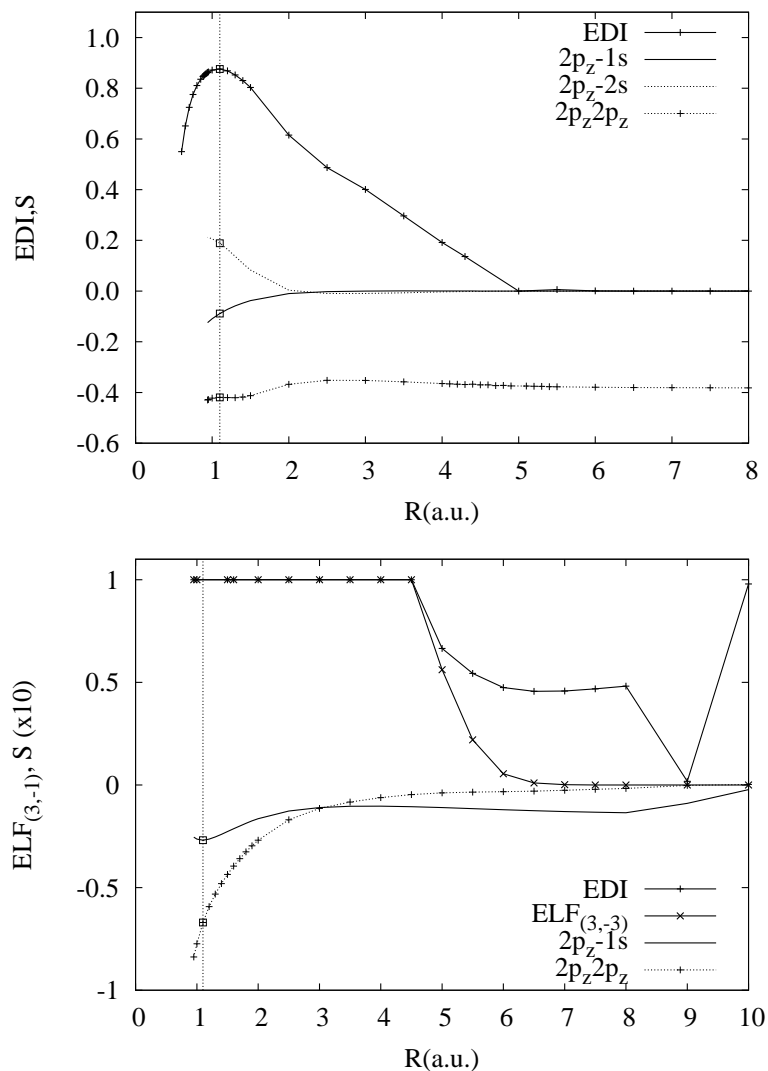
#### 4.4.1.3 Bond formation and ELF

The evolution of bond orders provides an intuitive visualization of the progress of electronic reorganization along a reaction path. Hence, it is not surprising to find that electron distribution indicators are equivalent to delocalization indexes [28, 51].



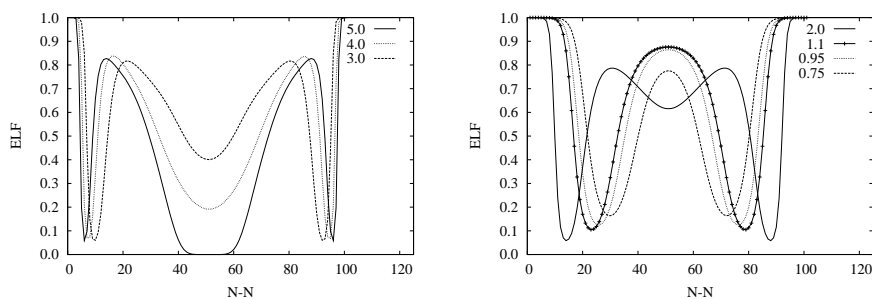
4.14 Correlation between the Wiberg index and EDI under the VB approximation for the  $H_2$  molecule.  $R$  is the interatomic distance in a.u. and  $\zeta=1$ .

From this standpoint, it is interesting to check whether the analysis of EDI along a reaction path enables to characterize the degree of bond formation in the system. For comparison with previous studies of bond formation [23, 52], and due to their correct description provided under the mono-electronic approximation [35],  $N_2$  and  $LiH$  have been chosen to exemplify the dissociation of a multiple and a polar bond, respectively (Fig. 4.15). The homopolar covalent bond of  $N_2$  (Fig. 4.15a) shows the expected (Eq. 4.42) increase of EDI as the equilibrium bonding-distance ( $R_{eq}$ ) is approached. These bonding changes, as well as their regimes, are in agreement with recent Fermi Hole based (SEDI and DAHF) results [35]. Moreover, comparison of the evolution of the EDI with the energetic profile clearly shows that the stable conformation is located very close to the maximal EDI. Hence, a stability criterion arises in real space analogous to the “maximal overlap principle” [53]. The analysis of ELF profiles turn out very enlightening in the analysis of this energy-localization link. Fig. 4.16 shows that in a first place, the appearance of the bond localization region takes place in association with the energetic well along the stretching direction, i.e. to stabilization due to incipient bond formation. In other words, the quantum interference is not only responsible for the charge accumulation in the bond region, but also makes an important contribution to the bonding stabilization [54]. Energy stabilization progressively increases as the bond is being formed until the equilibrium conformation is reached. At this point, a maximum is reached in the bond localization. At smaller interatomic distances, the localization region becomes narrower, inducing a decrease in EDI. This effect is associated with the abrupt increase in kinetic energy that takes place at  $R < R_e$  [6].

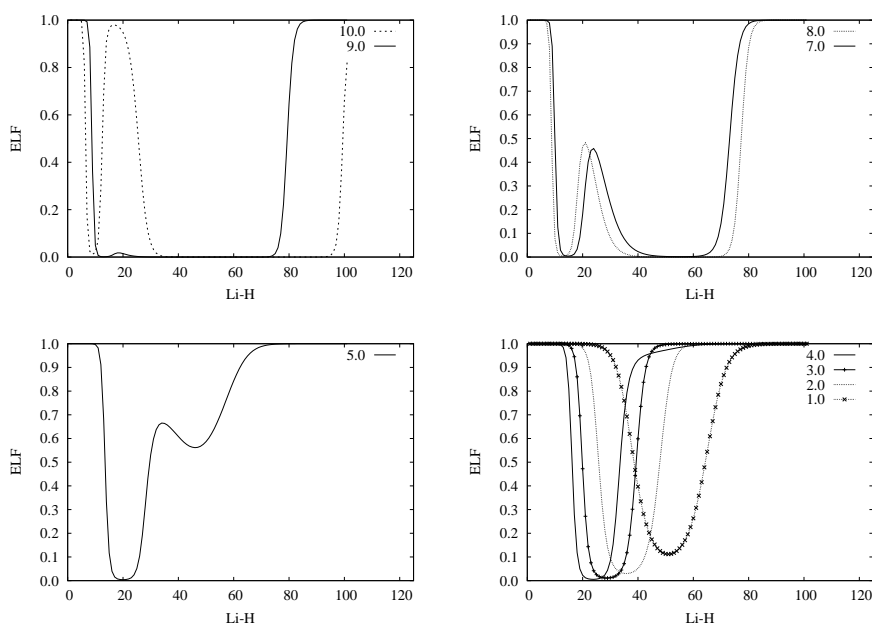


**4.15** EDI along molecular stretching of the internuclear axis  $R$ . a) N<sub>2</sub> b) LiH. Relevant overlaps ( $S$ ) are also shown. The energetically stable configuration is highlighted by a vertical line and the magnitude of the variables by squares. All units in a.u.

It has been argued that the independent electron approximation (HF) provides in many cases [35, 39] a good description of chemical bonding, and hence, the pair density descriptors can be approximated by charge-dependant



**4.16** ELF 1D-profile along bonding direction in  $N_2$  (bohr). Two separated graphs are presented for clarity. The stable configuration corresponds to the line with crosses.



**4.17** ELF 1D-profile along bonding direction in LiH (bohr). Several graphs are presented for clarity. The stable configuration corresponds to the line with crosses.

indexes. This picture would be in agreement with the association of bond charges,  $N_b$ , to bonding indexes [32]  $B_{AB} \simeq 0.5N_b$ , as well as with the observation of bond order conservation along exchange reactions [55]. The evolution

of bond charges across the  $N_2$  dissociation (Fig. 4.18a) reveals two interaction zones, at 6 and at 2.5 bohr. Although the bond population at the stable configuration is able to characterize the bond order in  $N_2$  as 2.5, the ability to recognize the most stable configuration is restrained to the EDI.

In order to analyze the differences that polarity introduces in the process of bond formation, the dissociation of LiH into neutral species is shown in Fig. 4.15c. At long interatomic distances the purely atomic pattern is observed, with two shells for the Li and one for the H (see line for  $R=10$  bohr in Fig. 4.17c). As the atomic clouds start to interfere, an exchange interaction arises between Li and H, identified by an increase in EDI ( $R=9.0$  bohr). The low EDI value identifies a weak metallic-type interaction [17, 46]. This situation becomes unstable at around 5 bohr, when a the spurious Li-H disappears (see Fig. 4.18b) due to a sudden charge transfer towards the H with the concomitant loss of the bond basin (see EDI in Figs. 4.15 and 4.17c and  $\Delta q$  in Fig. 4.18b). The widely-documented ability of ELF to characterize bonding situations enables then to shed light on the puzzling Fermi hole results on the nature of the medium range Li-H interaction [23]. In this case, since no covalent interaction is present at the stable configuration, the maximal EDI principle turns out be mute, and it is necessary to resort to quantities, such as orbital overlap in order to seek the instability fingerprint: overlap of the  $2p_z$  orbital with the  $1s$  core orbitals is observed in Fig. 4.15b for  $R < R_e$  to be associated with the energetic wall of the ionic bond [34].

#### 4.4.2

##### Energetics and ELF

The quantum interference is not only responsible for the charge accumulation in the bond region, but also makes an important contribution to the bonding stabilization [54]. The Wiberg index enables to relate both effects by means of [56]:

$$E_{ex} = -\frac{1}{2}W_{AB}\omega_{AB}, \quad (4.44)$$

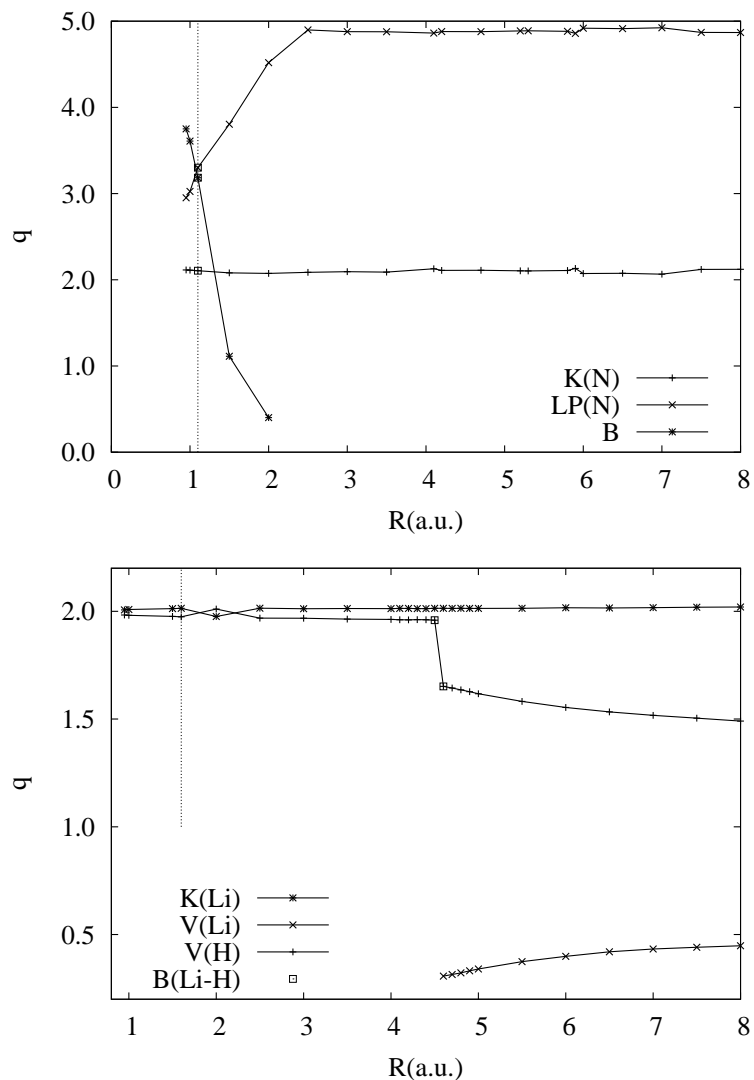
where  $\omega_{AB}$  is the Coulomb integral. This result, provides a correspondence between ELF and the energetic term  $E_{ex}$ :

$$E_{ex} \propto \eta_{(3,-1)} \quad (4.45)$$

But which are the physical homologues of the rest of Morokuma terms in bonding space? Firstly, the ability of ELF to integrate to the right number of electrons within Lewis entities provides a straightforward measure of the electrostatic interaction between charged fragments,  $i$  and  $j$ :

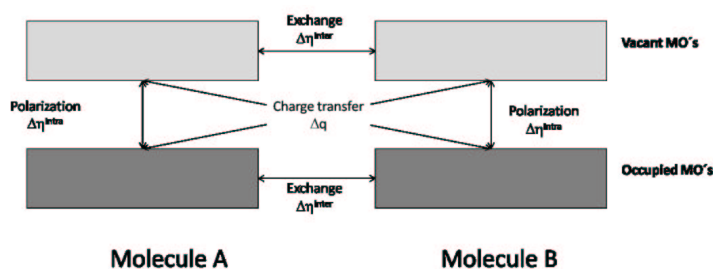
$$E_{ct} \propto q_i q_j \quad (4.46)$$





**4.18** Evolution of basin charges along compression of a) N<sub>2</sub> b) LiH. The stable configuration is highlighted with a vertical line. Squares also highlight the magnitude of the variables at this point in N<sub>2</sub>, whereas they highlight the charge transfer in LiH. Interatomic distance in bohr, charges in electrons.

Secondly the polarization of the fragments can be accounted for by several indexes introduced in Section 5.2.2.4. Since polarity can be viewed as a spe-



**4.19** Interaction and mixing of molecular orbitals via various of the interaction components of Kitaura and Morokuma [10] and their relationship to local and global properties of ELF.

cial orientation of the valence of an atom towards neighboring atoms, indexes of the shape of ELF basins measures the polarization of a basin. ELF shows nearly spherical isosurfaces in the unperturbed atom, whereas they split up into rather convex oriented surfaces at the *bip* value in polarized compounds. The difference between the ELF values at the maxima and intra-shell *bip* points gives an idea of the delocalization between the basins of the valence:

$$E_{disp} \propto \Delta\eta^{val} = \eta^{(3,-3)val} - \eta^{(3,-1)val,intra} \quad (4.47)$$

The Lyapunov exponents at the valence attractor,  $\lambda_1^{(3,-3)val}$  and  $\lambda_2^{(3,-3)val}$  also account for the deformation of the valence basins towards the neighboring atoms, the former rising in value, and the latter decreasing in as much as the ionicity does. Alternatively, the deformation induced by polarization in the valence basins can be quantified in a very intuitive manner by the difference in the radii of the valence attractors and the intra-shell *bips*:

$$E_{disp} \propto \Delta r_{-1}^{val} = r^{(3,-3)val} - r^{(3,-1)val,intra} \quad (4.48)$$

The size dependency of the above indexes should be taken into account, and therefore they should be re-scaled accordingly (e.g. dividing by the atomic radii) if different families are to be compared.

Basic MO analysis shows that charge transfer from the occupied orbitals in one fragment to the virtual fragments of the other has a net effect on the bond order of the molecules. In this case, the covalent bond already has an associated basin, so instead of using the ELF at the (3,-1) critical point, the basin population ( $q_b$ ) can provide a good measure of bond order,  $B \propto q_b/2$  [32]. Hence, the energy changes related to charge transfer can be accounted for by:

$$E_{ct} \propto q_b \quad (4.49)$$

The relationship of this terms and the local and global properties of ELF are collected in Graph 4.19. An example of this partition method can be found in Section 6.1.

#### 4.4.3

#### **Conclusions**

We have introduced a formulation of the Electron Localization Function within the valence bond approach that enables to understand the qualitative changes that this function suffers upon bond formation. Moreover, the analysis of this changes enables to relate the EDI (ELF value at the (3,-1) point) with electron delocalization, hence introducing an easy and visual monoelectronic index for pair fluctuation. This finding is especially relevant for solid calculations, whereby pair density related fluctuation indexes are not easily available. Finally, the relationship between delocalization and electron reorganization along a reaction path has been exploited in some representative examples, showing the inherent relationship between the Morse curve and electron localization within a molecule. It has been found that the energetic well is associated with the incipient formation of the bond, and that the stable conformation is related to a maximum in the EDI, enabling to formulate a “maximal localization principle” for the stability of covalent compounds.

## References

- 1 V. Polo, J. Andrés, R. Castillo, S. Berski, y B. Silvi. *Chem. Eur. J.*, **10**:5165, 2004.
- 2 X. Krokidis, S. Noury, y B. Silvi. *J. Chem. Phys. A*, **101**:7277, 1997.
- 3 H. Eyring. *J. Chem. Phys.*, **3**:107, 1935.
- 4 D. G. Truhlar. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**:7584, 1972.
- 5 G. Lendvay. *J. Phys. Chem.*, **98**:6098, 1994.
- 6 K. Ruedenberg. *Rev. Modern Phys.*, **34**:326, 1962.
- 7 A. J. Stone. *The theory of intermolecular forces*. Oxford University Press, Oxford, UK, 2ª edición, 2000.
- 8 K. Morokuma. *J. Chem. Phys.*, **55**:1236, 1971.
- 9 M. Gutowski y L. Piela. *Molec. Phys.*, **64**:337, 1988.
- 10 K. Kitaura y K. Morokuma. *Int. J. Quantum Chem.*, **10**:325, 1976.
- 11 W. A. Sokalski, P. C. Hariharan, y J. J. Kaufman. *J. Phys. Chem.*, **87**:2803, 1983.
- 12 W. A. Sokalski, S. Roszak, P. C. Hariharan, y J. J. Kaufman. *Int. J. Quantum Chem.*, **23**:847, 1983.
- 13 R. McWeeny. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, London, UK, 2ª edición, 1992.
- 14 E. Francisco, A. M. Pendás, y M. A. Blanco. *J. Chem. Theory Comput.*, **2**:90, 2006.
- 15 W. Heitler y F. London. *Z. für Phys.*, **44**:455, 1927.
- 16 J. Gerratt, D. L. Cooper, P. B. Karakov, y M. Raimondi. *Chem. Soc. Rev.*, **26**:87, 1997.
- 17 L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, New York, 1960.
- 18 C. A. Coulson. *Proc. R. Soc. A*, **169**:413, 1939.
- 19 K. B. Wiberg. *Tetrahedron*, **24**:1083, 1968.
- 20 N. P. Borisova y S. G. Semenov. *Vestn. Leningr. Univ.*, **16**:119, 1973.
- 21 M. S. de Giambiagi, M. Giambiagi, y F. E. Jorge. *Theor Chim Acta*, **68**:337, 1985.
- 22 I. Mayer. *Int. J. Quantum Chem.*, **97**:270, 1983.
- 23 R. Ponec, G. Yuzhakov, y D. L. Cooper. *J. Phys. Chem. A*, **107**:2100, 2003.
- 24 <http://home.swipnet.se/w48087/faglar/materialmapp/teorimapp/ekt1.htm>.
- 25 A. J. Coleman y D. O'Shea. *Phys. Rev. B*, **22**:3428, 1980.
- 26 J. Cioslowski y S. T. Mixon. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**:4142, 1991.
- 27 R. H. Abraham y J. E. Marsden. *Foundations of Mechanics*. Addison Wesley, Reading, MA, 1994.
- 28 X. Fradera, M. Austen, y R. Bader. *J. Chem Phys A*, **103**:304, 1999.
- 29 R. Ponec. *J. Math. Chem.*, **21**:323, 1997.
- 30 R. Ponec y D. L. Cooper. *J. Molec. Struct.*, **727**:133, 2005.
- 31 R. Ponec y D. L. Cooper. *Faraday Discuss.*, **135**:31, 2007.
- 32 A. Savin, B. Silvi, y F. Colonna. *Can. J. Chem.*, **74**:1088, 1996.
- 33 W. A. Goddard y C. W. W. Jr. *Theor Chim Acta (berl.)*, **26**:211, 1972.
- 34 F. M. Bickelhaupt y E. J. Baerends. *Rev. Comput. Chem.*, **15**:1, 2000.
- 35 D. L. Cooper y R. Ponec. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**:1319, 2008.
- 36 B. Silvi y A. Savin. *Nature*, **317**:683, 1994.
- 37 T. F. Fässler y A. Savin. *Chem. Unserer Zeit*, **31**:110, 1997.
- 38 C. Gatti. *Z. Kristallogr.*, **220**:399, 2005.
- 39 I. Mayer. *Faraday Discuss.*, **135**:131, 2007.
- 40 A. M. Pendás, E. Francisco, M. A. Blanco, y C. Gatti. *Chemistry*, **13**:9362, 2007.
- 41 R. F. W. Bader y M. E. Stephens. *Chem. Phys. Lett.*, **26**:445, 1974.
- 42 R. F. W. Bader y M. E. Stephens. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**:7391, 1975.
- 43 M. J. Feinberg y K. Ruedenberg. *J. Chem. Phys.*, **54**:1495, 1970.
- 44 B. Silvi. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**:256, 2004.

- 45 M. V. Putz. *Int. J. Quantum Chem.*, **105**:1, 2005.
- 46 B. Silvi y C. Gatti. *J. Phys. Chem.*, **104**:247, 2000.
- 47 M. Calatayud, J. Andrés, A. Beltrán, y B. Silvi. *Theoret. Chem. Acc.*, **105**:299, 2001.
- 48 M. Kohout, F. R. Wagner, y Y. Grin. *Theor. Chem. Acc.*, **108**:150, 2002.
- 49 A. Savin. *J. Chem. Sci.*, **117**:473, 2005.
- 50 A. Savin. *J. Molec. Struct.*, **727**:127, 2005.
- 51 R. Ponec, G. Yuzhakov, y D. L. Cooper. *J. Phys. Chem. A*, **107**:2100, 2003.
- 52 R. Ponec y D. L. Cooper. *Faraday Discuss.*, **135**:31, 2007.
- 53 V. Magnasco y C. Costa. *Chem. Phys. Lett.*, **403**:303, 2005.
- 54 I. Mayer. *Int. J. Quantum Chem.*, **29**:73, 1986.
- 55 H. S. Johnson. *Advan. Chem. Phys.*, **3**:131, 1960.
- 56 H. Fischer y H. Kollmar. *Theor. Chim. Acta*, **16**:163, 1970.

**Part III**  
**Applications: recovering the Lewis picture in solids**



## 5 Static: Structure and properties

*“Como las secretarias de mi facultad: son 4 y nunca encuentras a más de 2 simultáneamente. Casi como electrones...”*

*M. Montero Campillo*

The application part of this Ph. D. Thesis has been divided in two chapters. The first one is mainly dedicated to the static picture of solids, the second one to changes in the chemical bonding. Some particular results could be presented in either of the two chapters. We have tried to avoid as much as possible overlaps and repetitions in the presentation of all the information derived from the application of the ELF topological analysis to the solid state. We apologize if this goal has not been completely achieved. The organization of these two chapters has been driven by the type of system, trying to cover the traditional bonding patterns in which solids are classified. Our purpose is to derive general conclusions that can be extended to other systems. Along the development of this Thesis, we have initiated collaborations with other theoretical and experimental groups, and some specific problems have been also addressed. Several research papers have been published or are in the process of being submitted. The formal structure of these manuscripts is maintained in the following sections. This option allows reading each section in an independent manner and simplifies writing this part of the document, although some disconnection between sections may be found. For this reason, introductions to chapters and sections have been written with the aim to center the reader in the general context of the Thesis.

Along the first part of this Thesis, we have collected a number of ELF applications in the literature that prove the ability of the electron localization function as a tool to understand pair localization in the sense of Lewis analyses. Indeed, it has been able to qualitatively unveil the bonding pattern in many doubtful situations [1,2] and to provide quantitative information by means of



its topological analysis in many others [3,4]. The solid state, due to the complexity and diversity of chemical interactions it shows, constitutes a vast scope field to illustrate the performance of this formalism. The electron localization function was first applied to the solid state by Savin *et al.* [5] in a seminal paper that established the relationship of ELF with the Pauli repulsion principle and introduced the function to the DFT framework. This formulation was then adapted to analyze pair localization in diamond and other group-IV related compounds. Following applications of ELF to solid-state were mainly related to the characterization of bonding in intermetallic and Zintl phases, whereby ionic, covalent and delocalized interactions may occur simultaneously [6,7]. In 2000, Silvi and Gatti [8] envisaged the study of numerous metals in the *B1* and *B2* phases in order to establish the common features that characterize the metallic behavior. They ended up with the concept of localization window, which by means of the difference between the ELF at the maxima and the bond valence critical points, quantifies the delocalization across the crystal. It is the purpose of this chapter to progress in the quantitative analysis of ELF in the solid state thanks to the code introduced in Section 3.5. With this aim in mind we will revisit the nature of the chemical bond in a wide variety of solids, making emphasis on the properties that can be derived from their electron pairing.

The first section of this chapter will be devoted to the analysis of the compressibility along the periodic table. This property gathers fundamental information concerning cohesion in condensed matter, which can be used to differentiate closed shell interactions from systems with electron sharing bonds. Simple interpretative rules on how the solid phases of the elements behave under high pressure conditions will be given. Secondly, we will analyze in depth the properties of the alkali halides, main representatives of the ionic solids, trying to unveil their static and dynamical behavior features from their localization pattern. The relationship between localization and superconductivity in molecular solids will be developed in the third section taking a molecular phase of  $O_2$  as a test bed system for this purpose. In the fourth section, we will present a critical examination of the Bond Charge Model in order to provide new insights in the cohesion of covalent crystals. A reformulation of the model provides parameters able to quantitatively account for structural, mechanical and electronic observable properties of these systems. Finally, an example will be given whereby the localization of lone pair electrons enables to understand the structure of a newly synthesized solid, the  $\epsilon$  phase of  $CaTe_2O_5$ .

## 5.1

### Elements: compressibility along the periodic table

Ever since the discovery of the periodic table by Mendeleiev, one of the tasks of Chemistry has been to organize properties of matter into a tabular form in an attempt both to understand and to develop science as well as technology. Given the fact that elastic response to pressure lays among the most fundamental attributes of materials, phenomenological equations and theoretical models have been continuously elaborated since the beginning of the XX century [9, 10] in order to explain and predict the compressibility of crystalline materials. Many of the standard equations

of state in use for solids come from these works. It is also well known that the zero pressure bulk modulus ( $B_0$ ) of elements follows a systematic trend along the Periodic Table, that correlates with the average valence electron density (the ratio between the valence electron population and the corresponding volume) [11]. In spite of the clear usefulness of this core-valence separation, so wide-spread in other fields, a quantitative interpretation in quantum chemical terms of the effects of pressure on materials remains unsettled. This has been due to the lack of a theoretical methodology enabling chemists to unequivocally define, in the first place, and to quantify, in the second place, electron-shell volumes and charge populations in solids. Moreover, the valence shell of elements in the solid state can display different behaviors as we go from monoatomic molecular crystals (He, Ne, ...) or diatomic molecular crystals ( $N_2$ ,  $O_2$ , ...), to metals (Li, Be, ...) or covalent solids (C, Si, ...). It seems, therefore, necessary to resort to a thinner partition of the valence shell into other sub-regions able to account for this variety of situations. Chemists do so defining bond and lone electron pairs. It is our point of view that an unambiguous partition of the three dimensional (3D) space into core and valence shells and sub-shells, further split in regions associated with bond and lone electron pairs, can contribute to a global understanding of the compressibility of solids. The topology of ELF provides such a partition, and the integration within the above basins of space and charge allows to assign volumes and electron populations to each of them. Thus, the equations of state and the average electron density for all these chemical regions will be at hand.

In this section, it is our aim to illustrate how the information contained in the crystalline wavefunction can be quantitatively translated to the macroscopic compressibility in terms of chemical (core, valence, bond, lone pairs) contributions. Our target systems are the crystalline phases of many of the elements of the first three rows of the periodic table. We have computed volumes and charges at different pressures for all the regions or basins in which the ELF divides their respective unit cells. Systematic trends have been recovered and general behaviors will be proposed. The validity of the empirical relationships based on the average electron density of pressure sensitive regions

proposed by Gilman [11], are hereby tested by means of the quantitative and theoretically grounded analysis of valence properties provided by the topological analysis of the ELF. In addition, the ELF description of the chemical bonding clearly reveals that electrostatics plays a capital role in the stiffness of metals and covalent solids, whereas Pauli repulsion should be accounted for in molecular and ionic compounds. We discuss our approach in connection with other well-established theoretical models trying to identify the new points raised from our contribution.

First of all, the computational details will be briefly summarized. Then, we will deal with the pictures provided by ELF in order to understand how pressure affects solids of different chemical nature. Our analysis on the response to pressure of the solids of most of the chemical elements with atomic numbers up to  $Z=20$  will come next. The section will end up with the main conclusions derived from this study.

### 5.1.1

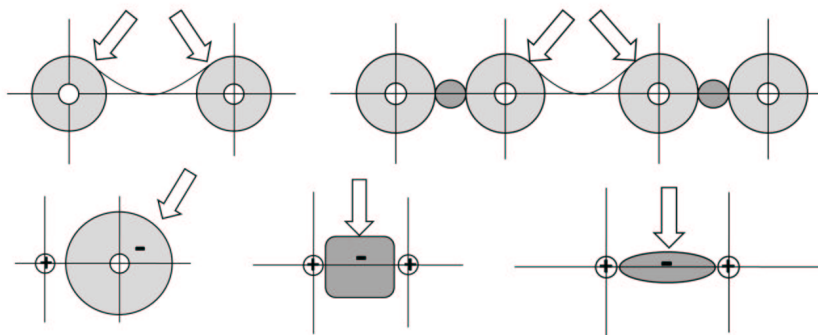
#### Computational details

We have followed a first-principles methodology based on the density functional theory under the local density approximation as implemented in the CRYSTAL98 package [12]. Basis sets have been taken from literature sources and standard computational parameters have been checked to assure convergence in the calculations. CRYSTAL98 has been used to calculate the total energy and the electronic structures at different unit cell volumes of the crystalline phases of most of the chemical elements with atomic numbers up to  $Z=20$ . The energy-volume data for each of the compounds provide the necessary input data to evaluate the corresponding equation of state (EOS) parameters: the equilibrium volume ( $V_0$ ), the bulk modulus ( $B_0$ ), and its first pressure derivative ( $B'_0$ ) evaluated at zero pressure.

The macroscopic compressibility ( $\kappa$ ) of the crystal can be expressed as a sum of contributions from these chemically meaningful basins:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} = \sum f_i \kappa_i, \quad (5.1)$$

where  $f_i = \frac{v_i}{V}$  is the fractional occupation volume of the  $i$ -th basin. This equation holds if we keep the same formal definition of the basin compressibility as for the bulk,  $\kappa_i = -\frac{1}{v_i} \frac{\partial v_i}{\partial p}$ , and we apply the volume additive equation  $V = \sum_i v_i$  [13, 14]. Here  $V$  and  $v_i$  refer to a formula unit in the cell. Thus, not only basin volumes and charge populations are additive, but compressibilities too, which leads to the potential rationalization of the macroscopic response of solids to pressure in quantum chemical contributions.



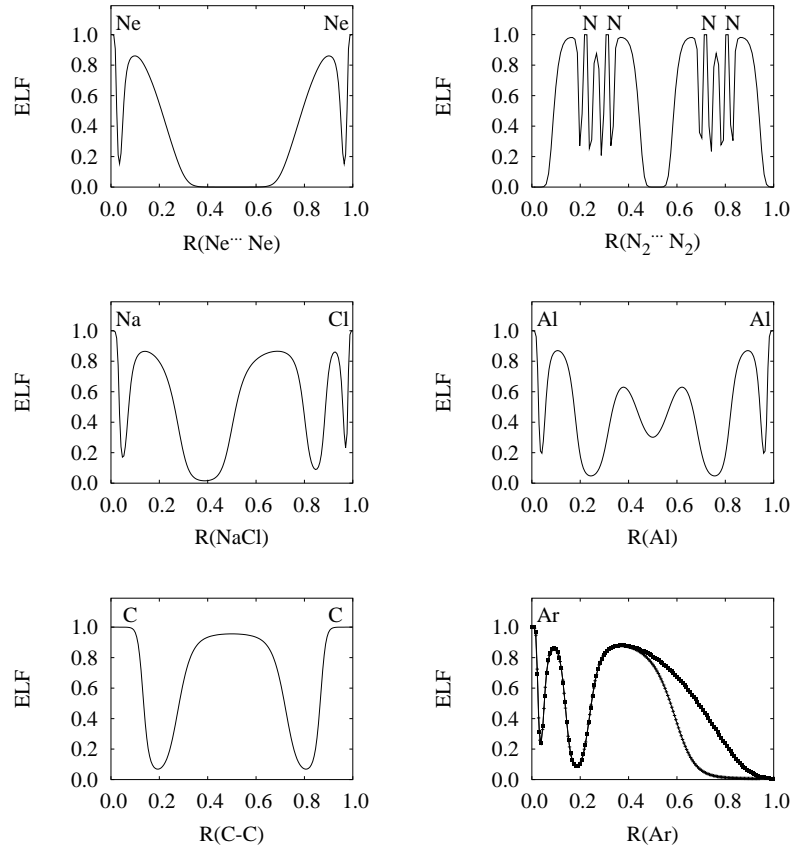
**5.1** Bonding patterns in solids. From left to right and up to down: molecular monoatomic, molecular diatomic, ionic, covalent, and metal. Arrows point to pressure sensitive basins. Dark regions stand for shared electrons, lighter ones for unshared electrons, and white ones for core electrons.

### 5.1.2

#### ELF profiles under pressure

The action of pressure on a solid follows the general rule of “a chain is no stronger than its weakest link”. This means that the easiest regions to be compressed in the solid are the ones that contribute to a greater extent to the densification process induced by pressure. No matter this simple statement may seem, it is of continuous help when trying to rationalize the response of systems to hydrostatic pressure. Equation 5.1 serves to illustrate this behavior. In many instances, the sum over the basin contributions is reduced just to one term, that of the basin with the greatest compressibility. This is so because the greatest compressibility is usually accompanied by the highest occupation fraction, and the rest of the terms becomes negligible. Thus, a good strategy to understand the stiffness of materials starts identifying which is the most sensitive basin to pressure effects and the forces acting within it.

Let us consider the simple schemes of bonding patterns present in solids as depicted in Fig. 5.1. The universal binding energy relation (UBER) model [15, 16], establishes correlations between electron density, bond strength, and the bulk modulus of materials (see also Ref. [11]). Therefore, we can assume that regions with low average electron density are the natural candidates to be more affected by pressure. According to this chemical knowledge (and also to our quantitative analysis below), these regions can be clearly identified with arrows in each of the bonding schemes of Fig. 5.1. If we move now to the ELF 1D profiles (Fig. 5.2), it is found that in all cases these regions correspond to



**5.2** ELF profiles along the bonding path in solids: (a) molecular monoatomic (Ne), (b) molecular diatomic ( $N_2$ ), (c) ionic (NaCl), (d) metal (Al) and (e) covalent (C-diamond), (f) molecular monoatomic (Ar) at two pressures. Arrows point at pressure sensitive basins.  $R$  is a reduced (relative) coordinate, except in Ar, where  $R$  is in Å.

the basins with lower ELF values, and more specifically with the outermost part of the basins where ELF is not negligible.

It is worth describing in detail these ELF profiles, and we take as a first example that of the diatomic  $N_2$  molecular crystal (see Fig. 5.2b). We only refer to the left half of the plot since the curve is symmetric with respect to  $R(N_2 - N_2) = 0.5$ , where  $R$  is a reduced length coordinate. The two highest maxima are associated with the K-shells ( $1s^2$  electrons) of the two N atoms. Between these two peaks, there is a bonding basin with electrons highly localized

corresponding to the  $N_2$  triple bond. For our purposes, the most interesting features appear in the basin the arrows are pointed to. These are the basins of the lone pair electrons, which spread out towards the other  $N_2$  molecule. A first order saddle point is found between them, and the ELF value at this point is negligible. This reflects the description of the solid with strongly orthogonalized molecular-like ( $N_2$ ) wavefunctions [17], which results in the absence of charge flow between  $N_2$  molecules as pressure is applied: Pauli prevents the occurrence of intermolecular overlaps. The same happens in the monoatomic Ne crystal and in between  $Na^+$  and  $Cl^-$  in NaCl.

For all these situations, we have found an interesting result: only the outermost part of the pressure active basins, that starting at the most external maximum of the ELF profile, is compressed. This can be interpreted as the result of the Pauli principle that prevents electron mixing with the core as well as with other units. Hence, on the one hand, a minimal distance between non orthogonalized orbitals is preserved and the compression does not affect the ELF well. On the other hand, the core structure is also maintained, so that the only part of the valence that can subsume the pressure is the localized valence. Furthermore, due to the monosynaptic nature of this basins the only part that is affected is the tail, as illustrated in Fig. 5.2f, where the 1D ELF profile for Ar is plotted at two different pressures. In addition, we should bear in mind that these closed-shell and lone pair basins contain electrons of the same spin and, again, Pauli repulsion difficulties their compression.

As regards metal and covalent solids, the corresponding 1D ELF profiles clearly illustrate the electron shell structure of the atoms (high ELF values for the K-shell in C-diamond and for the K- and L-shells in Al) with bonding basins between them marked with the *pressure* arrows. In both cases, the valence basins belong to two (or more) atoms, so that both the ELF and the density have high values along the bonding direction and both contours of the basin are subject to compression. Furthermore, since these basins feel several strong potential from neighboring atoms, they are confined to smaller regions of space, that obviously lead to smaller compressibilities. The high ELF values of the bonding basin in C-diamond reveal highly localized electrons with directional C-C bonds, whereas in Al lower ELF values are associated with electrons delocalized among different bonding basins yielding a minimum in this 1D profile (see Fig. 5.2d and e). Notice that the charge population, the average electron density, and the ELF values are lower in metals than in covalent bond basins since in metallic elements the number of valence electrons (up to 3) is also lower, and the valence electrons are not completely paired. In fact, it is a common feature that the saddle point ELF value raises and the ELF values in the bonding basin decrease with pressure leading to a greater delocalization of the electron density [18].

A general principle in the pressure induced densification process on solids is the shortening of nearest neighbor distances if no phase transitions occur. This shortening is accompanied by a raise on the chemical potential ( $\mu$ ) of the solid. At constant temperature,  $\mu$  always increases with  $p$ , and, in order to keep it as low as possible, volume is reduced. But this reduction makes the electronic energy increase until a final equilibrium balance is reached. In metals and covalent solids, the approaching of atoms is achieved by reducing the volumes of the bond basins. Molecular and ionic crystals develop towards denser structures as pressure is applied reducing the volume of their lone pair basins and valence closed shells, respectively.

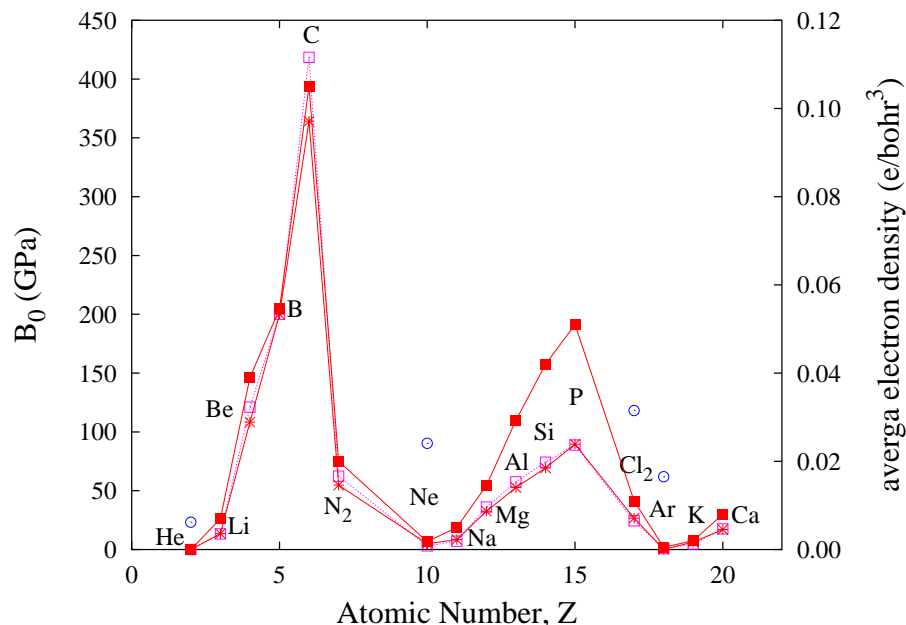
We can conclude that two main classes of compounds exist, as far as the effect of pressure is considered. On the one hand, metal and covalent crystals (from now on called “type A solids”) are mainly affected by strong forces. On the other hand, molecular and rare-gas solids (from now on called “type B solids”) are characterized by the presence of lone pair basins (in which electrons belong to just one atom) and stabilized by weak interactions. Whereas in the type A systems the increase of interelectronic repulsions correlates with the material stiffness, type B solids can be seen as closed shell systems in which the underlying compression mechanism arises from the resistance to overlapping imposed by the Pauli Principle [11].

### 5.1.3

#### Chemical contributions to compressibility

Crystallographic as well as macroscopic and basin EOS parameters are collected in Table 5.3. This table also contains the average electron density and the volume occupation fraction of each of the basin types in which the corresponding unit cells of the solid elements of the  $sp$  block are divided. From this Table, we have used  $B_0$  calculated values to plot the inverse of the bulk compressibility, along with the inverse of the compressibility of the basin more sensitive to pressure in each crystal, in Fig. 5.4.

The first question we would like to address is how the bulk compressibility compares with the compressibilities of the different basins resulted from the ELF partition. For all the studied solids, we have found that the value of the crystal compressibility is well reproduced by the sum of the basin contributions (eq. 5.1), with errors of the order of 1%-3%. It can be seen from eq. 5.1 that two factors determine the contribution of the different basins to the total crystalline compressibility: on the one hand the relative volume and, on the other hand, the basin compressibility. In all cases, and due to both factors, it is always possible to identify just one ELF valence basin for each crystal as the basin that controls the pressure response of the crystal. This is apparent in Fig. 5.4, where it is illustrated that not only the bulk modulus of each crystal

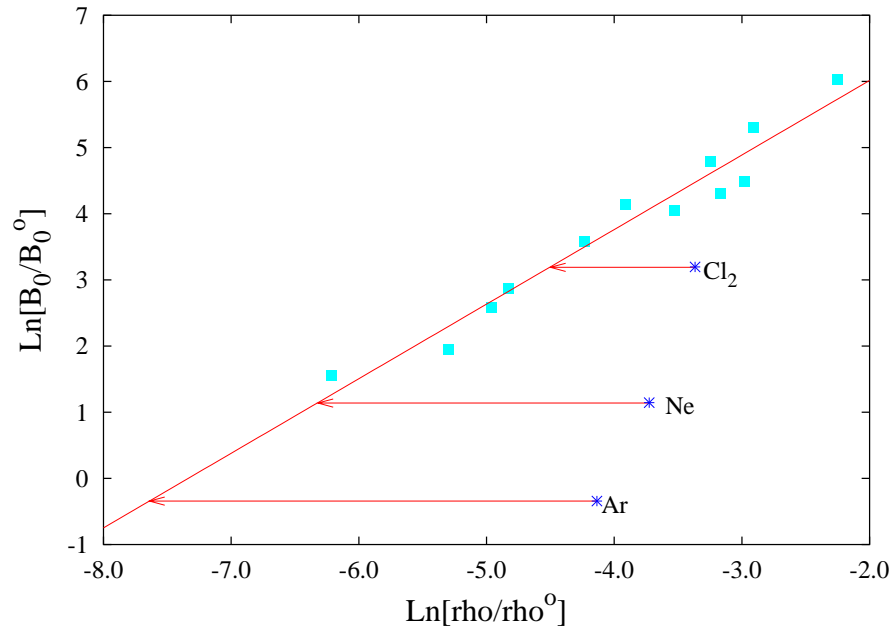


**5.4** Dependence on the atomic number of bulk (empty squares) and valence basins (stars) compressibilities for most of the solid elements of the  $sp$  block with  $Z < 20$ . Computed average electron densities of these basins (filled squares) are also included using the right  $y$  scale. Empty circles stand for uncorrected electron densities of He, Ne,  $\text{Cl}_2$ , and Ar.

and that of the *controlling* basin follow the same periodic trend, but also their absolute values are very similar. This is a consequence of the general rule stated above, and reflects the fact that compressibility is a chemical property originated by valence electrons that are clearly identified by the topological partition of the ELF. Another consequence of this rule is the fact that the bulk moduli of the *controlling* basin is generally lower than the crystal value. Some slight exceptions (Ne, Na, P) to this rule are found that can be attributed to an inaccurate determination of the wavefunction within the methods above described for these solids (density functional theory and linear combination of atomic orbitals).

As we go from group I to group VIII, there are changes in the type of valence basin that represents the main contribution to the bulk compressibility. It is first associated with a metallic bond basin ( $k_i$  in Li is  $7.41 \times 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$  and the calculated crystal value is  $7.35 \times 10^{-2}$ ), then goes to a covalent bond





**5.5** In-In linear fit showing the correlation between zero pressure bulk modulus and the average electron density of the *controlling* basin. Corrections to ill cases (closed-shell systems) are indicated with arrows.  $B_0^0$  (1 GPa) and  $\rho_0^0$  ( $1 e/\text{bohr}^3$ ) allow to remove dimensions in the corresponding ln functions.

basin ( $k_i$  in diamond C is  $2.75 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$  and  $k$  is  $2.39 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ ), then to a lone pair basin (in  $\text{N}_2$  is  $1.82 \times 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$  and in the crystal is  $1.60 \times 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$ ), and ends with a closed shell valence basin (in Ne is  $2.04 \times 10^{-1} \text{ GPa}^{-1}$  and the bulk value is  $3.18 \times 10^{-1} \text{ GPa}^{-1}$ ). Under the ELF framework, this trend clearly recovers the decreasing connectivity of valence electrons along the periodic table. Metallic valences are in one extreme, presenting bonds to many centers; they are followed by prototypical two center-two electron covalent bonds; lone pairs, which belong to just one center come next; and rare-gas solids, where all electrons are core-like, in the end. Overall, the contribution from the K-shell cores of these elements is almost negligible since their average electron density is very high and strong forces are acting within them. Similar results are obtained for the calculated elements of the second and third period.

The correlation between the compressibilities of the crystals and the valence basins calls for a relationship similar to the ones derived in other theoretical

and phenomenological models [11, 19], involving here the average electron density of their respective valence basins. It is graphically illustrated in Fig. 5.5, where a standard ln-ln plot of the computed crystalline  $B_0$  values and the average electron density of the *controlling* basin is displayed. Successfully, the computed average electron density of the most sensitive ELF basin in each of all the studied crystals is very well described with a single linear function in type A systems. The calculated slope (1.12) recovers this quasi-linear  $B_0$ - $\rho$  behavior close to many other previous phenomenological models using the mass density [20–22] or the total average electron density [11]. This result also reveals the ability of these valence basins, more sensitive to pressure, to enclose the periodic behavior of solid elements under pressure. Fig. 5.4 shows the accuracy of this approximation, where the parameter  $\rho$  is able to recover the periodicity of the bulk modulus in type A solids. Furthermore, graphical inspection of Fig. 5.4 reveals that it is also able to qualitatively reproduce the trends both along the periods and down the families. In fact, since the valence is conserved down the families, dropping the electronic saturation of the *controlling* basin becomes in most cases a reasonable approximation, so that the qualitative analysis of the periodic trends observed in compressibility (see Table 5.3) could be made in terms of the cell volume of the *controlling* basin. Given the fact that the volume increases as we go down, the above equations clearly predict higher compressibilities for the heavier elements of the family. This is easily checked down the alkalines series Li-Na-K, where the volume increases from 20.4 to 70.9 Å<sup>3</sup> and the bulk modulus decreases from 13.6 to 4.7 GPa. However, there are many cases where the cell volume turns out to be a deficient descriptor and resorting to the average electron density of the *controlling* basin becomes necessary in order to understand the exhibited periodicity. This is for example the case of P, with a compressibility lower than N<sub>2</sub>, due to the different nature of the chemical bonding in both crystals. The N<sub>2</sub> phase is strictly molecular, whereas that of P is metallic [23]. The same applies to the analysis of the data along the rows, where the  $\rho$  parameter is needed in all cases to follow the general compressibility trend. As an illustrative example, Si is more compressible than P in spite of having nearly the same atomic volume. The only trends that can be deduced along the rows by mere inspection of their structure is related to the nature of their bonds. Since molecular crystals and rare-gas solids occupy the greatest volumes and involve weak long range forces, they are the most compressible solids. In the other extreme, compact covalent bond basins are the hardest to compress, since they have smaller *controlling* basins than metals (e.g. bond volume in C and Si are 20.4 and 50.5 a.u. respectively).

As far as type B solids are concerned, it could be thought that their discrepancy in Fig. 5.5 relies in the fact that we are counting all the electrons in the valence closed-shell basins of Ne and Ar (eight electrons approximately) and

in the lone pair basin of Cl<sub>2</sub> (six electrons approximately), whereas their pressure induced densification mechanism acts uniquely on the outermost contour of the basin (Fig. 5.2). However, this correction has been explicitly taken into account in the plot of Fig. 5.4 and it is not able to account for all the differences found. The weak forces that determine the behavior of type B solids do not follow the  $\ln B - \ln \rho$  of type A solids, and a new controlling parameter in terms of their effective charge and volume has to be searched for. Rare-gas solids constitute the simplest example of molecular solids so we will proceed our analysis with them. As shown by Lehri and Verma [24, 25], the Lennard-Jones potential can provide a good description of their behavior and predict their energetic changes upon pressurizing,  $B_0 \propto C_6/R^9$ . Given the fact that the  $C_6$  constant has been found to be very similar in molecules and solids, it can be assumed that it follows the same dependences as in both realms, and hence,

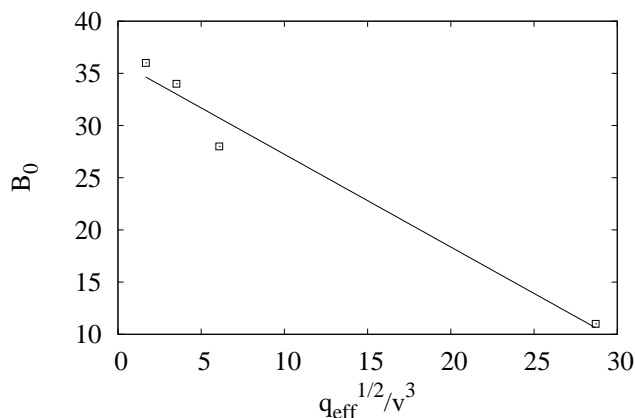
$$B_0 \propto \frac{q(A)_{eff}^{1/2}}{R^9}, \quad (5.2)$$

where  $q(A)_{eff}$  is the effective charge of the atom  $A$ . In agreement with the compressibility behavior described by ELF in the rare-gas solids, this parameter resumes the active part of the valence that is being compressed. Hence, the effective charge in type A solids is determined by integration of the outermost part of the shell, which in combination with the interelectronic distance as in Eq. 5.2 provides a good description of the compressibility of rare-gas solids (Fig. 5.6). Indeed, the quality of the fit ( $r=0.993$ ) is a lot better than previously proposed relationships in terms of the Lennard-Jones parameters. This is probably due to the fact that ELF is able to quantify the effective charge in the solid, and there is no need to resort to molecular data.

#### 5.1.4

#### Conclusions

We would like to highlight the success of our approach when looking for a comprehensive understanding of the crystalline response of elements to hydrostatic pressure. All the data calculated so far correlate with the chemical concepts as classically established: it is always the valence electrons involved in the bond, in the lone pair or in the closed-shell basins the responsible for the main compression within the systems, whereas cores remain practically untouched. Our study does not only confirm these principles, but also endows them with a theoretical background enabling future behavior foreseeing. Metals and pure covalent solids belong to a class of materials different to the one of rare-gas solids and molecular crystals as far as the origin of their response to hydrostatic pressure is concerned. The stiffness in the two former kinds of solids is dominated by repulsive electrostatic interactions among the



**5.6** Correlation between zero pressure bulk modulus and the  $q_{\text{eff}}^{1/2}/R^9$  in type B solids.  $B_0^0$  (1 GPa),  $q_{\text{eff}}$  in  $e$  and  $R$  in  $\text{\AA}$ .

valence electrons (from 1 to 3 in metals, 4 in covalent solids) that increase as pressure is applied. For rare-gas solids and molecular crystals, it has been shown that only the outermost part of the lone pair basin suffers compression under pressure. This region starts from the most external maximum of the ELF and reflects the lack of central symmetry of the electron density within the lone pair basins. Pauli repulsions within closed-shell basins and between closed-shells of different ions or atoms prevent the different constituents of these systems to come closer under pressure. ELF turns out to be a tool of prime importance due to its ability to identify the *controlling basin* and quantify its charge and volume. Its combination with appropriate force fields provides successful description of the response of the two kinds of solids under pressure in terms of the effective charge and the volume of the *controlling basin*. This analysis also provides a deeper understanding of the periodicity of solids compressibility along rows and groups due to the key relevance of the atomic radius.

**5.3** Zero pressure properties of bulk and basins of the crystalline phases for most of the elements with atomic numbers up to  $Z=20$  according to our calculations. E, and SG stand for elements and space group, respectively. Volume ( $V_0$ ) in  $\text{\AA}^3$ , crystal bulk modulus ( $B_0$ ) and basin bulk modulus ( $B_{0,i}$ ) in GPa, average electron density ( $\rho_i$ ) in number of electrons per bohr<sup>3</sup>, and volume occupation fraction ( $f_i$ ). <sup>†</sup> Approximated from theoretical results in [19].

| E               | SG           | $V_0$ | $B_0$              | core     |       | valence  |       | bond     |       | lone pair |       | $B_{0,i}$ |
|-----------------|--------------|-------|--------------------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|-----------|-------|-----------|
|                 |              |       |                    | $\rho_i$ | $f_i$ | $\rho_i$ | $f_i$ | $\rho_i$ | $f_i$ | $\rho_i$  | $f_i$ |           |
| He              | $Im\bar{3}m$ | 34.71 | 0                  | -        | -     | 0.085    | 1.000 | -        | -     | -         | -     | -         |
| Li              | $Fm\bar{3}m$ | 20.37 | 13.6               | 0.302    | 0.049 | -        | -     | 0.007    | 0.951 | -         | -     | 13.5      |
| Be              | $P6_3/mmc$   | 7.91  | 121.0              | 0.477    | 0.081 | -        | -     | 0.039    | 0.919 | -         | -     | 108.4     |
| B               | $R\bar{3}m$  | 7.32  | 200.0 <sup>†</sup> | 0.326    | 0.172 | -        | -     | 0.055    | 0.828 | -         | -     | -         |
| C               | $Fd\bar{3}m$ | 5.71  | 418.5              | 2.637    | 0.020 | -        | -     | 0.105    | 0.979 | -         | -     | 364.2     |
| N <sub>2</sub>  | $Pa\bar{3}$  | 55.21 | 62.4               | 4.634    | 0.002 | -        | -     | 0.066    | 0.142 | 0.020     | 0.855 | 54.8      |
| Ne              | $Fm\bar{3}m$ | 24.26 | 3.1                | 18.819   | 0.001 | 0.048    | 0.999 | -        | -     | -         | -     | 4.9       |
| Na              | $Im\bar{3}m$ | 37.10 | 7.0                | 0.470    | 0.083 | -        | -     | 0.005    | 0.917 | -         | -     | 8.5       |
| Mg              | $P6_3/mmc$   | 22.84 | 36.1               | 0.684    | 0.094 | -        | -     | 0.015    | 0.905 | -         | -     | 32.6      |
| Al              | $Pm\bar{3}m$ | 20.41 | 57.5               | 0.955    | 0.073 | -        | -     | 0.026    | 0.927 | -         | -     | 52.7      |
| Si              | $Fd\bar{3}m$ | 14.77 | 74.2               | 1.471    | 0.069 | -        | -     | 0.042    | 0.931 | -         | -     | 69.4      |
| P               | $Pm\bar{3}m$ | 14.79 | 88.8               | 2.061    | 0.049 | -        | -     | 0.051    | 0.951 | -         | -     | 89.6      |
| Cl <sub>2</sub> | $Cmca$       | 45.55 | 24.5               | 4.519    | 0.029 | -        | -     | 0.125    | 0.075 | 0.032     | 0.897 | 26.6      |
| Ar              | $Fm\bar{3}m$ | 39.37 | 0.7                | 6.033    | 0.006 | 0.030    | 0.994 | -        | -     | -         | -     | 0.3       |
| K               | $Im\bar{3}m$ | 70.88 | 4.7                | 0.150    | 0.238 | -        | -     | 0.002    | 0.762 | -         | -     | 4.5       |
| Ca              | $Fm\bar{3}m$ | 42.66 | 17.6               | 0.272    | 0.232 | -        | -     | 0.008    | 0.768 | -         | -     | 17.1      |

## 5.2

### Ionic compounds: Properties from VSEPR theory

“¿Quiénes van? será DFT y cosas raras a cascoporro?”

E. C. B.

It is noteworthy that up to now, not much attention has been paid to the quantitative topological analysis of ionic crystals. From the advent of the visual ELF-analysis [6], it was recognized that ionic compounds were identified by a closed-shell electrostatic interaction between ions, which in the ELF picture involves the lack of bonding basins. The sphericity of the ions was also observed as a chemically intuitive common feature. However, the enormous concentration of critical points around the core regions has hampered the complete topological characterization of these solids. The code developed in our laboratory (Section 3.5) has allowed us to overcome this shortcoming, and devote this contribution to filling this gap with the study of the alkali halides, their topologies, and geometries and relate them to stability and other crystal properties. These properties fall into two categories: those derived from local or global data of the corresponding spatial units. Local data correspond to the properties of the density and ELF at the critical points of the gradient field, whereas global ones are obtained by integration over basins.

Along this section we will first focus on ions as a whole. A comparison of the ions resulting from the ELF picture with those coming from Bader theory, as well as with experimental data will be carried out. The connection between crystal properties and ions will then be discussed. Using available *ab initio* calculations for the complete alkali halides family in the rocksalt phase and some selected spinels, we will show that the pressure at the limit of stability of the crystal matches exactly those of the individual ions (or group of ions), pointing to the conclusion that the ionic volumes at the equilibrium define the relative compressibilities of the ions (or group of ions) in the crystal at all pressures. We will also analyze the functional dependence between the ionic compressibilities and volumes for the alkali halides family. This will allow us to define a generalized equation of state for the individual ions based on the spinodal instability hypothesis.

Then, the finer division provided by ELF into atomic shells will be analyzed and its topology used to settle a classification of compounds in terms of topological features and interactions. A rationalization of the spatial distribution of attractors in the cell will be envisaged. Whereas the ionic shape is obtained

in terms of the ionic (3,+3) points, the distribution of ELF maxima provides insight into the predominant interactions in the crystal. The partition of crystal properties into core and valence contributions will be analyzed providing interesting data on core and valence compressibility as well as on its relationship with tabulated electronegativities. Expressions for atomic hardness, electronegativity and polarization in terms of local topological properties that explain the dynamical behavior of alkali halides and grain boundary experimental observations will be provided.

### 5.2.1

#### Ions

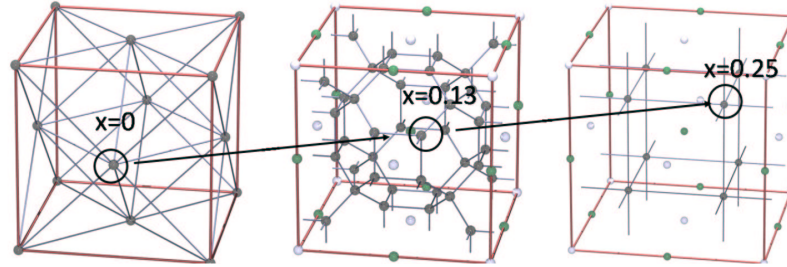
The absence of bonding basins in the ELF topology enables to define ionic superbins as the sum of core and valence shells belonging to the same ion. Hence, it is interesting to understand the relationship between this topology, and the ionic properties (radius, shape) derived from it, and the ions obtained from the topology of the electron density.

#### 5.2.1.1 Ionic shape

As far as ionic shape is concerned, ionic ELF superbins recover classical Wyckoff polyhedra. The use of cage points as vertexes, proposed within the AIM framework [26], gives rise to two different crystal partitions in the alkali halides depending on the  $r_X/r_A$  ratio. If the ratio clearly differs from one, the bigger ion adopts a cubic-octahedron shape and the smaller is a cube, whereas if the ratio is close enough to unity, both ions show a cubic shape. The distribution of ELF minima clearly recovers this picture in terms of ELF radii. KF, whose ionic radii are very similar ( $r(K) \simeq 2.6$  and  $r(F) \simeq 2.5$ ), displays a cubic arrangement of (3,+3) points (see Fig. 5.9d). If on the contrary, they differ slightly, the bigger ion adopts a cubic-octahedron shape, and the smaller one fills the spare cubic spaces (see Fig. 5.9a,b and c). Furthermore, the localization of the critical points by means of our new algorithm enables to follow this transition continuously in terms of the position of the  $32f$  Wyckoff position (see Fig. 5.7), whose value ranges between zero in the absence of anion ( $r_X = 0$ ) to 0.25 when it reaches the size of the cation ( $r_X = r_A$ ). Unlike in the QTAIM theory, no spikes are found in the topology of ELF, where ions are closer to the more intuitive spherical shape, a fact that will turn out to be extremely useful (see below).

#### 5.2.1.2 Ionic radii

For a long time radii were considered as the contact radii between spheres, albeit the obvious drawbacks this hypothesis had. On the one hand, it is necessary to split the internuclear distance of adjacent atoms into contributions of



5.7 Continuous transition from octahedral to cubic Wyckoff polyhedra as  $r_X/r_A$  increases from 0 to 1, and Wyckoff position  $32f(x,x,x)$  goes from  $x=0$  to  $x=1/4$ .

different species. This requires an initial assignment of a reference radius for the construction of a congruent set of data. On the other hand, the spherical atomic volumes calculated from these radii do not reconstruct the cell volume. These two shortcomings are overcome when topological radii are used, filling the space and providing rigorous direction dependent ionic radii (see Fig. 5.7). Considering ionic ELF superbasins enables the partition of the crystal into ions, whose radii are determined by the position of the (3,-1) points along the cation-anion interaction line. The set of ionic radii provided by the analysis of the ELF topology shows a systematic deviation with respect to the radii defined by the topology of the electronic density. The analysis of the occurrence of the ELF (3,-1) critical points reveals that the ELF radii lead to bigger anions and smaller cations than the topology of the electron density (see Fig. 5.8a).

The (3,-1) saddle point that establishes the relative size of ions within the ELF topology is determined by the following condition:

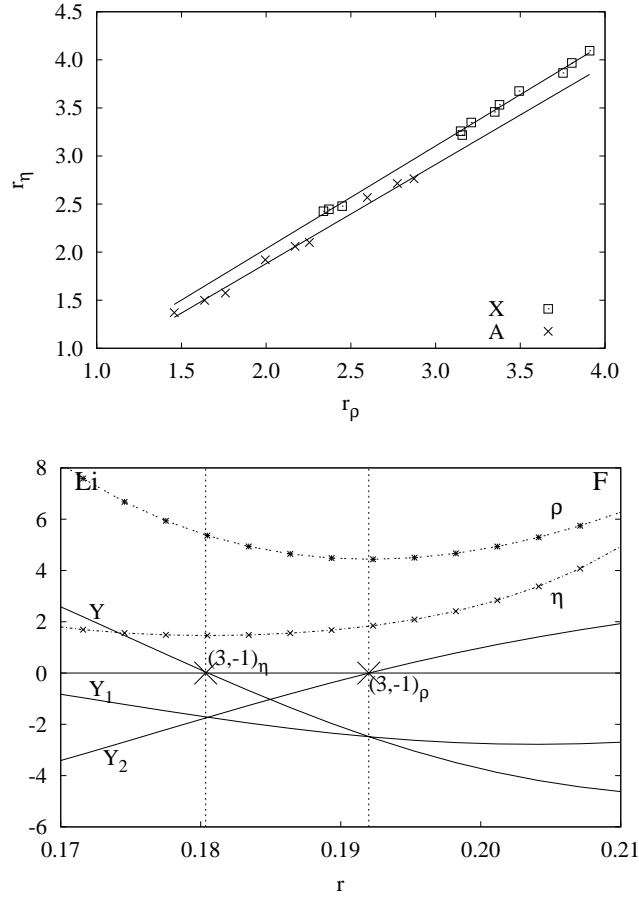
$$Y(r_\eta) = \frac{\nabla t_P(r_\eta)}{t_P(r_\eta)} - \frac{5\nabla\rho(r_\eta)}{3\rho(r_\eta)} = 0 \quad (5.3)$$

Following the approximation of  $t_P$  proposed by Tsirelson and Stash [27] to second order:

$$t_P(\vec{r}) = c_{FP}\rho(\vec{r})^{5/3} - \frac{1}{9} \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} + \frac{1}{6} \nabla^2\rho(\vec{r}), \quad (5.4)$$

it is found that the main term in the Taylor expansion, that corresponds to the kinetic energy density of a homogeneous electron gas, leads exactly to the condition in Eq. 5.3  $\nabla t_P(r_\eta)/t_P(r_\eta) = (5/3)\nabla\rho(r_\eta)/3\rho(r_\eta)$ . The location of this point with respect to the AIM position can be inferred if we take into





**5.8** a) Relationship between AIM and ELF topological radii (in bohr). b) Decomposition of ELF terms at the ionic radius of LiF. Li lies on the left and F on the right. Distance is given in crystallographic coordinates. Values of  $\rho$  and ELF have been rescaled for a clearer view. Meaning of symbols as in the text.

account that at the  $\rho$ -topological radius ( $\nabla\rho(r_{\rho}) = 0$ ),

$$Y(r_{\rho}) = \frac{\nabla^3\rho(r_{\rho})}{c_F\rho(r_{\rho})^{5/3} + \frac{1}{6}\nabla^2\rho(r_{\rho})} < 0 \quad (5.5)$$

The sign of  $Y(r_{\rho})$  has been determined from that of  $\nabla^3\rho(r_{\rho}) < 0$ . This can be inferred from the description of the ionic density as the sum of the ionic clouds

(due to the negligible orbital overlap and locating the origin at the cation) [26]:

$$\rho \simeq \rho_A(r_\rho) + \rho_B(r_\rho) = ae^{-\alpha r_\rho} + be^{\beta(r_{ca}-r_\rho)} \quad (5.6)$$

It is interesting to highlight the key role played by  $\nabla^3\rho$  in understanding the topology of ELF, a similitude that is at the heart of the parallelism found between the topology of ELF and the laplacian. Successive derivatives of expression 5.6 provide an approximate expression for  $\nabla^3\rho(r_\rho)$ :

$$\nabla^3\rho(r_\rho) = -\alpha^3\rho_A(r_\rho) + \beta^3\rho_B(r_\rho) \quad (5.7)$$

That is negative at the  $\nabla\rho(r_\rho) = 0$  since  $\alpha$  and  $\beta$  are related to the hardness of the cation and the anion respectively, and hence  $\alpha > \beta$ . In fact, this is a parallel explanation for the positive laplacian of the density at  $r_\rho$ ,  $\nabla^2(r_\rho) = \alpha^2\rho_A(r_\rho) + \beta^2(r_\rho)$ . The behavior of  $Y$  is depicted in Fig. 5.8b, where  $Y_1$  and  $Y_2$  are its components,  $Y = Y_1 - Y_2$ :

$$Y_1(\vec{r}) = \frac{\nabla t_P(\vec{r})}{t_P(\vec{r})} \quad (5.8)$$

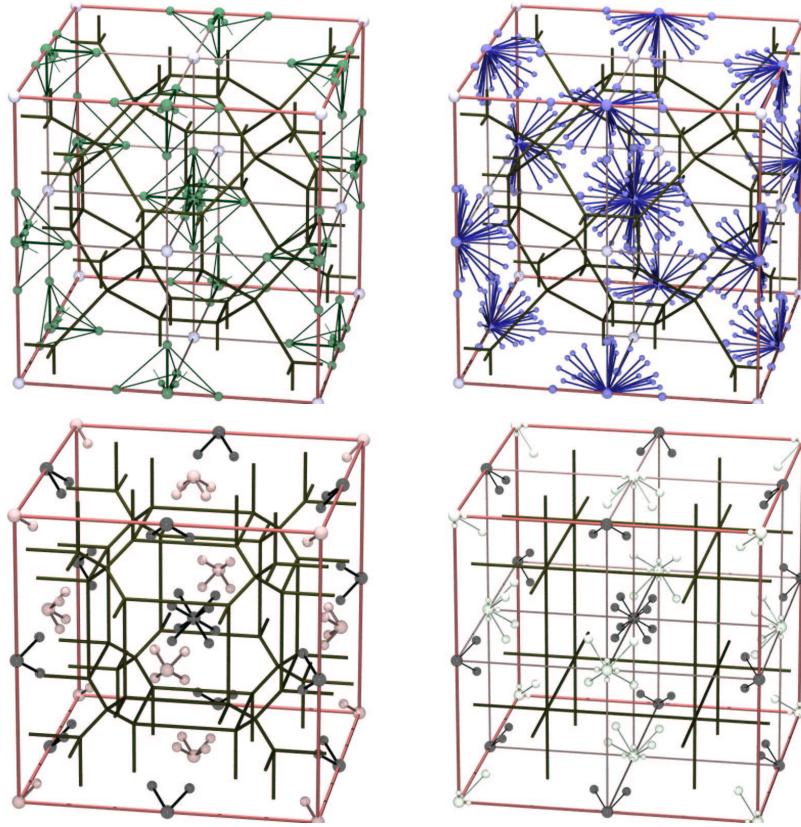
$$Y_2(\vec{r}) = \frac{5\nabla\rho(\vec{r})}{3\rho(\vec{r})} \quad (5.9)$$

It can be seen that according to its definition,  $Y_2(r_\rho)$  annihilates, and  $Y(r_\rho) = Y_1(r_\rho) < 0$ . Similar arguments can be followed to check that the slope of  $Y$  at  $r_\rho$  is found to be also negative (see Fig. 5.8b). Hence, from the Bolzano theorem, and knowing that both points,  $r_\rho$  and  $r_\eta$ , lay very close, the saddle point for the ELF-ionic radius will be at smaller  $r$  (remember that we have assumed that the origin is at the cation), in other words it lays closer to the cation. The position of the point can be checked in Fig. 5.8b, where  $Y_1 = Y_2$ .

### 5.2.1.3 Local information: AIM properties

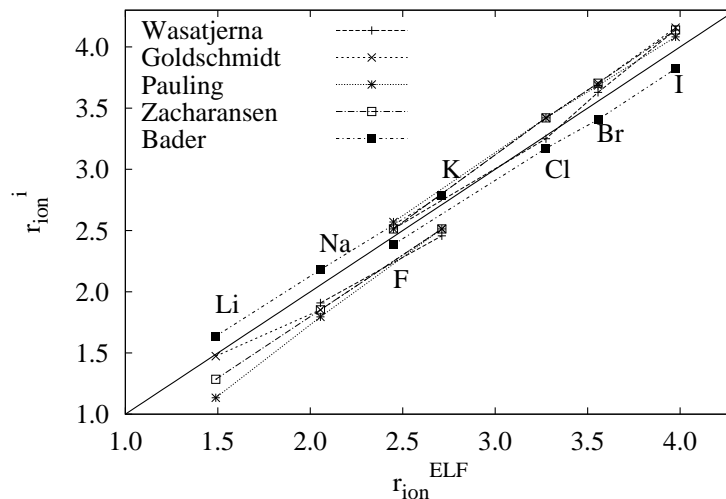
Ionic radii have played a determinant role in solid state physics as the main structural parameter available to systematize crystal properties. It is interesting to note that these deviations approach the set of ELF radii to classically defined radii, such as those by Wasatjerna [28], Goldschmidt [29], Pauling [30] or Zacharansen [31]. This fact is depicted in Fig. 5.10, where it can be seen that Bader radii lay further away from crystallographic radii. It is also interesting to note that most sets respect the same relative size of ions.

From equation 5.7 we expect this deviation to be a direct consequence of the different hardness of the ions involved. This assumption is supported by the fact that the greater difference between both set of radii comes from the lithium salts, the hardest ones, decreasing as the cation grows bigger and/or the anion becomes smaller. This relationship is highlighted in Fig. 5.11a,



5.9 Repulsion polyhedra of representative alkali halides in the  $B1$  phase. (a) LiCl (b) LiBr (c) NaF (d) KF.

where the radii difference,  $\Delta r = r_{ion}^{ELF} - r_{ion}^{AIM}$ , is shown to be proportional to the ratio of ionic exponents (*aka.* hardness),  $\beta/\alpha$ . In fact, the relationship between both sets of ionic radii is found to respond to a linear fit with a constant very close to unit (e.g.  $r_{\rho}^A = 1.05r_{\eta}^A$ ,  $r > 0.99$  in Fig. 5.8a). This result is extremely relevant, since it ensures the fulfillment of the numerous properties collected in terms of the  $\rho$ -radii [26] by the ELF radii. For the quantities where an exponential relationship of the form  $A = Ce^{\alpha r_{\rho}}$  holds, a similar functionality is found to be fulfilled by  $r_{\eta}$ . This is the case of the electronic density established by Kolowski *et al.* [32],  $\rho_b = ke^{-\gamma r_b}$ . Furthermore, it is easily demonstrated that a quasi-linear relationship will then hold between the



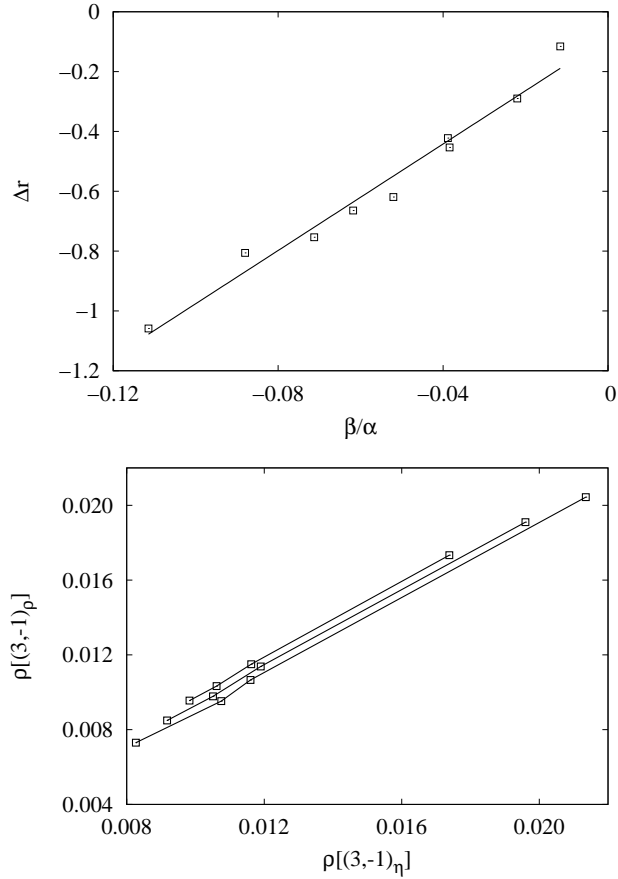
**5.10** Relationship between valence ELF radial minima and ionic radii from Wasatjerna [28] (lines), Goldschmidt [29] (crosses), Pauling [30] (stars), Zacharansen [31] (empty squares) and Bader [26] (full squares). The solid line  $y = x$  has been represented as a guide to the eye. All radii in bohr.

densities at both loci (Fig. 5.11b):

$$\rho_b \simeq \frac{\rho_\eta^a}{k^{a-1}} \quad a \simeq 1 \quad (5.10)$$

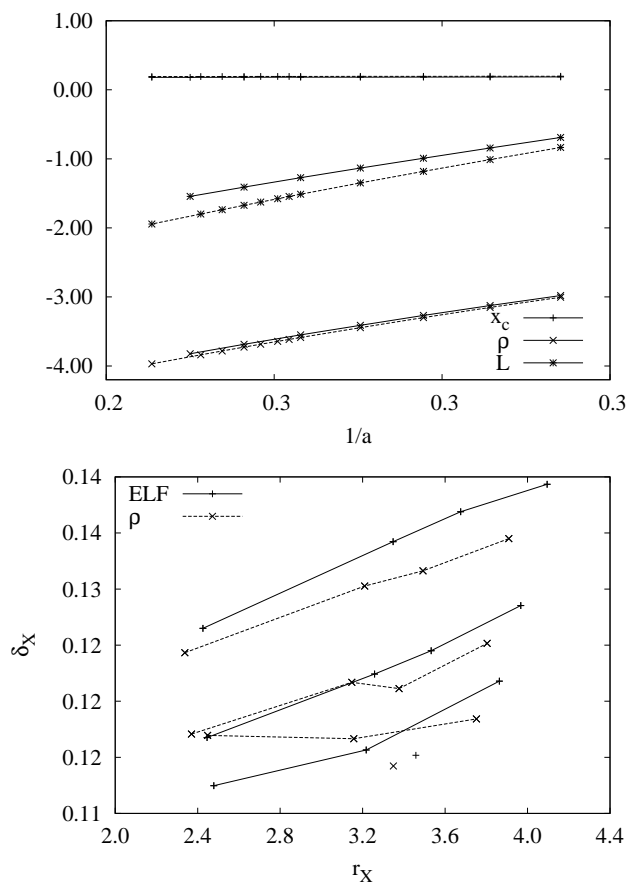
Hence, the properties derived from the electronic density at the bond point also do hold for the density at the (3,-1) ELF point. In order to analyze whether these properties also respect their relationships upon compression of the solid, we have analyzed the changes in the ELF topology of LiF at different cell parameters. According to the tail model within the AIM framework, the crystallographic position of the bond point is expected to be inversely proportional to the bond distance, whereas  $\ln(\rho)$  and  $\ln(\nabla^2\rho)$  at this point should be directly proportional to it. It can be seen from Fig. 5.12a that the parallelism between local properties of both topologies holds at all pressures, so that the tail model is also valid within the ELF formalism.

For a complete analysis of the parallelism between the AIM and ELF ions, it is interesting to assess the ability of the global properties of ELF to recover the chemical pictures established within the AIM framework. The relationship between the volume of the ions and their deformation from sphericity,



**5.11** a) Deviation of density and ELF ionic radii ( $\Delta r = r_{ion}^{ELF} - r_{ion}^{AIM}$ ) in terms of relative ionic hardness.  $\alpha$  and  $\beta$  are the ionic exponents taken from [26]. b) Density at the AIM bond point *vs.* the density at the ELF *bip* (a.u.).

defined as the ratio between the ionic radius and the radius derived from a spherical simulation of the ionic volume [26] is depicted in Fig. 5.12b. It can be seen that AIM ions suffer of more inhomogeneous deformations than the ones defined by the ELF topology. This is easy to understand if we take into account that many Bader ions are obliged to show strange shapes with spikes in order to avoid anion-anion contacts. ELF basins, instead, recover a more intuitive spherical shape, that puts up with pressure more easily.



**5.12** a) Evolution of LiF  $(3,-1)_\rho$  and  $(3,-1)_\eta$  positions and their properties upon compression.  $x_c$  stands for the crystallographic position of the saddle point, and  $\rho$  and  $L$  for the density and the laplacian at this point.  $a$  is the cell parameter. All units in a.u. b) Relationship between the deformation of the cation,  $\delta_A$  (defined in the text) and the anionic radii for ELF and AIM. All units in a.u.

#### 5.2.1.4 Global information: stability and pressure

It should be expected that a unique internal pressure is acting within the whole crystal. The availability of ionic volumes enables us to analyze in depth their behavior and look for a good descriptor of such a pressure, that would lead to a stability criterion in the thermodynamics scale analogous to that of the electronegativity at the microscopic level. Recalling the spinodal instabi-

lity hypothesis [33], it is assumed that a universal volumetric behavior holds for all solids when  $B$  and  $V$  are referred to the spinodal curve, that is defined as the locus in the phase diagram where  $B$  vanishes (i.e.  $k$  diverges). A spinodal pressure,  $P_{sp}$ , can be therefore defined depending on the model used to represent the EOS of the solid. In general, it can be shown that  $P_{sp}$  is proportional to the ratio  $B_0/B'_0$ . Although more sophisticated models can be derived using the spinodal instability hypothesis [33], we shall use the Murnaghan EOS [34] because its wide-spread use by the high pressure community. Thus, at a given temperature, the spinodal pressure according to the Murnaghan EOS is,

$$P_{sp} = -\frac{B_0}{B'_0} \quad (5.11)$$

Since volume results have been proved to be similar for AIM and ELF topologies in the alkali-halide families, previous results from the Bader theory [13] for  $B_{0,i}$  and  $B'_{0,i}$  have been used for the calculation of ionic spinodal pressures  $P_{sp,i}$  from Eq. 5.11. The detailed analysis of ionic compressibilities and spinodal pressures is summarized in Table 5.13. A striking similarity is observed between the bulk and local spinodal pressures. This appears to indicate a cooperative fulfillment of the same spinodal condition for all the constituents in the solid. Similar conclusions apply to the values of the pressure derivative of the bulk modulus. Furthermore, this surprising observation points to the conclusion that the equilibrium ionic volumes define the local compressibilities of the ions in the crystal, so that the bulk and local compressibilities rearrange themselves to yield equivalent spinodal pressures. Thus, it appears that the fulfillment of the spinodal condition is more general than previously thought, and it might provide an additional requirement for the internal stability of crystals.

Finally, let us recall the  $B_i$ - $V_i$  correlation observed in the AX family at several pressures [13] and the implications of this fact for transferability purposes. According to the spinodal hypothesis [33], all solids should exhibit universal behavior when the pressure is referred to the value of  $P_{sp}$ , instead to zero (equilibrium) pressure. We have checked this possibility using the  $B_i$  results given in Ref. [13] for the individual ions of the AX family. The results are summarized in Figures 5.14 and 5.15, in which we represent logarithmic plots of the cationic and anionic bulk moduli, respectively, against the volume and the pressure referred to  $P_{sp}$ . Volume allows to cluster  $B$  values according to the cation (Fig. 5.14a) but not so clear if the anion is considered (Fig. 5.14b). However, if  $P-P_{sp}$  is used in the logarithmic plot, the generalized charts obtained in Figs. 5.14b and 5.15b indicate that it is possible to define a general EOS for the individual ions to be transferred between different compounds. Furthermore, it appears that cations and anions tend to fall into a single curve that could be used to represent the high pressure EOS for the whole AX family.

**5.13** Bulk and local moduli ( $B_0$ ,  $B_{0,i}$  in GPa) and their pressure derivatives ( $B'_0$ ,  $B'_{0,i}$ ) at zero pressure given in [26] for the alkali halides in the B1 phase, and spinodal pressures  $P_{sp}$  (in GPa) calculated from Eq. 5.11. Quantities without subscripts correspond to macroscopic values.

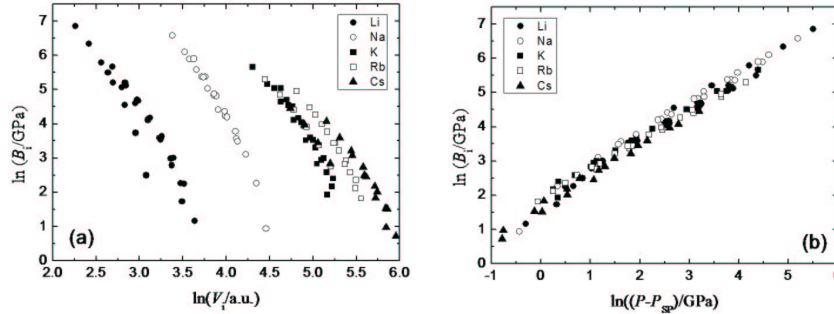
| AX   | $B_0$ | $B_{0,A}$ | $B_{0,X}$ | $B'_0$ | $B'_{0,A}$ | $B'_{0,X}$ | $P_{sp}$ | $P_{sp,A}$ | $P_{sp,X}$ |
|------|-------|-----------|-----------|--------|------------|------------|----------|------------|------------|
| LiF  | 80.93 | 94.16     | 78.59     | 4.68   | 5.53       | 4.53       | -17.3    | -17.0      | -17.3      |
| LiCl | 31.58 | 35.91     | 31.15     | 3.86   | 4.24       | 3.82       | -8.2     | -8.5       | -8.2       |
| LiBr | 29.14 | 34.3      | 28.98     | 4.27   | 5.15       | 4.2        | -6.9     | -6.7       | -6.9       |
| LiI  | 17.23 | 20.2      | 17.03     | 4.21   | 5.18       | 4.14       | -4.1     | -3.9       | -4.1       |
| NaF  | 65.83 | 82.46     | 60.45     | 4.33   | 5.52       | 3.84       | -15.2    | -14.9      | -15.7      |
| NaCl | 28.7  | 35.49     | 27.4      | 4.77   | 5.81       | 4.53       | -6.0     | -6.1       | -6.0       |
| NaBr | 26.5  | 32.69     | 25.79     | 4.71   | 6.47       | 4.41       | -5.7     | -5.1       | -5.8       |
| NaI  | 17.28 | 22.19     | 16.63     | 4.52   | 6.16       | 4.31       | -3.8     | -3.6       | -3.9       |
| KF   | 30.34 | 33.66     | 27.31     | 4.36   | 4.69       | 4.00       | -7.0     | -7.2       | -6.8       |
| KCl  | 15.69 | 19.93     | 14.03     | 4.29   | 4.77       | 4.00       | -3.7     | -4.2       | -3.5       |
| KBr  | 15.64 | 18.95     | 14.49     | 4.66   | 5.6        | 4.3        | -3.4     | -3.4       | -3.4       |
| KI   | 11.48 | 13.25     | 11.01     | 4.78   | 6.32       | 4.35       | -2.4     | -2.1       | -2.5       |
| RbF  | 27.18 | 29.24     | 24.51     | 3.82   | 4.08       | 3.45       | -7.1     | -7.2       | -7.1       |
| RbCl | 15.01 | 18.95     | 13.15     | 3.84   | 4.42       | 3.45       | -3.9     | -4.2       | -3.8       |
| RbBr | 14.21 | 16.89     | 13.00     | 4.26   | 5.15       | 3.83       | -3.3     | -3.3       | -3.4       |
| RbI  | 11.03 | 13.13     | 10.29     | 4.39   | 5.39       | 4.02       | -2.5     | -2.4       | -2.6       |
| CsF  | 31.25 | 31.49     | 30.74     | 3.76   | 3.74       | 3.79       | -8.3     | -8.4       | -8.1       |
| CsCl | 10.14 | 11.61     | 8.84      | 2.97   | 3.24       | 2.66       | -3.4     | -3.6       | -3.3       |
| CsBr | 10.83 | 12.17     | 9.86      | 4.12   | 4.57       | 3.76       | -2.6     | -2.7       | -2.6       |
| CsI  | 7.60  | 8.82      | 6.97      | 3.9    | 4.53       | 3.57       | -1.9     | -1.9       | -2.0       |

## 5.2.2

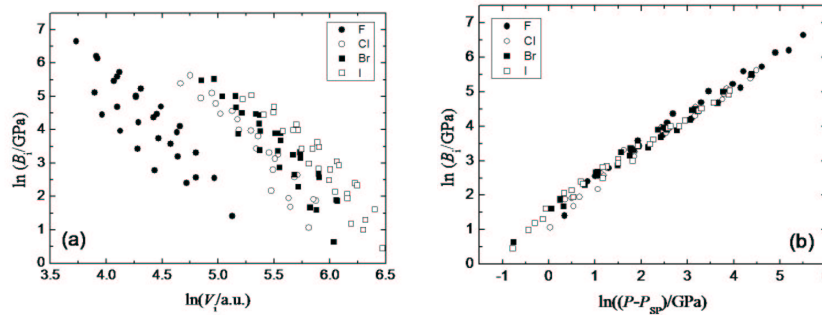
### Shells

The fine partition of ionic compounds provided by ELF enables to identify atomic shells and split the space into core and valence contributions. This division allows to study the effects of chemical environment on ionic valences and analyzing in-depth the interactions taking place. The non-overlapping and space-filling properties of topological basins gives rise to well defined core and valence properties that enable to go one step further in the comprehension of the nature of chemical concepts such as compressibility, electronegativity or local reactivity.





**5.14** a) Correlation between the cationic bulk moduli ( $B_A$ ) and volumes ( $V_A$ ) b) Correlation between the cationic bulk moduli ( $B_A$ ) and pressure referred to  $P_{sp}$ . Pressures in GPa and volumes in a.u.



**5.15** a) Correlation between the cationic bulk moduli ( $B_X$ ) and volumes ( $V_X$ ) b) Correlation between the cationic bulk moduli ( $B_X$ ) and pressure referred to  $P_{sp}$ . Pressures in GPa and volumes in a.u.

### 5.2.2.1 Shape

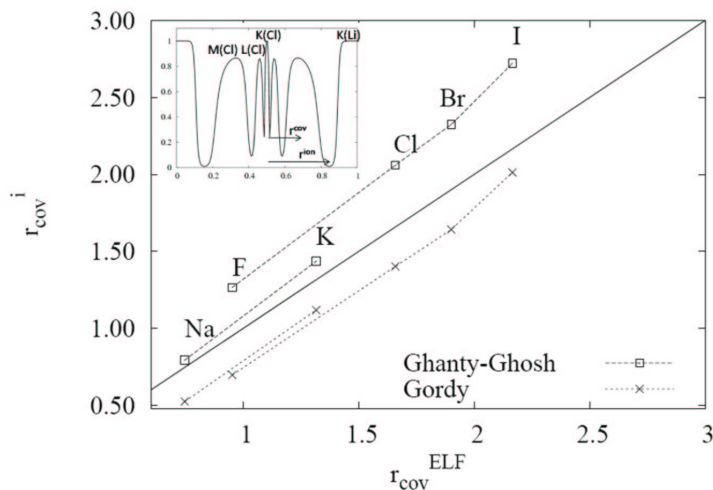
The distribution of ELF maxima provides insight into the predominant interactions in the crystal, whereas the spatial arrangement of the core attractors responds to a subsequent minimization of interelectronic repulsion. If the radii are not very similar (ions differ considerably in hardness) the cation-anion interaction predominates and the distribution of attractors reflects the bonding pattern through the valence of the softer ion. These attractors, belonging to a more polarizable shell, are oriented towards their nearest neighbors forming octahedra like the L shell of the  $F^-$  ion in LiF (Fig. 5.9). As the polarizability of

the anion increases, more complex patterns appear for the valence topology. New sets of valence attractors in the bigger ion appear towards their second neighbors in such crystals, exemplified by the  $\text{Br}^-$  anion in LiBr of Fig. 5.9b. Finally, if both ions have similar radii, the repulsion between their valences predominates. Both valences further away from their nearest neighbor ions, giving rise to valence cubic arrangements. This structure is observed both in the cubic and cubic-octahedron families, depending on the cation-anion radii ratio (Fig. 5.9c and d).

The core attractors are subsequently disposed in order to minimize electronic repulsion with respect to their neighbors. The geometrical consequence of this principle is the formation of dual polyhedrons: attractors adopt the direction of the center of the faces of the surrounding polyhedron, e.g. cubes and octahedra. Such a pattern is highlighted for the outer core of  $\text{Cl}^-$  in LiCl (see Fig. 5.9a), where the L shell attractors form a cube with the vertex on the direction to the center of the faces of the octahedron formed by the M shell. In contrast, the L shell of a cubic cation such as  $\text{K}^+$  in KF (see 5.9d) forms the dual octahedron. The conceptual relevance of this observation is overwhelming: the Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR) principle [35] also applies for core electrons. So to say, the theory that governs chemistry would reduce to EPR and subsume the structuration found in the outer core region of transition metals with the Electron Localization Indicator [36, 37] as well as the so called ligand opposed core charge concentrations (LOCCC) of the Laplacian [38, 39].

#### 5.2.2.2 Covalent radii

Common chemical knowledge dictates that the response of atoms and molecules upon variations in their environment is closely related to their size. From the original definition of soft/hard species, reactivity has been associated to a large/small size and low/high value of polarizability. These relationships have been strengthened over the years thanks to numerous studies [40–42], laying an important basis for the analysis of chemical reactivity in terms of geometrical parameters. Definitions from orbital quantities were for a long time the most common approach to the response of the system to environmental changes. Sen and Politzer [41] estimated anionic radii from the position of the minima of the electrostatic potential (ESP) of the anion. Ghanty and Ghosh [43] extended this concept and proposed to take the point where ESP becomes zero as a measure of the radius of the neutral atom, radii that were found to agree with the covalent radii [40]. As demonstrated by Kohout and Savin [3], the ability of ELF to discern between atomic shells enables the partition of atomic space into non-overlapping regions associated to quantum numbers whose population is in agreement with the Aufbau principle. In the case of closed shell interactions, the outer radius provides the natural defini-



**5.16** Relationship between valence ELF radial maxima and covalent radii proposed by Ghanty and Ghosh [43] and Gordy [44]. All units in a.u.. The definition of covalent and ionic radii from the ELF topology is represented in the inset.

tion of ionic radii, whereas successive minima of the function define rigorous and physically meaningful shell radii that are reference-free and associated to additive volumes (see inset in Fig. 5.16).

A thorough analysis of the minima and maxima distribution around the nuclei reveals that the atomic structure remains nearly constant up to the outermost shell maximum. In other words, the active valence is not limited to the last shell, but to the tail of it (Section 5.1). Thus, the valence maxima provide a rough measure of the region of tight binding of electrons, of its “living space” (see inset in Fig. 5.16). Giving a measure of the distance of closest interference with interacting species, this radius provides a logical approach to the covalent size of the system. Figure 5.16 shows the agreement between the ELF valence maxima and the HOMO radii proposed by Ghanty and Ghosh [43] and the covalent radii proposed by Gordy [44]. Furthermore, this new definition of the HOMO radii is able to overcome the limitations of original definitions in terms of the orbitals. Since these definitions only consider the contribution from the outermost orbital, inner orbital penetrations are neglected, whereas it has been shown, that their contribution is perfectly considered by the ELF approach [45].

### 5.2.2.3 Global information: charge, volume and compressibility

The division of ELF into non-overlapping regions that fill up the volume enables the splitting of crystal properties into basin contributions that add up to the whole. Results for the integration of charge and volume in the alkali fluorides and chlorides are provided in Table 5.17. The results clearly unveil that the ability of ELF to provide rigorous insight into classical chemical knowledge is extensive to the crystalline realm. As chemical intuition dictates, changes in the internal shells are negligible and the relevant features arise from the valence analysis. The degree of charge transfer is found to be close to complete in all cases, and the volume of the valence is found to be basically determined by the cell volume due to the negligible contribution from the cores. The availability of integrated shell volumes encloses a great poten-

**5.17** Charges ( $q_i$ ) and volumes ( $v_i$ ) of the core ( $C_i$ ) and valence ( $V_i$ ) in alkali fluorides and chlorides (AX). Bulk moduli in GPa, volumes in bohr<sup>3</sup> and charges in electrons.

| AX   | $B_0$ | $q_C^A$ | $v_C^A$ | $q_V^A$ | $v_V^A$ | $q_C^X$ | $v_C^X$ | $q_V^X$ | $v_V^X$ |
|------|-------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| LiF  | 80.93 | –       | –       | 2.03    | 13.48   | 2.15    | 0.17    | 10.17   | 116.94  |
| LiCl | 31.58 | –       | –       | 2.03    | 16.51   | 10.06   | 2.24    | 18.02   | 219.51  |
| NaF  | 65.83 | 2.1622  | 0.07553 | 9.46    | 41.34   | 2.15    | 0.17    | 9.75    | 114.27  |
| NaCl | 28.67 | 2.1634  | 0.07572 | 10.04   | 49.49   | 10.06   | 2.24    | 17.98   | 256.45  |
| KF   | 30.34 | 10.0704 | 1.2634  | 18.06   | 58.83   | 2.15    | 0.17    | 9.75    | 145.56  |
| KCl  | 15.69 | 10.0702 | 1.2639  | 18.06   | 124.40  | 10.33   | 9.96    | 17.94   | 283.09  |

tiality in thermodynamics, since it enables to split the response of solids under pressure into basin contributions. The relationship between the crystal compressibility and that of the basin can be quantified by fitting each basin to an equation of state (EOS). The sum rule of compressibility was settled under the AIM framework by Pendás *et al.* [46], and reads as follows:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right) = \sum_i \frac{V_i}{V} \kappa_i, \quad (5.12)$$

where  $\frac{1}{\kappa_i} = -V_i \left( \frac{\partial p}{\partial V_i} \right)$ . It can be seen that two factors determine the contribution of the different basins to the total crystalline compressibility: on the one hand the relative volume and on the other hand, basin compressibility. Due to both factors, the main contribution is associated to valence, which is both bigger and more compressible. Indeed, the bigger the valence, the greater its compressibility, as can be observed down the halides family in Table 5.17. However, the term from the outer core contribution is far from being negligible. This includes both the outer core of the anion, but most noticeably,

that of the cation, that is left unprotected after the charge transfer. In fact, the valence of LiF, with  $B_0 = 53.5$  is responsible for 91% of the compressibility of LiF, whereas the rest of the volume reduction is due to  $\text{Li}^+$ . Deeper shell terms are found to be negligible, and in fact their small variance, inadequate for common EOS fittings, introduces big errors in the estimation of their compressibility.

Chemical hardness,  $\eta$  (see Section 5.2.2.4) can be defined for macroscopic purposes in terms of the number of atoms,  $N$ , in the volume,  $V$ , as follows:

$$\eta = \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V}, \quad (5.13)$$

where  $\mu$  is the thermodynamical chemical potential and the temperature,  $T$ , is fixed to zero. From the Gibbs-Duhem relation [47]:

$$\eta = \frac{-V^2}{N^2} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right) = \frac{BV}{N^2} \quad (5.14)$$

Using the additive topological atomic volume of each component,  $i$ ,  $V_i = V/N_i$  and substituting Eq. 5.12 into Eq. 5.14 it can be demonstrated that:

$$\eta = \frac{1}{V} \sum_i B_i V_i^2, \quad (5.15)$$

and hence, ionic hardness can be defined from ionic bulk moduli (Eq. 5.12) as:

$$\eta_i = \frac{1}{V} B_i V_i^2 \quad (5.16)$$

This relationship will be used in the coming section in order to analyze ionic hardness and its relationship with topology. Moreover, it provides a direct connection between the spinodal pressure and the stability of alkali halides (Sec. 5.2.1.4). According to the maximum hardness principle, the stable structure is usually related to the maximization of the hardness, i.e.:

$$\left( \frac{\partial \eta}{\partial V} \right)_N = \frac{B}{N^2} \quad (5.17)$$

Hence, the stable structure of an alkali halide at zero pressure will be that with the highest bulk modulus. This result is in agreement with previous results, whereby the hardness of ionic crystals was proposed as a criterion of stability [48].

#### 5.2.2.4 Local information: Hardness, local reactivity and polarization

##### Chemical hardness and electronegativity

The concepts of chemical hardness,  $\eta$ , and electronegativity,  $\chi$ , have been

developed over the time for the rationalization of reactivity and chemical bonding on empirical grounds. Their relationship with geometrical parameters can be obtained by means of their rigorous definition under the DFT framework, as the response of the energy of the system to the change in the number of electrons,  $N$ , at fixed external potential,  $\nu$  (for example due to the nuclear configuration) [49]:

$$\chi = - \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{\nu} \quad (5.18)$$

$$\eta = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{\nu} \quad (5.19)$$

An operational definition stems from the finite difference approximation [49]:

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (5.20)$$

$$\eta = \frac{I - A}{2},$$

where  $I$  is the ionization potential and  $A$  the electronic affinity. Two basic and broadly applicable principles of electronic structure and chemical change can be derived from this expressions: maximal hardness [50] (MH) and electronegativity equalization (EE) [51]. The maximal hardness principle is easily understood from Eq. 5.20. Bigger  $\eta$  implies greater  $I$  and/or smaller  $A$ , so that the system has a smaller tendency to accept electrons and/or give them away. That is, the electronic configuration is stable. As far as the electronegativity is concerned, it suffices to recall that it is the opposite of the chemical potential, which accordingly, has to be neutralized at equilibrium.

The frontier orbital approach has played an important role in the prediction of the atomic properties of interest within the DFT framework. According to this approximation, chemical hardness and electronegativity become [49]:

$$\chi = \frac{e_L + e_H}{2} \quad (5.21)$$

$$\eta = \frac{e_L - e_H}{2},$$

where  $e_H$ , is the energy of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and  $e_L$  is the energy of the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). For solids,  $\eta$  is half the band gap whereas  $\chi$  falls exactly at the midpoint between the HOMO and the LUMO.

The basic relationship between the shell structure of an atom and its hardness was established by Gásquez and Ortiz [52] as follows:

$$\eta = -\frac{1}{4} \frac{1}{r_H}, \quad (5.22)$$

where  $r_H$  is the HOMO radius. This expression clearly provides a relationship between size and hardness, in agreement with common chemical knowledge, where ions become softer as their radius increases. However, this expression turns out to be insufficient for the complete description of the behavior of ions, for example, it cannot account for the relationship between hardness and the shape of ions. The expression developed for atoms by Ghanti and Ghosh reveals to be much more efficient [43]:

$$\chi = \frac{k_\chi}{\langle r_H^3 \rangle^{1/3}} \quad (5.23)$$

$$\eta = \frac{k_\eta \langle r_H^2 \rangle}{\langle r_H^3 \rangle},$$

where  $\langle r_H^3 \rangle = \int \rho_H(r) r^3 d\vec{r}$  and  $k_i$  are empirical constants. Maximization of the ratio  $\langle r_H^2 \rangle / \langle r_H^3 \rangle$ , where the numerator grows as  $dx^2$ , whereas the denominator does so as  $dx^3$ , clearly pinpoints spherical ions as the hardest ones.

#### Local hardness and local reactivity

Most of the analysis of the reactive behavior of ionic crystals has been based on radii measures. As was demonstrated above, a tridimensional picture is required in some situations for the complete understanding of the behavior of ionic systems. Given the fact that from their definition, ELF radii (Sec. 5.2.2.2) vary along different direction, they become extremely useful for this purpose. Such is the case of phase transitions, where, due to the change in coordination, it becomes obvious that the analysis of local reactivities and the chemical hardness of the species in 3D space is required. A good example is the differential behavior of potassium halides during the  $B1 \rightarrow B2$  phase transition observed by Zahn and Leoni [53]. The dynamic simulations of these pathways shows that the distance between the softer ions remains constant at the grain boundary. So is to say, the K-K distance remains unaltered during the KF transition, whereas no distinct behavior is observed in the KCl, and it is the Br-Br distance that remains constant in KBr. Simultaneously, the harder ion displaces non-deformed along the boundary.

Expression 5.23 for the electronegativity gives a comprehensive answer to the differences observed in the dynamical behavior of potassium halides that follow the EE principle. Given the fact that the HOMO of an ionic crystal can be taken to be the valence of the softer ion, the constancy of radius in the bigger ion can be interpreted as another expression of the equivalent chemical potential between the  $B1$  and  $B2$  phases at the transition pressure. Hence, the relative stability of the transition surfaces is indeed related to the electronegativity ratio of the involved ions, as proposed by Zahn and Leoni.

The result of exposing the ions to the crystalline environment is a deformation of the spherical electronic distribution, called polarization,  $\alpha$ . This special

orientation of the valence towards the atoms with whom it is bonded, and whose magnitude depends on the strength of the perturbation source and the polarizability of the atom, is easily measured by means of the available topological information. Several possible indexes have been proposed [54], whose physical ground is analyzed below.

The deformation of ELF is easily visualized as a deformation of the spherical ELF isosurfaces of soft atoms that gives rise to split segments oriented towards the neighboring atoms. The isosurface represented in Fig. 5.18 reflects the ability of ELF to identify ionic compound of different polarity. The neighboring atoms force a partial pair condensation of the electrons along directions of interaction, giving rise to the splitting of valence into four segments, slightly deviated from sphericity. This deviation is proportional to the polarity of the bond, as can be seen for LiF and BeO in Fig. 5.18. The valence shell of BeO, more polar than LiF, losses to a greater extent its degenerated spherical surface. Hence, a natural method for computing polarization arises in terms of the variance of ELF at the different points of the atomic surface. The value of ELF at the (3,-1) and (3,-3) surface critical points is representative of this values, so that the deformation can be measured by:

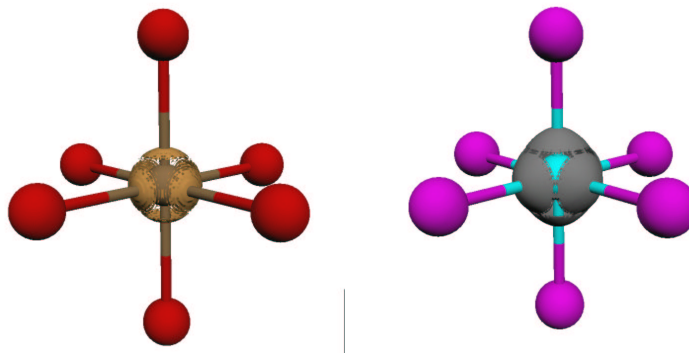
$$\Delta\eta^{val} = \eta_{(3,-3)}^{val} - \eta_{(3,-1)_{intra}}^{val} \quad (5.24)$$

This index is nothing but an adaptation of the delocalization index proposed by Silvi and Gatti [8], where the  $(3, -1)_{inter}$  critical points were instead taken into account.

Following Bader's approach to the classification of bonds [55], it is also interesting to examine the Lyapunov exponents. At the valence attractor there are three positive curvatures. One highly positive curvature,  $\lambda_1$ , is associated to the polarization direction, whereas the other two,  $\lambda_2$  and  $\lambda_3$ , very similar in value, are located on the pseudo-spherical ionic surface. Since  $\lambda_1$  is the greatest hessian eigenvalue of ELF at the (3,-3) point, greater values are associated with larger ELF curvatures along the B-O axis, weaker relationship between bonded basins and a smaller covalent character. The eigenvector associated with  $\lambda_2$ , on the other hand, associated to the ion, will be very low in strongly ionic cores. Finally, and very intuitive, it is possible to measure the deformations from sphericity by using geometrical criteria. Such is the case of the index proposed by the Pendás *et al.* [26] in terms of local and global data: the ionic radius,  $r_i$ , and the mean ionic value derived from the spherical approximation of the integrated volume,  $r_{i,mean} = (3v_i/4/\pi)^{1/3}$ .

$$\frac{1}{\delta} = \frac{r_{i,mean}}{r_i} \quad (5.25)$$





5.18 Isosurfaces of the valence ELF at the *bip* value for the B1 structure of a) LiF b) BeO.

It is also possible to define a purely-local index from the deformation of the surface measured at the critical points, in analogy with the index in Eq. 5.24:

$$\Delta r^{val} = r^{(3,-3)_{val}} - r^{(3,-1)_{val,intra}} \quad (5.26)$$

It should be noted that size dependency features arise for these indexes that should be taken into account if different chemical families were to be compared. Extra care is also advised in the use of  $\Delta\eta$ . The re-scaling of ELF introduced in its seminal definition gives rise to a non-linear relationship of the chemically meaningful quantity ( $\chi$ ) with ELF increments, so  $\Delta\eta$  should be handled with care and avoided for non related compounds, where  $\Delta\chi$  is recommended. The ability of these indexes to account for the differential polarity is tested in the subtle changes that take place along the BeO B3→B1 transition in Section 6.2.

### 5.2.3

#### Conclusions

A thorough analysis of the ELF in the alkali halides has been presented that enables to characterize in depth electron localization in ionic compounds. We have shown that the special distribution of valence critical points of the topology of ELF is able to discern between the basin shape (determined by the ELF minima) and the predominant interactions of the crystal (determined by the ELF maxima). The localization of core attractors has shown that the attractors of internal shells are distributed according to electron pair repulsion, expanding the applicability of the VSEPR to the whole atomic region. The occurrence of the ELF ionic saddle point is characterized and some clarifying features in

relationship with the density topology are exposed that enable to understand the relation between them, and widen the applicability of crystal properties as a function of topological features for both topologies. We have found that the spinodal condition is more general than previously thought, and it would provide additional constraints for studying the stability of ionic solids and their stiffness at high pressure. Basin integrations for the outer core and valence attractors are presented that highlight the ability of ELF to rationalize chemical intuitive concepts of ionic compounds, such as core-valence separation or charge transfer. The maxima of ELF at the valence have been found to provide a measure of the HOMO distance, and hence, can be related to ionic hardness, electronegativity and polarizability. Moreover, the derived relationship provide chemical insight into the experimentally observed dynamical behavior of alkali halides at the and grain boundary. To the best of our knowledge, it is the first time that quantitative indexes have been proposed to specifically measure the polarity of ionic crystals thanks to the ELF, softening the dicotomic view of bonds (ionic vs. covalent) it offers.

### 5.3

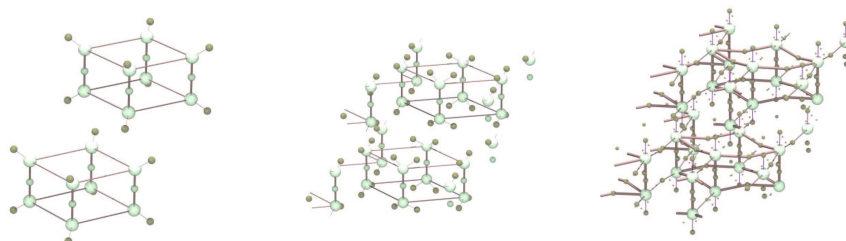
#### Molecular crystals: superconducting O<sub>2</sub>

The design of superconducting materials claims for an understanding of the physical process in real space. For a long time, the Cooper pair has provided *a posteriori* explanations of superconductivity for physicists. This simple model (named “BCS theory” after its creators) consists of two electrons with different spin and momenta whose motion is coupled by means of an intermediate cation of the lattice that transmits the interaction. Although not accurate, this theory provides an easy and tractable description of Bose behavior among electrons. Directed synthesis of superconducting materials poses the question of whether this coupling of electrons can be associated to specific bonding situations in direct space. The electron pair is a commonplace for a chemist, however basic differences arise between Lewis and Cooper pairs. Whereas common bonds and lone pairs can be associated to a region of real space, superconducting pairs are coupled in reciprocal space, and in fact their associated region in real space can be of several thousand of Angstroms. With the discovery of high-temperature superconductors, whose coherence length is of a few atomic radii, local approaches have again gained relevance. It is our opinion that these approaches are essential for a more effective superconductor design, and our purpose to shed light into the real space explanation for superconductivity in molecular-based solids. Molecular solids are an especially appropriate test bed for this purpose. However contradictory it may seem, localized molecular units are known to provide the electronic basis for superconductivity in many solids. Furthermore, transitions towards superconductivity states are known to respect the molecularity of these solids, so they should present an easy to visualize electron distribution in real space. In this work, we will focus on the recently found superconductivity of high pressure oxygen, and show, how this process can also be analyzed by means of the van Hove scenario. Following this route, we will then show that the chemical pattern of O<sub>2</sub> and other simple molecular solids settles the basis for understanding superconductivity in more complicated structures, including AlB<sub>2</sub>-types, the rare earth carbides or even intermetallic compounds [56,57].

#### 5.3.1

##### Superconductivity in real space

The Electron Localization Function (ELF) constitutes a very useful tool for understanding Lewis pairs in real space. How can the ELF be used in the analysis of superconductivity? To begin with, it should be noted that the superconductivity effect is the result of a highly correlated behavior of a many electron system. Hence, it cannot be described by one-electron approximations. It has been shown that there are some special features that can be recognized in re-



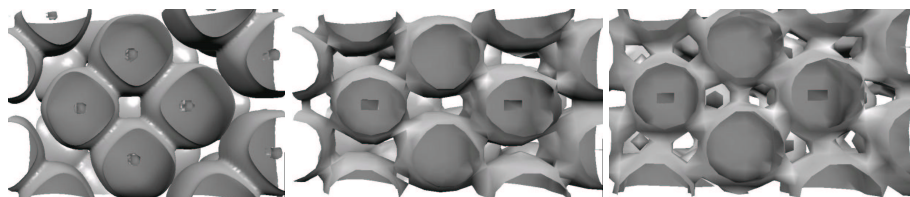
**5.19** Evolution of ELF pattern with pressure of O<sub>2</sub> a)  $\epsilon$ -O<sub>2</sub> (no intermolecular covalent bond). b) low pressure  $\zeta$ -O<sub>2</sub> (sp<sup>2</sup> hybridization, metallic). c) high pressure  $\zeta$ -O<sub>2</sub> (sp hybridization, superconductor). Light spheres correspond to oxygens and dark ones to valence attractors.

ciprocal space (band structure) that set the conditions for superconductivity at low temperature. It is based on the presence in the band structure of a flat band at the Fermi level in the  $\Gamma$  point along with steep bands crossing it. It is our purpose to pursue the bonding characteristics that precursor this same conditions in real space. Hence, values close to 1 are expected in those regions where electrons display a bosonic behavior. However, this bosonic domains lack of delocalization and proper coherence lengths. Recent studies [18] have shown that electrons delocalize over regions connected by high ELF values. Hence, two conditions would be necessary to set the pre-scenario of superconductivity in real space: nearly vanishing boundaries between highly localized valence electrons.

### 5.3.2

#### Application to high pressure (O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>

With the availability of new high pressure techniques, a whole range of molecular compounds with appealing properties is seeing the light, whose understanding claims for the development of new bonding analysis techniques. Such is the case of the recently discovered C2/*m* phases of O<sub>2</sub>. The  $\epsilon$  phase is formed by (O<sub>2</sub>)<sub>4</sub> units [58, 59]. It was advanced that the  $\epsilon$  phase should be formed by (O<sub>2</sub>)<sub>4</sub> clusters, held together by covalent bonds [60]. However, Fig. 5.19a reveals that covalent bonds are only present between the O<sub>2</sub> units. Furthermore, these units are far from being equivalent to their *in vacuo* counterparts.  $\epsilon$ -O<sub>2</sub> presents a bonding distance of 2.07 Å, far from the molecular value of 1.20 Å. The ELF analysis supports this viewpoint, since just one basin is found between the molecules, and it lays in the internuclear line, both elements fingerprints of a single bond. Moreover, just one maximum is found

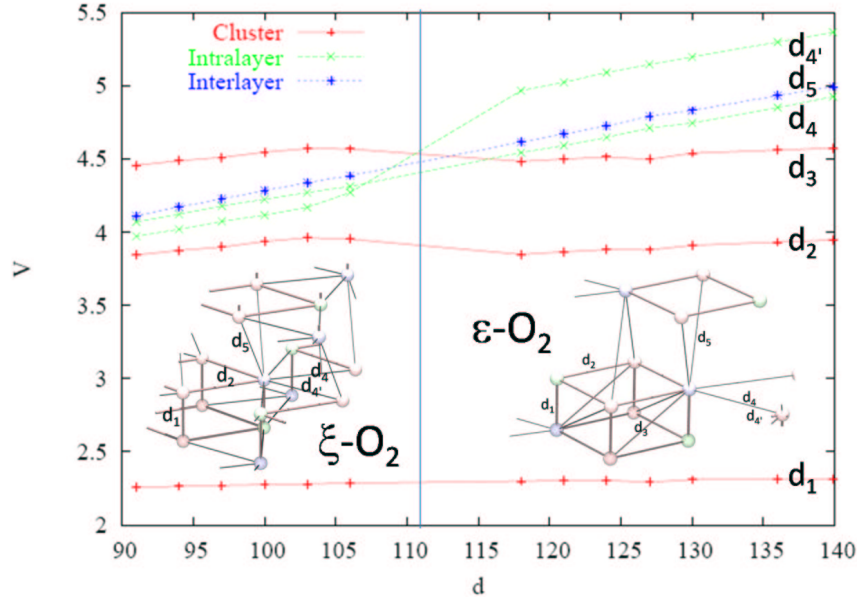


**5.20** Evolution of bonding pattern of high pressure oxygen. Isosurfaces have been chosen in order to highlight chemical connectivity.

for the oxygen lone pairs, bent outwards of the cluster and accommodating a charge of 5.03 electrons. Hence, we are facing resonance with the ionic excited state, whereby electrons have been transferred from the double bond to the lone pair, populating the  $O_2-\pi^*$  states. The analysis of ELF values in the solid reveals that, although there is no covalent bond, a strong electron delocalization exists between next nearest neighbors (ELF at the connecting point equals 0.20), stabilizing the  $(O_2)_4$  clusters (see Fig. 5.20a). Indeed, the optimization of the  $\epsilon$ -phase [60] gives a good agreement of the cell parameters and crystallographic coordinates with experiment but predicts a much lower transition pressure. Since the relaxation is able to find the right structures but not to predict the correct transition pressure, it is evident that the weak interactions are being evaluated, but they are not given the weight they deserve. The incapacity of properly stabilizing the  $\epsilon$ -phase stems from the use of current GGA functionals, not able to account for the delocalized interaction taking place between the  $O_2$  lone pairs. The use of hybrid functional, where some weight is given to the true delocalized exchange interaction, would probably provide a better approach to the  $\epsilon \rightarrow \zeta$  transition.

At around 95 GPa, an isostructural phase transition towards the metallic  $\zeta$  phase [61] takes place associated to gap closure due to progressive band overlap in the layers direction ( $2\pi^*$ ) [62]. The analysis of the structural changes reveals that there is a closure of the intralayer direction with the simultaneous appearance of new neighbors ( $d_4$  and  $d_{4'}$ ) in Fig. 5.21). The new structure induces a change in the electronic distribution. The closure of the band gap is reflected in an increasing electronic delocalization across the layers (see Fig. 5.20b), responsible for the metallicity of this compound.

Upon pressurizing, this phase becomes superconducting at 100 GPa and 0.6 K [63], constituting an optimum test bed for analyzing the chemical changes in real space that lead to electron bosonization. The molecularity of the phase, revealed by the persistence of the  $O_2$  vibron after the electronic transition [64] is recovered by the existence at all times of the O-O bond in the ELF picture



**5.21** Evolution of main O-O distances upon compression. Distances are shown in the inset:  $d_1$ =molecular,  $d_2, d_3$ =cluster,  $d_4, d_4'$ =intralayer,  $d_5$ =interlayer.

(see Fig. 5.19c). However, this is the only characteristic that is left untouched, for dramatic electronic changes occur in high pressure  $\zeta$ -O<sub>2</sub>. Valence electrons are distributed over the solid. The lone pair contribution coalesces in the internuclear line, giving a perfect sp re-hybridization, whereas extra basins of very small charge appear in the intercluster region (Fig. 5.19c). New bonds are formed between the O<sub>2</sub> layers, intra and intercluster ( $d_2, d_4$ , and  $d_4'$  distances in Fig. 5.21).

As depicted in Fig. 5.20c, this reorganization gives rise to a very flat ELF profile and delocalization along the lone pair layers (see the flatness of lone pairs in Fig. 5.20c). Simultaneously, structural destabilization is observed along the z direction ( $d_1$ , and  $d_5$  distances in Fig. 5.21). This is translated in unstable ELF profiles (close to a catastrophic turn point) as shown by the split of the respective basins, i.e. the O-O into two and the LP into several maxima (Fig. 5.20c). The instability is also observed in the deformed bonds of the (O<sub>2</sub>)<sub>4</sub> clusters. The sp hybridization turns out to be crucial for the superconductivity of the phase since the spatial overlapping of highly localized lone pairs gives rise to increasing repulsive interactions, reflected in the instabilities, un-

der lattice vibrations. The new localization pattern around the oxygen lone pairs reveals that they are now connected by bonds, in a very unstable profile very similar to the scheme proposed by the BCS theory. A detailed scheme of the unstable profiles is given in Fig. 5.20. The rise in energy of these electrons upon lattice vibration gives rise to electron promotion to the conduction band, explaining the dependence of the transition from the flat valence bands to the disperse conduction with phonon coupling. In fact, it is a well known fact that the design of superconducting materials encounters problems due to intrinsic instability of the compounds. The high delocalization between the different lone pairs explains a coherence length of several bonds. Hence, the superconductivity effect can be related to regions of highly localized pairs forming a superbasin (Bose pairs at the  $E_F$ ) that experiment repulsive overlapping interactions (hopping probability to the conduction state). These results explain the reciprocal conditions for superconductivity. The molecularity of the phase ensures the lone pair nature of the valence band, its position very close to the Fermi energy level, as well as its dense population (hence, nearly flat at the  $\Gamma$  point). Furthermore, the layered structure of the  $(O_2)_4$  clusters gives rise to very different velocity of the electrons depending of the direction, i.e. bands crossing at  $E_F$ .

### 5.3.3

#### Other superconducting compounds

This scenario can be used to derive the superconductivity of more complicated compounds. For example, it is well set that the  $C_2^{4-}$  units, more precisely the  $C_2-\pi^*$  quasi-molecular states, laying close to the Fermi level ( $E_F$ ), play the decisive role in the superconductivity of rare earth carbides [65]. This electron count is exactly the same as in the  $O_2$  units, but in this case no counter-ion is needed and the superconducting pseudo-molecular system would be stable on its own. The chemical pressure introduced by the cations that enables the rise in energy of the lone pairs towards the  $E_F$  due to the repulsive interactions mentioned above, is in the  $\zeta$ -Oxygen case introduced hydrostatically. In fact, it is well known among the superconducting carbides that the van der Waals distance between  $C_2$  layers rises the superconductivity distance since the distance of the  $\pi^*$  orbitals furthers away from the  $E_F$ . In fact, the controversial molecular cluster structure of oxygen can be related to the structure of many other superconducting compounds. Sequences of atomic planar nets can be found in  $AlB_2$  and related compounds, such as  $CaAl_2Si_2$ , whose superconducting structure corresponds to a distortion of the planar hexagons into chairs. In fact, we can find a cluster within the IV family whose superconducting bonding structuration matches that of superconducting  $O_2$ . The ELF picture of the  $(Sn_2)_6$  clusters in  $BaSn_5$  reveals a bonding pattern parallel

to that in  $\zeta$ -oxygen (see Fig. 5.19d), with single Sn-Sn sp bonds and the superconducting lone pairs in the z direction [56]. Superconductivity associated to sp-hybridization is also observed in Si [66]. Silicon undergoes several phase transitions under pressure from sp<sup>3</sup> to sp<sup>2</sup> and finally to sp in superconductor Si-V. The ELF reveals strong repulsions induced by overlapping of lone pair layers. These arguments can be extended to other molecular patterns, as long as there is a repulsive interaction between highly localized lone pairs superbasins. Such are the cases of Te-II [67] or BaSn<sub>3</sub> [57]. Tellurium experiments a transition towards a superconducting state (Te-II) due to overlapping between interchain lone pairs whereas in BaSn<sub>3</sub> it stems from interlayer repulsive interactions. This overwhelming parallelisms enable to lay the basis towards the computational prediction and directed synthesis of superconducting materials thanks to the electron localization function.

#### 5.3.4

#### Conclusions

Directed synthesis of superconducting materials claims for an understanding of the chemical pattern associated to it in real space. Bases are searched for the bonding giving rise to the band structure scenario of superconductivity. By means of the analysis of the  $\epsilon$ -O<sub>2</sub> transition towards the superconducting  $\zeta$  phase, we show that superconductivity is related to regions of highly localized pairs forming a superbasin that experiment repulsive overlapping interactions that can be visualized in terms of unstable ELF profiles in this direction. This scenario is used to derive the superconductivity of more complicated compounds, such as rare earth carbides or intermetallic compounds.



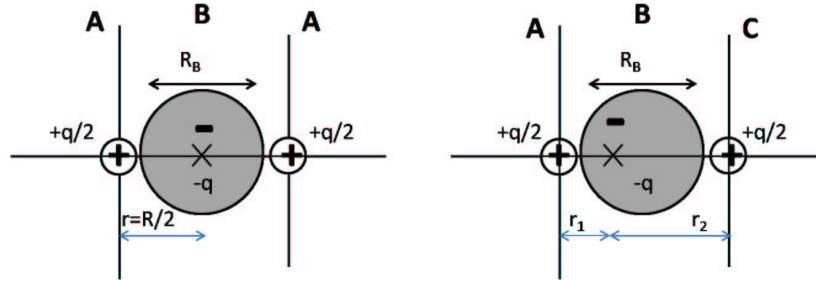
#### 5.4

##### Covalent crystals: rationalizing superhardness

*“Hoy es un gran día para la ciencia porque hemos creado absolutamente nada con ingentes cantidades de dinero público”*

*Antonino Zichichi, director del proyecto que creó por primera vez una partícula de antimateria.*

Since pressure can introduce significant changes in the stability of phases, it is most useful in the synthesis of novel phases and metastable materials. Pressure allows precise tuning of a fundamental parameter, interatomic distance, which controls the electronic structure and virtually all the interatomic interactions that determine materials properties. With pressure tuning, properties can often be more rapidly and cleanly optimized than with chemical tuning, which necessitates the synthesis of a large number of different materials and can induce disorder, phase separation, and other undesirable effects. Pressure tuning is therefore a useful tool in the search for new solid state materials with enhanced properties. The characterization and tuning of covalent, and possible superhard, materials is reviewed. The prediction of structures with interesting properties does not pass through a grid calculation and/or exhaustive synthesis of all possible combinations of elements, but by the comprehension of the intrinsic nature of this property in the system. Hence, it becomes desirable to develop models that follow the experimental trends and fit the available data. These models should be at the base of directed synthesis since they would be trustworthy in the prediction of new compounds in terms of their properties. In the coming sections we will analyze the response of covalent bonding to pressure, in order to understand its evolution, the energetic changes associated to them and hence, how they interplay to determine the global bulk modulus of the system. With this aim in mind, we will analyze in depth a broad group of diamond and zinc-blende solids from the IV,III-V and II-VI groups. We will base our study in the success of the bond charge model [68] in the prediction of molecular properties, and the ability of ELF to provide the required insight into the covalent bond for its application. We will prove that our method leads to incredibly good fittings of solid properties, such as band gap or bulk modulus, whose theoretically founded approach, clearly overpasses previous empirical fittings.



5.22 Bond Charge Model for a homopolar AA molecule (left) and heteropolar AC molecule (right). B stands for bond, rest of symbols as in text.

#### 5.4.1

##### Molecules

One of the most successful models in describing the energy of covalent molecules in terms of their Lewis entities was established within the framework of density functional theory in what is usually known as the Bond Charge Model (BCM) [68]. It assumes that a homonuclear diatomic molecule can be approximated by two cores holding  $q/2$  electrons each, and a bond charge in between them that moves freely along the bond length  $R_B = \nu R$  (Fig. 5.22a) The energy associated to this model at distances close to the equilibrium ( $R \simeq R_e$ ) is given by:

$$E(q, R) = 2E_0^A + E_1 + E_2 = E_0 - \frac{Cq^2}{R} + \frac{Dq}{R^2}, \quad (5.27)$$

where  $E_0^A$  represents the energy of the cores,  $E_1$  refers to the coulombic interactions and  $E_2$  is related to the kinetic energy of the bond electrons approximated as particles in a box of length  $\nu R$ . The constants are then given by:

$$C = -\frac{7}{4}, \quad D = \frac{\hbar^2 \pi}{2m\nu^2} \quad (a.u.) \quad (5.28)$$

The parameters of this model,  $q$  and  $\nu$ , are usually calculated from the harmonic force constant,  $k_e$ , and the equilibrium distance,  $R_e$ :

$$q = \left( \frac{4R_e^2 k_e}{7} \right)^{1/2}, \quad \nu = \left( \frac{q \hbar^2}{4mR_e^4 k_e} \right)^{1/2} \quad (5.29)$$

For a given geometry, we expect  $E(q, R)$  to be minimal with respect to  $q$ , and hence [69],

$$2 \left( \frac{\partial E_0^A}{\partial q} \right) - 2C \frac{q}{R} + \frac{D}{R^2} = 0, \quad (5.30)$$

which enabled Parr *et al.* [69] to define electronegativity values for the cores,  $\chi_A^{molec}$ , and the bond,  $\chi_B^{molec}$ , that respect the electronegativity equalization principle in the molecule:

$$\left( \frac{\partial E_0^A}{\partial q} \right) = \chi_A^{molec} = \chi_B^{molec} = -2C \frac{q}{R} + \frac{D}{R^2}, \quad (5.31)$$

with

$$\chi_B^0 = -\frac{D}{R^2} \quad (5.32)$$

The hardness of the bond,  $\eta_B$ , is then given by:

$$\eta_B = -C \frac{q}{R} \quad (5.33)$$

At equilibrium ( $R = R_e$ ), the energy is also minimal with respect to  $R$  and the following relationship holds:

$$q_e = \frac{2D}{CR_e} \quad (5.34)$$

In order to adapt this model to heteropolar molecules, two considerations have to be taken into account. On the one hand, the polarity of the bond clearly influences the situation of the bond charge, shifting it towards the more electronegative atom (Fig. 5.22b). On the other hand, the charge lying on each nuclei will be different by an amount  $\Delta q$  [70]. The changes induced by  $\Delta \chi$  in  $E_2$  are negligible, but the displacement of the bond charge gives rise to noticeable changes in the coulombic interactions:

$$E_1 = \frac{Cq^2}{2} \left[ \frac{1}{2R} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right], \quad (5.35)$$

so that the total energy reads as follows:

$$E = E_0^{AC} + \frac{q^2}{2} \left[ \frac{1}{2R} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right] + \frac{D}{R^2} \quad (5.36)$$

The determination of  $q$  and  $r_1/r_2$  has become for the heteropolar model a matter of flavor. Probably, the most extended method has been to take into

account that a bond charge at a distance  $r$  from a nucleus of charge  $Z$  feels a potential proportional to its electronegativity [71]:

$$V \propto \chi_i = \frac{q}{2r_i}, \quad (5.37)$$

so that the following relationships hold for the bond parameters:

$$r_i^2 \propto \frac{1}{\chi_i}, \quad q \propto \frac{1}{R_e} \quad (5.38)$$

#### 5.4.2

#### Chemical bonding in covalent solids

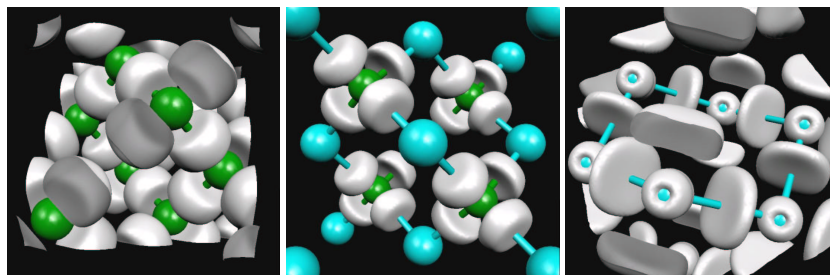
##### 5.4.2.1 Bond length

Since the topological analysis of ELF is able to associate a region of space to the bond, the bond length,  $R_B$  is dictated by the zero flux surface that encloses the bonding pair along the internuclear direction. The high localization between these two points, ensures the bosonic behavior of electrons within this region, and therefore, its relationship with the  $\nu$  parameter from the BCM model. The localization of the attractor associated to the bond, enables to define  $r_1$  and  $r_2$  as the distance from it to the nearest nuclei (Fig. 5.22). Once the bond charge parameters identified with ELF magnitudes, it is interesting to study their evolution upon compression in order to be able to proceed with the energetic derivatives in the coming section.

##### 5.4.2.2 Bond shape and volume

The integration of bond volumes enabled by the ELF topological analysis allows to analyze its variation upon compression. Several models have been proposed for the shape of covalent bonds. Gilman [11] resorted to spherical bonds in order to explain the behavior of covalent solids under pressure, however, the results provided by ELF are in agreement with the cylindrical shape proposed after the analysis of charge density plots [72]. As, shown in Fig.5.23, covalent bonds are shaped as cylinders that occupy the space between atomic cores. Hence, it becomes a reasonable approximation to expand the bond length in terms of the interatomic distance,  $R$ . Fig. 5.25a shows the relationship that holds between both functions as BN is compressed. As proposed by Chelikowsky *et al.* [72] bond length and volume are directly proportional.

From the examples in Fig. 5.23, it becomes obvious that the area of the cylinder is not constant, but related to the atom-atom distance. Indeed, a closer look at these pictures reveals that the base of the cylinder grows bigger as the cell parameter increases. This relationship is followed by all the compounds



5.23 Bond shape of several covalent compounds a) Diamond b) SiC c) Ge.

we have studied, as collected in Fig. 5.25b, enabling to propose the relationship:

$$V_B = c(\pi R)^2 R_B, \quad (5.39)$$

where the  $c$  is a constant.

#### 5.4.2.3 Bond charge

The integration of properties within the regions determined by ELF provides values of charges very close to the chemical intuition that lay the final stone for the development of the polar BCM in conjunction with the topological studies of bonding. The algorithmia for the implementation of these analysis have been described elsewhere [73,74].

Furthermore, the analysis of highly covalent solids shows very localized ELF basins with very low ELF values at the *bips* (Section 4.4). This fact ensures a low fluctuation of the electronic charge contained within each basin and justifies the electronic separability assumed in Eq. 5.27. Table 5.24 collects the results for the bond charge parameters for numerous covalent solids from the ELF topology. It can be seen that a perfect covalent bond ( $\simeq 2$  electrons) is recovered in all cases.

The evolution of the bond charge location upon pressurizing of the molecule is not necessarily uniform. If  $A$  and  $B$  are similar in hardness, it can be assumed that the relationship  $r_1/r_2$  will be constant under pressure. If, on the contrary, one of the ions is a lot harder than the other, its size will remain nearly constant, and the size changes will be assumed by its counteratom. This effect was already observed in the analysis of volume reduction in ionic compounds [26], whereby the position of the ionic saddle point was determined by the hardnesses ratio.

In order to exemplify the evolution of the bond charge location upon pressurizing, we have represented in Fig. 5.26a the evolution of  $r_1$  and  $r_2$ , as well as

**5.24** Charges ( $q$ ) and volumes ( $v$ ) of the bond basin located at  $r_1$  bohr from A and  $r_2$  bohr from B.  $R_B$  provides a measure of the total length of the bond. All numbers in a.u. except for the cell parameter  $a$ , in Å.

| AB   | $a$   | $r_1$ | $r_2$ | $R_B$ | $v$    | $q$   |
|------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| C    | 3.556 | 1.459 | -     | 1.778 | 20.392 | 1.976 |
| SiC  | 4.350 | 2.010 | 1.549 | 1.832 | 32.570 | 1.977 |
| Si   | 5.427 | 2.008 | -     | 2.128 | 50.490 | 1.962 |
| Ge   | 5.658 | 2.315 | -     | 2.054 | 63.321 | 2.153 |
| BN   | 3.625 | 1.502 | 1.459 | 1.770 | 20.750 | 1.938 |
| BP   | 4.554 | 1.926 | 1.801 | 1.962 | 41.779 | 1.973 |
| BAs  | 4.728 | 2.173 | 1.696 | 1.946 | 37.468 | 1.942 |
| BSb  | 5.156 | 2.062 | 1.671 | 2.006 | 54.221 | 2.016 |
| AlP  | 5.450 | 2.398 | 2.036 | 2.047 | 63.014 | 1.954 |
| AlAs | 5.612 | 2.474 | 2.128 | 2.068 | 66.061 | 1.876 |
| AlSb | 6.143 | 2.712 | 2.323 | 2.201 | 102.92 | 1.960 |
| GaAs | 5.658 | 2.751 | 1.859 | 2.101 | 63.321 | 2.153 |
| GaSb | 6.120 | 2.610 | 2.397 | 2.074 | 86.324 | 2.035 |

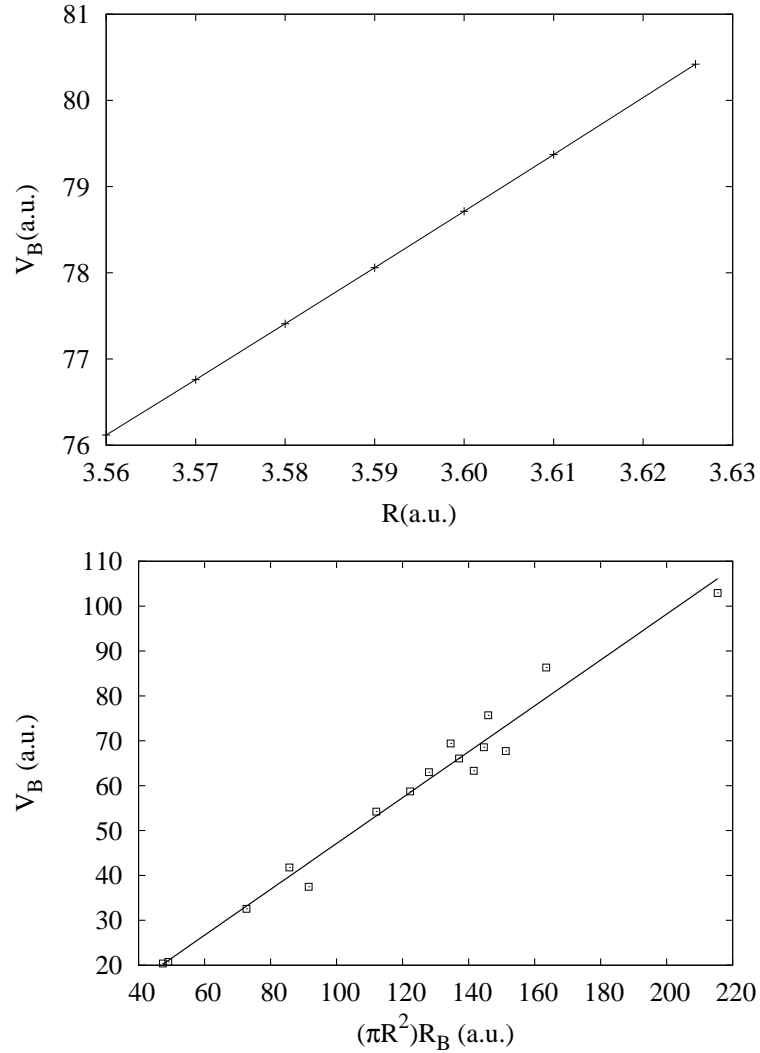
of atomic cores  $r_A$  and  $r_C$  for BN. In all cases a linear relationship is found, that will be very helpful in the coming discussion of the energetic model. It would be expected that deviation from linearity would be found for compounds with greater electronegativity differences. However, it will be seen that in all cases the first potential term is enough for most common derivations.

As far as the bond charge is concerned, Fig. 5.26b shows some representative examples of the negligible charge transfer that takes place under pressure. Hence, changes in the parameter  $q_B$  under pressure will not be taken into account in the coming sections.

### 5.4.3

#### From 3D space to energy

In the coming sections, we will make use of the analyses of covalent bonds performed above within the ELF framework in order to attain a deeper understanding of the energetics of covalent solids under pressure.

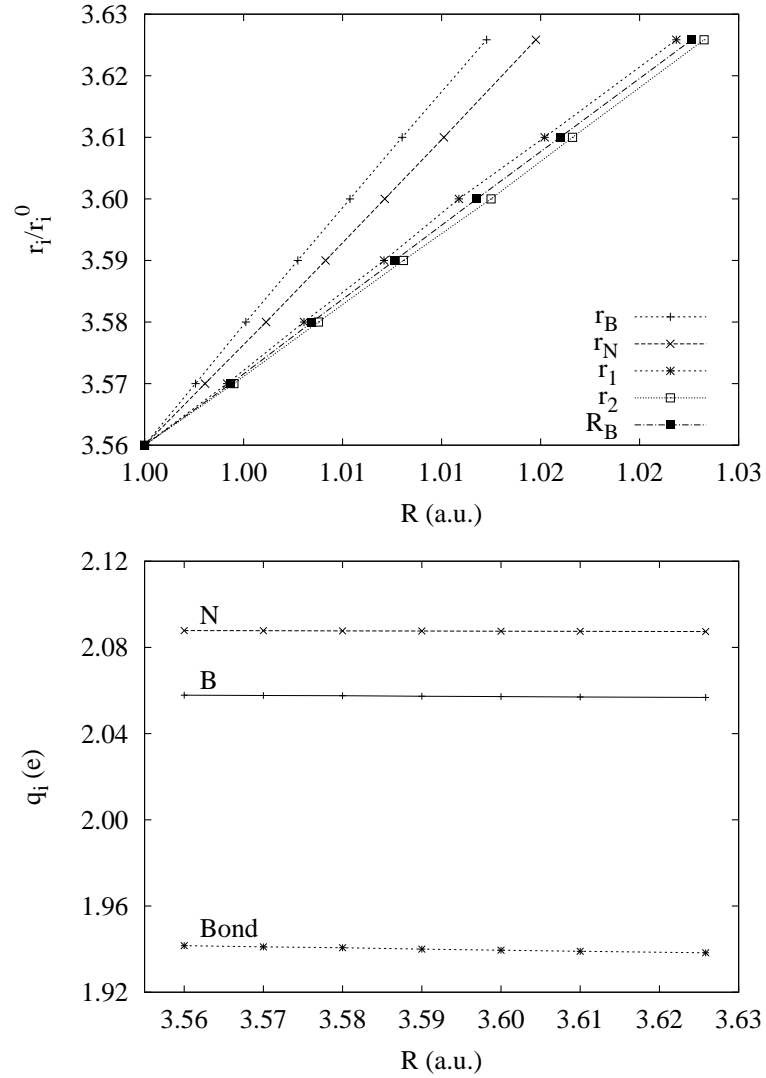


**5.25** a) Compression of the B-N bond as the interatomic distance,  $R$ , is reduced b) Bond volume according to the cylindrical approximation (see text). All numbers in a.u.

#### 5.4.3.1 Solids: adapting the BCM

According to the BCM model, the energy of a covalent solid per couple of atoms AC is given by

$$E = E_A \left( \frac{q}{2} \right) + E_c \left( \frac{q}{2} \right) - CMq^2 \left[ \frac{1}{2R} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \dots \right] + \frac{4D'q}{R_B^2}, \quad (5.40)$$



**5.26** Evolution of the bond charge parameters upon compression of the interatomic distance  $R$   
a) Geometrical parameters  $r_A, r_B, r_1, r_2$  and  $R_B$  b) Bond and cores charges. All numbers in a.u.

where we have assumed a tetracoordinated solid of proportions  $ACB_4$  and average Madelung constant  $M$ , and taken into account that  $D/R^2 = D'/R_B^2$  since  $R_B = \nu R$ . This expression can be reduced by recalling the linear rela-



tionship  $r_1 = \alpha R$  and  $r_2 = \beta R$  (Fig. 5.26a):

$$E = E_A \left( \frac{q}{2} \right) + E_C \left( \frac{q}{2} \right) - CM\gamma \frac{q^2}{R} + \frac{4D'q}{R_B^2}, \quad (5.41)$$

where

$$\gamma \simeq \frac{1}{2} - \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\beta + \dots}, \quad (5.42)$$

is a constant characteristic of the hardness ratio. It is interesting to highlight here the ability of this model to describe the energy of a covalent compound as if it were an ionic solid. This is possible thanks to the electronic separability between ELF basins enabled by the small delocalization of electrons.

Since  $(\partial E_0(q/2)/\partial R) \simeq 0$ , the minimization of the energy at equilibrium can be approximated by the optimization of the bond energy,  $E_B$ :

$$\left( \frac{\partial E_B}{\partial R_B} \right) = CM\gamma \frac{q^2}{R_e^2} - \frac{8D'q_e\nu}{R_{e,B}^3} = 0, \quad (5.43)$$

where we have also recalled the linear relationship  $\nu = \partial R_B/\partial R$ . We then have for the constant C:

$$C = \frac{8D'}{M\gamma q\nu^2 R_{B,e}} \quad (5.44)$$

Hence, the ground state energy is given by:

$$E_0 = E_A \left( \frac{q}{2} \right) + E_C \left( \frac{q}{2} \right) - \frac{4D'q}{R_B^2} \quad (5.45)$$

#### 5.4.3.2 Band gap and localization

The prediction of band gap energies of solids constitutes one of the major concerns in the simulation of solid state. Recently, Mori-Sánchez *et al.* [75,76] have associated the error in the band gap prediction of different functionals with their behavior upon fractional charges, that is, localization. Within the frontier orbital approach the hardness of solids is half its band gap [49],  $\eta = E_{gap}/2$ . Hence, the band gap of these solids can be obtained by derivation of Eq. 5.45 with respect to  $q$ , giving for the hardness of the bond:

$$\eta_B = -CM\gamma \frac{2q}{R}, \quad (5.46)$$

and substituting Eq. 5.44 into Eq. 5.46:

$$\eta_B = -\frac{16D'}{R_{B,e}^2} = -\frac{16D}{R_e^2} \quad (5.47)$$

The fulfillment of this relationship is depicted in Fig. 5.27a, where band gap energies have been taken from Manca [77]. According to Phillips [78], the band gap of tetrahedral compounds sharing eight valence electrons follows a  $R^{2.5}$  rule. This exponent was deduced from a fitting between two compounds (C and Si) and it can be seen from Fig. 5.27a that the  $R^2$  relationship provided by the bond charge model leads to better results for the compounds at hand. Eq. 5.33 also provides a direct link to the theory developed by Mori-Sánchez *et al* [75,76]. Smaller  $R_B$  are related to smaller lengths of free movement of the bonding electrons, which hence, are better localized, and should provide bigger band gaps. This is in fact the trend observed for the different methods of calculation: HF provides bigger band gaps than DFT, and within DFT, GGA band gaps are greater than the LDA ones. The relationship between localization and band gap becomes quantifiable through Eq. 5.47, providing a direct way to study the effect of the method of calculation on the structure that will be developed elsewhere.

Taking the bond energy from Eq. 5.45:

$$E_B = -\frac{4D'q}{R_B^2}, \quad (5.48)$$

it is easily observed that the band gap ( $E_{gap} = 2\eta_B$ ) is directly proportional to the bond energy ( $E_B$ ). This relationship is depicted in Fig. 5.27b, where several linear relationships with the same slope are found for the different classes of compounds. Bond energies, calculated according to the criterion of Pauling [79], have been taken from Manca [77]. In his paper, this author already observed that linear relationship between  $E_B$  and  $E_{gap}$  hold for compounds with similar electronegativity ratios. Eq. 5.48 is able to provide physical ground for such relationship.

### 5.4.3.3 Compressibility

Within our heteropolar bond model, the bulk modulus of a covalent solid is given by:

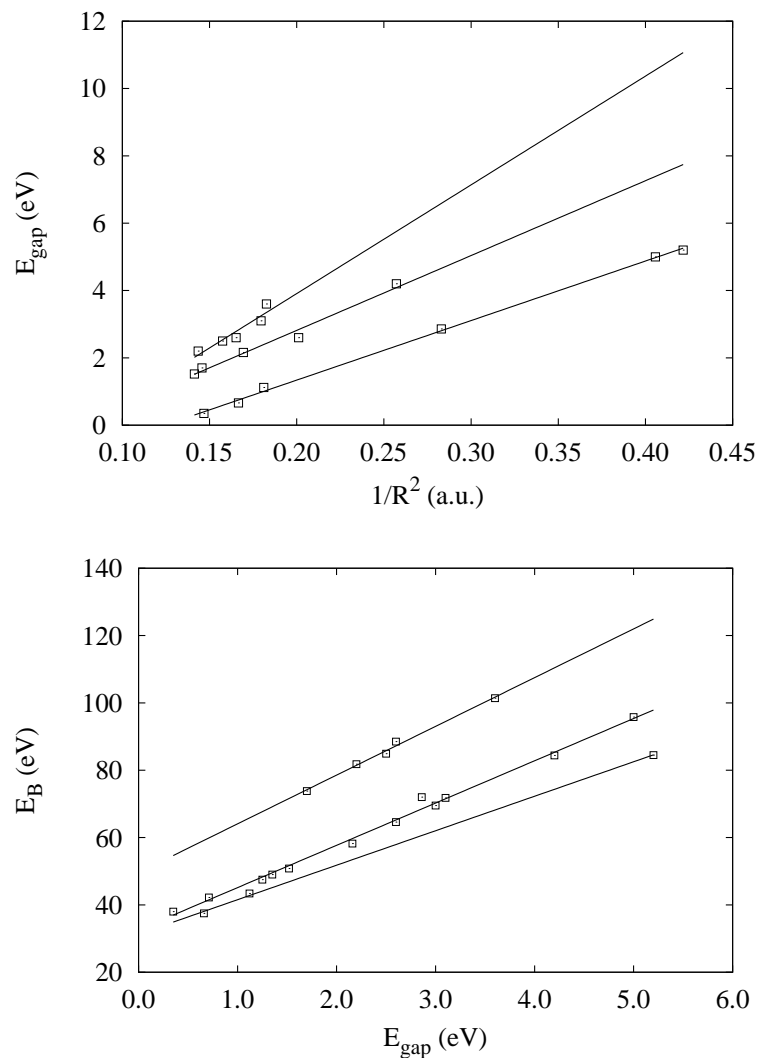
$$B_0 = -V \left( \frac{\partial R}{\partial V} \right)^2 \left( \frac{\partial^2 E}{\partial R^2} \right)_{R=R_c}, \quad (5.49)$$

where

$$\left( \frac{\partial^2 E}{\partial R^2} \right)_{R=R_c} = -2CM\gamma \frac{q^2}{R^3} + \frac{24D'qv^2}{R_B^4} = \frac{8D'q}{R^2 R_B^2} \quad (5.50)$$

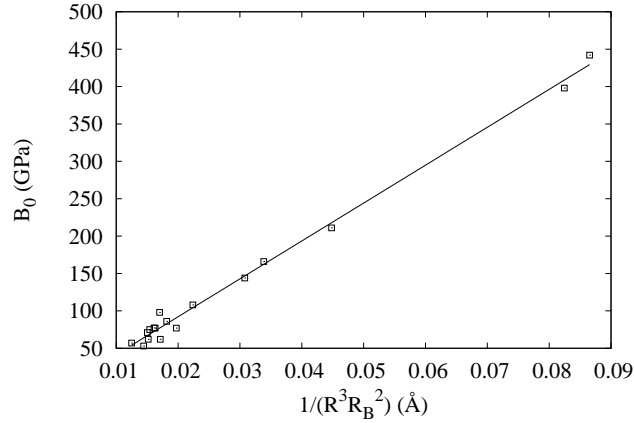
Since  $V = R^3$  for the unit cell, the bulk modulus reads as follows:

$$B_0 \propto \frac{D'q}{R^3 R_B^2} = \frac{D'q}{v^2 R^5} \quad (5.51)$$



**5.27** a) Band gap of covalent solids *vs.*  $R^{-2}$  b) Linear relationship between band gap and bond energy for different groups of covalent compounds. Energies in eV and  $R$  in bohr.

The goodness of Eq. 5.51 for our IV, III-V and II-VI compounds is analyzed in Fig. 5.28. This expression is in agreement with the fact that the hardest ma-



**5.28** Bulk modulus fitting to  $R^{-3}R_B^{-2}$ . Bulk moduli in GPa and  $R$  in a.u.

materials are found within the first period, where smaller interatomic distances,  $R$ , and bond lengths,  $R_B$ , are found.

#### 5.4.4

#### Conclusions

We have introduced the Electron Localization Function as the source of the necessary parameters for the analysis of the Bond Charge Model in solid state applications. Furthermore, the availability of charges and bond location has enabled the development of the above model under pressure, giving rise to interesting descriptions of the properties of covalent solids.

Relevant relationships between energy and localization in covalent solids have been proposed. Physical grounds have been given to the empirical linear relationship between bond energy and band gap. An expression for the hardness of the solid has been proposed that enables to understand the troublesome relationship between localization and band gap. An expression for understanding and predicting bulk moduli has been provided.

## 5.5

### Structural analysis of complex structures: $\text{CaTi}_2\text{O}_4$

*“El electrón es una partícula subatómica, también llamada partícula elemental porque se conforma con casi nada.”*

*E. Rezabal*

The chemistry of tellurites has been extremely popular these last ten years due the peculiar electronic configurations of the tellurium IV, whose electronic lone pair induces original coordinations and unusual structures. The knowledge of such frameworks is of interest for the understanding of tellurite glasses, which were studied for their attractive ionic conductivity [80,81], and their optical properties [82,83]. Thus, the investigation of the CaO-TeO<sub>2</sub> system appears of prime importance. The phase diagram of this system was studied and three compounds were identified. The first one, CaTeO<sub>3</sub>, shows three polymorphs ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) versus temperature [84] and the second one CaTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> presents four polymorphs ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) [85,86], and ferroelastic properties [87]. Nevertheless, none of the crystal structures were characterized, only the cell parameters have been determined [88]. The structure of the third compound Ca<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>O<sub>14</sub> was resolved. Keeping in mind the great potential of hydrothermal technique for the synthesis and crystal growth of new tellurites [89,90], the CaO-TeO<sub>2</sub> system has been revisited by hydrothermal synthesis. A novel tellurite, called  $\epsilon$ -CaTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, has been found, that exhibits a monoclinic unit-cell different from those of the four polymorphs previously reported. The experimental details of the synthesis carried out by the CRYSMAT Laboratoire (Caen) are reported in the coming section for the sake of completeness. Then, the structural analysis of the new phase carried out with our new code is presented. The compound is found to adopt an original layered structure built up of [Te<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> layers interconnected through [Ca]<sub>∞</sub> layers. Though large tunnels run along the [010] and [01 $\bar{1}$ ] directions respectively, this structure must be considered as closed packed due to the presence of electronic lone pair (E) of Te(IV) cation which form in fact TeO<sub>4</sub>E distorted bipyramids.

## 5.5.1

**Experimental section**5.5.1.1 **Synthesis**

$\epsilon$ - $\text{CaTe}_2\text{O}_5$  was synthesized by hydrothermal method according to the following procedure. In a 50 mL PTFE insert,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (0.094 g, 1.27 mmol) was mixed with  $\text{TeO}_2$  (0.405 g, 2.54 mmol) and 15 mL of deionized water (initial  $\text{pH} \approx 10$ ). The insert was transferred in a Berghof pressure digestion vessel and heated from room temperature to  $150^\circ\text{C}$  in 6 hours, left at  $150^\circ\text{C}$  during 72 hours and cooled to room temperature in 10 hours. The final white powder was filtrated, washed with water, rinsed with ethanol and dried in air. Transparent rod-like crystals suitable for x-ray diffraction were then isolated from this powder.

5.5.1.2 **Single crystal X-ray diffraction**

Intensity data from a platelet single crystal ( $0.090 \times 0.024 \times 0.078 \text{ mm}^3$ ) of  $\text{CaTe}_2\text{O}_5$  were collected on a Nonius KappaCCD diffractometer using graphite-monochromated  $\text{MoK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) at room temperature. Reflection indexing, Lorentz-polarization correction, peak integration and background determination were performed using the EVALDCCD software [91], of the KappaCCD software package. An absorption correction, using a Gaussian integration method from the JANA2000 software package [92] based on the crystal shape, was applied to the reflection intensities. Structure solution using direct methods was performed using SIR2002 [93] and all structure refinements and Fourier syntheses were carried out, using the JANA2000 structural refinement program.

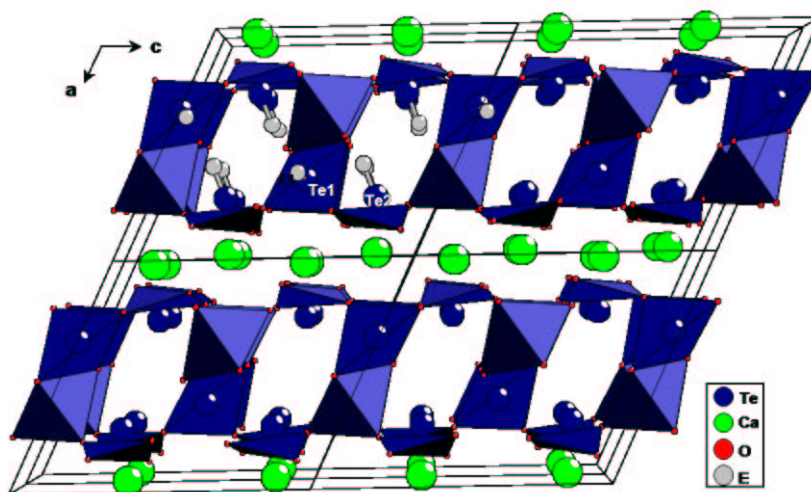
5.5.1.3 **Crystal structure determination**

$\epsilon$ - $\text{CaTe}_2\text{O}_5$  crystallizes in a monoclinic unit cell with the following parameters:  $a = 9.4639(4) \text{ \AA}$ ;  $b = 5.7566(3) \text{ \AA}$ ;  $c = 11.2280(4) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 115.14(1)^\circ$ . Examination of the diffraction data shows systematic absences ( $l = 2n$  for the  $h0l$  reflections) which are consistent with the  $Pc$ ,  $P2/c$  and  $P2_1/c$  space groups. The structure determination was made in the  $P2_1/c$  space group with the SIR2002 program [93]. Initial refinements were performed on the atomic positions of one calcium, two telluriums and three oxygens, found with the SIR2002 program. Two other oxygen sites were found by Fourier difference synthesis. Final refinements with anisotropic displacement parameters for the calcium and tellurium atoms, gave an R-factor  $R(F^2) = 0.0413$  for the 2381 reflections having  $F^2 > 2\sigma(F^2)$ . The positive residual electron density was  $\Delta\rho = 1.96 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ . Details of data collection and refinement parameters are given in table 5.29. The final values of the positional parameters, isotropic-equivalent atomic dis-

placement parameters and their standard uncertainties are reported in table 5.31. The table 5.34 shows selected interatomic distances.

### 5.29 Experimental details of data collection and structure refinement.

| <b>Crystal data</b>  |  |
|--|--|
| Chemical formula   | CaTe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                       |
| Formula weight (g.mol <sup>-1</sup> )                                      | 375.3  |
| Space group (n°)   | Monoclinic, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (14)    |
| <i>a</i> (Å)   | 9.4639   |
| <i>b</i> (Å)   | 5.7566   |
| <i>c</i> (Å)   | 11.228   |
| $\beta$ (°)  | 115.142  |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 553.7462   |
| <i>Z</i>   | 4  |
| X-ray density (g.cm <sup>-3</sup> )  | 4.4999   |
| Radiation; $\lambda$ (Å)   | Mo-K $\alpha$ ; 0.71073                                |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )  | 11.393   |
| Crystal form, colour   | Plate, colourless                                      |
| Crystal size (mm)  | 0.090×0.024×0.078                                      |
| <b>Data collection</b>   |  |
| Diffractometer   | Nonius KappaCCD  |
| Temperature (K)  | 293  |
| Absorption correction  | Gaussian (Jana2000; Petricek, Dusek & Palatinus, 2000) |
| Measured reflections   | 10632  |
| Independent reflections  | 3483   |
| Obs reflections [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]                      | 2381   |
| $\theta$ max (°)   | 40.81  |
| <b>Refinement</b>  |  |
| Refinement on  | <i>F</i>   |
| $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$  | 0.0382   |
| $\omega R(F^2)$  | 0.0239   |
| <i>S</i>   | 1.19   |
| No. of reflections   | 3483   |
| No. of parameters  | 74   |
| Weighting scheme   | Based on measured s.u.s, $\omega = 1/\sigma^2(F)$      |
| ( $\Delta/\sigma$ ) <sub>max</sub>   | 0.0350   |
| Extinction method  | B-C type 1 Gaussian isotropic (Becker & Coppens, 1974) |
| Extinction coefficient   | 0.127(7)   |
| $\Delta\rho_{max}$ ; $\Delta\rho_{min}$ (e <sup>-</sup> .Å <sup>-3</sup> ) | 1.75 ; -2.29   |
| Computer programs:   | JANA2000 (Petricek & Dusek, 2000).                     |



**5.30** Structure of  $\epsilon\text{-CaTe}_2\text{O}_5$  pictured along the  $b$  axis. The light grey atoms represent the electronic lone pairs (E) of the  $\text{Te}^{4+}$  ions into two first unit-cells along the  $b$  axis.

**5.31** Atomic coordinates and isotropic-equivalent atomic displacement parameters.

| Atom | Wyck. | $x/a$      | $y/b$       | $z/c$      | $U_{eq}(\text{\AA}^2)$ |
|------|-------|------------|-------------|------------|------------------------|
| Te1  | 4e    | 0.34915(2) | 0.14487(3)  | 0.49047(2) | 0.01140(6)             |
| Te2  | 4e    | 0.26409(2) | -0.32209(3) | 0.22053(2) | 0.01213(7)             |
| Ca1  | 4e    | 0.01891(8) | -0.79670(9) | 0.13905(6) | 0.0129(2)              |
| O1   | 4e    | 0.5220(3)  | 0.1067(3)   | 0.4097(2)  | 0.0169(8)              |
| O2   | 4e    | 0.2031(3)  | -0.0179(3)  | 0.3472(2)  | 0.0154(8)              |
| O3   | 4e    | 0.1451(3)  | -0.4900(3)  | 0.2883(2)  | 0.0149(8)              |
| O4   | 4e    | 0.2257(3)  | 0.0907(3)   | 0.5985(2)  | 0.0172(8)              |
| O5   | 4e    | 0.8823(3)  | 0.1436(3)   | 0.9118(2)  | 0.0194(8)              |

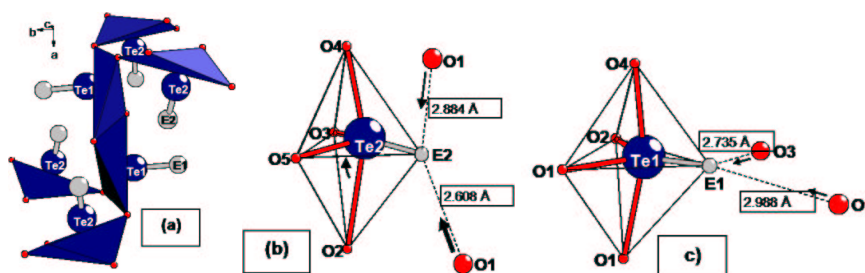
## 5.5.2

### Computational section

#### 5.5.2.1 Structural description

The projection of the layered structure of this new phase along the  $b$ -axis (Figure 5.30) shows its layered character: it consists of  $[\text{Te}_2\text{O}_5]_\infty$  layers parallel to

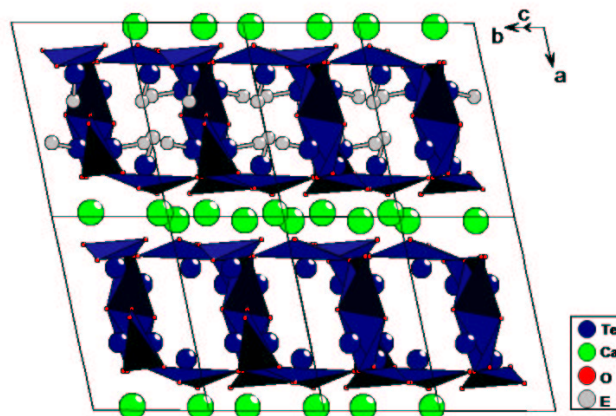




**5.32** a) Association of the  $\text{TeO}_4\text{E}$  bipyramids and localization of the tellurium lone pairs E within the  $[\text{Te}_2\text{O}_5]_\infty$  layers. b) Te2 distorted bipyramid with the two closer oxygen atoms which imply repulsions on the electronic lone pair E2 and the transition of a 4 to a 3 + 1 coordination. c) Te1 bipyramid with the two closer oxygen atoms which imply repulsions on the electronic lone pair E1.

(100) interleaved with  $[\text{Ca}]_\infty$  layers. The Diamond *ver* 3.1d program was used for structure visualization [94]. In the  $[\text{Te}_2\text{O}_5]_\infty$  layers, each Te(IV) cation has four oxygen atoms nearest neighbors, forming with its electronic lone pair E, a distorted bipyramid  $\text{TeO}_4\text{E}$ , similar to those observed in many other Te(IV) oxides such as  $\text{TeO}_2$  [95,96], or  $\text{Te}_2\text{O}_5$  [97]. In fact two different kinds of bipyramids are observed, corresponding to the Te1 and Te2 atoms respectively. Two Te1 bipyramids share one edge forming  $\text{Te}_2\text{O}_6$  units, whose four external oxygen apices are shared with four Te2 bipyramids in the (100) plane (Figure 5.32). Thus the  $[\text{Te}_2\text{O}_5]_\infty$  layers can be described by the association of  $\text{Te}_2\text{O}_6\text{E}_2$  units and  $\text{TeO}_4\text{E}$  bipyramids through the corners. The oxygen atoms of those layers form six-sided tunnels (Figure 5.30) and large pseudo-rectangular tunnels (Figure 5.33) running along the  $[010]$  and  $[01\bar{1}]$  directions, respectively. We will show further that these intersecting tunnels host the electronic lone pairs of the Te(IV) cations. Note that the Te1 bipyramids are rather regular with two equatorial distances of 1.867(2) and 1.918(2) Å, and two apical distances of 2.033(2) and 2.194(3) Å. In contrast, the Te2 bipyramids are strongly elongated, with three Te-O distances ranging from 1.852(3) to 1.994(2) Å and a much longer apical distance of 2.474(2) Å, which make them close to a 3 + 1 coordination.

The  $\text{Ca}^{2+}$  cations are surrounded by seven oxygen atoms located at distances ranging from 2.321(2) to 2.698(3) Å. The coordination of calcium can be described as a distorted pentagonal bipyramid  $\text{CaO}_7$ . In the (100) plane, each  $\text{CaO}_7$  bipyramid shares three edges with other bipyramids (Figure 5.35a) forming an infinite “mesh layer” with all oxygen atoms belonging to the  $[\text{Te}_2\text{O}_5]_\infty$  layers too. Bearing in mind the ionic radius of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{O}^{2-}$ , the sphere coordination radius of  $\text{Ca}^{2+}$  can be lowered at 2.6 Å. Thus the  $\text{Ca}^{2+}$



**5.33** Large pseudo-rectangular tunnels running along the  $[01\bar{1}]$  direction in  $\epsilon\text{-CaTe}_2\text{O}_5$ . The light grey atoms represent the electronic lone pairs (E) of the  $\text{Te}^{4+}$  ions into two first unit-cells along the  $b$  and  $c$  axis.

coordination can also be described as distorted octahedral forming layers of corner-shared and edge-shared  $\text{CaO}_6$  octahedra (Figure 5.35b). Bond valence sum calculations [98, 99] performed with the distances reported in the table 5.34, confirm the presumed oxidation state of Te1 and Te2 with respective valence values of 3.93(2) and 3.99(2). The bond valence sum calculations for the calcium atom give a value of 1.978(5).

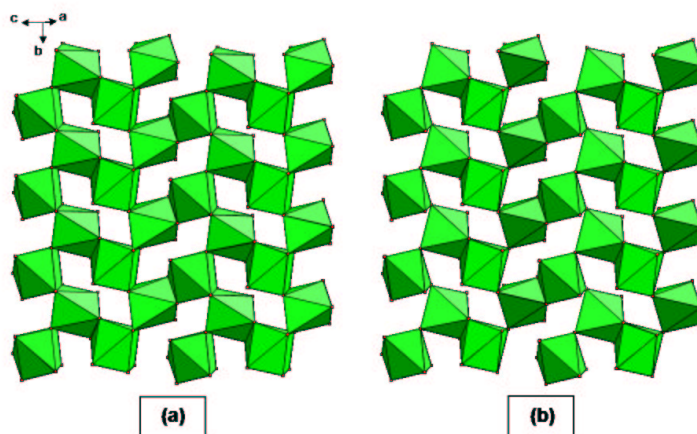
#### 5.5.2.2 Lone pair localization

We performed *ab initio* density functional theory (DFT) calculations on the  $\epsilon\text{-CaTe}_2\text{O}_5$  compound in order to accurately locate the lone pairs of the tellurium atoms. We used the CRYSTAL code [100] for the electronic calculation and our code (Section 3.5) for the localization of the lone pairs. The calculations were done using Stuttgart core pseudo potentials and a valence double zeta basis set for the ions [101–103]. Since the pseudopotentials used are small core the penetration of d orbitals can be discarded [104] and the use of pseudopotentials does not hamper the integrations. The DFT calculations were carried out with the B3LYP functional [105] which mix LDA and exact exchange. Figures 5.30, 5.32, 5.33 picture the localization of the Tellurium lone pairs and the table 5.36 gives selected interatomic distances and angles. One

**5.34** Selected interatomic distances. (i)  $1 - x, -y, -z$ ; (ii)  $0.5 - x, -0.5 + y, -0.5 - z$ ; (iii)  $-0.5 + x, -0.5 - y, -0.5 + z$ ; (iv)  $x, -1 + y, z$ ; (v)  $0.5 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$ ; (vi)  $-1 + x, -1 + y, z$ ; (vii)  $1 - x, -1 - y, -z$ ; (viii)  $0.5 - x, 0.5 + y, 0.5 - z$ ; (ix)  $1.5 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$ ; (x)  $2 - x, -y, -z$ .

| Atoms                 | d (Å)      | Atoms                 | d (Å)    |
|-----------------------|------------|-----------------------|----------|
| Te1-O1                | 2.193(3)   | Ca1-O5 <sup>vi</sup>  | 2.345(2) |
| Te1-O1 <sup>i</sup>   | 1.9181(19) | Ca1-O5 <sup>vii</sup> | 2.375(2) |
| Te1-O2                | 1.8669(18) | O1-O1 <sup>i</sup>    | 2.553(4) |
| Te1-O4                | 2.034(3)   | O1-O2                 | 2.884(3) |
| Te2-O1 <sup>ii</sup>  | 2.986(3)   | O1-O2 <sup>i</sup>    | 2.906(3) |
| Te2-O2                | 2.474(2)   | O1-O4 <sup>i</sup>    | 2.680(4) |
| Te2-O3                | 1.873(3)   | O2-O3                 | 2.796(3) |
| Te2-O4 <sup>iii</sup> | 1.994(2)   | O2-O3 <sup>viii</sup> | 2.990(3) |
| Te2-O5i               | 1.8531(19) | O2-O4                 | 2.807(4) |
| Ca1-O2 <sup>iv</sup>  | 2.5809(19) | O2-O5 <sup>i</sup>    | 2.764(3) |
| Ca1-O2 <sup>v</sup>   | 2.700(3)   | O3-O4 <sup>iii</sup>  | 2.615(4) |
| Ca1-O3                | 2.3768(19) | O3-O5 <sup>i</sup>    | 2.932(3) |
| Ca1-O3 <sup>v</sup>   | 2.321(3)   | O4-O5 <sup>ix</sup>   | 2.753(3) |
| Ca1-O4 <sup>iii</sup> | 2.490(3)   | O5-O5 <sup>x</sup>    | 2.805(3) |

sees immediately that the Te2 lone pairs fill up the six-sided tunnels along the [010] direction. The lone pairs of two Te2 atoms belonging to opposite walls are shifted by  $\frac{1}{2}b$ . Analyses using the Electron Localization Function (ELF) show that they essentially point out in a direction close to [101]:  $\text{Te2-E2} = -0.14181a + 0.02539b - 0.08987c$ . The Te2 atom adopts a 3 + 1 coordination. Within the distorted bipyramid Te2 is shifted out of the equatorial plane (O3-O5-E2) toward O4 (Figure 5.32b), that involve a tilt of the electronic lone pair E2 towards O2 with the E2-Te2-O2 angle of  $83.700^\circ$  lower than the E2-Te2-O4 angle of  $116.558^\circ$ . E2 is also tilted toward the O3 atom in the equatorial plane. Thus, the E2-Te2-O3 angle becomes lower than the E2-Te2-O5 angle with respective values of  $110.073^\circ$  and  $137.193^\circ$ . These distortions are due to the repulsions of the two neighbors O1 atoms on the electronic lone pair E2. The Te2-E2 distance is 1.30 Å and is consistent with the ones observed for the same bipyramidal 3+1 coordination in  $\text{TeO}_2$  [95,96],  $\text{TiTe}_3\text{O}_8$  [106] and  $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  [107], with Te-O distances of 1.26, 1.33 and 1.31 Å [108], respectively. The electronic charge of E2 can be evaluated to 2.61 electrons within a volume of  $18.58 \text{ \AA}^3$ . The Te1 lone pairs (E1) point out in the orthogonal direction b compared to the Te2 ones:  $\text{Te1-E1} = 0.02975a - 0.25363b + 0.03723c$ .



**5.35** “Mesh layer” parallel to the (100) plane, a) pictured as edge-shared  $\text{CaO}_7$  distorted pentagonal bipyramids, b) pictured as corner-shared and edge-shared  $\text{CaO}_6$  distorted octahedra with  $\text{Ca}^{2+}$  sphere coordination radius lowered to 2.6 Å.

They are sitting in the [010] tunnel walls (Figure 5.30) and are slightly further from the tellurium atom than the Te2 lone pairs (with a distance of 1.51 Å) and more delocalized. Indeed, they occupy a slightly smaller volume (16.3 Å<sup>3</sup>) but accommodate an appreciable weaker electronic charge (1.94 electrons). The Te1 bipyramids (Figure 5.32c) are more regular than the Te2 ones. The Te1 atoms sit in the equatorial plane with quite similar E1-Te1-O4 and E1-Te1-O1 angles of 94.005° and 97.303°, respectively. Within the equatorial plane, the respective E1-Te1-O1 and E1-Te1-O2 angles are 124.756° and 134.871°. Figure 5.32c shows the distances between the electronic lone pair E1 and two neighbor oxygen atoms O3 and O1: 2.735 and 2.998 Å, respectively. These distances are slightly shorter than those observed between E2 and the two O1 atoms: 2.608 and 2.884 Å, respectively (Figure 5.32b), it means that the repulsions between O3, O1 and E1 are lower. Thus, the Te1 bipyramid adopts a rather regular geometry with a longer Te1-E1 distance of 1.51 Å.

### 5.5.3

#### Conclusion

A new  $\epsilon\text{-CaTe}_2\text{O}_5$  phase has been obtained using hydrothermal synthesis and characterized its structure by single crystal X-ray diffraction. This compound adopts an original layered structure built up of  $[\text{Te}_2\text{O}_5]_\infty$  layers interconnected through  $[\text{Ca}]_\infty$  layers. Thus two sorts of chemical bonds can be considered

**5.36** Selected interatomic distances and angles for the electronic lone pairs. (i)  $1 - x, -y, 1 - z$ ; (ii)  $1 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$ ; (iii)  $x, -0.5 - y, -0.5 + z$ ; (iv)  $x, -1 + y, z$ ; (v)  $-x, -0.5 + y, 0.5 - z$ ; (vi)  $-1 + x, -1 + y, -1 + z$ ; (vii)  $1 - x, -1 - y, 1 - z$ ; (viii)  $-x, 0.5 + y, 0.5 - z$ ; (ix)  $1 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$ ; (x)  $2 - x, -y, 2 - z$ ; (xi)  $x, 0.5 - y, 0.5 + z$ ; (xii)  $x, 0.5 - y, -0.5 + z$ ; (xiii)  $1 - x, 0.5 + y, 0.5 - z$ ; (xiv)  $x, 1 + y, z$ ; (xv)  $x, -0.5 - y, 0.5 + z$ ; (xvi)  $1 + x, 1 + y, 1 + z$ ; (xvii)  $1 - x, 0.5 + y, 1.5 - z$ .

| Atoms                | d (Å)      | Atoms                                   | Angle (°)    |
|----------------------|------------|---|--------------|
| Te1-E1               | 1.512      | O4-Te1-E1 <sup>xi</sup>                 | 94.005(66)   |
| O1-E1 <sup>xi</sup>  | 2.8170(27) | O1-Te1-E1 <sup>xi</sup>                 | 97.303(61)   |
| O4-E1 <sup>xi</sup>  | 2.6178(26) | O1 <sup>i</sup> -Te1-E1 <sup>xi</sup>   | 124.756(70)  |
| O2-E1 <sup>xi</sup>  | 3.1235(18) | O2-Te1-E1 <sup>xi</sup>                 | 134.871(72)  |
| O1-E1 <sup>ii</sup>  | 3.0449(18) | O1 <sup>i</sup> -Te1-O2                 | 100.293(88)  |
| Te2-E2               | 1.300      | O1-Te1-O4                               | 161.761(103) |
| O2-E2 <sup>ii</sup>  | 2.6653(27) | O4 <sup>iii</sup> -Te2-E2 <sup>ii</sup> | 116.558(68)  |
| O4-E2 <sup>i</sup>   | 2.8259(18) | O2-Te2-E2 <sup>ii</sup>                 | 83.700(54)   |
| O5-E2 <sup>xi</sup>  | 2.9425(20) | O5 <sup>i</sup> -Te2-E2 <sup>ii</sup>   | 137.193(73)  |
| O3-E2 <sup>ii</sup>  | 2.6213(27) | O3-Te2-E2 <sup>ii</sup>                 | 110.073(72)  |
| O1-E2 <sup>ii</sup>  | 2.6081(18) | O2-Te2-O4 <sup>iii</sup>                | 157.655(70)  |
| O1-E2 <sup>xi</sup>  | 3.1171(22) | O3-Te2-O5 <sup>i</sup>                  | 103.775(88)  |
| O1-E2                | 2.8836(28) |   |              |
| E1-E2                | 21.564     |   |              |
| E2-E2 <sup>xii</sup> | 56.397     |   |              |

in this structure: more covalent Te-O bonds inside the layers and more ionic bonds between the latter and the layers. Though large tunnels run along the [010] and [01 $\bar{1}$ ] directions respectively, this structure must be considered as closed packed due to the presence of electronic lone pair (E) of Te(IV) cation which form in fact TeO<sub>4</sub>E distorted bipyramids. *Ab initio* density functional calculations allowed us to accurately locate the Te(IV) electronic lone pairs which fill up the tunnels of this structure. Finally, it is worth pointing out that four CaTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> polymorphs have been previously reported but their crystal structure is to date unknown. The presence of numerous CaTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> polymorphs can be explained by the extreme flexibility of the Te<sup>4+</sup> ion which can adopt different coordinations (TeO<sub>3</sub>E, TeO<sub>4</sub>E and TeO<sub>5</sub>E).

## References

- 1 U. Häussermann, S. Wengert, P. Hoffmann, A. Savin, J. Jepsen, y R. Nesper. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**:2069, 1994.
- 2 R. Hauptmann y T. Z. Fässler. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **629**:2266, 2003.
- 3 M. Kohout y A. Savin. *Int. J. Quant. Chem.*, **60**:875, 1996.
- 4 V. Polo, J. Andrés, R. Castillo, S. Berski, y B. Silvi. *Chem. Eur. J.*, **10**:5165, 2004.
- 5 A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, L. Andersen, H. Preuss, y H. von Schnering. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**:187, 1992.
- 6 A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, y T. F. Fässler. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**:1809, 1997.
- 7 I. Farnan, E. Balan, C. J. Pickard, y F. Mauri. *Am. Mineral.*, **88**:1663, 2003.
- 8 B. Silvi y C. Gatti. *J. Phys. Chem.*, **104**:947, 2000.
- 9 T. W. Richards. *PNAS*, **1**:411, 1915.
- 10 P. W. Bridgman. *PNAS*, **8**:361, 1922.
- 11 J. Gilman. *Electronic Basis of the Strength of Materials*. Cambridge University Press, Cambridge, U. K., 2003.
- 12 V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causá, N. M. Harrison, R. Orlando, y C. M. Zicovich-Wilson. *CRYSTAL98 User's Manual*. University of Torino, Torino, Italy, 1998.
- 13 A. M. Pendás, A. Costales, M. A. Blanco, J. M. Recio, y V. Luaña. *Phys. Rev. B*, **62**:13970, 2000.
- 14 J. M. Recio, R. Franco, A. M. Pendás, M. A. Blanco, L. Pueyo, y R. Pandey. *Phys. Rev. B*, **63**:184101, 2001.
- 15 A. Banerjee y J. R. Smith. *Phys. Rev. B*, **37**:6632, 1988.
- 16 J. H. Rose, J. Ferrante, y J. R. Smith. *Phys. Rev. Lett.*, **47**:675, 1981.
- 17 A. Savin. *J. Chem. Sci.*, **117**:473, 2005.
- 18 J. Contreras-García, A. M. Pendás, B. Silvi, y J. M. Recio. *J. Phys. Chem. B*. (accepted).
- 19 B. R. Wu, C. M. Sung, S.-L. Lee, y M. F. Tai. *Chin. J. Phys.*, **40**:187, 2002.
- 20 P. W. Bridgman. *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.*, **58**:165, 1923.
- 21 R. M. Hazen y L. W. Finger. *J. Geophys. Res.*, **84**:6723, 1979.
- 22 R. M. Hazen y L. W. Finger. *J. Geophys. Res.*, **84**:6723, 1979.
- 23 G. J. Ackland, M. Marqués, J. Contreras-García, y M. I. McMahon. *Phys. Rev. B*, **78**:054120, 2008.
- 24 S. Lehri y P. Verma. *Phys. Stat. Sol. B*, **92**:363, 1979.
- 25 J. Narain, G. G. Agrawal, y J. Shanker. *Phys. Stat. Sol. B*, **126**:83, 1984.
- 26 A. M. Pendás, A. Costales, y V. Luaña. *J. Phys. Chem. B*, **102**:6937, 1998.
- 27 V. Tsirelson y A. Stash. *Chem. Phys. Lett.*, **351**:142, 2002.
- 28 J. A. Wasastjerna. *Soc. Sci. Fenn., Commentat. Phys.-Math.*, **38**:1, 1923.
- 29 V. M. Goldschmidt. *Chem. Ber.*, **60**:1263, 1927.
- 30 L. Pauling. *J. Am. Chem. Soc.*, **49**:765, 1927.
- 31 W. H. Zacharisen. *Z. Kristallogr.*, **80**:137, 1931.
- 32 O. Knop, R. J. Boyd, y S. C. Choi. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**:7299, 1988.
- 33 V. G. Baonza, M. Taravillo, M. Cáceres, y J. Núñez. *Phys. Rev. B*, **53**:5252, 1996.
- 34 F. D. Murnaghan. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **30**:244, 1944.
- 35 R. J. Gillespie. *J. Chem. Educ.*, **40**:295, 1963.
- 36 M. Kohout, F. R. Wagner, y Y. Grin. *Theor. Chem. Acc.*, **108**:150, 2002.
- 37 R. J. Gillespie y B. Silvi. *Coord. Chem. Rev.*, **53**:233, 2002.
- 38 I. Bytheway, R. J. Gillespie, T. H. Tang, y R. F. W. Bader. *Inorg. Chem.*, **34**:2407, 1995.
- 39 N. O. J. Malcolm y P. L. A. Popelier. *J. Comput. Chem.*, **24**:437, 2003.
- 40 T. K. Ghanty y S. K. Ghosh. *J. Phys. Chem.*, **100**:17429, 1996.
- 41 K. Sen y P. J. Politzer. *J. Chem. Phys.*, **86**:1072, 1989.

- 42 R. J. B. L. Komorowsky, S. L. Boyd. *J. Phys. Chem.*, **100**:3448, 1996.
- 43 T. K. Ghanti y S. K. Ghosh. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**:8801, 1994.
- 44 W. Gordy. *J. Chem. Phys.*, **14**:305, 1946.
- 45 F. R. Wagner, V. Bezugly, M. Kohout, y Y. Grin. *Chem. Eur. J.*, **13**:5724, 2007.
- 46 A. M. Pendás, A. Costales, M. Blanco, J. Recio, y V. Luaña. *Phys. Rev. B*, **62**:13970, 2000.
- 47 J. J. Gilman. *Mat. Res. Innovat.*, **1**:71, 1997.
- 48 J. K. Burdett, B. A. Coddens, y G. V. Kulkarni. *Inorg. Chem.*, **27**:3259, 1988.
- 49 R. G. Parr y R. G. Pearson. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**:7512, 1983.
- 50 R. G. Pearson. *J. Chem. Educ.*, **64**:561, 1987.
- 51 R. T. Sanderson. *Science*, **114**:670, 1951.
- 52 J. L. Gásquez y E. Ortiz. *J. Chem. Phys.*, **81**:2741, 1984.
- 53 D. Zahn y S. Leoni. *J. Phys. Chem. B*, **110**:10873, 2006.
- 54 J. Contreras-García, A. M. Pendás, B. Silvi, y J. M. Recio. *J. Phys. Chem. B*, **112**:9787, 2008.
- 55 R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules*. Oxford University Press, Oxford, 1990.
- 56 T. F. Fässler, S. Hoffmann, y C. Kronseeder. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **627**:2486, 2001.
- 57 T. F. Fässler y C. Kronseeder. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**:2683, 1997.
- 58 H. Fujihisa, Y. Akahama, H. Kawamura, Y. Ohishi, O. Shimomura, H. Yamawaki, M. Sakashita, Y. Gotoh, S. Takeya, y K. Honda. *Phys. Rev. Lett.*, **97**:085503, 2006.
- 59 B. Militzer y R. J. Hemley. *Nature*, **443**:150, 2006.
- 60 Y. Ma, A. R. Oganov, y C. W. Glass. *Phys. Rev. B*, **76**:064101, 2007.
- 61 G. Weck, P. Loubeyre, y R. LeToullec. *Phys. Rev. Lett.*, **88**:035504, 2002.
- 62 K. Kususe, Y. Hori, S. Suzuki, y K. Nakao. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **68**:2692, 1999.
- 63 K. Shimizu, K. Suhara, M. Ikumo, M. I. Eremets, y K. Amaya. *Nature*, **393**:767, 1998.
- 64 Y. Akahama y H. Kawakura. *Phys. Rev. B*, **54**:15602, 1996.
- 65 A. Simon. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**:1788, 1997.
- 66 J. S. Tse, Y. Ma, y H. M. Tutuncu. *J. Phys. Condens. Matter*, **17**:S911, 2005.
- 67 S. Deng, J. Köhler, y A. Simon. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**:599, 2006.
- 68 R. F. Borkman y R. G. Parr. *J. Chem. Phys.*, **48**:1116, 1968.
- 69 R. G. Parr y W. Yang. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York, 1ª edición, 1989.
- 70 R. F. Borkman, G. Simons, y R. Parr. *J. Chem. Phys.*, **50**:58, 1969.
- 71 N. K. Ray, L. Samuels, y R. G. Parr. *J. Chem. Phys.*, **70**:3680, 1979.
- 72 R. Chelikowsky y M. L. Cohen. *Phys. Rev. B*, **14**:556, 1976.
- 73 J. Contreras-García, A. M. Pendás, B. Silvi, y J. M. Recio. *J. Phys. Chem. Solids*, **69**:2204, 2008.
- 74 J. Contreras-García, B. S. A. M. Pendás, y J. M. Recio. *J. Chem. Comp. Theory (accepted)*.
- 75 P. Mori-Sánchez, A. J. Cohen, y W. Yang. *Phys. Rev. Lett.*, **100**:146401, 2008.
- 76 A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, y W. Yang. *Phys. Rev. B*, **77**:115123, 2008.
- 77 P. Manca. *J. Phys. Chem. Solids*, **20**:268, 1961.
- 78 J. Phillips. *Bonds and bands in semiconductors*. Academic, New York, EEUU, Academic.
- 79 L. Pauling. *The nature of the chemical bond*. Cornell Univ. Press, Ithaca, 1960.
- 80 K. Tanaka, T. Yoko, H. Yamada, y K. Kamiya. *J. Non-Cryst. Solids*, **103**:250, 1988.
- 81 V. K. Dhawan, A. Mansingh, y M. Sayer. *J. Non-Cryst. Solids*, **51**:87, 1982.
- 82 J. E. Stanworth. *Nature*, **169**:581, 1952.
- 83 H. Burger, W. Vogel, y V. Kozhukharov. *Infrared Phys.*, **25**:395, 1985.

- 84 M. Tromel y H. Ziethen-Reichnarch. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **378**:232, 1970.
- 85 J. Wroblewska, A. Erb, J. Dobrowolski, y W. Freundlich. *Rev. Chim. Miner.*, **16**:112, 1979.
- 86 S. N. Tripathi, R. Mishra, M. D. Mathews, y P. N. Namboodiri. *Powder Diffraction*, **16**:205, 2001.
- 87 M. J. Redman, J. H. Chen, W. P. Binnie, y W. J. Mallio. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **53**:645, 1970.
- 88 M. Weil. *Solid State Sciences*, **6**:29, 2004.
- 89 C. R. Feger y J. W. Kolis. *Inorg. Chem.*, **37**:4046, 1998.
- 90 K. M. Ok y P. S. Halasyamani. *Chem. Mater.*, **13**:4278, 2001.
- 91 A. Duisenberg, L. Kroon-Batenburg, y A. Shreurs. *J. Appl. Cryst.*, **36**:220, 2003.
- 92 V. Petricek. *JANA2000 software*. Inst. of Phys. Acad. of Science, Prague, Czech Republik, 2000.
- 93 A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, y R. Rizzi. *J. Appl. Cryst.*, **33**:1305, 2000.
- 94 K. Brandenburg. *DIAMOND Version 3.0*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, 1999.
- 95 J. Leciejewicz. *Z. Krist.*, **116**:345, 1961.
- 96 O. Lindqvist. *Acta Chem. Scand.*, **22**:977, 1968.
- 97 O. Lindqvist y J. Moret. *Acta Cryst. B*, **29**:643, 1973.
- 98 I. D. Brown y D. Altermatt. *Acta Cryst. B*, **41**:244, 1985.
- 99 N. E. Brese y M. O'Skeeffe. *Acta Cryst. B*, **47**:192, 1991.
- 100 R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovitch-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco, y M. Llunell. *CRYSTAL06 User's Manual*. University of Torino, Torino, Italy, 2006.
- 101 K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, y M. Dolg. *J. Chem. Phys.*, **119**:11113, 2003.
- 102 M. Kaupp, P. V. R. Schleyer, H. Stoll, y H. Preuss. *J. Chem. Phys.*, **94**:1360, 1991.
- 103 G. Igel-Mann, H. Stoll, y H. Preuss. *Mol. Phys.*, **65**:1321, 1988.
- 104 M. Kohout y A. Savin. *J. Comput. Chem.*, **18**:1431, 1997.
- 105 S. H. Vosko, L. Wilk, y M. Nusair. *Can. J. Phys.*, **58**:1200, 1980.
- 106 G. Meunier y J. Galy. *Acta Cryst. B*, **27**:602, 1971.
- 107 F. Pertlik y Tschermaks. *Min. Petrog. Mitt.*, **18**:157, 1972.
- 108 J. Galy, G. Meunier, S. Anderson, y A. Aström. *J. Solid State Chem.*, **13**:142, 1975.





## 6 Dynamic: bonding changes in the solid state

*“Coulson introduced the celebrated idea of the two groups of quantum chemists. Group I were those who wanted to do as accurate calculations as possible and who believed that the role of wave mechanics was to obtain numbers. Group II were those who believed that its role was to account for the “quite elementary” concepts of ordinary chemistry [...] In these circumstances, it is perhaps not surprising that Coulson was pessimistic about whether for much longer the two groups would continue to speak to one another.”*

*B. T. Sutcliffe, Int. J. Quantum Chem. 58, 645 (1996)*

In crystalline systems, the characterization of chemical changes induced by thermodynamic variables is of capital importance in a variety of scientific areas from fundamentals in Solid State Chemistry to applications in Materials Science [1]. It covers structural, energetic, and bonding understanding of the local environment of the atomic constituents of solids, and involves the modifications within the same crystalline structure or between different polymorphs if a solid-solid phase transition occurs.

Detailed information on the dependence on pressure and temperature of the geometry and phase stability of different crystal structures is currently available from X-ray and/or neutron diffraction experiments, as well as from computer assisted simulations [2, 3]. On the other hand, the atomistic description of inter-phase phenomena should usually resort to martensitic-like or molecular dynamics models describing the mechanism of transformation, and their validity ultimately relies on the comparison with the data of the observed phase transition properties [4, 5]. As regards the modification of the chemical bonding networks, the application of quantitative and rigorous formalisms based on the topological analysis of scalar fields is expected to provide a degree of success in the solid state similar to the one they have had in the molecular realm (see Ref. [6] for a review). In this respect, the electron localization function (ELF) provides the foundation for a rich character-

ization of the chemistry of compounds that merits to be exploited in detail. The main aim of the following sections is to illustrate how the ELF analysis can contribute to the understanding of the chemical changes of solids under hydrostatic pressure. It is important to clarify that the response of a given phase as pressure is applied is very different from that appearing across the pathway connecting two structures at the transition pressure. In general, only molecular crystals are expected to exhibit substantial modifications on their chemical bonding network under pressure if there is not a phase transformation, whereas bond reorganization usually takes place across the transition path. Both, intraphase and interphase situations will be examined in the following sections taking particular crystalline systems as illustrative examples of representative bonding patterns: molecular ( $\text{CO}_2$ ), ionic ( $\text{BeO}$ ), covalent ( $\text{SiO}_2$  and  $\text{ZrSiO}_4$ ), and metallic (P). As in the first chapter of this application part, some of the above systems ( $\text{ZrSiO}_4$  and P) constitute the result of the collaboration with external groups at Denmark Technological University in Lingby (Prof. Leif Gerward), and at the Center for Science at Extreme Conditions in Edinburgh (Dra. Miriam Marqués).

First, we will be dealing with the characterization of the pressure induced process of polymerization in carbon dioxide. Several molecular and non-molecular structures have been examined in detail. The topological analysis is able to provide insight into some of the controversial questions that  $\text{CO}_2$  polymerization has drawn in the last years. The two major contributions from our study are: (i) the chemical characterization of all the phases as molecular or non-molecular using criteria based on the analysis of inter-basin charge flows, and (ii) the proposal of precursor phases for high pressure polymeric structures. Second, the ability of our new code to completely characterize ELF topologies is used to analyze the changes in polarity that take place in ionic phase transitions, as exemplified in the case of beryllium oxide. With this aim in mind, we have plotted in the same figure curves illustrating how the changes in the local geometry, energy, and chemical bonds correlate with each other along the transition path of the zinc blende  $\rightarrow$  rock salt transition of this compound. Third, ELF maxima will turn out to be very helpful in the analysis of bonding in the cristobalite  $\rightarrow$  stishovite transition. Only preliminary results have been obtained so far, but we can conclude that the distribution of these critical points in the outer core of elements reflects in an indirect and subtle way the active coordination sphere. This principle will be used in the fourth section of this chapter in order to identify the chemical bonding changes and phase reconstruction that takes place in  $\text{ZrSiO}_4$  from zircon to reidite, showing that this approach complements the classical energetic criterion for discarding mechanisms. Finally, we will focus our attention on the phase transitions of phosphorous and the appearance of an incommensurate intermediate charac-

terized by the opening of a pseudogap, that is readily identified by the topological analysis of the ELF.

## 6.1

### CO<sub>2</sub>: From molecular to polymeric

Simple molecular solids of light elements experiment critical bonding changes towards covalent nets, and eventually to metallic structures under moderate or high pressure conditions [7,8]. Among these compounds, carbon dioxide attracts special attention not only for its relevance in many branches of fundamental and applied sciences, but also due to the controversy it has aroused in the last decade [9,10]. The rich polymorphic sequence that CO<sub>2</sub> develops under pressure and temperature introduces theoretical challenges in the elucidation of the microscopic factors determining the relative stability of phases. Along the progression towards polymeric structures, some intermolecular interactions must strengthen as the intramolecular C=O double bond weakens. Whether this process is synchronous or not, takes place suddenly or in a stepwise manner, in only one phase or across different phase transitions, much is not known. The lack of tools for the quantitative understanding of weak bonding interactions in real space is at the heart of these concerns.

From an applied perspective, the thermochemistry of CO<sub>2</sub> storage processes in environmental chemistry, as well as the search for potential superhard phases in materials engineering, would certainly benefit from an accurate evaluation and understanding of the complete phase diagram and equation of state of this compound [11,12]. Up to seven CO<sub>2</sub> phases have already been indexed ranging from strictly molecular to polymeric three dimensional networks [10,13]. Their range of stability, the nature of their chemical bonding, and many of their properties are the source of continuous debate. Specifically, the unexpected low compressibility of phase III, whether CO<sub>2</sub>-II and CO<sub>2</sub>-IV should be considered molecular phases or pseudopolymeric structures, the superhard nature of phase V, and the differences between kinetic and thermodynamic phase diagrams entail many of the discrepancies [10,13,14]. In our opinion, it is somehow shocking that rigorous analyses of their electronic structure have not yet been addressed to sustain these colorful results.

We understand that the process underlying this pressure induced polymerization is a chemical transformation whereby cohesion in the solid changes from purely long-range electrostatic and van der Waals interactions between fragments (molecular phases) to covalency. It is our main goal to set the bases for a quantitative chemical characterization of the bonding network transformation upon polymerization. Since it is well known that the polymerization is accompanied by an increase in electron delocalization [7,8], it is reasonable

to resort to the electron localization function (ELF) [15] as a quantitative tool to account for the chemical processes that take place. We will show by means of elementary quantum mechanics arguments that the attractors and bond interaction points of the ELF map (*bips*) [16] play a decisive role in the analysis of the extent of the polymerization, i.e. the discrimination between molecular and non-molecular phases and the connection among polymorphs in the phase diagram. The complete characterization of the ELF topology is necessary thereto, an information available thanks to a new computational code developed in our laboratory. It is of general applicability in the study of bond transformations induced by pressure or temperature in solids [17]. A short presentation of the ELF is given in the next section to illustrate the relevant features concerning the strategy to analyze these bonding changes. Results of the topological analysis in two molecular and two pseudo-polymeric phases of CO<sub>2</sub> are discussed along the article. The section ends with a summary of the main conclusions derived from this study.

### 6.1.1

#### ELF and long range interactions

Though the analysis of the delocalization within the ELF approach relies on the calculation of the variance and covariance of the basin populations [18], we propose another approach based on the orbital interpretations of ELF by Burdett [19] and Nalewajski *et al.* [20]. The value of ELF at the *bip* of approaching isolated fragments can be directly related to electron delocalization via the overlap ( $S$ ) of the relevant orbitals involved in the interaction (Section 4.4). As the molecules come closer, new overlaps arise between fragments and the Pauli principle at work demands antisymmetrization of the corresponding orbitals. Following the Heitler-London approach for the orthogonalization of two interacting orbitals, let us say  $\phi_i$  and  $\phi_j$ , the density and the excess of kinetic energy density resulting from the interference is given, respectively, by

$$\rho = \frac{1}{1+S^2}(\phi_i^2 + \phi_j^2 + 2S\phi_i\phi_j) \quad (6.1)$$

$$t_p = \frac{-S^2}{2(1+S^2)}(\nabla\phi_i^2 + \nabla\phi_j^2) + \frac{S}{1+S^2}\nabla\phi_i\nabla\phi_j \quad (6.2)$$

For simplicity, we assume that at the saddle point along the interaction line  $\phi_i = \phi_j$ , so the density is given by  $\rho = 2\frac{1+S}{1+S^2}\phi_i^2$ , which is greater than the mere addition of both densities ( $2\rho_i$ ). On the contrary, in the neighbourhood of each of the atoms we have  $\rho = \frac{1}{1+S^2}\phi_i^2$  (or  $\rho = \frac{1}{1+S^2}\phi_j^2$ ), which is smaller than the corresponding initial atomic density. In other words, electrons flow from the molecule to the interfragment region as fragments approach or pressure is applied. A similar track of the kinetic energy density shows that electrons

become slower in the interaction region, since the interference term is negative ( $\nabla\phi_i\nabla\phi_j < 0$ ). As overlap (or pressure) increases, these modifications along the interaction line result in a decrease of the ratio  $t_p/\rho^{5/3}$  (and hence a rise of the ELF value) at those places where it was earlier negligible, such as the first order saddle points or *bips*.

The spatial distribution of the critical points and their  $\eta$  values are therefore crucial topological quantities required to gain deeper insight into the process of bond formation involved in polymerization. Indeed, the greater the *bip* value, the closer the relationship between the basins involved. It would be expected that, as pressure is applied on a particular phase, charge would preferably flow only between those basins connected through *bips* with high ELF values.

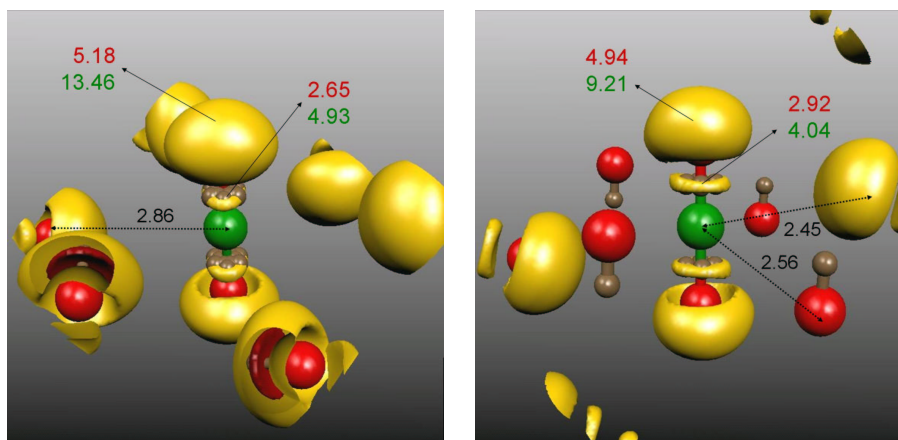
## 6.1.2

### Polymerization of CO<sub>2</sub>

The above strategy is very well adapted to investigate the evolution of the bonding in pressure induced phase transitions. The first step required in order to investigate the changes induced in the ELF topology is the accurate characterization of the ELF critical points and basins, performed thanks to our new code. In this work, the ELF topological study has been performed on the all electron crystalline wavefunctions of two molecular and two pseudomolecular CO<sub>2</sub> polymorphs computed with the CRYSTAL package [21]. All electron calculations have been performed under the DFT framework using C and O basis sets adapted for molecular crystals [22] and Dirac-Slater exchange and Perdew-Zunger correlation functionals [23].

#### 6.1.2.1 Molecular Phases

Several molecular phases have been found to exist in the phase diagram of CO<sub>2</sub>. At ambient pressure, CO<sub>2</sub> solidifies in the  $Pa\bar{3}$  phase I [24], a cubic phase that transforms into the orthorhombic  $Cmca$  phase III at 12 GPa with almost no density change [25]. According to our topological analysis, both phases reveal a clear molecular solid, composed of CO<sub>2</sub> entities that maintain the C-O bond length of the molecule (1.168 Å), with small, almost spherical C and O core basins, large basins hosting the lone pair electrons,  $V(O)$  (filling up around 72% of the unit cell volume) and an arrangement of ring-shaped maxima for the C-O bonds,  $V(C,O)$  (see Fig. 6.1). Isolated  $D_{\infty h}$  molecules with multiple bonds are characterized by a degenerated maximum of ELF surrounding the internuclear line. The inspection of the intramolecular bond in Fig. 6.1 reveals a clear parallelism between the multiple bonds in the solid and the free  $D_{\infty h}$  molecule, since both of them display a ring shape [26]. However, the rupture



**6.1**  $\eta=0.82$  localization domains of CO<sub>2</sub> I (left) and III (right). For the sake of clarity only one carbon and the eight nearest oxygens are represented. Central molecule displays carbon core in green, oxygen core in red and valence attractors in brown. The yellow surfaces represent the oxygen lone pairs (surrounding oxygen cores) and the annular bonds (along the C-O directions). Numbers in red (green) stand for populations (volumes) of the V(O) monosynaptic and V(C,O) disynaptic basins. C-O distances (in black) correspond to CO<sub>2</sub>-I and CO<sub>2</sub>-III unit cells at 0 and 12 GPa, respectively. Units in electrons, Å, and Å<sup>3</sup>.

of the  $D_{\infty h}$  symmetry results in a collapse of the degenerated ring around the internuclear line into several non-degenerated maxima in the crystal.

The molecular character of these two phases is consistent with positive CVB indexes due to the very low ELF value at the corresponding intermolecular saddle points ( $\eta \simeq 0.02$  and  $0.04$  respectively). For the sake of comparison, B3LYP/6311+(2df) calculations in the CO<sub>2</sub> molecule yield  $\eta_{cv}=0.1$ ,  $V(O)=4.7$  and  $V(C,O)=3.09$ . The variance of  $V(C,O)$  is 1.52 and the  $V(O)$ - $V(C,O)$  covariance is -0.96. This is consistent with a mesomeric superposition involving the  $O=C^+-O^-$  and  $O^- -C^+=O$  partially ionic structures in addition to  $O=C=O$ . The high compressibility is explained by the great ELF flat regions between the molecular fragments, able to assume pressure without much energetic cost (Section 5.1). The intermolecular forces that retain the CO<sub>2</sub> fragments together in the solid are long range and virtually no orbital overlap between them occurs: the main source of stabilization is the quadrupole-quadrupole attraction between CO<sub>2</sub> units in both cases. The lack of short-range interactions is easily inferred from the analysis of the change in the basin populations induced by compression in both phases. As pressure is applied, charge does not flow from the lone pair basins to the intermolecular region, but to the bond

basins. The C-O bonds in these phases are able to accommodate incoming charge at ease since they retain the double bond character found in free CO<sub>2</sub> molecules. Although Fig. 6.1 illustrates the ELF topology at high pressure for CO<sub>2</sub>-III (in order to highlight its topological equivalence with phase I), similar charge trends as those displayed in Fig. 6.1 were found for CO<sub>2</sub>-I at elevated pressures. All these arguments support the molecular character of phases I and III, and stand against the suggested low compressibility of CO<sub>2</sub>-III.

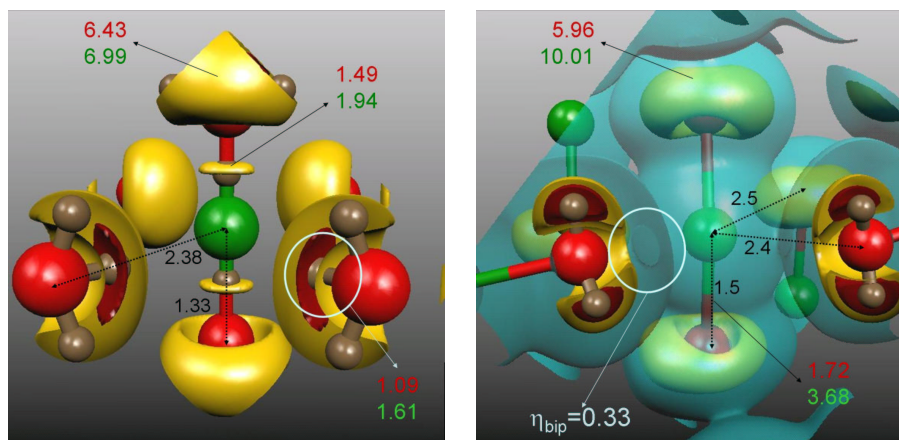
#### 6.1.2.2 Pseudomolecular phases

According to the experimental work reported in References [10,27–30], upon subsequent heating and pressurizing of the molecular phases, CO<sub>2</sub> undergoes phase transitions towards the so-called pseudo-polymeric structures (CO<sub>2</sub>-II and CO<sub>2</sub>-IV), that are suggested as precursors of extended covalent lattices, although some other experimental [9,13] and theoretical [14] investigations conclude that these phases are still molecular at their proposed stable geometries. The structure given for phase II by Yoo *et al.* at 28 GPa and 680 K is characterized by CO<sub>2</sub> subunits with an elongated intramolecular C-O distance of 1.331 Å, and a second coordination sphere for carbon constituted by 4 equatorial oxygens at distances as low as 2.377 Å [29]. For CO<sub>2</sub>-IV, we have selected the orthorhombic structure reported by Park *et al.* [30] which displays slightly bent CO<sub>2</sub> molecules (O-C-O angle of 171°), C-O distances around 1.5 Å, and short distances from C to other 2 and 4 O at 2.1 Å and 2.4 Å, respectively.

The ELF analysis of these phases suggests solutions to several unanswered questions, such as the chemical driving force underlying the polymerization, the quantification of the experimentally observed delocalization, and the progressive nature of the process. Firstly, we focus on the results at the particular geometries given above. In the case of CO<sub>2</sub>-II, two new basins oriented (each) towards one next nearest carbon atom emerge in the oxygen lone pair region (see the white circle in Fig. 6.2). Each of these newly arisen basins can be considered as a prelude to a future bond to C, giving rise to a 3-fold coordination for O and a 2+4 coordination for C. This fact confirms the suggestion by Iota *et al.* [10] who proposed that phase II may be a precursor of the 6-fold coordinated phase VI, instead of the 4-fold coordinated phase V, as it was earlier believed. Similarly, in CO<sub>2</sub>-IV the connection between CO<sub>2</sub> fragments is achieved through a saddle point whose ELF value is as large as 0.33 (see the green isosurface and the white circle in Fig. 6.2 right). We have now a negative CVB index (-0.23) and the CO<sub>2</sub> fragments become chemically interacting, revealing an increasing short-range interaction between the oxygen lone pair basin and the second next nearest carbon atom. This new interaction undoubtedly points towards CO<sub>2</sub>-IV as a precursor of four-fold CO<sub>2</sub>-V.

The emerging bonding in both phases can be identified with a “secondary interaction” in classical chemistry, identified by Grochala *et al.* [1] as the main





**6.2**  $\eta=0.8$  localization domains of  $\text{CO}_2$  II (left) and IV (right). For the sake of clarity only one carbon and its six nearest oxygens are represented. Colors and symbols as in previous caption. C-O distances (in black) correspond to those in the  $\text{CO}_2$ -II and  $\text{CO}_2$ -IV unit cells quoted in the text. White circles and the green isosurface ( $\eta=0.3$ , so as to show intermolecular relationships) highlight polymerization features explained in the text. Units in electron, Å, and Å<sup>3</sup>.

driver of increasing coordination under pressure. This structural feature is characterized by the interaction between a lone pair on one atom facing an orbital of the same symmetry in another molecule at a separation lower than the van der Waals radius [31]. As was pointed out in the Heitler-London bonding analysis, the antisymmetrization of these orbitals gives rise both to an electron flow, and to a contraction of the orbitals upon compression. Both responses add up to give an increase of ELF in those places where it was previously negligible (the *bips* between fragments), coupled to a corresponding lowering in the fragment region that has been depopulated (the molecular bond) as the overlap increases. Furthermore, the different nature of the local increase in ELF within phases II and IV results in a new maximum in the former whereas the intermolecular saddle point remains as such in  $\text{CO}_2$ -IV. This can be directly related to the different nature of the bonding they are anticipating: the greater ionicity of the six-fold coordination structure favors the formation of a polarized interaction within phase II prior to polymerization. For the sake of comparison, B3LYP/6311+(2df) calculations in the  $\text{CO}_2$  molecule yield  $\eta_{cv}=0.1$ ,  $V(\text{O})=4.7$  and  $V(\text{C},\text{O})=3.09$ . The variance of  $V(\text{C},\text{O})$  is 1.52 and the  $V(\text{O})-V(\text{C},\text{O})$  covariance is -0.96. This is consistent with a mesomeric superposition involving the  $\text{O}=\text{C}^+-\text{O}^-$  and  $\text{O}^--\text{C}^+=\text{O}$  partially ionic structures in addition to  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ . In contrast with this picture, we need the  $\text{CO}^{2+} \dots \text{O}^{2-}$

mesomeric structure because the V(C,O) population is now less than 2 (see Fig. 6.2) in order to explain the bonding within the CO<sub>2</sub> fragments of these phases. Note also that the purely electrostatic energy increases because the quadrupole moments of the CO<sub>2</sub> fragments in the crystal increase.

Moreover, the analysis carried out so far rationalizes the experimentally observed increase in delocalization. It is enough thereto to recall that upon compression both the valence maxima ( $\eta_{(3,-3)}^{val}$ ) and minima ( $\eta_{(3,-1)}^{val}$ ) along the new bonding direction tend towards the ELF value that represents the homogeneous electron gas ( $\eta=0.5$ ). This effect may be accounted for through the index introduced by Silvi and Gatti in their study of delocalization in metals [32]:

$$\Delta\eta^{val} = \eta_{(3,-3)}^{val} - \eta_{(3,-1)}^{val} \quad (6.3)$$

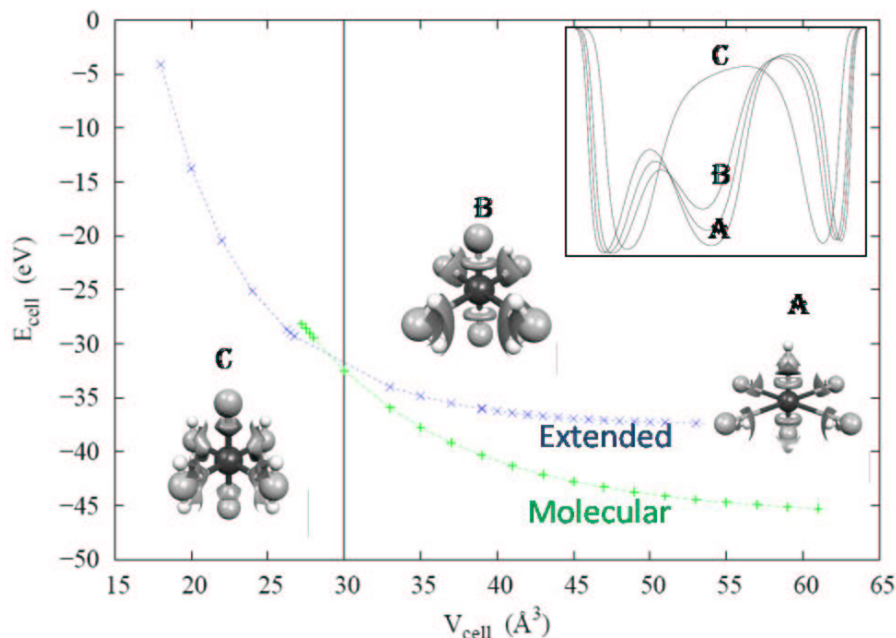
For phases I and III, the computed values of  $\Delta\eta^{val}$  are 0.873 and 0.848, whereas for II and IV phases  $\Delta\eta^{val}$  decreases to 0.794 and 0.506.

### 6.1.3

#### **Energetics vs chemical changes**

The evolution with volume of the total energy for the molecular phase II and the polymeric phase VI is shown in Fig. 6.3. At large cell volumes, the molecular phase is the stable polymorph, i.e. the multiple bond of different fragments is favored over an extended single bond network. Hence, molecular units that respect the *in vacuo* geometries, separated by great distances between them, are observed. The intermolecular forces that retain the CO<sub>2</sub> molecules together in this range (named I in Fig. 6.3) are long range and virtually no overlap between the orbital fragments occurs: the main source of stabilization is the quadrupole-quadrupole interactions that arise from a favorable relative orientation of approaching quadrupoles (i.e. the 'T' and the slipped parallel planar CO<sub>2</sub> arrangements). The analysis of the charge flow upon compression (Fig. 6.6b) shows that electrons flow from the lone pairs to the bond, supporting the molecular interpretation of the solid. As the solid is compressed and a higher Pauli repulsion is endured by the oxygen lone pairs (more diffuse), valence electrons flow to inner molecular valence basins.

As the volume is further compressed, the approach of surrounding molecules induces chemical changes in the molecular structure (see region II of Fig. 6.3). Since  $\pi$  bonds are weaker than the underlying  $\sigma$  ones, non-saturated molecular crystals tend to diminish their bond order upon compression. In this process,  $\pi$  bonds are reinvested in the formation of intermolecular  $\sigma$  bonds that allow a favorable compacting of the structure. This weakening of the intramolecular C-O bond is observed in the loss of its annular shape, characteristic of the strictly molecular phases, as well as in the decrease of its electron population (see Fig. 6.6b). Furthermore, Fig. 6.6b also shows a gradual charge



**6.3** Calculated total energy *versus* volume curve for CO<sub>2</sub>-II and CO<sub>2</sub>-VI. Characteristic chemical patterns for each interacting region are shown along the curve. Inset displays evolution of the ELF profile upon compression. Capital letters represent different interaction regimes: region A stands for strictly molecular, B for secondary interactions range, and C for extended covalent network (see text below). Energy in hartree.

flow from the intramolecular bond towards the intermolecular region (LP) where the new bond is being formed. This

is reflected by an increase in the exchange interaction (higher ELF in the intermolecular region, see inset in Fig. 6.3) between intermolecular valencies. In fact, as pressure is induced, the density reorganization of the lone pairs gives rise to new lone pair maxima oriented towards the approaching molecule, that represent the “secondary interactions” (see distances in Figs. 6.6). The bonding analysis presented here enables to identify these interactions as a preferential orientation (i.e. polarization, Section 5.2) of the lone pair due to a mixing of orbitals of the same symmetry from different fragments. In our case of study, the interaction is established with the energetically available  $\pi^*$  molecular orbital, explaining the lowering in bond order. The emerging basin can be considered as a prelude to a future bond, giving rise to a 2+4 carbon coordination. This fact would explain the incipient stabilization of a 6-fold

coordinated carbon (stishovite-like) at high pressure, as proposed by Iota *et al.* [33], and would be in agreement with another report by Iota *et al.* [34], who state that phase II is a precursor of 6-fold phase VI, instead of being of 4-fold coordinated phase V, as was previously believed.

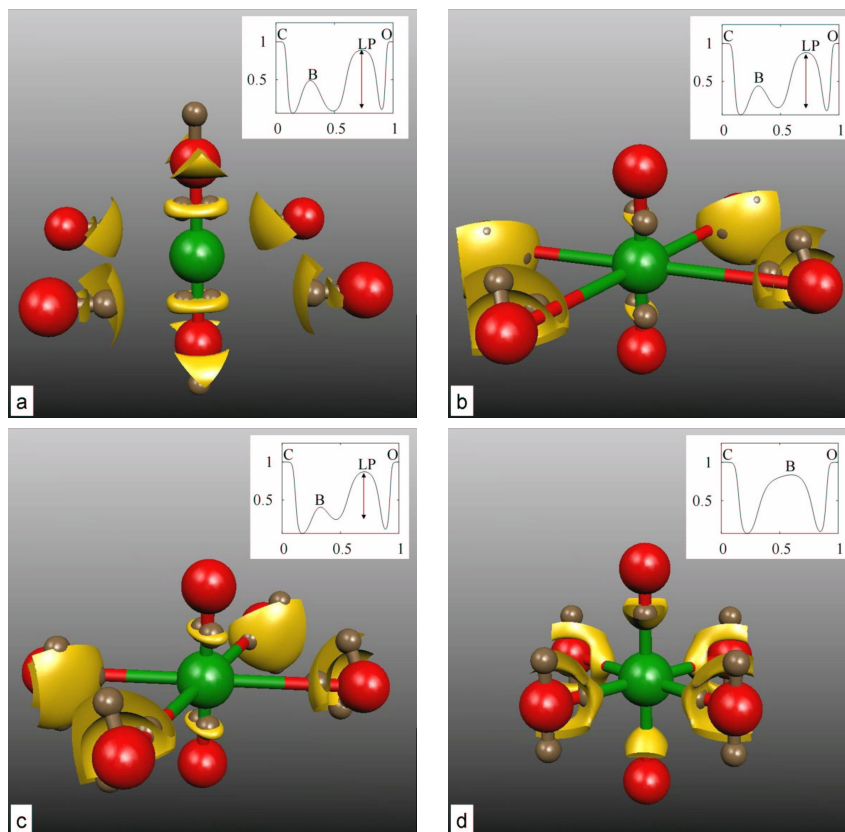
As pressure keeps on rising, the new attractors progressively approach the intermolecular direction (Fig. 6.6a), so that the path to 6-fold coordination is completed when the molecular C-O bond maxima finally collapse onto the internuclear line (see region III of Fig. 6.3). Simultaneously and as pressure is increased, the oxygen lone pairs are split into distinct chemical units, some of them ultimately become new C-O single bonds.

The main characteristics of these compression regimes are summarized in Figs. 6.3 and 6.4. Region A represents the strictly molecular stage, where the long distance to neighboring molecules (Fig. 6.6a) dictates a main stabilization coming from quadrupole-quadrupole interactions and the ELF remains at a negligible value between molecules (see inset). In this volume range, the absence of relationship between molecular fragments gives rise to a charge transfer towards the bond upon compression (see Fig. 6.6b). As the molecules come closer (see Fig. 6.6a), the overlap between the molecular valencies becomes noticeable, we enter region B, where the main stabilizing force are the “secondary interactions” (see 6.4b), that is, the polarization of the oxygen lone pair towards the nearest molecule. This interaction, has two consequences. On the one hand, the overlap between valence orbitals rises the ELF value in the intermolecular region (see inset in Fig. 6.3). On the other hand, the partial occupation of the CO<sub>2</sub> antibonding orbital lowers the bond order of the molecule, and its corresponding charge decrease (see Fig. 6.6b). Indeed, these new attractors progressively approach the

intermolecular direction (Fig. 6.4c), so that the path to 6-fold coordination is completed when the molecular C-O bond maxima finally collapse onto the internuclear line (Fig. 6.4d),

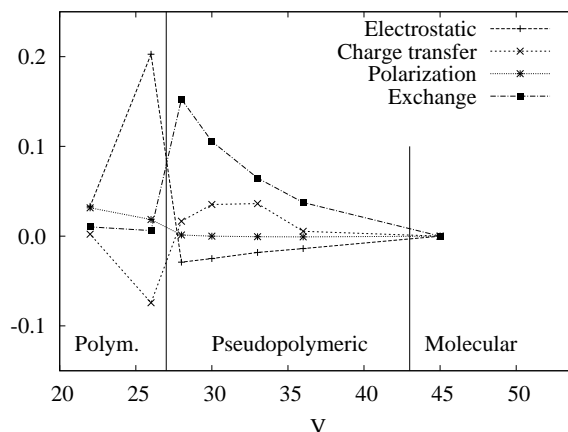
fingerprint of a single bond. In other words, region B can be identified as a precursor state to the bond formation described in region C. This final stage corresponds to the complete formation of a covalent network, where all multiple bonds have been substituted by an extended single bond framework. The V(O) monosynaptic basin, which accounts for all the oxygen lone pairs at low pressure, is split into distinct chemically effective monosynaptic basins, some of them become ultimately disynaptic forming new CO bonds. The corresponding ELF feature (appearance of a bond maxima) is represented in the inset of Fig. 6.3, and the convergence of bond and lone pair distances, as well as the charges (Fig. 6.6b) clearly reflect the new chemical meaning of the directed lone pair.

The above energetic changes upon polymerization can be partitioned according to the principles exposed in Sec. 4.4.2 in order to discriminate the main



**6.4** Changes of the ELF topology of phase II as pressure increases from a to d. Colors and symbols as in previous captions. Insets display ELF profiles along the new bonding direction using a normalized distance between the interacting fragments. Arrow lengths illustrate how  $\Delta\eta^{val}$  decreases with pressure. Labels C, O, B, and LP stand for C-core C(C), O-core C(O), bond V(C,O), and lone pair basins V(O), respectively.

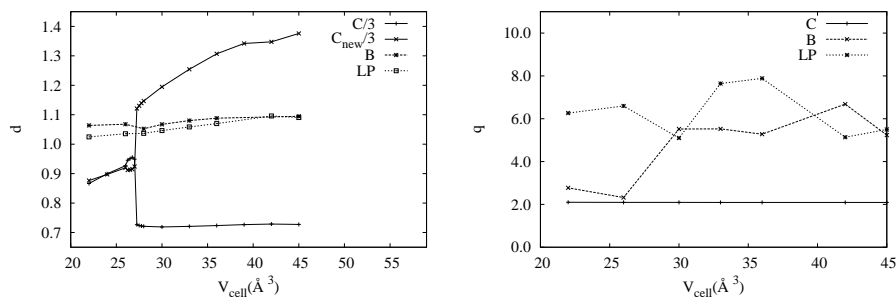
stabilizing forces. Results are shown in Fig. 6.5, where we can see that each of the bonding stages is characterized by different predominating terms that are in agreement with chemical intuition. The step towards the pseudo-polymeric phases is marked by drastic rise in exchange interaction, i.e. long range interactions are overcome by interferences due to orbital overlaps. As the distance between fragments grows smaller, charge transfer also takes place into the virtual orbitals of the neighboring molecule. Phase transition is accompanied by bond formation and structural reorganization, so that great changes in electrostatic interactions take place. At this point, the polymerization interactions



**6.5** Decomposition of CO<sub>2</sub>(II) energetic interaction along polymerization by means of ELF properties associated to Morokuma analysis (see text).

regain a minimum. As far as polarization is concerned, it is proportional to the intermolecular distance, so it grows continuously as compression does so. These results are pretty much in accordance with the energy partition found in the seminal work of Kitaura and Morokuma [35] for (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.

It is interesting to note that the process towards the extended phases has been claimed to be a smooth common chemical transformation, starting from a molecular-like phase and only driven by shortening of distances between approaching molecules, instead of a genuine abrupt structural phase transition [9]. However, this chemical transformation view supports the progressive-wise polymerization and therefore should involve intermediate stages of a pseudomolecular-like nature, as those we have considered in phase II. In order to compare the results for phase II with a purely chemical reaction, we have simulated an octahedral cluster of CO<sub>2</sub>. The turning point of the polymerization was found to occur at very similar C–O distances (3.0 bohr for the solid *vs.* 3.2 bohr in the cluster). This fact clearly highlights the chemical nature of the process. Furthermore, it indicates an unambiguous method for the determination of van der Waals radii. However, and although the gradual formation of intermolecular interactions of phase II follows the same trend as the molecular cluster, a main difference appears at the transition volume. Whereas the catastrophic change in the molecular model takes place gradually, it shows a jump in the solid. In other words, the chemical approach to molecular polymerization brings the molecular reaction [9] and the con-



**6.6** a) Evolution of nearest carbon, next nearest carbon, bond and lone pair distances to oxygen upon compression. (b) Evolution of bond and lone pair charges upon compression. Atomic units.

tinuous polymerization [34] points of view together. On the one hand, it is seen how the condensation is due to the formation of new bonds mainly as molecules come closer, and on the other hand, how this process is associated to a sudden structural (and not only bonding) change.

#### 6.1.4

#### Conclusions

Overall, we believe that the polemic analysis of the nature of pseudopolymeric phases has been centered on the geometry of the compounds, whereas little efforts have been paid to unveil their underlying electronic structures. The broadening of the ELF scope we have introduced has allowed us to prove that the specific structure of the  $\text{CO}_2$  fragments within the crystal is not crucial in the process leading to a new polymeric structure. The electron localization function is able to characterize the general bonding route leading to the polymeric phase: the rupture of intramolecular bonds and the creation of new intermolecular bonds is carried out in a synchronous manner, when the ELF value at the *bips* connecting  $\text{CO}_2$  fragments is high enough to allow charge flow from the double C-O bond into the intermolecular region. In this process the qualitative transformation of the lone pair basins into bonding pairs is of capital interest to predict the coordination of the high-pressure polymorphs.

## 6.2

### BeO: increasing polarity

Along this section we will focus our investigation on the electronic and chemical structure of BeO in the wurtzite, zinc blende and rocksalt structures, in order to characterize the chemical changes associated to a change in coordination (from four-fold to six-fold) in an ionic solid. Although it has not been observed yet, four-fold tetrahedrally coordinated Be is theoretically predicted to transform to the six-fold octahedral environment of the rocksalt (*B1*) structure when hydrostatic pressure is applied in the range of approximately 100 GPa [36,37]. Whether this pressure induced phase transition involves wurtzite (*B4*) or zinc blende (*B3*) as the low pressure phase is not specially relevant for the purpose of our work. Both structures display similar local atomic environments and very similar energetics and equations of state [38]. The mechanism of the *B3* → *B1* phase transition has been extensively studied in a number of II-VI and III-V binary compounds using a diffusionless and martensitic perspective, and it has been concluded that an orthorhombic *Imm2* unit cell provides a rational physical description with a low activation barrier between the two structures [39–42]. This fact together with the structural simplicity of *B3* drove us to choose this phase instead wurtzite in our study. Our goal here is to gain insight in the process of creation of the new atomic coordination that takes place across the transition. We want to know if the six-fold coordination found in the high pressure phase appears from the beginning or emerges at a later stage. We also investigate how these changes correlate with the energetic profile and the atomic displacements involved in the transformation. Such correlations are crucial for a global understanding of the phase transition mechanism.

This section is divided in three parts. Firstly, we describe the computational details associated with the electronic structure calculations. Secondly, we discuss the response to hydrostatic pressure of the structure and chemical bonding in BeO, both in intra- and inter-phase phenomena. The main conclusions derived from this work will be summarized at the end of the section.

#### 6.2.1

##### Computational details

Static total energy ( $E$ ) calculations at a number of volumes ( $V$ ) in the wurtzite, zinc blende, and rocksalt unit cells were carried out under the generalized gradient approximation (GGA) of the density functional formalism using Perdew and Wang [43], electronic exchange-correlation functional. We have followed a rather standard plane-wave pseudopotential scheme as implemented in the Vienna *ab initio* package (VASP) [44]. A  $8 \times 8 \times 8$  Monkhorst-Pack [45] grid was chosen to generate the sampling  $k$ -points and an energy cutoff of 520 eV to



assure convergence of the total energy within  $10^{-3}$  eV. One internal coordinate and the  $c/a$  ratio need to be optimized in wurzite, whereas in the cubic cells of zinc blende and rocksalt no structural optimizations are required as Be and O stand at fixed positions.

Numerical and analytical (Vinet [46]) equations of state were used to describe  $(E, V)$  points of the three structures in order to provide pressure ( $p$ )- $V$  data, equation of state (EOS) parameters (bulk modulus,  $B_0$ , and its pressure derivative,  $B'_0$ , both evaluated at zero pressure), and enthalpy ( $H$ )- $p$  curves. These calculations have been performed with the GIBBS code [47]. The zinc blende  $\rightarrow$  rocksalt transition mechanism has been studied under a total energy martensitic approach following a transition pathway of  $Imm2$  symmetry, which is a subgroup common to the conventional unit cells of the  $B3$  and  $B1$  structures. This transition path involves the optimization of three parameters to determine the intermediate transition structures using the  $z$  coordinate of Be ( $z_{Be}$ ) as the transformation coordinate [41].

The optimized structures obtained with VASP were recalculated with the CRYSTAL98 code [21] in order to obtain all electron wave functions for the three polymorphs and the transition structures. Optimized Be and O basis sets were chosen from previous calculations [48] for zinc blende and wurzite structures, whereas for the rocksalt structure the most diffuse exponent was re-optimized ( $\zeta=0.238$ ). We have tried to follow as much as possible the same type of calculation and equivalent computational parameters as in the VASP calculations. This strategy has been successfully carried out in our previous topological analysis of the electron density in a variety of high pressure studies of halide, oxide and nitride crystals [49].

The ELF topology and the properties of the basins of the rocksalt and zinc blende structures have been studied at several pressures from 0 to around 100 GPa. Similar analysis were carried out for the calculated transition structures across the zinc blende  $\rightarrow$  rocksalt  $Imm2$  transition pathway. Making use of the automatized and efficient recursive algorithms of our code (Section 3.5), it has been possible to perform an accurate analysis and characterization of all the critical points of the ELF surface.

## 6.2.2

### ***B3* and *B1* polymorphs of BeO**

#### 6.2.2.1 Energetics

Our VASP calculated zero pressure structural and EOS parameters of  $B4$ ,  $B3$ , and  $B1$  phases of BeO along with previous theoretical and experimental data are gathered in Table 6.7. Only the wurzite phase has been observed in high pressure experiments up to 55 GPa [50]. The calculated properties for this

phase are in very good agreement with the experimental data. Wurtzite is 13 meV lower in energy than zinc blende at zero pressure according to our calculations. Energy differences between these two structures are negligible in the whole range of pressure studied in this work (up to 150 GPa). Wurtzite and zinc blende display very similar Be-O distances and EOS parameters. At zero pressure, both structures are more compressible than *B1*, display shorter Be-O bond lengths, and lower density. This is the expected trend attending to the number of nearest neighbors. In both coordinations, BeO exhibits higher  $B_0$  values than other binary oxides of group IIa. The same behavior is found in other head group compounds if we compare, for example, LiF and BN with binary fluorides of group Ia and binary nitrides of group IIIa, respectively.

All these results are very similar to those of Park *et al.* [36] using the same level (GGA) of calculation. Other representative theoretical calculations carried out in BeO in the last ten years are reported in Refs. [36–38], and [51]. Park *et al.* [36] discuss in detail the cohesive properties of the three polymorphs of BeO including comparisons with local density approximation (LDA) calculations and other theoretical approaches. As our main concern here is the ELF analysis of the chemical bonding in 4-fold and 6-fold BeO structures, we will not analyze these results further and we will concentrate in the ELF topology of *B3* and *B1* polymorphs along the next section.

**6.7** Structural and EOS parameters of wurtzite (*B4*), zinc blende (*B3*), and rocksalt (*B1*) structures of BeO.  $d$  stands for Be-O next neighbor distance. Distances in Å, energies in meV and pressures in GPa.

|            | <i>B4</i> |                        |                        | <i>B3</i> |                        | <i>B1</i> |                        |
|------------|-----------|------------------------|------------------------|-----------|------------------------|-----------|------------------------|
|            | Present   | Ref. [36] <sup>1</sup> | Ref. [50] <sup>2</sup> | Present   | Ref. [36] <sup>1</sup> | Present   | Ref. [36] <sup>1</sup> |
| $a$        | 2.710     | 2.703                  | 2.698                  | 3.825     | 3.810                  | 3.649     | 3.648                  |
| $c/a$      | 1.625     | 1.620                  | 1.622                  |           |                        |           |                        |
| $d$        | 1.655     | 1.651                  | 1.654                  | 1.656     | 1.650                  | 1.825     | 1.824                  |
| $\Delta E$ | -         | -                      | -                      | 13        | 14                     | 912       | 1075                   |
| $B_0$      | 211       | 203                    | 212                    | 215       | 201                    | 240       | 231                    |
| $B'_0$     | 3.8       |                        | 4 (fixed)              | 3.6       |                        | 4.0       |                        |

<sup>1</sup> DFT-GGA calculations

<sup>2</sup>X-ray diffraction experiments

### 6.2.2.2 Chemical bond and related properties

Attractors and bond points *bips* for BeO in the zinc blende and the rocksalt structures are shown in Table 6.8. Results for the wurtzite phase are very similar to the ones of zinc blende. The first outstanding feature of the ELF

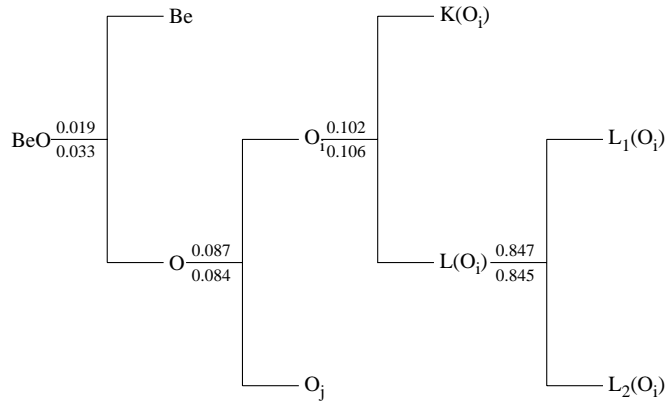
analysis is that the electron pairs are distributed in both structures forming closed atomic electronic shells around the nuclei: one shell for beryllium (the core K-shell, K(Be)) and two for oxygen (the core K-shell, K(O) and the valence L-shell, L(O)). There are no electrons associated with bonding basins. Therefore, the ELF analysis clearly classifies the bonding in both structures as ionic. Observation of the multiplicities ( $M$ ) of the L(O) attractors in both phases (see  $N=3$  in Table 6.8) reveals that there are several valence maxima within each shell. This fact is a direct consequence of the symmetry of the cell and the atomic positions, that can be associated with the nearest neighbors interactions since the oxygen L shell is divided into four and six equivalent basins in the zinc blende and rocksalt structures, with the positions of the attractors standing on respective O-Be directions. This can be easily inferred from the coordinates of the L(O) maxima in Table 6.8. Therefore, the initially spherical valence shell of an oxygen atom *in vacuo* has developed into four ( $B3$ ) or six ( $B1$ ) equivalent attractors ( $N=3$ ). This may be seen as incipient frustrated bond basins. It is also possible to rationalize this image in terms of partial condensation of electron pairs. The four ( $B3$ ) or six ( $B1$ ) Be atoms surrounding a given oxygen atom thus define preferential directions of partial electron pairing. Notice also how this partial condensation is slightly enhanced in the  $B3$  phase, since the  $\eta$  ( $N=3$ ) value is higher in this case. This is also related to bond polarity issues (see Section 5.2.2.4).

A closer look at the  $L_i(O)-L_j(O)$  (3,-1) critical points ( $N=5$ ) enables to recover the traditional chemical image of an oxygen atom.  $i$  and  $j$  refer to two of the basins in which the L(O) shell is divided. When the ELF value at the *bips* closely matches the value at the maxima (0.845 and 0.863 in  $B3$ , and 0.844 and 0.852 in  $B1$ ), the basins should be regarded as forming one superbasis which in this case surround the K(O) shell displaying the wide-spread contouring L shell picture [52, 53]. It is also to be noted that the ELF analysis reveals a weak interaction between the anions, as already found in other ionic compounds using also the AIM formalism [54, 55]. The link between L basins associated with two different oxygen atoms takes place here through  $L(O_i)-L(O_j)$  *bips* of low  $\eta$  values ( $N=6$ ) in both structures. Thus, the basins associated with the L shell of each oxygen form one superbasis that might be understood as a unique chemical entity.

This analysis can be carried out through the construction of the corresponding bifurcation diagram (Fig. 6.9), that reveals the inter-basin relationships. The pattern confirms in both structures the ionic picture: the crystal is divided into  $\text{Be}^{2+}$  and  $\text{O}^{2-}$  ions before core and valence of the anions are reduced. The following steps are somehow more interesting: as already explained before, the basins ( $L_i, L_j$ ) from a common L oxygen shell are to be considered as one and so they split up at really high ELF values. But before that occurs, there is a separation of the contiguous nearest oxygen atoms ( $O_i, O_j$ ) surrounding Be at

**6.8**  $\eta$  values and coordinates of the ELF attractors and bond interaction points found for the *B3* ( $a=3.825$  Å) and *B1* ( $a=3.649$  Å) structures of BeO at zero pressure. *M* and CHM stand for the multiplicity and chemical meaning of the critical point, and subscripts *i* and *j* denote either two equivalent basins or two different oxygen atoms.

| <i>B3</i> |        |        |          |          |          |          |                     |
|-----------|--------|--------|----------|----------|----------|----------|---------------------|
| <i>N</i>  | $\eta$ | type   | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | <i>M</i> | CHM                 |
| 1         | 1.000  | (3,-3) | 0.000    | 0.000    | 0.000    | 4        | K(O)                |
| 2         | 1.000  | (3,-3) | 0.250    | 0.250    | 0.250    | 4        | K(Be)               |
| 3         | 0.863  | (3,-3) | 0.095    | 0.095    | 0.095    | 16       | L(O)                |
| 4         | 0.106  | (3,-1) | 0.032    | 0.032    | 0.032    | 16       | K(O)-L(O)           |
| 5         | 0.845  | (3,-1) | 0.000    | 0.000    | 0.154    | 24       | $L_i(O)$ - $L_j(O)$ |
| 6         | 0.084  | (3,-1) | 0.029    | 0.250    | 0.250    | 24       | $L(O_i)$ - $L(O_j)$ |
| 7         | 0.033  | (3,-1) | 0.174    | 0.174    | 0.174    | 16       | K(Be)-L(O)          |
| <i>B1</i> |        |        |          |          |          |          |                     |
| <i>N</i>  | $\eta$ | type   | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | <i>M</i> | CHM                 |
| 1         | 1.000  | (3,-3) | 0.000    | 0.000    | 0.000    | 4        | K(O)                |
| 2         | 1.000  | (3,-3) | 0.000    | 0.000    | 0.500    | 4        | K(Be)               |
| 3         | 0.852  | (3,-3) | 0.000    | 0.000    | 0.335    | 24       | L(O)                |
| 4         | 0.102  | (3,-1) | 0.000    | 0.000    | 0.058    | 24       | K(O)-L(O)           |
| 5         | 0.844  | (3,-1) | 0.000    | 0.387    | 0.387    | 48       | $L_i(O)$ - $L_j(O)$ |
| 6         | 0.083  | (3,-1) | 0.000    | 0.201    | 0.201    | 48       | $L(O_i)$ - $L(O_j)$ |
| 7         | 0.018  | (3,-1) | 0.000    | 0.000    | 0.351    | 24       | K(Be)-L(O)          |



**6.9** ELF bifurcation diagram of *B3* and *B1* phases of BeO. Numbers above (*B3*) and below (*B1*) of basin bifurcations stand for  $\eta$  values at the corresponding *bips*.

$\eta$  around 0.085, which is followed by the oxygen core-valence separation. In summary, since the electrons are only localized forming closed shell electronic structures with very weak interactions between basins on different ions, we can conclude that the stabilization of *B3* and *B1* BeO phases is mainly due to the genuine electrostatic interactions of ionic compounds that result from the beryllium to oxygen charge transfer.

Our next step deals with the quantification of this transference. The volumes ( $v_i$ ) and charges ( $q_i$ ) associated to each of the basins have been calculated. The partition of real space into localized basins allows to divide a given crystal property,  $\omega$ , into basin contributions:  $\omega = \sum_i f_i \omega_i$ , being  $f_i$  the fractional volume occupation of the  $i$ -th basin in the unit cell [56]. Results for the integrals on volume and population have been carried out for the shell basins of BeO in *B3* and *B1* structures, and are shown in Table 6.10. It can be seen that, in both phases, we are dealing with an ionic compound where a charge transfer of around 1.94 electrons yields approximately  $\text{Be}^{2+}$  and  $\text{O}^{2-}$  ions. It is noteworthy that electron integrals are very close to the nominal values of 2 and 8 electrons for K and L shells, respectively. This is a clear proof of the quantitative ability, besides the qualitative ones, of the

electron localization function. Furthermore, relative errors in the total number of electrons and unit cell volumes are always lower than 1%.

The oxygen's valence accounts for almost 95% of the unit cell volume in the two structures. Moreover, the difference in volume of the *B3* and *B1* structures at zero pressure (around 13%) is almost entirely assumed by the L(O) basin. This change also appears at the *B3-B1* transition pressure and will be analyzed across the transition pathway in the next subsection. Hence, the L(O) basins are expected to undergo maximal changes under pressure. Therefore, and in agreement with chemical intuition, the ELF is able to identify the anion valence as the main responsible for the pressure response of the solid. In order to quantify this effect, integrals have been carried out over a range of pressures and the equation of state (EOS) of each phase divided into basin contributions:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} = \sum f_i \kappa_i, \quad (6.4)$$

where  $\kappa_i = -\frac{1}{v_i} \frac{\partial v_i}{\partial p}$  defines the basin compressibility [56, 57]. The Vinet EOS nicely fits the  $p$ - $v_i$  data of K(Be) and L(O) basins, but for the smaller and less pressure sensitive K(O) basins the values collected in Table 6.10 are only indicative. Notice that the weight of K(O) in the final value of the bulk compressibility is almost negligible. Our calculations show that in fact, the oxygen's valence compressibility is responsible for more than 90% of the volume reduction of BeO under pressure. It is also interesting to note that the Be core shows an increase in volume upon transition due to the space remaining for it to fill from the coordination increment. The comparison between  $B_0$  values in Table 6.7 with the ones computed with Eq. 6.4 ( $\kappa = \frac{1}{B_0}$ ) (Table 6.10) is very satisfactory with deviations around 6% or lower. It can be concluded that the enhanced compressibility of the *B3* phase is a direct consequence of the greater volume of the oxygen valence shell in this structure due to the lower number of nearest neighbors. This can be easily checked recalling to the bulk modulus-volume inverse relationship [58] since the zero pressure bulk modulus of the *B1* phase can be approximately recovered using the volumes of oxygen in both phases in this equation:

$$B_0^{B1} = \frac{v_O^{B3}}{v_O^{B1}} B_0^{B3} \quad (6.5)$$

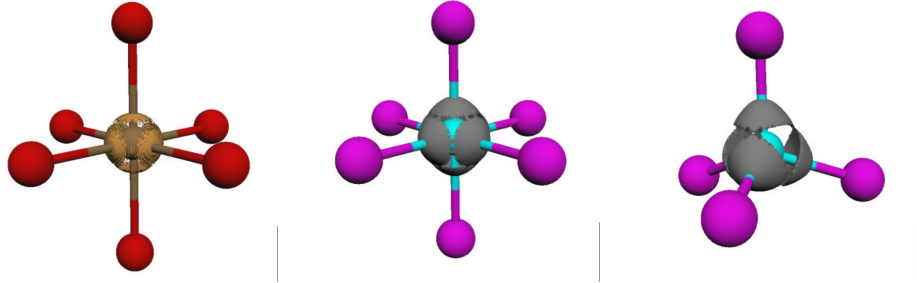
Once we have posed the general results of the ELF analysis in BeO, we detail now particular differences of the bonds in the *B3* and *B1* structures. It has long been recognized that the polarity of the

Be-O bonds is responsible for the special features BeO presents when compared to its homologues in the II-VI series. We have found that its bond in zinc blende and rocksalt structures is ionic in nature, with an almost complete charge transfer in both cases. As we saw in Sec. 5.2.2.4, the polarity of

**6.10** Zero pressure charges, volumes, and bulk moduli of BeO basins according to present ELF analysis. Units of  $q_i$ ,  $v_i$ , and  $B_i$  are  $-e$ , bohr<sup>3</sup>, and GPa, respectively.

|                | B3    |        |       | B1    |        |       |
|----------------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|
|                | $q_i$ | $v_i$  | $B_i$ | $q_i$ | $v_i$  | $B_i$ |
| K(Be)          | 2.06  | 4.529  | 404   | 2.05  | 5.053  | 468   |
| K(O)           | 2.14  | 0.273  | 4340  | 2.14  | 0.274  | 5907  |
| O              | 9.94  | 89.681 | 197   | 9.94  | 76.496 | 231   |
| $\epsilon$ (%) | 0.0   | -0.2   | -6.0  | -0.1  | -0.5   | 3.2   |

a bond is usually pictured as an oriented deformation of the electron density concentration between the bonded atoms towards the more electronegative one. The Be atoms force a partial pair condensation of the electrons along Be-O directions. This is the origin of the splitting of L(O) into four (*B3*) and six (*B1*) associated basins, which together deviate slightly from sphericity. This phenomenon is easily visualized in Fig. 6.11, where we plot 6, 6, and 4 subshells corresponding to the splitting of the anion's valence shell due to the environment of LiF (*B1*), BeO (*B1*), and BeO (*B3*) lattices. Solid spheres represent the atoms, and yellow isosurfaces have been represented at the  $\eta$  value of the corresponding intrashell connecting point ELF value (for F and O respectively). It can be seen how the six valence basins of F in the *B1* phase of LiF almost reconstruct a spherical surface surrounding the anion and leaving a very small space in between. On the other hand, the deformation of the L(O) basin in BeO is clearly visible and noticeably larger in the *B3* phase where a tetrahedron is observed. Comparing zinc blende and rocksalt BeO, it becomes obvious how polarization is decreased for the high pressure phase. In order to quantify these effects, the validity of the indexes proposed in Sec. 5.2 has been revised and/or analyzed along with results for ionicity measurement from the topology of the electron density (see Table 6.12). We must here emphasize that similar period elements have been considered. The deformation of the valence cloud is intuitively highlighted by means of the difference between the maxima of the ionic valence and the saddle points of the intra-valence shell in ELF,  $\Delta\eta^{val}$ , or in distance,  $\Delta r^{val}$ . Both indexes grow in magnitude as the ion departs from sphericity. The Lyapunov exponents achieve greater  $\lambda_1$  (associated with the B-O axis) values and smaller  $\lambda_2$  ones are associated to increasing polarity (see LiF in Table 6.12). All these indexes are able to account for the differential polarity in the *B1* and *B3* phases in a simple and physically rooted manner.



6.11 From left to right: isosurfaces of the valence ELF at the *bip* value for LiF, BeO (*B1*) and BeO(*B3*).

### 6.12 Polarity indexes.

| Index        | LiF                      | BeO( <i>B1</i> )        | BeO( <i>B3</i> ) |
|--------------|--------------------------|-------------------------|------------------|
| $\Delta\eta$ | 0.0003                   | 0.008                   | 0.018            |
| $\lambda_1$  | -1.1427                  | -0.76018                | -0.71516         |
| $\lambda_2$  | $-0.5413 \times 10^{-2}$ | $-0.786 \times 10^{-1}$ | -0.1181          |
| $\Delta r$   | 0.0012                   | 0.0181                  | 0.0413           |

### 6.2.3

#### The *B3* $\rightarrow$ *B1* phase transition mechanism

##### 6.2.3.1 Energetics

Pressure ranges of phase stability and phase transition properties of BeO have shown to be more sensitive to the computational level/approach of calculation than intra-phase properties. This is a common feature of *ab initio* calculations: properties are relatively stable against perturbations in regions of topological stability, whereas small changes close to catastrophic turning points, resulting from different methodological approaches, give rise to great quantitative changes. The *B4*  $\rightarrow$  *B3* (see Refs. [36–38]), *B4*  $\rightarrow$  *B1* (see Refs. [37,38,51]), and *B3*  $\rightarrow$  *B1* (see Refs. [36,37]) phase transitions have been characterized and discussed previously. For example, Cai *et al.* [37] used the relative slopes of *B3* and *B4*  $H(p)$  calculated curves along with a calculated activation barrier for the *B4*  $\rightarrow$  *B3* transformation to rule out the *B3* phase in the pressure in-

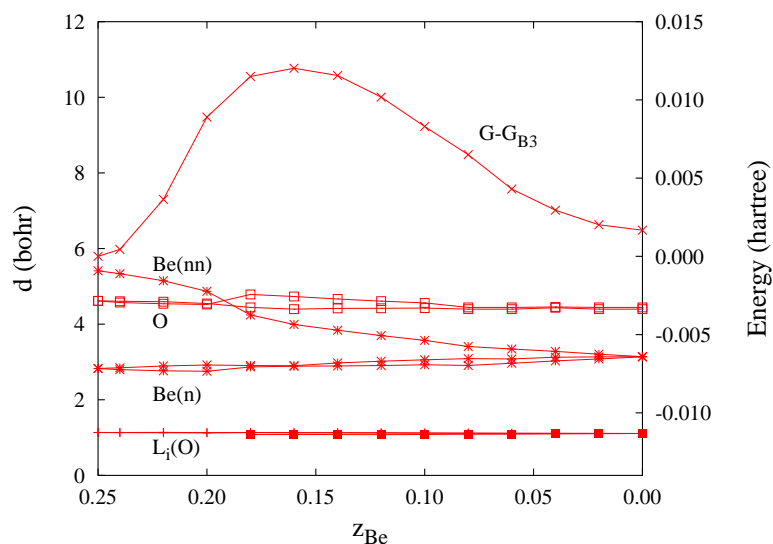


duced polymorphic sequence of BeO. We understand that temperature also plays an important role to overcome such a barrier and that BeO could finally be present in the zinc blende structure.

Our calculations indicate that zinc blende becomes stable with respect to wurtzite at 116 GPa. In fact, the three structures show very similar enthalpy values in the 110-120 pressure range (in GPa) and it is not possible to resolve the precise thermodynamic sequence within the present modelling parameters. In previous works, this range (in GPa) is 76.2-94.1 [38], 91.2-147.1 [36], and 87-105 [37]. For the purpose of our study, it is worthwhile pointing out that both, previous and present calculations, clearly reveal the occurrence of a 4-fold to a 6-fold transformation induced by pressure at around 100 GPa. According to our VASP calculations, changes in volume and bulk modulus relative to the low pressure phase and associated with the corresponding phase transition are almost negligible for the  $B4 \rightarrow B3$  transformation and around 11% for the volume and 6% for  $B$  when the coordination changes from 4-fold to 6-fold. We again observe that our calculated absolute and relative  $V$  and  $B$  values of the structures involved in these transitions are consistent with previous available data and with the trends of other II-VI compounds considering that Be and O are the lightest elements of their respective groups.

We now focus on the  $B3 \rightarrow B1$  transition pathway. Using an orthorhombic  $Imm2$  unit cell, Miao and Lambrecht have demonstrated the universal character of relevant structural and energetic properties involved in this transformation for a number of II-VI semiconductors [41]. The energetic profile of the transition path can also be shown to be universal if scaled with the corresponding activation barrier ( $\Delta G^\ddagger$ ). This is defined as the difference between the Gibbs energy at the maximum of the energetic profile (the transition state,  $\ddagger$ ) and the Gibbs energy of the  $B3$  or  $B1$  phases [59]. The appropriate transformation coordinate under the generalized Landau theory for reconstructive phase transitions [60] is the  $z$  coordinate of Be ( $z_{Be}$ ), which changes from 0.25 ( $B3$ ) to 0.00 ( $B1$ ). Cai *et al.* [42] have recently supported the usefulness of this  $Imm2$  space group to describe the  $B3 \rightarrow B1$  transition path in GaAs. Results for BeO are examined here for the first time, and are in very good agreement with the previous work in other binary compounds. It is interesting to note that the CRYSTAL results are very much in agreement with the transition pressure obtained from the VASP calculations, as can be deduced from the energetic profile of Fig. 6.13. Although this is not the goal of our study, this description is a necessary step to introduce the ELF analysis and to look for a connection between structure, bonding, and energy across the transition path.

In brief, our results locates the transition state at  $z_{Be}=0.16$ , with an energy barrier of around 0.30 eV.  $c/a$ ,  $b/a$  and  $V/V_{B3}$  curves across the  $Imm2$  pathway follow the same pattern as the one displayed by the binary compounds



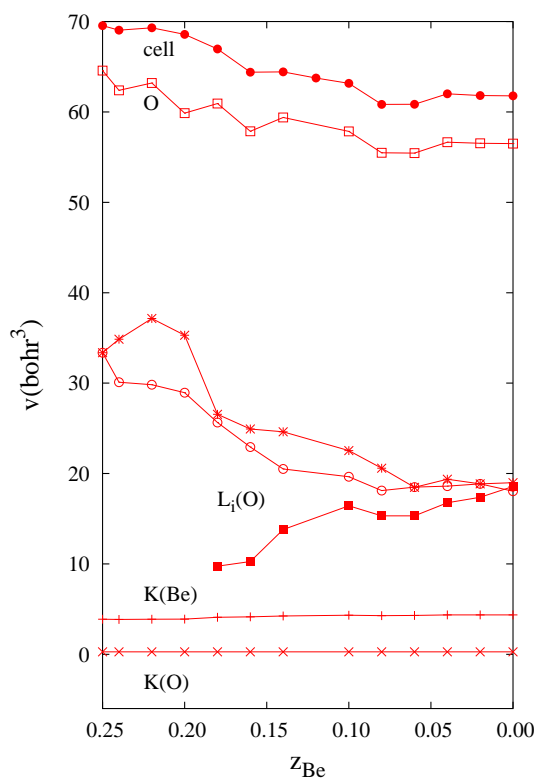
**6.13** Gibbs energy profile and distances from oxygen to oxygen valence attractors ( $L_i(O)$ ),  $\rho$  bonding point (BP), nearest (Be(n)) and next nearest (Be(nn)) Be atoms, and O nearest atoms across the transition path at  $p$  close to the transition pressure. New oxygen basins (bold squares) emerge at  $z_{Be}=0.18$ .

examined in Refs. [41] and [42]. Taking one O atom of the  $B3$  phase as the reference center, the atomic reorganization is easily visualized as due to two new Be atoms approaching from the next nearest Be coordination shell to the nearest Be coordination shell. These two equivalent Be atoms are initially around  $2.6 \text{ \AA}$  away from the nearest coordination shell, and suffer a change in distance with respect to the reference O atom of about  $2.3 \text{ \AA}$ , since the shortest Be-O distance is  $0.3 \text{ \AA}$  larger in the  $B1$  than in the  $B3$  phase. How this change takes place across the transition path is illustrated in Fig. 6.13. Curves for the distance from oxygen to its valence attractors, for the shortest O-O distances, and for the Gibbs energetic profile are also displayed in Fig. 6.13. We observe that O-Be and O-O curves show continuous and soft trends except, perhaps, for the pronounced decrease of the distance of the two approaching Be atoms just before the transition state is reached. This behavior is related to the appearance of new L(O) basins and explained in the coming section.

### 6.2.3.2 Chemical bonding changes

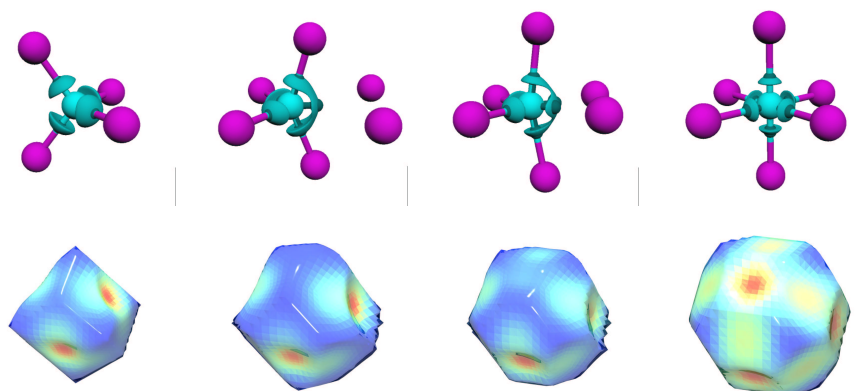
The ELF topological analysis across the transition path clearly reveals that all the relevant chemical changes are suffered by the O valence, which goes from

2 to 3 sets of symmetrically non equivalent basins. This topological change proceeds in two steps. First, the new pair of approaching Be atoms induces the appearance of a new valence basin associated with oxygen atoms: a cusp catastrophe transforms the (3,-1) critical point into one attractor and two new first order (3,-1) critical points. The formation of the new basins occurs around  $z_{\text{Be}}=0.18$  (see Fig. 6.15), *i.e.* close to the transition state, and reveals the onset of the new phase.



**6.14** Volumes of core and valence basins, oxygen (K+L), and unit cell ( $Z=1$ ) along the transition path. New oxygen basins (bold squares) emerge at  $z_{\text{Be}}=0.18$  and  $z_{\text{Be}}=0.10$ .

Second, the new attractor is initially located along the plane that bisects the angle formed by the O atom and the two approaching Be atoms. As the Be atoms approach the oxygen ( $z_{\text{Be}}=0.10$ ), this initial attractor is divided into two ones corresponding to the new O-Be bonds. Furthermore, the new oxygen L-shell basins, very small in electron population and volume at the beginning, evolve across the transition so that they resemble the other four. This means



**6.15** Evolution of ELF (top) and  $\rho$  (down) basins across the  $B3 \rightarrow B1$  phase transition at  $z_{\text{Be}}$  values of 0.25, 0.18, 0.10, and 0.00.

that a second cusp catastrophe changes the new L-shell attractor into one (3,-1) critical point and two new attractors. In the final regime, the valence is divided into three pairs of equivalent basins, perfectly showing the change in coordination occurring in the crystal (see Fig. 6.15). The  $B1$  conformation is achieved at  $z_{\text{Be}}=0.0$ , when all three sets become equivalent. In summary, the bonding process across the transition path is topologically split in three domains of structural stability: the first one displays 4-fold coordination ( $z_{\text{Be}} > 0.18$ ), the second one 5-fold coordination ( $0.18 > z_{\text{Be}} > 0.10$ ), and the last one 6-fold coordination ( $z_{\text{Be}} < 0.10$ ). The Be and O cores remain practically untouched across the transition path. This is illustrated in the two top curves of Fig. 6.14, where we clearly observe that the cell volume and the total oxygen volume follows very similar trends. The topological changes induced in the electron density have also been depicted in the low row of Fig. 6.15 for comparison. It can be seen that basin changes softly describe the change from 4-fold phase  $B4$  to 6-fold phase  $B1$  and their expected Wyckoff Proximity Polyhedra. The quantitative analysis of the topology reveals that in this case the onset of the final phase appears in one step ( $z_{\text{Be}} \simeq 0.10$ ), where two new bonding points appear to signal the new interaction with the incoming  $\text{Be}^{2-}$ .

The 4-fold to 6-fold change is classified according to the bond evolution theory as polymorphic (the number of basins increases) and would identify the process taking place as chemical in nature [61,62]. However, the question arises whether this definition does also apply to basins which are chemically significant as a whole. Since they all represent the same chemical entity and show no change in the nature of the solid, it is our point of view that the

catastrophic change merely reflects the change in coordination, and should not be mistaken with a chemical change, since all the basins involved should be taken as one superbasin. There is a topological change, but it corresponds a soft change of polarization that only reflects the new coordination.

#### 6.2.4

#### **Conclusions**

A deep study of the *B3* and *B1* phases of BeO has been carried out, with a complete topological and chemical characterization of the critical points set. The general features of ELF crystalline basins have been identified. With this at hand, the phase transition from one polymorph to the other has been tracked under a martensitic approach, showing that no fundamental changes in the bonding pattern occur and that ELF

clearly reveals the energetic and structural changes taking place. The change in polarity has been tracked under the ELF framework, showing that atomic sphericity is substituted by deformed ELF basins when polarity is increased.

### 6.3

#### SiO<sub>2</sub>: computing coordination from the outer core

One of the most outstanding features of pressure is its capability to promote high metal coordinations in crystalline solids. This fact leads to densification processes of fundamental interest in areas ranging from planetary sciences to materials engineering. A very illustrative example of such phenomenon that merits to be investigated in detail is the emergence of Si hexacoordinated at high pressure from the tetrahedral environment displayed at normal conditions in silica polymorphs. In fact, thermodynamics and kinetics aspects have been the subject of a number of studies dealing with silica transformations under pressure [63–67]. However, little efforts have been made for understanding how the chemical bonding network evolves from low to high Si coordination, an issue that needs to be addressed if a global characterization of the densification process is desired.

In this work, our contribution is aimed at the characterization of the chemical bonding transformation of silica from  $\alpha$ -cristobalite to stishovite. To this end, we propose to analyze the topology of the Electron Localization Function (ELF) in *all electron* solutions of optimized structures across the transition path. The outcome of such analysis provides identification of new Si-O bonds, ways to quantify the active coordination sphere of atoms, the assignation of electron populations to cores, lone pairs and bonds basins, and the interpretation of the bulk compressibility in terms of these basin contributions.

#### 6.3.1

##### Computational Details

The computational strategy followed involves: (i) first-principles *all electron* total energy calculations and geometry optimizations under the density functional theory (DFT) framework, (ii) evaluation of the equations of state and the enthalpy-pressure curves for both polymorphs, and (iii) optimization of the transition pathway energetic profile. Crystal energy,  $E$ , at selected volumes covering a wide range containing the equilibrium geometry of both  $\alpha$ -cristobalite and stishovite phases is calculated under the DFT formalism using the B3LYP non-local functional implemented in the CRYSTAL06 package [68]. Fittings of the computed energy-volume data provide values of zero-pressure bulk modulus ( $B_0$ ) as well as enthalpy-pressure curves for both polymorphs [47].

The atomic displacements connecting Si 4-fold coordinated in  $\alpha$ -cristobalite to Si 6-fold coordinated in stishovite can be described under a martensitic approach (collective and concerted movements of all the atoms) in terms of a transition path of  $P4_12_12$  symmetry [64, 66, 67, 69]. This is both the space group of the conventional  $\alpha$ -cristobalite unit cell and a sub-group of the con-

ventional  $P4/mnm$  stishovite unit cell. The tetragonal  $P4_12_12$  unit cell of  $\alpha$ -cristobalite is defined by two lattice constants ( $a$  and  $c$ ) and four internal parameters ( $x_{\text{Si}}=y_{\text{Si}}$  for Si, and  $x_{\text{O}}$ ,  $y_{\text{O}}$  and  $z_{\text{O}}$  for O). The stishovite phase belongs to the  $P42/mnm$  space group and its tetragonal unit cell is also characterized by two lattice constants ( $a$  and  $c$ ) and only one internal parameter ( $u$  for O). In the  $P4_12_12$  representation of stishovite, there is a doubling of the  $c$  axis, the Si position is  $x_{\text{Si}}=0.5$ ,  $y_{\text{Si}}=0.5$ ,  $z_{\text{Si}}=0.25$  and  $x_{\text{O}}=-y_{\text{O}}=u$  and  $z_{\text{O}}=0$  for O. The transition path is traced up using the following normalized coordinate:  $\xi = \left( \left( \frac{c}{a} \right)_c - \left( \frac{c}{a} \right) \right) / \left( \left( \frac{c}{a} \right)_c - \left( \frac{c}{a} \right)_s \right)$ , that evolves continuously from 0 ( $\alpha$ -cristobalite,  $c$ ) to 1 (stishovite,  $s$ ).

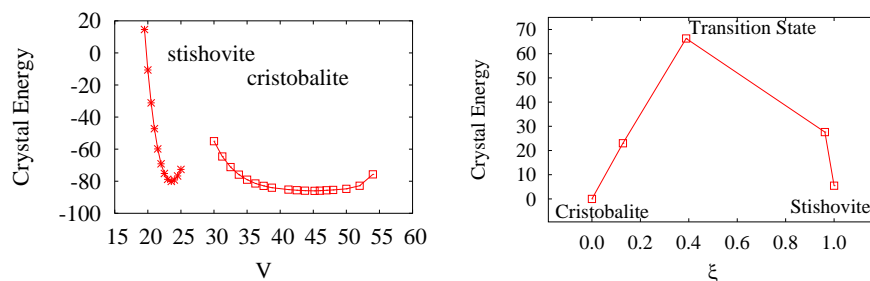
The topological analysis of ELF allows a rigorous characterization of the chemical bonding changes accompanying the  $\alpha$ -cristobalite  $\rightarrow$  stishovite transition. The localization and characterization of the ELF critical points and basin properties of the  $\text{SiO}_2$  polymorphs has been possible thanks to the new code developed (Section 3.5). It is well known that valence maxima and first-order saddle points allow to detect when the increase in connectivity occurs. However, we will pursue here a more subtle way and look at coordination from the structuration of the outer core of Si.

### 6.3.2

#### ELF fingerprints of changes in coordination

Fig. 6.16 (left) shows calculated total energies as a function of volume per formula unit for  $\alpha$ -cristobalite and stishovite. According to our computations,  $\alpha$ -cristobalite is only 0.1 eV more stable than stishovite at zero pressure, thus providing a transition pressure as low as 0.5 GPa with a large volume collapse. However, it is not our concern here to accurately describe the thermodynamics of the transition but to unveil the chemical changes involved in the increasing of Si coordination. These changes are expected to be general for the transformation of Si from 4-fold to 6-fold coordination, and slightly dependent on the transition pressure. It is also important to point out that  $B_0$  values of both phases are calculated in good agreement with the experimental data (in brackets), 10 GPa (12.8 GPa [70]) and 310 GPa (313 GPa [71]) for  $\alpha$ -cristobalite and stishovite, respectively. The transition profile depicted in Fig. 6.16 (right) locates the transition path at  $\xi \simeq 0.4$  with an energy barrier around 65 kJ/mol.

ELF valence maxima (or attractors) in the initial and final phases of the transition at zero pressure are depicted in Fig. 6.17.  $\alpha$ -cristobalite phase presents three maxima of ELF near the oxygen centres. One corresponds to the lone pair basin with 6.8 electrons. The other two are bonding basins sharing an average of 0.9 electrons with the silicon centers to which O is coordinated. Silicon cores (with 10.1 electrons) are surrounded by 4 maxima that form the L shell. It can be seen in Fig. 6.17 that these maxima are located against the positions of the oxygens. This would correspond to a feature of the laplacian



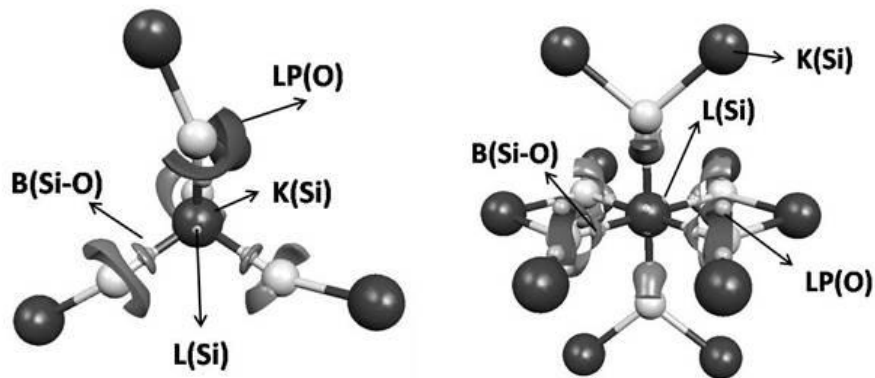
**6.16** Calculated total energy ( $+1.15 \times 10^6$ , kJ/mol) versus volume curves for  $\alpha$ -cristobalite and stishovite phases (left), and calculated energy profile (relative to the cristobalite structure) across the transition (right). Energy in kJ/mol, volume in  $\text{\AA}^3$ .

called ligand opposed core charge concentrations (LOCCC), whose maxima were found to point against the direction of the ligand instead of towards it [72]. In our case, it reflects in an indirect and subtle way the 4-fold coordination of Si in  $\alpha$ -cristobalite.

A clearly different pattern arises for the stishovite. Five maxima appear around the oxygen centres: two for the lone pair with 3.8 electrons, and three bonding basins that share 1.1 and 1.6 electrons with silicon centers at  $\simeq 1.14$   $\text{\AA}$ , generating the 3-fold coordination of O in this phase. Silicon cores are now surrounded by 8 maxima. Were these maxima effectively pointing against the direction of the ligands, six of them would have been expected. Hence, it is our point of view that the interpretation of the LOCCC should be revisited. They are not disposed by repulsion with the ligand in its opposite direction, but they are distributed in order to minimize the repulsion with the valence basins. Thus, when the coordination is tetrahedral, they adopt the shape of the complementary tetrahedron. When the coordination is octahedral, they adopt the dual cubic shape instead. This is nothing more than an application of the valence shell electron pair repulsion theory to the outer core region (Section 5.2).

The ionicity increases as the system becomes hexacoordinated with the formation of the two apical bonds and the weakening of the four equatorial bonds. This can be easily inferred from inspection of Fig. 6.17, where the Si-O bonds initially have a circular shape, gradually distorted and displaced towards the lone pairs to give a more spherical environment around the oxygens in stishovite.





6.17 ELF topology of Si environment in  $\alpha$ -cristobalite and stishovite.

As the volume of the basins are concerned, there is a clear reduction in the absolute and fractional occupation in the unit cell of the oxygen valence from  $\alpha$ -cristobalite ( $18.9 \text{ \AA}^3$ , 83.5%) to stishovite ( $6.01 \text{ \AA}^3$ , 51.0%). Since oxygen is the main responsible of the compressibility in the crystal [56], this result clearly illustrates how the value of  $B_0$  is enhanced in the high pressure phase.

## 6.4

**ZrSiO<sub>4</sub>: discarding transition mechanisms**

*“ One of the continuing scandals in the physical sciences is that it remains in general impossible to predict the structure of even the simplest crystalline solids from a knowledge of their chemical composition. ”*

*T. J. Maddox, Nature 335, 201(1988)*

Efforts towards the classification of solid-solid transformations have identified two distinctive features as characteristic of displacive phase transitions: (i) parent and product phases exhibit a group-subgroup relationship, and (ii) cation nearest-neighbor coordination is maintained after the transition occurs. Under this perspective, one order parameter of the lower (subgroup) symmetry can be chosen to evolve continuously from one phase to the other. In contrast to this conception, reconstructive transformations are not directly symmetry connected and creation and/or breaking of bonds accompany the change of structure.

In this respect, the zircon-reidite pressure induced phase transition in ZrSiO<sub>4</sub> presents a paradigmatic case to study the nature of the transformation mechanism since the space group of the scheelite-type (reidite,  $I4_1/a$ ) lattice is a subgroup of that of zircon ( $I4_1/amd$ ); and the four-fold and eight-fold coordinations of, respectively, Si and Zr are present in both structures. In spite of this *a priori* displacive or distortive character, a number of experimental results point towards a reconstructive conversion for this phase transition with a volume collapse around 10% and pressure dependent kinetic activation barriers for the direct (around 1000 K and 300 K at 10 GPa and 20 GPa, respectively) and reverse transitions (1273 K at 0 GPa).

In this section, we will discuss, under the martensitic perspective, two transition mechanisms: a direct tetragonal ( $I4_1/a$ ) pathway originated by the group-subgroup relationship between zircon and reidite, and a quasi-monoclinic path as suggested by Kusaba *et al.* [73]. Our investigation is aimed at highlighting a variety of criteria that allow to discriminate among different transition pathways. The topological analysis of the ELF incorporates valuable information in this respect. Finding the least energetic pathway is related to one of the most puzzling problems of solid state physics, that of the determination of the most stable structure at particular pressure and temperature conditions. Although many advances have been made in this direction in the last decade [74–76], some fundamental questions are still unanswered. Responses to the reason underlying the stability of phases, in the sense of a

guiding general rule analogous to the VSEPR of molecules, are still lacking in the solid state. The searching should obviously be established in the direction of electron localization and chemical bonding in the crystalline realm. However, mechanistic studies are usually based on the calculated energetic profiles, a property that is difficult to generalize and simulate by simple models. A number of properties of the cell, the transformation itself and the interatomic interactions constitute very powerful tools in order to understand why a certain mechanism is favored over the others. Hence, chemical bonding along with the cell strains and atomic displacements will be analyzed in depth in order to understand their relationship with the energetic profile in the case of the zircon to reidite transition mechanism.

#### 6.4.1

##### **Computational details**

Total-energy calculations at selected unit-cell volumes were performed under the framework of the density functional theory using the Vienna ab initio simulation package VASP code [44] in connection with the projector-augmented wave PAW method [77]. The exchange and correlation energy was treated via the local density approximation GGA using the Perdew-Wang [43] parametrization. In both cases, high-precision calculations with a cut off energy of 500 eV for the plane-wave basis and converged with respect to the k-point integration were performed. In particular, the Brillouin zone integrations were carried out using the special k-point sampling of the Monkhorst-Pack type [45] with  $4 \times 4 \times 4$  grids. The optimization of the geometry at each volume was performed via a conjugate-gradient minimization of the total energy, using the Hellmann-Feynman forces on the atoms and stresses on the unit cell. For the energy calculation of the optimized crystal structures, the tetrahedron method with Blöchl correction was applied. In special, the total energies were converged to below 0.1 meV/atom and the geometry relaxation was considered to be completed when the total force on the atoms was less than 1 meV/Å. For the bonding analysis, the optimized structures obtained with VASP were recalculated with the CRYSTAL98 code [21] in order to obtain all electron wave functions.

In a second step, we convert the calculated energy-volume (per formula unit) points  $(E,V)$  into static (zero-temperature and zero-point vibrational contributions neglected) and finite-temperature pressure-volume  $(p,V)$  isotherms using numerical and analytical procedures coded in the GIBBS program [47]. Thermal contributions are included by means of a nonempirical quasiharmonic Debye-like model that only needs the set of  $(E,V)$  points and the calculated static bulk modulus to evaluate thermodynamic properties at different temperatures. We have found a good agreement between the results of several thermodynamic properties obtained within this model and those obtained

by Fleche [78] in zircon using a more sophisticated procedure that involves explicit evaluation of  $\Gamma$ -point vibrational frequencies. However, due to the approximate character of the Debye model, we mainly focus on the static results, the effect of temperature being only considered qualitatively in the discussion of the transformation equilibrium boundaries.

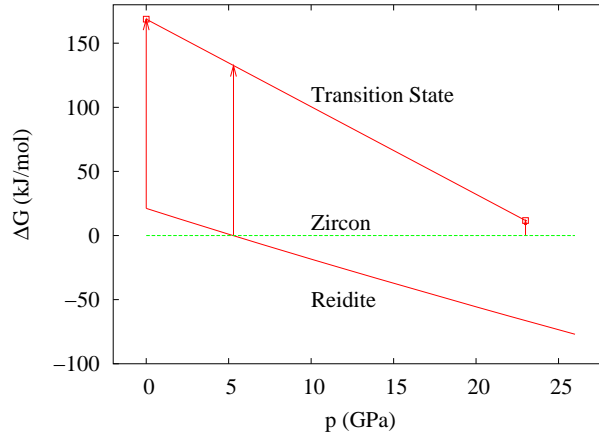
#### 6.4.2

#### The zircon-reidite phase transition

##### 6.4.2.1 Thermal barrier

The experimental facts associated with the stability of zircon and reidite polymorphs can be summarized as follows: (i) volume collapse is around 10-11% for zircon  $\rightarrow$  reidite phase transition, (ii) static experiments show that this transformation is observed at pressures in the range 10-15 GPa when temperature is increased up to 1000-1500 K [79–81], whereas at room temperature the transition is also possible if pressure is increased up to approximately 20-23 GPa [82, 83], (iii) shock wave studies found this transformation to occur very fast (microsecond time scale), and at much higher pressures (30-50 GPa) [73, 84, 85], (iv) zircon  $\rightarrow$  reidite transformation exhibits large hysteresis, zircon is not recoverable from reidite at zero pressure unless heated up to 1273 K [84], and (v) the thermodynamic boundary presents a positive Clapeyron slope [86].

To discuss theoretical results in relation to the above experimental data we should bear in mind the difference between our calculated equilibrium transition pressures ( $p_t$ ) and the experimental ones ( $p_{\text{exp}}$ ). That the zircon  $\rightarrow$  reidite transformation is kinetically hindered is obvious from the experimental data collected so far. Thus, when the parent and product phases are close to equilibrium, the energetic barriers associated with these transformations can be overcome only at sufficient high temperatures, and then, observed transition pressures may be compared with thermodynamic transition pressures. From the high temperature data, and the positive Clapeyron slope for this transformation [82, 86],  $p_t$  is expected to be below 10 GPa at room temperature. Our static value of around 5.3 GPa is in concordance with this expectation and is also in good agreement with the calculated values of Crocombette and Ghaleb [87] and Farnan *et al.* [88]. We have also evaluated the effect of temperature in the equilibrium pressure boundary of this transformation by including vibrational energy and entropy contributions to the static results with the Debye model. We found a qualitatively satisfactory picture with Clapeyron slope slightly positive in the temperature ranges covered by our calculations since  $p_t$  is computed to increase 1.9 GPa from 0 to 1800 K for zircon  $\rightarrow$  reidite transformation. This means that there is a small decrease of entropy



**6.18** Pressure dependence of the Gibbs energy (kJ/mol) of reidite relative to zircon according to present LDA calculations. Thermal barriers at 0 (reidite  $\rightarrow$  zircon),  $p_t$ , and 23 GPa (zircon  $\rightarrow$  reidite) denoted by arrows and calculated using also our Debye model.

associated to this transition, supporting the analysis of Finch and Hanchar in  $\text{ZrSiO}_4$  [86].

Under the assumption of no dependence of the barrier height on temperature, we may estimate the thermal energy in the 1000-1500 K range as the activation barrier for the equilibrium zircon  $\rightleftharpoons$  reidite [79, 81]. The validity of this analysis is illustrated by comparing the equilibrium boundary of this transformation with the experimental zircon  $\rightarrow$  reidite transition pressures of Knittle and Williams (23 GPa) [82] and van Westrenen *et al.* (19.7 GPa) [83] obtained at 300 K. The overpressure needed to observe the zircon  $\rightarrow$  reidite transformation at 300 K implies that the activation energy for the direct transformation has decreased with compression [82] in such a way that the thermal energy at 300 K is enough to overcome the barrier. Similarly, the reidite  $\rightarrow$  zircon transformation detected at zero pressure after heating up to 1273 K informs on the barrier height for the inverse transformation at this pressure.

A good estimation of such barrier heights is obtained by coupling the Debye model implemented in the GIBBS code [47] to our static total energy calculations. At their corresponding static equilibrium unit cells, Debye's temperatures ( $\Theta_D$ ) are computed for zircon ( $\Theta_D^z = 796$  K) and reidite ( $\Theta_D^r = 823$  K). The available vibrational energy for zircon at 300 K and 23 GPa evaluated within our Debye model is 65 kJ/mol, whereas for reidite at  $p = 0$  and 1273 K is 194

kJ/mol. Since we are interested in the static barriers, *i.e.* the difference between the static Gibbs energy of zircon (or reidite) and the static Gibbs energy of the transition state,  $G^\ddagger$ , we subtract the corresponding zero point energies, 53 kJ/mol for zircon at 23 GPa and 46 kJ/mol for reidite at zero pressure. Applying our linear hypothesis for  $\Delta G^\ddagger(p)$ , the thermal barrier at  $p_t$  can be evaluated (see Fig. 6.18). The value estimated amounts 133 kJ/mol which is equivalent (using either the vibrational energy of zircon or reidite corrected with the corresponding zero point energy) to a temperature of around 1200 K, in the range of Ono *et al.* experiments [79].

#### 6.4.2.2 Mechanism of the transition

We focus on the characterization of the zircon-reidite phase transition mechanism, *i.e.*, the microscopic description of the structural, energetic and bonding changes that take place across the transition pathway connecting both structures. The microscopic mechanism of the transition is described considering that the atoms throughout the crystal are displaced simultaneously and coherently from the zircon to the reidite structure following a transition pathway characterized by a specific space group. One transformation coordinate can be chosen to connect both structures in the same sense that a reaction coordinate monitors the mechanism of a chemical reaction. In spite of the obvious limitations, this martensitic modelization has shown to provide a valuable microscopic interpretation for many of the physical and chemical processes across phase transformations whether they display a displacive or reconstructive nature [60, 89–91].

In our study of the zircon  $\rightarrow$  reidite transformation at the thermodynamic transition pressure, we have chosen two possible mechanisms. The space group of reidite ( $I4_1/a$ ) being a subgroup of that of zircon ( $I4_1/amd$ ), the use of the common  $I4_1/a$  unit cell to describe the mechanism is in agreement with the *a priori* conception of this transition as displacive-like. The  $I4_1/a$  tetragonal transition path may be walked using either the O position or the  $c/a$  ratio as the transformation coordinate. For computational reasons, we have chosen  $c/a$ , which evolves from 0.9059 (zircon) to 2.1990 (reidite) at  $p_{tr}$ , and at each value of this coordinate we optimize the unit cell lattice parameter  $a_{tet}$  and the oxygen coordinates.

Since the experimental observations point to a reconstructive character of this transformation, we have also analyzed a quasi-monoclinic mechanism, proposed by Kusaba *et al.* [73] and recently used in the interpretation of the irradiation-induced stabilization of zircon at high pressure [92]. According to Kusaba *et al.*, this mechanism involves a two step process: in the first step, the reduction of volume towards the reidite size takes place by an opening of the  $\beta$  cell angle from 90° to approximately 114°, and, in a second step internal atomic displacements provide the final high pressure structure. The  $P\bar{1}$  refe-

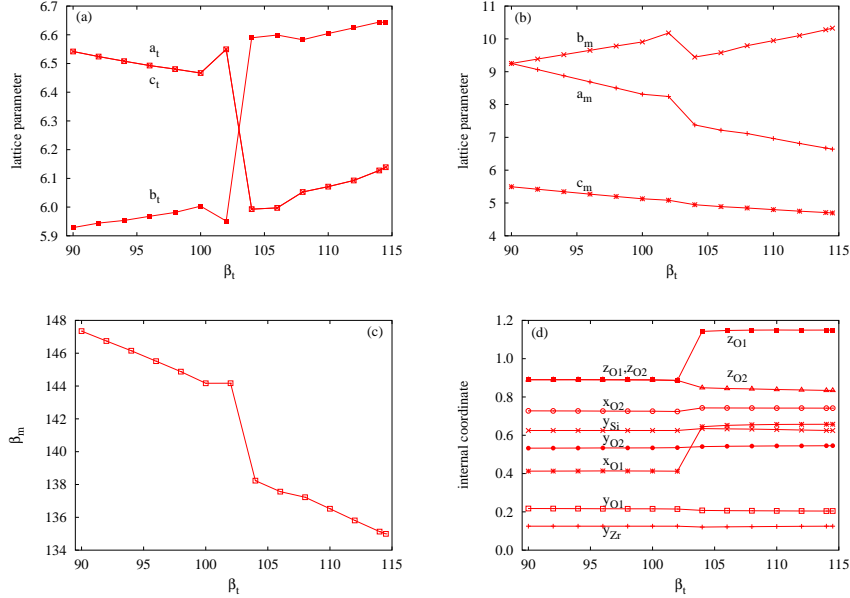
**6.19** Transition pressure structural properties (cell parameters and atomic positions) of zircon, reidite and the transition state (*TS*) for the tetragonal and monoclinic (both  $P\bar{1}$  and  $C2/c$  reference frames) mechanisms. For all of them,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ . See text for the discussion on the correspondence between atoms in zircon, *TS* and reidite structures.  $a$ ,  $b$  and  $c$  in Å.

|           | $I4_1/a$      |               | $P\bar{1}$ |           |         | $C2/c$        |           |               |
|-----------|---------------|---------------|------------|-----------|---------|---------------|-----------|---------------|
|           | Zircon        | Reidite       | Zircon     | <i>TS</i> | Reidite | Zircon        | <i>TS</i> | Reidite       |
| $a$       | 6.545         | 4.696         | 6.545      | 5.993     | 6.139   | 9.256         | 7.379     | 6.641         |
| $b$       | 6.545         | 4.696         | 5.930      | 6.590     | 6.641   | 9.256         | 9.445     | 10.327        |
| $c$       | 5.930         | 10.327        | 6.545      | 5.993     | 6.139   | 5.496         | 4.947     | 4.696         |
| $\beta$   | 90            | 90            | 90         | 104       | 114.51  | 147.35        | 138.24    | 135.00        |
| $x_{Zr}$  | 0             | 0             |            |           |         | 0             |           | 0             |
| $y_{Zr}$  | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ |            |           |         | 0.125         | 0.1205    | 0.125         |
| $z_{Zr}$  | $\frac{1}{8}$ | $\frac{1}{8}$ |            |           |         | $\frac{1}{4}$ |           | $\frac{1}{4}$ |
| $x_{Si}$  | 0             | 0             |            |           |         | 0             |           | 0             |
| $y_{Si}$  | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ |            |           |         | 0.625         | 0.6348    | 0.625         |
| $z_{Si}$  | $\frac{1}{8}$ | $\frac{5}{8}$ |            |           |         | $\frac{1}{4}$ |           | $\frac{1}{4}$ |
| $x_{O_1}$ | 0             | 0.8424        |            |           |         | 0.4120        | 0.6449    | 0.6576        |
| $y_{O_1}$ | 0.5653        | 0.4916        |            |           |         | 0.2174        | 0.2076    | 0.2044        |
| $z_{O_1}$ | 0.1946        | 0.2956        |            |           |         | 0.8892        | 0.1427    | 0.1492        |
| $x_{O_2}$ |               |               |            |           |         | 0.7273        | 0.7428    | 0.7416        |
| $y_{O_2}$ |               |               |            |           |         | 0.5327        | 0.5408    | 0.5456        |
| $z_{O_2}$ |               |               |            |           |         | 0.8892        | 0.8481    | 0.8340        |

reference frame is proposed to simulate the required distortion of the unit cell. However, full optimization under this symmetry group reveals that both  $\alpha$  and  $\gamma$  remain close to  $90^\circ$  along the whole transition.  $\beta_t$  is chosen as the transformation coordinate evolving from  $90^\circ$  (zircon) to  $114.51^\circ$  (reidite). Hence, the cell can be approximated to a quasi-monoclinic symmetry that can corresponds to the  $C2/c$  group ( $m$ ). These two low symmetry mechanisms (triclinic and monoclinic) are related by the following transformation matrices of the lattice vectors (first matrix,  $3 \times 3$  matrix  $\mathbf{P}$ ) and origin shifts (second matrix, column matrix  $\mathbf{p}$ ):  $(-1 \ -1 \ \frac{1}{2} / 0 \ 0 \ \frac{1}{2} / -1 \ 1 \ \frac{1}{2})$  and  $(\frac{3}{4} / \frac{1}{4} / \frac{1}{4})$ .

Table 6.19 collects the values of the cell parameters of zircon and reidite in these common cells at the zircon  $\rightarrow$  reidite transition pressure along with the structural description of the corresponding transition state unit cells. Normalized transformation coordinates  $\xi$  evolving from 0 (zircon) to 1 (reidite) are used for the tetragonal and monoclinic pathways, and are defined as follows:  $\xi_{tet} = [(c/a) - (c/a)_{zircon}] / [(c/a)_{reidite} - (c/a)_{zircon}]$ , for the tetragonal pathway, and  $\xi_t = (\beta_t - \beta_{t,zircon}) / (\beta_{t,reidite} - \beta_{t,zircon})$  for the monoclinic one.

The evolution of the optimized structural parameters along the monoclinic pathway is displayed in Fig. 6.20. Changes in the triclinic cell lattice param-



**6.20** (a)  $a_t$ ,  $b_t$ , and  $c_t$  parameters of the triclinic cell (in Å), (b)  $a_m$ ,  $b_m$ , and  $c_m$  parameters of the monoclinic cell (in Å), (c)  $\beta_m$  angle of the monoclinic cell (in degree), and (d) positions of the atoms in the monoclinic cell, in terms of the transformation coordinate  $\beta_t$  (in degree) for the monoclinic pathway.

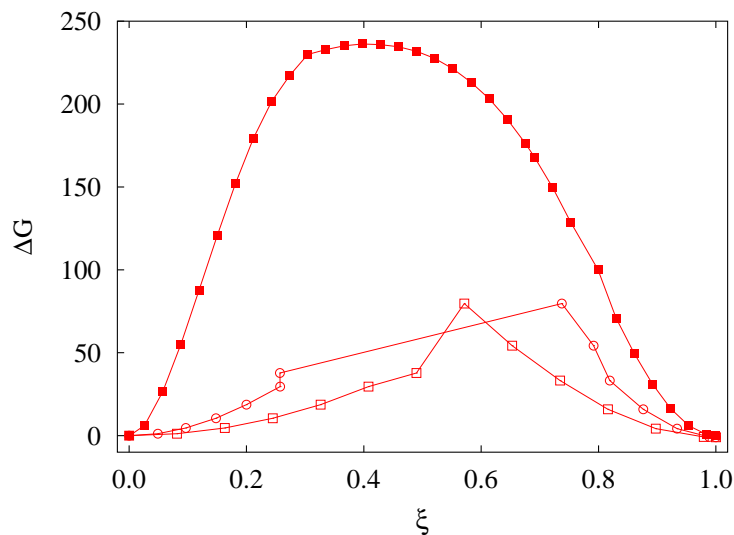
ters are smooth up to the neighborhood of the transition state where abrupt jumps occur ( $a_t$  and  $b_t$  values are interchanged when going from  $\beta_t = 102^\circ$  to  $\beta_t = 104^\circ$ ). This interchange is avoided in the monoclinic cell reference frame. Here,  $a_m$ ,  $b_m$ ,  $c_m$ , and  $\beta_m$  show smooth changes ( $a_m$ ,  $c_m$ , and  $\beta_m$  decrease and  $b_m$  increases, when  $\beta_t$  increases) except for a decreasing jump in  $a_m$ ,  $b_m$ , and  $\beta_m$  when passing from  $\beta_t = 102^\circ$  to  $104^\circ$ . As a result, volume follows a continuous and soft decreasing across the transition path from zircon to  $\beta_t = 100^\circ$ , a big decreasing jump from  $102^\circ$  to  $104^\circ$ , and a very soft decreasing from  $104^\circ$  to reidite. Two increasing volume regimes from  $\beta_t = 100^\circ$  to  $102^\circ$  and from  $\beta_t = 106^\circ$  to  $108^\circ$  could reveal some convergency problems in our calculations. Concerning atomic coordinates and as expected from the discussion above, we find negligible changes in Si and Zr coordinates, whereas for the oxygen crystallographic coordinates two well differentiated  $\beta_t$  ranges of a rather constant behavior appear in the transition path enabling the location of the transition state. In the  $C2/c$  reference frame,  $x_{O1}$  and  $z_{O1}$  suffer a remarkable jump



when passing from  $\beta_t = 102^\circ$  to  $104^\circ$ , while  $y_{O_1}$  and the  $O_2$  coordinates suffer minor changes. This behavior can be explained as due to the *phase inertia* associated with the high mechanical stability of the two structures, *i.e.*, the lattice parameters and the oxygen coordinates of intermediate quasi-monoclinic structures only suffer substantial deviations from the values in the zircon and reidite phases after  $\beta$  achieves values in the middle of the transition pathway, that is, for  $\xi_t$  values around 0.5.

According to the changes of lattice parameters and atomic coordinates discussed above, the monoclinic mechanism may be seen as a three consecutive step process: (i) zircon lattice deformation (from  $\beta_t = 90^\circ$  to  $102^\circ$ ); (ii) simultaneous lattice and inner deformations, the latter being related to oxygen displacements from their fractional coordinates in zircon to those in reidite (from  $\beta_t = 102^\circ$  to  $104^\circ$ ); and (iii) lattice deformation with atoms at new positions to obtain the reidite structure (from  $\beta_t = 104^\circ$  to  $114.51^\circ$ ). In step (ii), the structure suffers high volume reduction and high  $O_1$  displacements. In fact, the main contribution to the zircon  $\rightarrow$  reidite volume collapse at  $p_{tr}$  (-10.2%) comes from this step (ii), as illustrated by the relative changes of volume from zircon ( $\beta_t = 90^\circ$ ) to:  $\beta_t = 100^\circ$  (-2.6%),  $\beta_t = 102^\circ$  (-1.6%), and  $\beta_t = 104^\circ$  (-9.5%). Therefore, it is to be emphasized that, according to our calculations, the role of the oxygen displacements in the monoclinic mechanism seems to be more important than that suggested by Kusaba *et al.* [73].

The correspondence between atoms in zircon, optimized structures along the transition path (including the transition state, TS), and reidite has been obtained according to the minimum displacement criterion [93, 94] and is reflected in Table 6.19. This criterion is essential to help us in the identification and labeling of the atoms at each value of the transformation coordinate when some atomic positions change moderately from  $\xi_i$  to  $\xi_{i+1}$ . In all these cases, the displacements are calculated using the cell parameters of the structure at  $\xi_i$  and are denoted by  $\delta_{\xi_i}(\xi_{i+1})$  or simply by  $\delta(i-j)$ . For example, it has been very useful to establish the correspondence between O atoms in the  $c/a = 1.74$  and  $1.78$  structures of the tetragonal path. The minimum O displacement of  $1.2145 \text{ \AA}$  from  $c/a = 1.74$  to  $c/a = 1.78$  corresponds to the change of  $(x_O, y_O, z_O)$  from  $(0.1128, 0.4989, 0.2855)$  to  $(-0.1201, 0.4963, 0.2881)$  or  $(0.8799, 0.4963, 0.2881)$ . Of course, the corresponding values of  $\delta(\text{Zr} - \text{Zr})$  and  $\delta(\text{Si} - \text{Si})$  are zero, as the cationic positions are fixed across the tetragonal path. The minimum displacements criterion has also been useful to establish the correspondence between  $O_1$  atoms in the  $\beta_t = 102^\circ$  and  $104^\circ$  structures of the monoclinic path. The values of  $\delta(\text{Zr} - \text{Zr})$ ,  $\delta(\text{Si} - \text{Si})$ ,  $\delta(O_1 - O_1)$ , and  $\delta(O_2 - O_2)$  from  $\beta_t = 102^\circ$  to  $\beta_t = 104^\circ$  are (in  $\text{\AA}$ ):  $0.0462$ ,  $0.1006$ ,  $1.1521$ , and  $0.3362$ , respectively. The minimum  $O_1$  displacement of  $1.1521 \text{ \AA}$  from  $\beta_t = 102^\circ$  to  $\beta_t = 104^\circ$  corresponds to the change of  $(x_{O_1}, y_{O_1}, z_{O_1})$  from  $(0.4124, 0.2147, 0.8866)$  to  $(0.6449, 0.2076, 1.1427)$  or  $(0.6449, 0.2076, 0.1427)$  (see Fig.

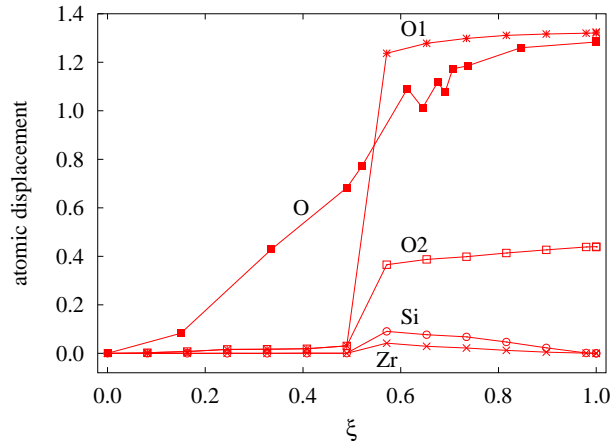


**6.21** Gibbs energy profiles for the tetragonal ( $I4_1a$ , full squares) and monoclinic ( $C2/c$ ) transition paths of the zircon  $\rightarrow$  reidite transformation at  $p_{tr}$ .  $\xi$  stands for the reduced transformation coordinates  $\xi_{tet}$  and  $\xi_t$ , respectively (see text). Two optimization levels are shown for the monoclinic mechanism, linear parametrization of the cell parameters in empty circles and full optimization in empty squares.

6.20d). In both, tetragonal and monoclinic analyses, the atomic correspondences obtained from the  $\delta$  values just given above are consistent with those obtained from the  $\delta_0$  values in passing from zircon to reidite (see below).

#### 6.4.2.3 The classical point of view: energetics

Gibbs energy profiles of both mechanisms are shown in Fig. 6.21, where  $G$  (relative to its value in zircon and reidite) is represented versus the normalized transformation coordinate  $\xi$ . The tetragonal pathway shows an activation barrier of 236 kJ/mol, too high compared with our previous estimation based on the observed temperatures at which the transition is observed at zero and high pressure. The transition state of the monoclinic pathway is situated at  $\beta_t \simeq 104^\circ$ , being the calculated value of the activation barrier around 80 kJ/mol. Given the approximations involved in our martensitic description of the mechanism, this value below the estimation of 133 kJ/mol suggests the relevance of surface and/or diffusion barriers to produce the reidite structure in the laboratory, and allows us to conclude that this transition has a reconstructive character at least at the thermodynamic transition pressure.



**6.22** Minimum atomic displacements  $\delta_0(i-j)$  in terms of the reduced transformation coordinates for the tetragonal (squares) and monoclinic (stars and circles) pathways (in Å).

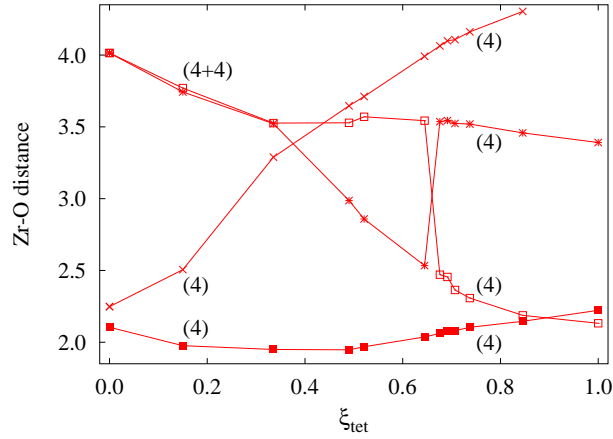
### 6.4.3

#### Alternative tools for discarding mechanisms

The calculated value of the experimental activation barrier deduced from the thermal simulation is compatible with the calculated monoclinic mechanism. A set of proofs, from the bonding and microscopic points of view, will be analyzed below that are consistent with discarding the tetragonal mechanism in favor of the monoclinic one, as well as with this bond reconstitution that highlights the reconstructive nature of the transition. Indeed, as we will show here, the tetragonal pathway involves the breaking of four bonds, whereas in the monoclinic mechanism, only two Zr-O bonds are broken as the two new Zr-O bonds appear. This gives rise to a much lower transition energy for the  $C2/m$  alternative.

#### 6.4.3.1 Atomic displacements

The information derived from the minimum displacements criterion also throws light to the process of bond breaking and/or bond formation during the phase transition. In Fig. 6.22, we show the atomic displacements  $\delta_0(i-j)$  (the subscript 0 denotes that the displacements are calculated using the cell parameters of zircon) in terms of the reduced transformation coordinates of both pathways. Values for selected points along the monoclinic pathway and for the reidite structure in both mechanisms are collected in Table 6.25. It



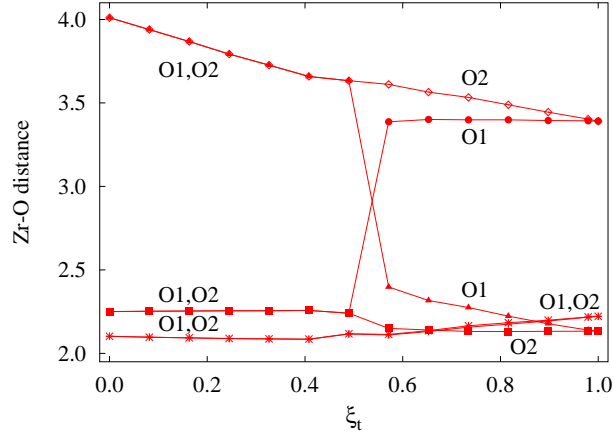
**6.23** Some Zr-O distances in terms of the reduced transformation parameter for the tetragonal pathway (in Å).

is interesting to compare the continuous increasing obtained for  $\delta_0(O-O)$  in the tetragonal pathway with the behavior observed for  $\delta_0(O_2-O_2)$  and  $\delta_0(O_1-O_1)$  in the monoclinic one: (i) very small values from zircon to  $\beta_t = 102^\circ$ , (ii) sharp increasing from  $\beta_t = 102^\circ$  to  $104^\circ$  (especially for  $\delta_0(O_1-O_1)$ ), and (iii) small increasing from  $\beta_t = 104^\circ$  to reidite. Note also the small values of  $\delta_0(Zr-Zr)$  and  $\delta_0(Si-Si)$  in the whole range of  $\xi$ , and particularly for  $\beta_t \leq 102^\circ$ , in this monoclinic pathway. These  $\delta_0(\xi)$  curves are a manifestation of the evolution of the atomic positions across the transition pathway and the greater changes that hinder the tetragonal alternative.

A comprehensive analysis of these displacements changes can be carried out in terms of the Zr-O distances across the pathways. The tetragonal path shows that the eight-fold coordination of Zr in zircon and reidite involves the breaking of four Zr-O bonds and the subsequent emergence of four new Zr-O bonds. The energetic toll for this enormous phase reconstruction is at the heart of its high energy barrier, as can be deduced from the the activation barrier being related to the four-fold coordination of Zr for  $c/a$  values around 1.3-1.5. These results for the  $I4_1/a$  tetragonal pathway allow us to rule out the consideration of the zircon  $\rightarrow$  reidite as a displacive transformation.

#### 6.4.3.2 Strain

The (symmetrical) Lagrangian finite strain tensor  $\eta$  associated to the zircon  $\rightarrow$  reidite transformation at  $p_{tr}$  is collected in Table 6.25. The chosen orthonormal



**6.24** Some Zr-O distances in terms of the reduced transformation parameter for the monoclinic pathway (in Å).

**6.25** Transition pressure linear strain finite tensor ( $\eta$ ), strain ( $S$ ) and minimal displacements of the atoms ( $\delta_0(i-j)$ ) in reidite and some intermediate states for the tetragonal and monoclinic (both  $P\bar{1}$  and  $C2/c$  reference frames) mechanisms. Zircon is taking as the reference structure. See text for definitions of  $\eta$ ,  $S$  and  $\delta_0(i-j)$ .  $\delta_0(i-j)$  in Å.  $\beta_t = 102^\circ$ ,  $\delta^1 = \delta_0(\text{Zr} - \text{Zr})$ ,  $\delta^2 = \delta_0(\text{Si} - \text{Si})$ ,  $\delta^3 = \delta_0(\text{O}_1 - \text{O}_1)$  and  $\delta^4 = \delta_0(\text{O}_2 - \text{O}_2)$ .

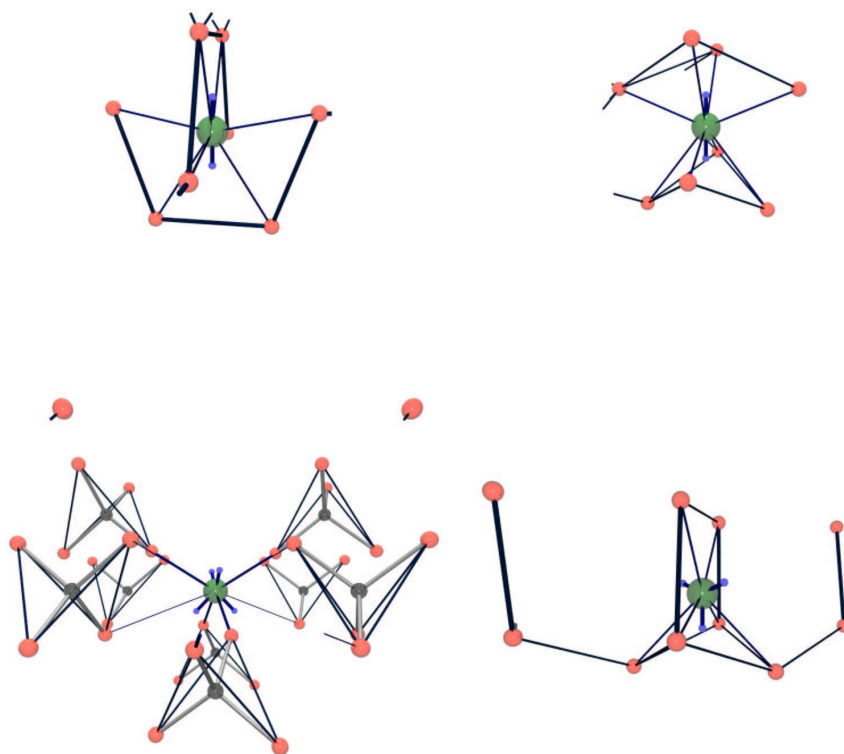
|             | $I4_1/a$ |           | $P\bar{1}$ |         | $C2/c$    |         |         |
|-------------|----------|-----------|------------|---------|-----------|---------|---------|
|             | Reidite  | $\beta_t$ | $TS$       | Reidite | $\beta_t$ | $TS$    | Reidite |
| $\eta_{11}$ | -0.2426  | 0.0012    | -0.0804    | -0.0601 | -0.1030   | -0.1819 | -0.2426 |
| $\eta_{22}$ | -0.2426  | 0.0038    | 0.1177     | 0.1271  | 0.1053    | 0.0211  | 0.1223  |
| $\eta_{33}$ | 1.0162   | 0.0012    | -0.0804    | -0.0601 | 0.0038    | 0.1177  | 0.1271  |
| $\eta_{13}$ | 0        | -0.1042   | -0.1015    | -0.1825 | 0         | 0       | 0       |
| $S$         | 0.3575   | 0.0491    | 0.0726     | 0.1000  | 0.0491    | 0.0726  | 0.1000  |
| $\delta^1$  | 0        | 0.0001    | 0.0419     | 0       | 0.0001    | 0.0419  | 0       |
| $\delta^2$  | 0        | 0.0008    | 0.0906     | 0       | 0.0008    | 0.0906  | 0       |
| $\delta^3$  | 1.2866   | 0.0309    | 1.2370     | 1.3246  | 0.0309    | 1.2370  | 1.3246  |
| $\delta^4$  |          | 0.0307    | 0.3654     | 0.4381  | 0.0307    | 0.3654  | 0.4381  |

reference frame has the following orientation with respect to the common cell zircon frame for the  $C2/m$  pathway:  $\vec{e}_1 = \vec{a}_m/a_m$  and parallel to  $\vec{a}_1 + \vec{b}_1$ ,  $\vec{e}_2 = \vec{b}_m/b_m$  and parallel to  $\vec{a}_1 - \vec{b}_1$ ,  $\vec{e}_3 = 1.56065 \vec{a}_m/a_m + 1.85355 \vec{c}_m/c_m$  and parallel to  $\vec{b}_1$  and to  $\vec{c}_1$ ,

The strain tensor has the diagonal form  $(\eta_{11} \ 0 \ 0 / 0 \ \eta_{11} \ 0 / 0 \ 0 \ \eta_{33})$  for the tetragonal pathway, the principal direction of the tensor corresponding to the unique eigenvalue ( $\vec{e}_3$ ) being parallel to the symmetry axis 4, and the form  $(\eta_{11} \ 0 \ \eta_{13} / 0 \ \eta_{22} \ 0 / \eta_{13} \ 0 \ \eta_{33})$  for the monoclinic one. The parameter  $S$  included in Table 6.25 is a measure of the lattice distortion defined as the square root of the sum of squared eigenvalues of strain tensor  $\eta$  divided by three [93, 94]. Small values of  $S$  and  $\delta_0(i - j)$  suggest an *a priori* competitive mechanism. Notice that  $\delta_0(i - j)$  is greater in the monoclinic than in the tetragonal pathway. However, the number of O atoms involved in this displacement is four in the tetragonal mechanism and only two in the monoclinic one. Besides, the monoclinic mechanism is expected to be preferred to the tetragonal one because it implies a rather smaller lattice strain. The bigger value of  $S$  in the tetragonal pathway comes mainly from the large elongation along the  $c$  axis of zircon needed to achieve the reidite structure in this mechanism (compare the values of  $\eta_{33}(I4_1a)$  and  $\eta_{33}(C2/c)$  shown in Table 6.25) [73].

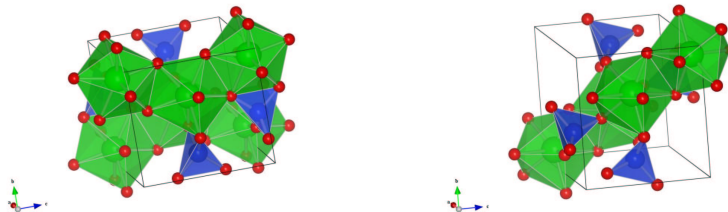
#### 6.4.3.3 Chemical bonding

As it has been seen in the section 6.3, outer core electrons are disposed in the shell according to a minimization of the repulsion with surrounding valence basins [95], and not merely opposed to ligands, as was previously suggested [96]. The representation of ELF maxima in the different phases of ZrSiO<sub>4</sub> clearly supports this *core shell electron repulsion theory* (CSERP), where the outer core electrons of Zr are disposed pointing to the “ spare” space in each of the structures (Figs. 6.26). Both in zircon and reidite (Fig. 6.26a-b), the 8-folded sphere of coordination of Zr is disposed forming two cages (distorted squared-based pyramids in the vertical axes of the figure). Hence, the ELF outer core maxima of Zr (*Outer Core Maxima*, OUM) occupy the voids in between the cages, so that two OUM (up and down) are found for both polymorphs. In other words, in both cases the coordination of Zr can be understood as two groups of four oxygens, and the OUM pointing at the middle of them, so that the main change from one situation to the other is the spatial disposition of oxygens. In the zircon case, oxygens share the same SiO<sub>4</sub> tetrahedron (Fig. 6.27a), whereas in the reidite, they belong to different silicon subunits (Fig. 6.27b). During the transition, ZrO<sub>8</sub> and SiO<sub>4</sub> polyhedra go from an alternated disposition, forming chains through edge sharing, to a distribution where ZrO<sub>8</sub> and SiO<sub>4</sub> are linked by corners. This environment change requires a reconstructive flip of silicon tetrahedra. The SiO<sub>4</sub> flip takes place in the neighborhood of the transition state and can be associated with the increase of energy in the Gibbs energy profile. Thus, the tilting of the SiO<sub>4</sub> tetrahedra to pass from the sharing with the ZrO<sub>8</sub> bidisphenoid of a O-O edge in zircon to a O corner in reidite involves an energy barrier high enough to hinder the phase transformation at ambient temperature.

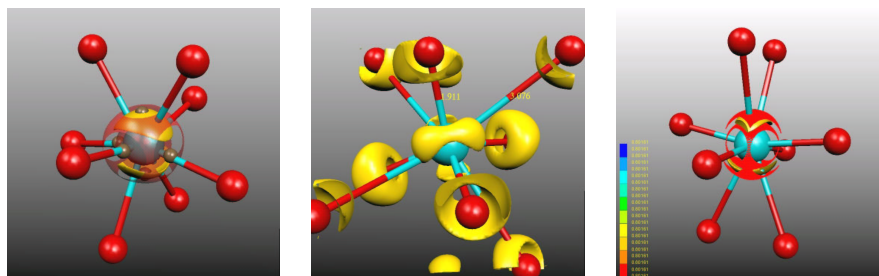


**6.26** Evolution of ELF maxima along the monoclinic and tetragonal pathways. a) zircon b) reidite c) tetragonal intermediate d) monoclinic intermediate.

The disposition of OUM according to the CSERP reflects in an indirect and subtle way the coordination of elements, and hence is able to provide insight into ionic interactions, otherwise difficult to handle. Due to the high symmetry of the tetragonal mechanism, the transition state involves the simultaneous rupture of the bonds of the second coordination sphere, as the new  $O_4$  group is approaching. This breaking of bonds can be followed by means of ELF along the transition pathway. Fig. 6.26c shows how half of the oxygens have left their original position, so that they are now occupied by the OUM in a pseudo-tetrahedral disposition, complementary to that of the remaining



**6.27** In the zircon structure,  $\text{ZrO}_8$  and  $\text{SiO}_4$  polyhedra alternate to form chains through edge sharing, whereas in reidite  $\text{ZrO}_8$  and  $\text{SiO}_4$  are linked by corners.



**6.28** ELF isosurface showing the interactions in  $\text{ZrSiO}_4$  along the tetragonal pathway.

oxygens. The structuration of the Zr core along the tetragonal pathway is also shown in Fig. 6.28, where the change from two to four outer core basins (TS), and back to two (reidite) along the mechanism is highlighted.

The transition along the monoclinic pathway implies the rupture of two bonds, whereas the other six remain in the active coordination of Zr along the transformation. Fig. 6.26d shows how the transition state associated with the flipping of  $\text{SiO}_2$  tetrahedra keeps in the bottom of the figure one of the  $\text{O}_4$  cages with its Zr OUM. The top part of the coordination maintains two oxygens at their position, whereas the two Zr OUM at the top highlight the position of the outgoing ligands. It can be seen that the monoclinic pathway favors the correct electron localization for the minimal reorganization along the pathway, whereas the tetragonal one, supports a new Zr coordination. Moreover, the number of broken bonds along the latter clearly stands for the suitability of the monoclinic description, where the coordination remains close to that of the stable phases at all points.



## 6.4.4

**Conclusions**

We have used a first-principles strategy to study two transition pathways connecting zircon and reidite at high pressure (the zircon-reidite thermodynamic transition pressure). A tetragonal  $I4_1a$  pathway produces an unrealistic description of the transformation mechanism giving rise to a very high activation Gibbs energy and to intermediate structures with tetracoordinated Zr atoms. A previously proposed low symmetry triclinic unit cell has been shown to correspond to a monoclinic  $C2/c$  path that provides a reasonable activation Gibbs energy. We have revisited a set of proofs, from the bonding and microscopic points of view that are consistent with discarding the tetragonal mechanism in favor of the monoclinic one, as well as with the reconstructive nature of the transition. The analysis of atomic displacements has shown that the tetragonal pathway involves the breaking of four bonds, whereas in the monoclinic mechanism, only two Zr-O bonds are broken as the two new Zr-O bonds appear. The ELF analysis of the intermediates not only confirmed this assumption but it also revealed that the monoclinic intermediate required a much smaller reorganization than the tetragonal one, where the four folded intermediate gives rise to a transition state that is not similar to zircon, nor to reidite. The analysis of the lattice strains involved in the transitions has shown that the tetragonal transformation involves a greater lattice strain due to the elongation of the  $c$  axis. All in all, we have shown that atomic displacements, transition energy and chemical bonding are but different faces of the same coin, and can all be used and combined in mechanistic analysis and in the complex practice of discarding mechanisms.

## 6.5

### P: portraying the pseudogap opening

Since their discovery in the group I and II metals, complex and incommensurately modulated phases have been observed in a wide variety of elements at high-pressure [97,98]. The early theoretical picture of the appearance of complex phases at high pressure was that they arose due to the complicated structure of *d*-orbitals occupied under pressure by *s* – *d* electron transfer. This explanation, however, is incompatible with the recent discovery of complex phases at intermediate pressures in lithium, sulphur, selenium and tellurium [97,98]. In most cases, the picture of structural complexity arising from the opening of a pseudogap at the Fermi level due to Fermi surface-Brillouin zone (FSBZ) interactions, appears to be more relevant [99], and unifies the picture with that found in tetravalent materials [100], and even high pressure liquids [101,102].

A recent addition to the list of complex high-pressure phases, and, in particular, to those such phases which are stable above 100 GPa, is that of the “intermediate” phase of phosphorus, P-IV, which is stable between 107 GPa and 137 GPa [103]. Long thought to have a complex structure [103], it has recently attracted a number of computational studies [104–107] which, using full potential linear muffin-tin orbital (FPLMTO) and the frozen core all-electron projector augmented wave methods, have proposed a number of different structures: an orthorhombic *Imma* structure with atoms on *4e* sites [104]; a host-guest Ba-IV type structure [105]; and, most recently, an orthorhombic *C2mm* structure with atoms on *2a* and *2b* sites [107]. Metadynamics simulations [106] have also concluded that the structure is monoclinic, but with the atoms possessing a modulated pattern.

Very recently, experimental studies of P-IV have reported it as having a previously-unobserved incommensurately-modulated structure [108], with an atomic arrangement very similar to that proposed in the metadynamics simulation [106]. Perhaps the most striking thing about the incommensurate structure of P-IV is the very large amplitude of the modulation, which results in atomic displacements some 15% of the unit cell length, approximately 0.4 Å, much larger even than that observed previously in Te-III [109] at the much lower pressure of 5 GPa [109]. P-IV is also unique amongst the incommensurate elements in that the strongly modulated phase lies between two phases with extremely simple crystal structures - simple cubic up to 107 GPa, and simple hexagonal above 137 GPa [103]. While the average structure of the incommensurate phase can be seen to be intermediate between those of the two much simpler structures [108], previous studies cast no insight into *why* the structure should be modulated. In this section we will present a consistent picture of the structures and transitions of P-IV, based on the x-ray powder-diffraction studies and theoretical calculations carried out at the SUPA group

of Edimburgh. For the sake of completeness these results are included along with the ELF approach carried out in our laboratory.

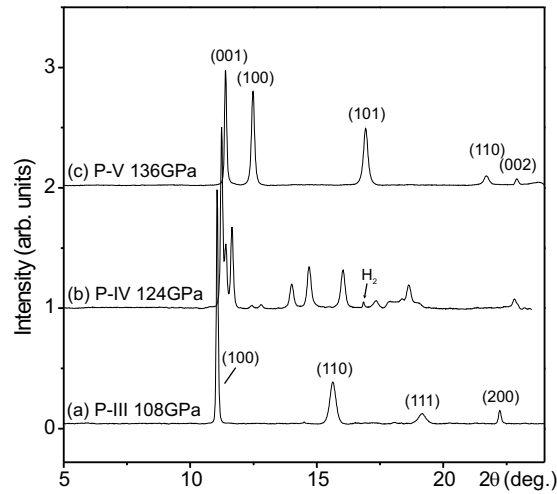
### 6.5.1

#### X-Ray diffraction study

Powder diffraction data were collected on station ID09a at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, using an incident x-ray wavelength of  $\sim 0.41 \text{ \AA}$  and a beamsize of  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ . The powdered sample of orthorhombic black-P was provided by Dr U. Schwarz (Dresden) and was loaded into two diamond-anvil cells equipped with bevelled diamonds and with either He or H<sub>2</sub> as a pressure transmitting medium. A third pressure cell, also equipped with bevelled anvils, was loaded with no pressure medium. A few grains of polycrystalline tantalum (grain size 2-3 $\mu\text{m}$ ) were enclosed with the samples for pressure measurement via the Ta equation of state [110]. The sharpest diffraction peaks were obtained from the sample enclosed in the H<sub>2</sub> pressure medium, and it was therefore with this sample that the majority of the diffraction data were obtained. The diffraction data were collected on an image-plate detector placed approximately 367 mm from the sample. To improve powder averaging, the sample was oscillated by  $\pm 3^\circ$  during the 60 s exposures. The resulting two-dimensional diffraction images were integrated using FIT2D [111] to give standard diffraction profiles. Rietveld refinement of these profiles was performed using the JANA2000 software package [112].

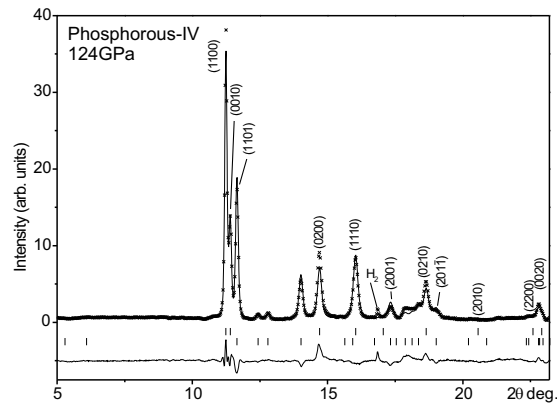
On pressure increase, diffraction patterns from the simple cubic (SC) phase were observed up to 110(2) GPa, at which point additional peaks from the intermediate phase were observed. Further pressure increase resulted in the disappearance of all the SC peaks, and single-phase patterns of the intermediate phase were observed up to 131(1) GPa, at which pressure diffraction peaks from the simple hexagonal (SH) phase appeared. These remained up to 139 GPa, the highest pressure reached in this study. Diffraction profiles from single-phase samples of the three different phases are shown in Fig. 6.29.

The diffraction pattern from the intermediate phase is the same as that reported by Fujihisa *et al.* [108], and all the diffraction peaks can be accounted for by the modulated structure they propose, that is, superspace group  $Cmmm(00\gamma)s00$  with a P atom located on the  $2a$  site at (0,0,0). At 124 GPa, the orthorhombic lattice parameters are  $a_o=2.766(1) \text{ \AA}$ ,  $b_o=3.204(1) \text{ \AA}$  and  $c_o=2.064(1) \text{ \AA}$ , atomic volume  $9.146(4) \text{ \AA}^3$ , with  $\gamma=0.267(1)$  and a modulation amplitude  $B_{1,x}=0.159(1)$ . All parameters are in excellent agreement with those reported by Fujihisa *et al.* at the very similar pressure of 125 GPa [108]. A Rietveld refinement of incommensurate P-IV at 124 GPa is shown in Fig. 6.30, and the pressure dependence of the atomic volume is shown in Fig. 6.31. The relative volume changes ( $\Delta V/V_{trans}$ ) at the III $\rightarrow$ IV and IV $\rightarrow$ V at 110(2) and

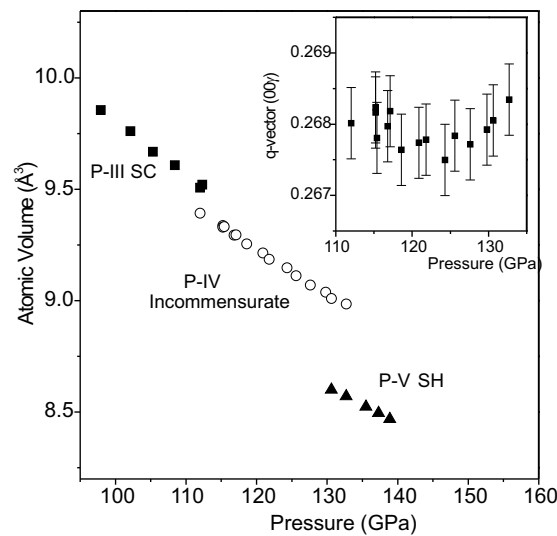


**6.29** Diffraction profiles from (a) simple cubic P-III at 108 GPa, (b) intermediate phase P-IV at 124 GPa and (c) simple hexagonal P-V at 136 GPa. The background arising from Compton scattering in the diamonds anvils has been subtracted from all three profiles. The additional sharp peak in profile (b) is from the H<sub>2</sub> pressure transmitting medium.

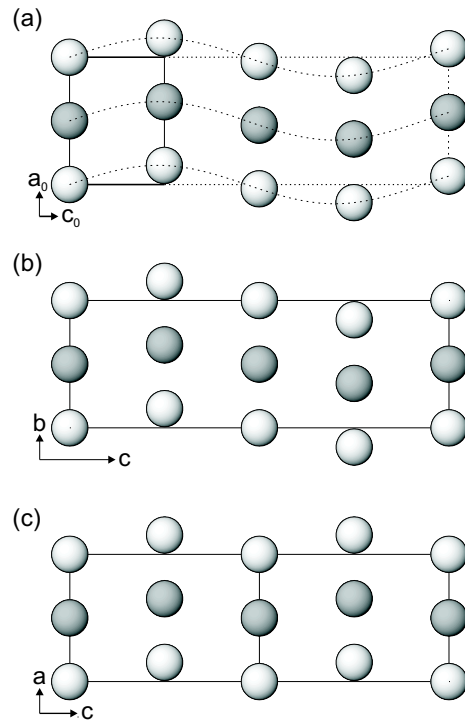
131(1) GPa are 1.4(1)% and 4.5(1)%, respectively, both some  $\sim 1\%$  smaller than the values reported by Fujihisa *et al* [108]. The inset in Fig. 6.31 shows the pressure dependence of the incommensurate wavevector ( $00\gamma$ ), which is independent of pressure across the stability range of P-IV. Refinements of the modulation amplitude showed that it increases with pressure, in agreement with the behavior reported by Fujihisa *et al*, from 0.132(1) to 0.159(1) over the pressure range 115 GPa to 130 GPa. This behavior is in marked contrast to the incommensurate modulations in Se and Te which decrease rapidly with pressure [109, 113].



**6.30** Rietveld refinement of P-IV at 124 GPa. The upper and lower tick marks below the profile show the peak positions of the main and satellite reflections, respectively. The indices of some of the Bragg peaks are given. The Bragg peak from the  $H_2$  pressure medium is also indicated.



**6.31** Pressure dependence of the atomic volume of simple cubic (SC) P-III, incommensurate P-IV and simple hexagonal (SH) P-V, showing the first-order nature of both the III-IV and IV-V transitions. The inset shows the pressure dependence of the incommensurate wavevector ( $00\gamma$ ).



**6.32** a) Four unit cells of the incommensurately modulated structure of P-IV as seen looking down the  $b$ -axis. The dotted line shows the modulation wave. b) Structure of the  $Cmc1$  and c)  $C2mm$  approximants shown in  $a$ -axis and  $b$ -axis projections, respectively. Two unit cells of the  $C2mm$  approximant are shown for ease of comparison with the  $Cmc1$  approximant. In all three structures, the dark grey atoms are located at a height of (a and c)  $y = \frac{1}{2}$  or (b)  $x = \frac{1}{2}$ .

Our experimental data thus fully corroborate both the recent report of Fujihisa *et al.* [108], and the metadynamics simulations of Ishikawa *et al.* [106]: P-IV is incommensurate with a large, almost pressure independent, modulation.

### 6.5.2

#### Commensurate approximations

The description of incommensurate structures is a major problem for first principles electronic structure calculations, which are limited to periodic structures as a consequence of employing periodic boundary conditions. Calculations usually involve approximant cells trying to describe the real physics of the incommensurate cell. In phosphorus, since  $\frac{1}{\gamma}=3.74$ , phase IV is best

approximated by a rational approximant corresponding to  $\gamma = \frac{1}{4}$ , and a quadrupling of the unit cell along the  $c$ -axis. The resulting commensurate structure has space group  $Cmcm$  with  $a_{Cmcm} = b_0$ ,  $b_{Cmcm} = a_0$ ,  $c_{Cmcm} = 4c_0$  and with two P atoms on the  $4a(0,0,0)$  and  $4c(0,y,\frac{1}{4})$  sites (see Fig. 6.32b). The  $y$  coordinate of the atom on the  $4c$  position is 0.159, the same as the  $B_{1x}$  modulation amplitude in the incommensurate description of the structure. It should be noted that the 8-atom cell  $Cmcm$  approximant corresponds to a particular choice (locked in) of phase in the modulation wave that does not affect the definition of the incommensuration.

While this 8-atom  $Cmcm$  structure is the best commensurate approximant to the true incommensurate structure, previously-proposed structures for P-IV can also be observed to be (poorer) approximants. The orthorhombic  $Imma$  structure of Ahuja [104] corresponds to a distortion of the unmodulated  $Cmmm$  structure according to the irreducible representation  $T3-$  (associated with a doubling of the  $c$  axis). The unit cell of the  $Imma$  structure is then  $2c_0 \times b_0 \times a_0$ , and hence involves a doubling (rather than a quadrupling) of the incommensurate unit cell. However, the  $Imma$  structure does not include the atomic displacements required to model the modulation.

A better approximant is given by the orthorhombic  $C2mm$  structure of Mikhaylushkin *et al.* [107], where, using their computed axial ratios and our experimental atomic volume of  $9.15 \text{ \AA}^3$  at 124 GPa, the lattice parameters would be  $a_{C2mm} = 2.753 \text{ \AA}$ ,  $b_{C2mm} = 3.220 \text{ \AA}$ , and  $c_{C2mm} = 4.129 \text{ \AA}$ . These are very close to experimental values at the same pressure (see section II above), with a doubling of the  $c_0$ -axis. The  $C2mm$  approximant (see Fig. 6.32c) also incorporates the displacement of successive atomic planes along the incommensurate direction, but, because of the doubling (rather than quadrupling) of the  $c_0$ -axis, the modulation is zig-zag-zig-zag, rather than the correct zig-zag-zag-zig displacements of the  $Cmcm$  approximant. However, the amplitude of the displacement of successive layers of 0.15 is close to the experimental value.

As space group  $C2mm$  is a subgroup of  $Cmcm$ , both structures can be described using the  $C2mm$  subgroup - or  $Amm2$  in its standard setting. The relationship between the two descriptions is given in Table 6.33.

### 6.5.3

#### Computational details

First-principles total-energy calculations were carried out within the density-functional theory (DFT) formalism with a plane-wave pseudopotential approach, as implemented in the Vienna *ab initio* simulation package [44]. We used Perdew-Wang generalized gradient (GGA) exchange-correlation functional [43] and the projector augmented wave (PAW) all-electron description of the electron-ion-core interaction [77]. Brillouin zone integrals were approximated

using the method of Monkhorst and Pack [45], and the energies converged to 1 meV with respect to k-point density and 0.2 meV with respect to plane wave cutoff (319 eV). For each lattice we calculated the total energy per atom ( $E$ ) at a number of selected values of the volume per atom ( $V$ ), relaxing the atomic coordinates and lattice parameters subject to the constraints of symmetry and volume conservation. All structural relaxations were performed via a conjugate-gradient minimization of the total energy using the Methfessel-Paxton method. For the final calculation of the optimized crystal structures the tetrahedron method with Blöchl correction was used. The variation with hydrostatic pressure of the lattice parameters and atomic coordinates has been obtained by means of numerical and standard equations of state fittings to the sets of computed ( $E, V$ ) points [47]. This procedure also provides  $G(p)$  curves in the static approximation (zero temperature and neglecting zero point vibrational contributions).

Phonon frequencies were calculated within density-functional perturbation theory [114] as implemented in the `Quantum-ESPRESSO` code [115]. The total energies required in the calculation of the phonons were obtained using the same Perdew-Wang parametrization of the exchange correlation potential. The ion-electron-interaction was described by an ultrasoft pseudopotential with nonlinear core corrections generated according to the Vanderbilt scheme [116]. The electronic wave function and the charge density were expanded with a kinetic energy cutoff of 408.17 and 4081.71 eV, respectively. Brillouin-zone integrations were performed using the same grids as in the `VASP` calculations.

To compute the full phonon dispersion curves, we computed the interatomic force constants by Fourier transformation of the dynamical matrices computed on (8, 8, 8) and (6, 6, 6) regular  $q$ -point grids. It is important to note that the description of the incommensuration requires a much finer mesh along the direction where the incommensuration appears. Due to the fact that in metallic systems the direct computation of the dynamical matrix in a specific  $q$  point requires its inclusion in the  $k$ -point grid, i.e.  $k = q + k'$ , it demands finer  $k$ -point sampling of the Brillouin zone.

Finally, the topological analysis of ELF was performed using our new code (Section 3.5) with the aim of characterizing the chemical bonding [117]. To this end, the `VASP` optimized structures were recalculated with the `CRYSTAL98` code [21] using the same exchange and correlation functionals as in the pseudopotential calculations in order to obtain all electron wave functions, required for a reliable and quantitative analysis of the ELF topology.



## 6.5.4

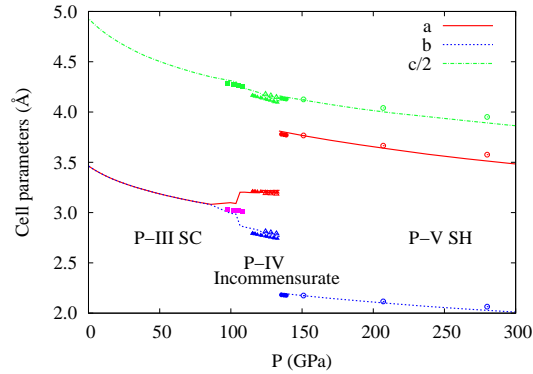
**Analysis of the incommensurate phase stability**6.5.4.1 **Total energy calculations**

The evolution of the calculated cell parameters with pressure for the simple cubic (SC) P-III, incommensurate P-IV (using the *Cmcm* approximant) and the simple hexagonal (SH) P-V phases, along with the experimental data, is shown in Fig. 6.34. To minimize sampling errors all three structures were described using the 8-atom *Cmcm* structure, which, in the case of SC and SH, has  $y_{P(4c)}=0$  and is therefore unmodulated. The transformations of the cell parameters and atomic coordinates from the conventional SC and SH cells, the unmodulated *Cmmm* cell and the 8-atom *Cmcm* and 4-atom *C2mm* approximants to a common orthorhombic cell that contains 8 atoms and belongs to the *Amm2* space group (the conventional setting of the *C2mm* space group) are given in Table 6.33.

**6.33** The SC, SH, average *Cmmm*, *Cmcm* approximant and *C2mm* approximant structures of phosphorus, as described in a common orthorhombic structure with spacegroup *Amm2*.

|       | SC ( <i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> ) | SH ( <i>P6</i> / <i>mmm</i> ) | orth1 ( <i>Cmmm</i> ) | orth2 ( <i>Cmcm</i> )  | orth3 ( <i>C2mm</i> )     |
|-------|-------------------------------------|-------------------------------|-----------------------|------------------------|---------------------------|
|       | $a_c$                               | $a_h, c_h$                    | $a_o, b_o, c_o$       | $a, b, c, y$           | $a_a, b_a, c_a, x_1, x_2$ |
| $a_S$ | $4a_c$                              | $4c_h$                        | $4c_o$                | $c$                    | $2c_a$                    |
| $b_S$ | $\sqrt{2}a_c$                       | $\sqrt{3}a_h$                 | $b_o$                 | $a$                    | $b_a$                     |
| $c_S$ | $\sqrt{2}a_c$                       | $a_h$                         | $a_o$                 | $b$                    | $a_a$                     |
| P(4c) | $(\frac{1}{4}, 0, 0)$               | $(\frac{1}{4}, 0, 0)$         | $(\frac{1}{4}, 0, 0)$ | $(\frac{1}{4}, 0, 0)$  | $(\frac{1}{4}, 0, x_1)$   |
| P(2a) | $(0, 0, 0)$                         | $(0, 0, 0)$                   | $(0, 0, 0)$           | $(0, 0, y)$            | $(0, 0, x_2)$             |
| P(2b) | $(\frac{1}{2}, 0, 0)$               | $(\frac{1}{2}, 0, 0)$         | $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ | $(\frac{1}{2}, 0, -y)$ | $(\frac{1}{2}, 0, x_2)$   |

As can be seen in Fig. 6.34, good agreement is found between theory and experiment, especially for the SC and SH phases. It should also be noted that optimization of the unmodulated *Cmmm* structure resulted in it always reverting back to the SC or SH structures, depending on the volume considered. For the incommensurate phase, the *Cmcm* approximant calculation leads to an overestimation of the volume by about 2% with respect to the experimental value as a consequence of  $\approx 0.8\%$  and  $0.6\%$  bigger  $b$  and  $c$  cell parameters. The reason for this comes from the nature of the incommensuration, in which planes of atoms perpendicular to the incommensurate  $c$  axis are displaced along the  $\pm b$  axis. Interestingly, and as a consequence of the similar local environments, structural optimization of the *C2mm* structure proposed by [107] at selected pressures also showed good agreement with the experimental values, having, however, slightly bigger discrepancies for the  $b$  and  $c$  axes that led to a poorer



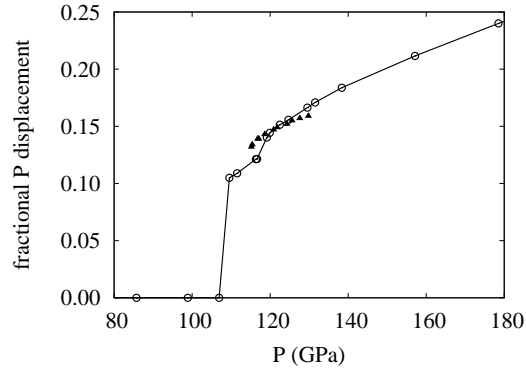
**6.34** Calculated cell parameters of the SC, SH and  $Cmcm$  approximant phase, all calculated using the  $Cmcm$  structure (lines). Solid and open symbols show our, and previous [118], experimental data, respectively. Also shown are the calculated cell parameters at selected pressures (open triangles) obtained using the  $C2mm$  approximant of Mikhailushkin *et al.* [107].

description of the incommensuration. As a consequence, the  $Cmcm$  approximant has lower enthalpy and is the most favored structure amongst those investigated.

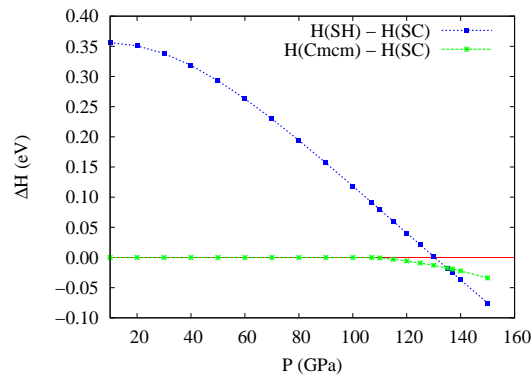
Calculated values of the modulation amplitude in P-IV, as obtained from the fractional displacement of the P4(c) atom along the  $b$  axis, are shown in Fig. 6.35. It can be seen that the modulation amplitude increases with pressure, in agreement with the experimental data. The calculated enthalpies of the SC, SH and  $Cmcm$  approximant phases as a function of pressure are shown in Fig. 6.36. The stability range of the  $Cmcm$  approximant structure is 108 GPa to 136 GPa, in excellent agreement with the experimental values of 110(2) GPa to 131(1) GPa for the incommensurate phase.

#### 6.5.4.2 Dynamical stability

Since the incommensurate phase can be formed by symmetry breaking, it is interesting to analyze the phonon dispersion curves of both the SC and the SH structures with increasing and decreasing pressure, respectively, in order to detect any instability associated with the transition to the incommensurate phase. From group-theoretical analysis [119],  $Cmmm(0,0,\gamma)s00$  arises from the irreducible representation (IR)  $\Delta_5$  associated with the  $\mathbf{k}$  vector  $\Delta = (0,\beta,0)$  (in the  $\Gamma$ -X direction) and from the IR  $\Delta_6$  associated with the  $\mathbf{k}$  vector  $\Delta = (0,0,g)$  (in the  $\Gamma$ -A direction) for the SC and SH phases, respectively.



**6.35** Calculated pressure dependence of the modulation amplitude in P-IV. Open and closed symbols show our calculated and experimental data, respectively.



**6.36** Calculated pressure dependence of the enthalpies of the *Cmc* and SH phases relative to that of the SC phase.

For the SC structure, we observe (Fig. 6.37) a softening of the lowest-frequency transverse mode along the directions  $\Gamma$ -X-M- $\Gamma$  (in the  $\Gamma$ -X direction this mode is two-fold-degenerate corresponding then to both transverse branches) when going from 80 to 120 GPa. At 140 GPa, the transverse acoustic (TA) frequencies become imaginary near to the zone center. An independent calculation of elastic constants confirms that this is related to the elastic constant  $C_{44}$  becoming negative at 140 GPa. At even higher pressure (200 GPa)

we observe that the whole acoustic branch becomes imaginary along the  $\Gamma$ -X direction, with two minima (one close to the incommensurate wavevector, the other to the X point). Similarly, there is an instability in the  $\Gamma$ -M direction, which moves towards M with increasing pressure. A finer  $q$ -point ( $2 \times 2 \times 48$ ) sampling along the  $\Gamma$ -X direction confirms the presence of two minima at  $\approx 0.3$  of the  $\Gamma$ X distance and at the X point. According to the group-theoretical analysis these could be related to the observed incommensuration of the P-IV phase.

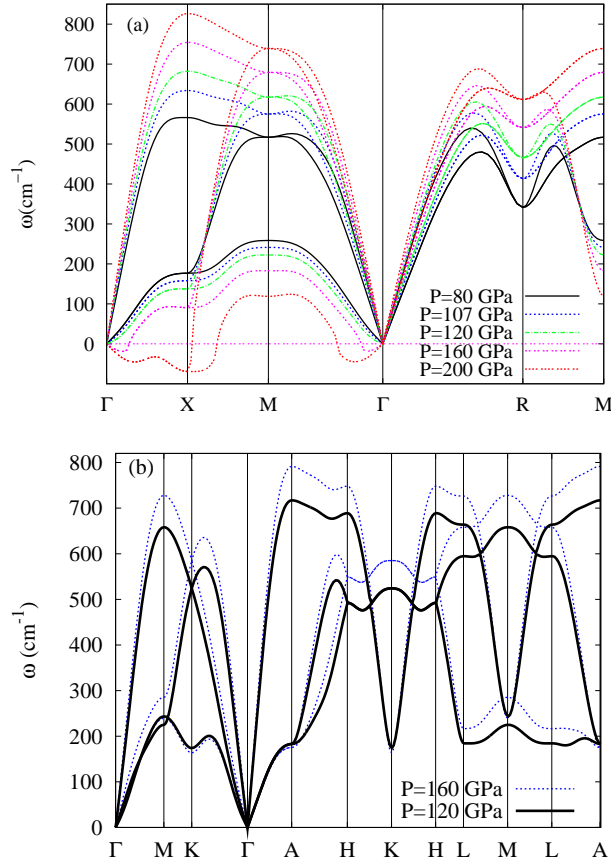
In the SH phase, on the other hand, on pressure decrease from 160 GPa to 120 GPa, we do not observe any phonon anomaly. At lower pressures ( $\approx 80$  GPa) imaginary frequencies appear at the M point and along the  $\Gamma$ -K line, but, according to the group-theoretical analysis, these cannot be related to the observed incommensuration.

It should be noted that the geometry of the SC-incommensurate transformation is not simply a pure phonon (defined as atomic displacements in an unchanged unit cell). Rather, the transition involves a distortive coupling of the phonon to a changed lattice parameter. In order to decouple these two effects, and thereby investigate the effects of phonons alone, we have also investigated the dynamics of the unmodulated  $Cmmm$  structure.

Under geometry optimization the average  $Cmmm$  structure reverts back to the SC structure at pressures below 108 GPa. In order to investigate the dynamics of the incommensurate phase, we examined the commensurate  $Cmcm$  structure at 125 GPa, close to the centre of its stability range (see Fig. 6.36). First, computing the dynamical matrices on a  $(6,6,6)$   $q$ -point grid we observe an imaginary TA branch along the  $\Gamma$ -Z direction, having a minimum at the zone boundary Z point. The equivalent calculation of the phonon dispersion curves for the unmodulated  $Cmcm$  structure using a  $(4,4,2)$  uniform  $q$ -point grid (Fig. 6.38) shows three imaginary frequencies at  $\Gamma$  associated with the modes  $B_{2u}$ ,  $B_{1u}$  and  $A_g$ . These modes involve different displacements of the  $y$  parameter of P(4a) and P(4c) atoms. In particular, the  $A_g$  mode corresponds to the proposed modulation of the approximant where

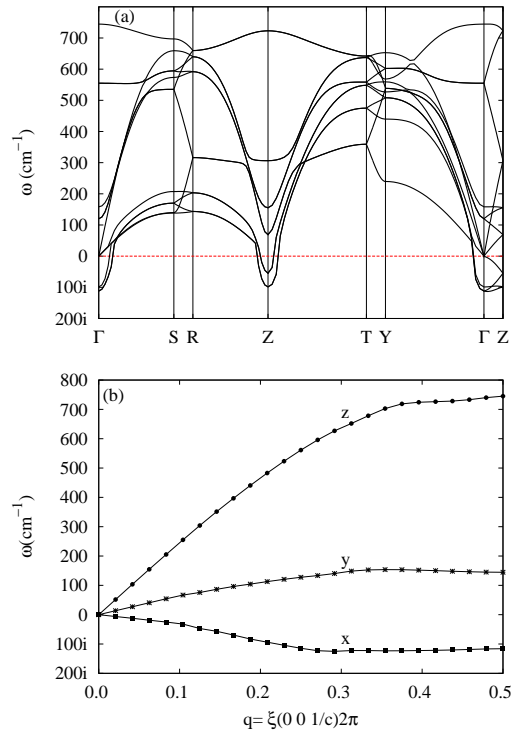
only the  $y$  parameter of P(4c) deviates from 0. Interestingly enough, a minimum of the soft phonon curve appears along the  $\Gamma$ -Z direction in accordance with the group-theoretical analysis. The explanation comes from the fact that  $c_{Cmcm}^* = \frac{1}{4}c_{Cmmm}^*$  meaning that the  $(4,4,2)$  mesh is denser along the  $c$  direction than the  $(6,6,6)$  mesh used in the 2-atom  $Cmmm$  structure. This signaled the importance of using a denser mesh to detect the incommensurability.

Thus we carried out a much more accurate interpolation of the TA branch of the  $Cmmm$  structure with a denser mesh of  $q$ -points ( $2 \times 2 \times 48$ ) (Fig. 6.38). This reveals that the minimum is, in fact, located at 0.29 of the  $\Gamma$ -Z distance and related to the incommensuration of the phase.



**6.37** Calculated phonon dispersion curves for (a) the SC and (b) the SH structures versus pressure.

A clearer picture comes from the analysis of the phonon dispersion curves along the  $[11\gamma]$  and  $[20\gamma]$  directions of the average  $Cmmm$  structure, motivated by the presence of the (1101) and (2001) satellite Bragg peaks in the diffraction pattern of the P-IV phase (see Fig. 6.30). We clearly observe (see Fig. 6.39) the imaginary acoustic phonon associated with the  $x$  direction of the average  $Cmmm$  structure (corresponding to the  $y$  direction of the  $Cmcm$  approximant structure). In addition, calculations of the phonon dispersion curves for several values of  $\gamma$  along the direction  $[11\gamma]$  indicate that the minimum of the soft phonon corresponds to the previous calculated  $\gamma$  value. The fact that

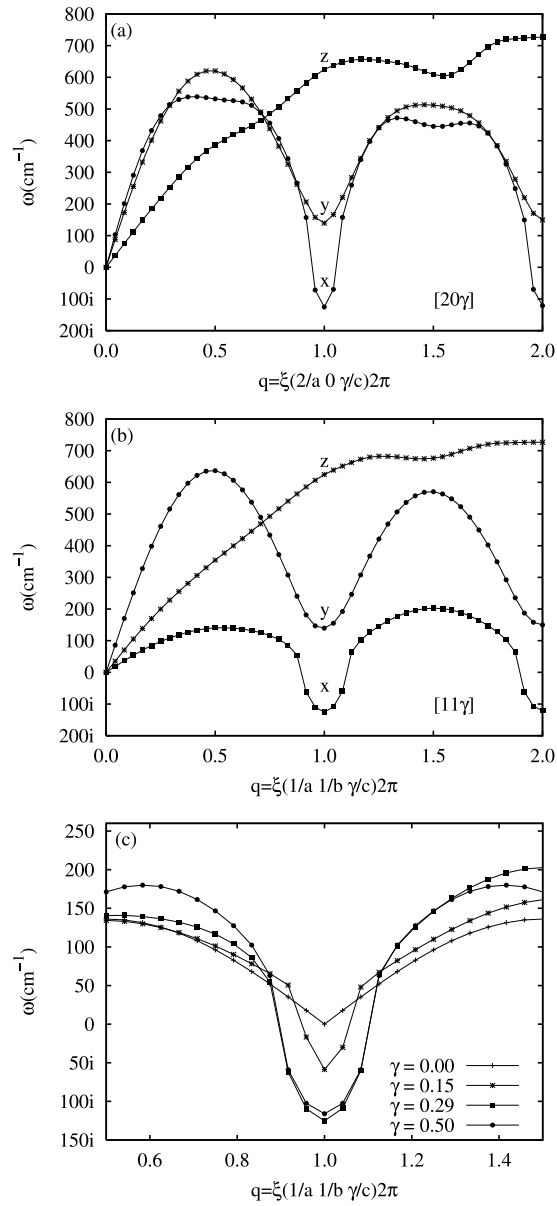


**6.38** a) Calculated folded phonon dispersion of unmodulated  $Cmcm$  and b) phonon dispersion of the  $Cmmm$  structure along the  $\Gamma$ -Z direction.

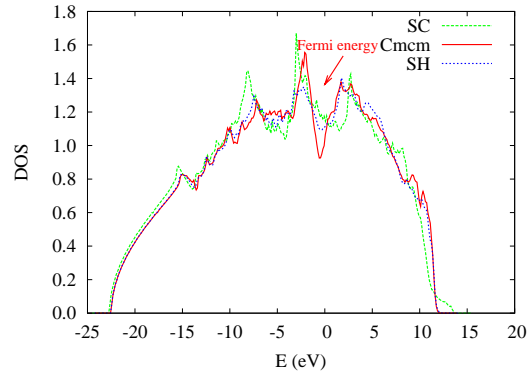
the calculated  $\gamma$  value is bigger than the experimental value may be related to the bigger theoretical  $c$  axis (smaller reciprocal  $c^*$  axis) as a consequence of the GGA approximation.

#### 6.5.4.3 Electronic density of states

The calculations (see Fig. 6.40) clearly show that the main difference in the electronic density of states for the P-IV phase (in the  $Cmcm$  commensurate approximant) compared to the SC and SH phases is a pronounced dip at the Fermi energy. Although the density of states appears free-electron-like at low  $E$ , in the total energy calculation the absolute value of the eigenenergies depends on the background field, and cannot be directly related to a wavevector.



**6.39** Calculated phonon dispersions of the  $C_{mmm}$  structure along a) the  $[20\gamma]$  and b) the  $[11\gamma]$  directions with  $\gamma = 0.29$ . Figure c) shows the soft phonon along the  $[11\gamma]$  direction for several values of  $\gamma$ .



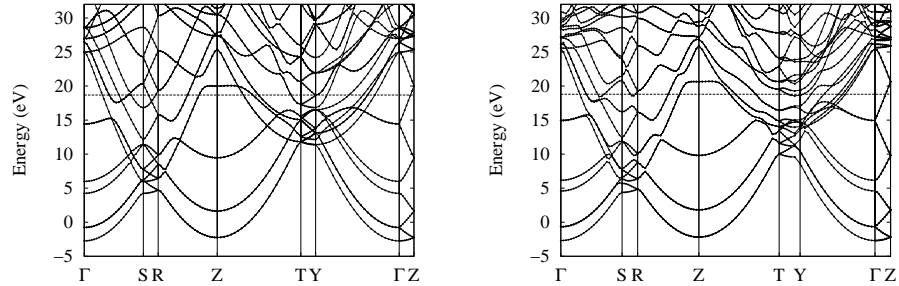
**6.40** Calculated density of electronic states for SC, SH and modulated phosphorus at 150 GPa, showing the opening of a pseudogap at  $E_F$  by the modulation.

To obtain a deeper understanding of the Fermi surface-Brillouin zone (FSBZ) interactions, the electronic band structures of the modulated  $Cmcm$  approximant and the simple cubic structure (in the  $Cmcm$  setting) at the same volume (corresponding to 125 GPa for the  $Cmcm$  structure) are calculated (Fig. 6.41). We find an energy band opening along the SR  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z)$  and TY  $(1, 0, z)$  directions. These two directions are parallel to the reciprocal  $c^*$  axis, consistent with the soft phonons,  $q = 2k$  (Fig. 6.39). In a free electron picture we expect  $2k_F$  to be equal to a soft phonon and corresponding to a band gap opening and a diffraction peak. In our case, the  $2k_F$  vector is around  $5 \text{ \AA}^{-1}$ . The only feature matching this in the diffraction pattern is the  $(201\bar{1})$  peak, with a range of other smaller peaks lying slightly below  $2k_F$  as is common in other simple metals [100]. In the folded zone picture  $(201\bar{1})$  maps back onto  $(001\bar{1})$ , i.e. the direction of the incommensuration in 3D. Thus in this picture the incommensurate wavevector comes from electron-phonon coupling at  $q = (201\bar{1})$ , which of course leads to exactly the same atomic displacements as  $(00\gamma)$  phonon. The band structure in the other directions remains metallic and contributes to the residual finite density of states at the Fermi energy.

#### 6.5.4.4 Electron localization function

Corroboration of the underlying chemical significance of these pressure induced transitions was sought in the chemical bonding of the different phases as accounted for by the ELF. The electron localization function beautifully recovers the opening of the pseudogap in the transition from the simple cubic

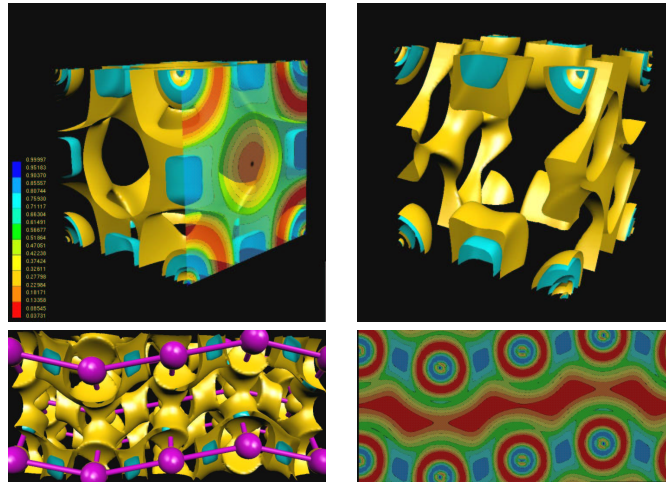




**6.41** Electronic band structure of a) the SC, and b) the *Cmcm* commensurate approximant of P-IV, at 125 GPa. Both calculations were performed using the *Cmcm* structure.

to the *Cmcm* phase. Fig. 6.42a shows how the 0.6 ELF isosurfaces in the SC structure (in yellow) are connected across the whole crystal, consistent with its metallic nature. Moreover, this metallic behavior is also manifested across the (001) planes where the valence basins (blue regions) are connected with a homogeneous ELF.

It is also noticeable that the ELF maxima found in the SC phase are connected by a saddle point with a very high value of ELF (0.72), that is indicative of the pairing of electrons in P-III within the static approximation ( $T=0\text{K}$ ). The analysis of the behavior of the ELF topology under pressure reveals that two localization maxima along the P-P bonding direction progressively approach each other until they collapse at the transition pressure. Fig. 6.42c shows the appearance of the “covalent” bonds (in blue) in the *Cmcm* phase, as well as the deformation of the 0.6 isosurfaces (in yellow) into more localized domains along the bonding directions and its partial rupture along the *c* axis due to the modulation (Fig. 6.42d). This topological change gives a proof in direct space of the relationship between the localization of electrons and the opening of the pseudogap stabilizing the *Cmcm* phase. The last step of the studied transition sequence is shown in Fig. 6.42b, whereby the ELF shows the culmination of the stratification in metallic *ab* layers connected by localized bonds along the *c* axis in the simple hexagonal phase. In fact, these localized interstitial units are a common feature of high pressure metals.



**6.42** Isosurfaces and ELF profiles of a) the SC, b) the SH and c) & d) the *Cmc* structures. The represented isosurfaces in a), b) and c) correspond to the values 0.6 (yellow) and 0.8 (blue), and the ELF scale varies between 0 (red) and 1 (dark blue). (a) Isosurfaces and ELF across the (001) plane of the SC phase. (b) Isosurfaces of SH phase. (c) Isosurfaces of the *Cmc* structure. The magenta spheres show the location of the phosphorus atoms. (d) ELF modulation along the *c* axis of the *Cmc* phase.

### 6.5.5

#### Conclusions

Detailed experimental work has revealed details of the pressure evolution of the incommensurate P-IV structure, and fully confirms the structural solution of Fujihisa *et al.* Excellent agreement between DFT calculations and experiment gives us confidence that the electronic structure is correctly described, and can form the basis for an explanation of the phase stability. Further, we can assume theoretically-predicted phonons, pressure dependence of the lattice parameters and modulation amplitudes are correct.

The simple cubic-*Cmc* transition is likely to occur continuously, via a coupled phonon-lattice parameter distortion. Although the simple hexagonal phase is also connected to *Cmc* by a group-subgroup relation, the phonon associated with this phase transformation does not soften, thus the transition is likely to be more strongly first order.

The incommensuration is revealed by an unstable phonon in the approximant *Cmc* phase. The softening of this mode appears to be due to a Fermi surface effect, opening a pseudogap in the free-electron-like density of states. This opening is related to the progressive electron localization along the *c* axis as depicted by the evolution of the electron localization function under pre-

ssure. As a consequence the softening is only revealed by well-converged phonon calculations with very high  $k$ -point sampling density. Poor  $k$ -point sampling will not properly describe the Fermi surface. In the actual transition, the soft phonon is coupled to a small lattice distortion.

The pseudogap opens along the SR and TY branches of the P-IV which along with localization effects in the electronic structure account for the sharply increased resistivity which accompanies the onset of the P-IV phase.

In summary, we have presented a detailed and fully consistent experimental and theoretical picture of P-IV, relating the structural properties of the atoms to the minimization of the electronic energy, with the incommensurization ultimately caused by Fermi surface effects.

## References

- 1 W. Grochala, R. Hoffmann, J. Fenf, y N. W. Ashcroft. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**:3620, 2000.
- 2 R. J. Nelmes y M. I. McMahon. Academic, New York, 1998.
- 3 A. Mujica, A. Rubio, A. M. noz, y R. J. Needs. *Rev. Mod. Phys.*, **75**:863, 2003.
- 4 A. M. Pendás, J. M. Recio, E. Francisco, y V. Luaña. *Phys. Rev. B*, **56**:3010, 1997.
- 5 A. R. Oganov y S. Ono. *Nature*, **430**:445, 2004.
- 6 M. Gatti. *Z. Kristallogr.*, **220**:399, 2005.
- 7 R. J. Hemley. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **51**:763, 2000.
- 8 M. L. Eremets, R. J. R. H. K. Mao, y E. Greforyanz. *Nature*, **411**:170, 2001.
- 9 M. Santoro y F. A. Gorelli. *Chem. Soc. Rev.*, **35**:918, 2006.
- 10 V. Iota, C.-S. Yoo, J.-H. Klepeis, Z. Jenei, W. Evans, y H. Cynn. *Nature Materials*, **6**:34, 2007.
- 11 K. Z. House, D. P. Schrag, C. F. Harvey, y K. S. Lackner. *PNAS*, **103**:12299, 2006.
- 12 C. S. Yoo, H. Cynn, F. G. G. M. Nicol, D. Häusermann, S. Carlson, y C. Mailhot. *Phys. Rev. Lett.*, **83**:5527, 1999.
- 13 V. M. Giordano y F. Datchi. *Eur. Phys. Lett.*, **77**:46002, 2008.
- 14 S. A. Bonev, F. Gygi, T. Ogitsu, y G. Galli. *Phys. Rev. Lett.*, **91**:065501, 2003.
- 15 A. D. Becke y K. E. Edgecombe. *J. Chem. Phys.*, **92**:5397, 1990.
- 16 B. Silvi, A. Savin, y F. Colonna. *Can. J. Chem.*, **74**:1088, 1996.
- 17 J. Contreras-García, A. M. Pendás, B. Silvi, y J. M. Recio. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **69**:2204, 2008.
- 18 B. Silvi. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**:256, 2004.
- 19 J. K. Burdett y T. A. McCormick. *J. Phys. Chem. A*, **102**:6366, 1998.
- 20 R. F. Nalewajski, A. M. Köster, y S. Escalante. *J. Phys. Chem. A*, **109**:10038, 2005.
- 21 V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causá, N. M. Harrison, R. Orlando, y C. M. Zicovich-Wilson. *CRYSTAL98 User's Manual*. University of Torino, Torino (Italy), 1998.
- 22 C. Gatti, V. Saunders, y C. Roetti. *J. Chem. Phys.*, **101**:10686, 1994.
- 23 J. P. Perdew y A. Zunger. *Phys. Rev.*, **23**:5048, 1981.
- 24 R. T. Downs y M. S. Somayazulu. *Acta Cryst. C*, **54**:897, 1998.
- 25 K. Aoki, H. Yamawaki, M. Sakashita, T. Gotch, y K. Takemura. *Science*, **263**:356, 1994.
- 26 B. Silvi y A. Savin. *Nature*, **371**:683, 1994.
- 27 V. Iota y C.-S. Yoo. *Phys. Rev. Lett.*, **86**:5922, 2001.
- 28 C.-S. Yoo, V. Iota, y H. Cynn. *Phys. Rev. Lett.*, **86**:444, 2001.
- 29 C.-S. Yoo, H. Kohlmann, H. Cynn, M. F. Nicol, V. Iota, y T. L. Bihan. *Phys. Rev. B*, **65**:104103, 2002.
- 30 J.-H. Park, C.-S. Yoo, V. I. H. Cynn, M. F. Nicol, y T. L. Bihan. *Phys. Rev. B*, **68**:014107, 2003.
- 31 G. A. Landrum, N. Goldberg, y R. Hoffmann. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, pág. 3605, 1997.
- 32 B. Silvi y C. Gatti. *J. Phys. Chem.*, **104**:247, 2000.
- 33 V. Iota, C.-S. Yoo, J.-H. Klepeis, Z. Jenei, W. Evans, y H. Cynn. *Nature Materials*, **6**:34, 2007.
- 34 C. S. Yoo, H. Kohlmann, H. Cynn, M. F. Nicol, V. Iota, y T. L. Bihan. *Phys. Rev. B*, **65**:104103, 2002.
- 35 K. Kitaura y K. Morokuma. *Int. J. Quantum Chem.*, **10**:325, 1976.
- 36 C. J. Park, S. J. Lee, Y. J. Ko, y K. J. Chang. *Phys. Rev. B*, **59**:13501, 1999.
- 37 Y. Cai, S. Wu, R. Xu, y J. Yu. *Phys. Rev. B*, **73**:184104, 2006.
- 38 J. C. Boettger y J. M. Wills. *Phys. Rev. B*, **54**:8965, 1996.
- 39 H. Sowa. *Z. Kristallogr.*, **215**:335, 2000.

- 40 M. Catti. *Phys. Rev. Lett.*, **87**:035504, 2001.
- 41 M. S. Miao y W. R. L. Lambrecht. *Phys. Rev. Lett.*, **94**:225501, 2005.
- 42 J. Cai, N. Chen, y H. Wang. *J. Phys. Chem. Solids*, **68**:445, 2007.
- 43 J. P. Perdew y Y. Wang. *Phys. Rev. B*, **45**:13244, 1992.
- 44 G. Kresse y J. Furthmuller. *Phys. Rev. B*, **54**:11169, 1996.
- 45 H. J. Monkhorst y J. D. Pack. *Phys. Rev. B*, **13**:5188, 1976.
- 46 P. Vinet, J. H. Rose, J. Ferrante, y J. R. Smith. *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**:1941, 1989.
- 47 M. A. Blanco, E. Francisco, y V. Luaña. *Comput. Phys. Commun.*, **158**:57, 2004.
- 48 A. Lichanot, M. Chaillet, C. Lairreu, R. Dovesi, y C. Pisani. *Chem. Phys.*, **164**:383, 1992.
- 49 M. Marqués, J. Osorio, R. Ahuja, M. Flórez, y J. M. Recio. *Phys. Rev. B*, **70**:104114, 2004.
- 50 R. M. Hazen y L. W. Finger. *J. Appl. Phys.*, **59**:3728, 1986.
- 51 P. E. V. Camp y V. E. V. Doren. *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**:3385, 1996.
- 52 B. Silvi. *J. Molec. Struct.*, **614**:3, 2002.
- 53 P. Mori-Sánchez, J. M. Recio, B. Silvi, C. Sousa, A. M. Pendás, V. Luaña, y F. Illas. *Phys. Rev. B*, **66**:075103, 2002.
- 54 P. Mori-Sánchez, A. M. Pendás, y V. Luaña. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**:14721, 2002.
- 55 A. M. Pendás, A. Costales, y V. Luaña. *Phys. Rev. B*, **55**:4275, 1998.
- 56 A. M. Pendás, A. Costales, M. A. Blanco, J. M. Recio, y V. Luaña. *Phys. Rev. B*, **62**:13970, 2000.
- 57 J. M. Recio, R. Franco, A. M. Pendás, M. A. Blanco, L. Pueyo, y R. Pandey. *Phys. Rev. B*, **63**:184101, 2001.
- 58 R. M. Hazen y L. W. Finger. *J. Geophys. Res.*, **84**:6723, 1979.
- 59 A. M. Pendás, J. M. Recio, E. Francisco, y V. Luaña. *Phys. Rev. B*, **56**:3010, 1997.
- 60 V. P. Dmitriev, S. B. Rochal, Y. M. Gu-fan, y P. Toledano. *Phys. Rev. Lett.*, **60**:1958, 1988.
- 61 X. Krokidis, S. Noury, y B. Silvi. *J. Phys. Chem. A*, **101**:7277, 1997.
- 62 V. Polo, J. Andrés, R. Castillo, S. Berski, y B. Silvi. *Chem. Eur. J.*, **10**:5165, 2004.
- 63 Y. Tsuchida y T. Yagi. *Nature*, **347**:267, 1990.
- 64 B. Silvi, L. H. Jolly, y P. Darco. *J. Mol. Struct.*, **92**:1, 1992.
- 65 J. Liu, L. Topor, J. Zhang, A. Navrotsky, y R. C. Liebermann. *Phys. Chem. Minerals*, **23**:11, 1996.
- 66 D. D. Klug, R. Rousseau, K. Uehara, M. Bernasconi, Y. L. Page, y J. S. Tse. *Phys. Rev. B*, **63**:104106, 2001.
- 67 L. P. Huang, M. Durandurdu, y J. Kieffer. *Nature Materials*, **5**:977, 2006.
- 68 R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco, y M. Blundell. *CRYSTAL06 User's Manual*. University of Torino, Torino (Italy), 2006.
- 69 M. O'Keeffe y B. G. Hyde. *Acta Crystallogr. B*, **32**:2923, 1976.
- 70 D. C. Palmer, L. W. Finger, R. J. Hemley, y R. T. Downs. *High-Pressure Group Meeting*, 1992.
- 71 N. L. Ross, J.-F. Shu, R. M. Hazen, y T. Gasparik. *Amer. Mineral.*, **75**:739, 1990.
- 72 I. Bytheway, R. J. Gillespie, T. H. Tang, y R. F. W. Bader. *Inorg. Chem.*, **34**:2407, 1995.
- 73 K. Kusaba, T. Yagi, M. Kikuchi, y Y. Syono. *J. Phys. Chem. Solids*, **47**:675, 1986.
- 74 R. Martonak, A. Laio, M. Bernasconi, C. Ceriani, P. Raiteri, y M. Parrinello. *Z. Kristallogr.*, **220**:489, 2005.
- 75 C. W. Glass, A. R. Oganov, y N. Hansen. *Comput. Phys. Comm.*, **175**:713, 2006.
- 76 B. Winkler, C. J. Pickard, V. Milman, y G. Thimm. *Chem. Phys. Lett.*, **337**:36, 2001.
- 77 G. Kresse y D. Joubert. *Phys. Rev. B*, **59**:1758, 1999.

- 78 M. Flórez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco, y A. M. Pendás. *Phys. Rev. B*, **66**:144112, 2002.
- 79 S. Ono, Y. Tange, I. Katayama, y T. Kikegawa. *Am. Mineral.*, **89**:185, 2004.
- 80 A. F. Reid y A. E. Ringwood. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **6**:205, 1969.
- 81 L. Liu. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **44**:390, 1979.
- 82 E. Knittle y Q. Williams. *Am. Mineral.*, **78**:245, 1993.
- 83 W. van Westrenen, M. R. Frank, J. M. Hanchar, Y. Fei, R. J. Finch, y C.-S. Zha. *Am. Mineral.*, **89**:197, 2004.
- 84 K. Kusaba, Y. Syono, M. Kikuchi, y K. Fukuoka. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **72**:433, 1985.
- 85 H. Leroux, W. U. Reimold, C. Koeberl, U. Hornemann, y J.-C. Doukhan. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **169**:291, 1999.
- 86 R. J. Finch y J. M. Hanchar. *Rev. of Miner. Geochem.*, **53**:1, 2003.
- 87 J. P. Crocombette y D. Ghaleb. *J. Nuclear Mater.*, **257**:282, 1998.
- 88 I. Farnan, E. Balan, C. J. Pickard, y F. Mauri. *Am. Mineral.*, **88**:1663, 2003.
- 89 M. Calatayud, J. Andrés, y A. B. B. Silvi. *Theor. Chem. Acc.*, **105**:299, 2001.
- 90 H. T. Stokes y D. M. Hatch. *Phys. Rev. B*, **65**:144114, 2002.
- 91 D. Errandonea. *Europhys. Lett.*, **77**:56001, 2007.
- 92 M. Lang, F. Zhang, J. Lian, C. Trautmann, R. Neumann, y R. C. Ewing. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **269**:291, 2008.
- 93 C. C. López. *Métodos de la cristalografía computacional en el análisis de transiciones de fase estructurales*. Tesis de doctorado, Universidad del País Vasco, Mayo 2006.
- 94 M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, G. Madariaga, A. Kirov, y H. Wondratschek. *Z. Kristallogr.*, **221**:15, 2006.
- 95 L. Gracia, J. Contreras-García, A. Beltrán, y J. M. Recio. *High Pres. Research (accepted)*.
- 96 I. Bytheway, R. J. Gillespie, T. H. Tang, y R. F. W. Bader. *Inorg. Chem.*, **34**:2407, 1995.
- 97 M. I. McMahon y R. J. Nelmes. *Chem. Soc. Rev.*, **35**:943, 2006.
- 98 M. I. McMahon y R. J. Nelmes. *Z. Kristallogr.*, **219**:742, 2004.
- 99 G. J. Ackland y I. R. MacLeod. *New J. Phys.*, **16**:S2629, 2004.
- 100 G. J. Ackland. *Rep. Prog. Physics*, **64**:483, 2001.
- 101 S. Falconi y G. J. Ackland. *Phys. Rev. B*, **73**:184204, 2006.
- 102 J.-Y. Raty, E. Schwegler, y S. A. Bonev. *Nature*, **449**:448, 2007.
- 103 Y. Akahama, M. Kobayashi, y H. Kawamura. *Phys. Rev. Lett.*, **59**:8520, 1999.
- 104 R. Ahuja. *Phys. Stat. Sol. B*, **235**:282, 2003.
- 105 R. J. H. Ehlers y N. E. Christensen. *Phys. Rev. B*, **69**:214112, 2004.
- 106 T. Ishikawa, H. Nagara, K. Kusakabe, y N. Suzuki. *Phys. Rev. Lett.*, **96**:95502, 2006.
- 107 A. S. Mikhaylushkin, S. I. Simak, B. Johansson, y U. Häussermann. *Phys. Rev. B*, **76**:92103, 2007.
- 108 H. Fujihisa, Y. Akahama, H. Kawamura, Y. Ohishi, Y. Gotoh, H. Yamawaki, M. Sakashita, S. Takeya, y K. Honda. *Phys. Rev. Lett.*, **98**:175501, 2007.
- 109 M. McMahon y C. Hejny. *Phys. Rev. Lett.*, **93**:215502, 2003.
- 110 M. Hanfland, K. Syassen, y J. Kohler. *J. Appl. Phys.*, **91**:4143, 2002.
- 111 A. P. Hammersley, S. Svensson, M. Hanfland, A. Fitch, y D. Häussermann. *High Press. Res.*, **14**:235, 1996.
- 112 V. Petricek y M. Dusek. *The crystallographic computing system JANA2000*. Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2000.
- 113 M. I. McMahon, C. Hejny, J. S. Loveday, L. F. Lundegaard, y M. Hanfland. *Phys. Rev. B*, **70**:054101, 2004.
- 114 S. Baroni, S. de Gironcoli, A. D. Corso, y P. Giannozzi. *Rev. Mod. Phys.*, **73**:515, 2001.
- 115 <http://www.quantum-espresso.org>.
- 116 D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, **41**:7892, 1990.

- 117 J. Contreras-García, A. M. Pendás, B. Silvi, y J. M. Recio. *(to be published)*.
- 118 Y. Akahama, H. Kawamura, S. Carlson, T. L. Bihan, y D. Häusermann. *Phys. Rev. B*, **61**:3139, 2000.
- 119 H. Stokes, B. Campbell, y D. Hatch. *Acta Cryst. A*, **63**:365, 2007.

**Part IV**  
**Concluding Remarks**





## 7 Conclusions and contributions

Our purpose in this chapter is to present the main conclusions and contributions derived from our research. We will first of all outline the main ideas about ELF which can be extracted from the first part of this document. Special emphasis will be given to the issues that are usually misleading in the literature. Secondly, we will highlight the new methodological developments and their application to the understanding of chemical bond in a wide variety of solids. We have already accompanied the applications with their respective conclusions. Here, we will constrain ourselves to more general conclusions and we will emphasize on the original contributions of this work.

### 7.1 Critical analysis of the Electron Localization Function

Along the preceding pages, the ability of ELF to recover the classical concept of chemical bonding in real space from quantum mechanical calculations has been shown. Besides its consistency with the basic principles of the structure of matter (Pauli, Heisenberg, and Aufbau principles, and the VSREP model), ELF provides quantitative and visual insight into the chemical properties derived from the bonding. This ability is due to the power of ELF to characterize electron localization regions in the system as dictated by Pauli's principle. Somehow, this point usually leads to confusion in the literature, and has been dealt with in depth in section 2.2.4. Both the original definition of ELF ( $ELF_{BE}$ ) and the proposed reformulation of Savin ( $ELF_S$ ) yield functions with full chemical meaning but without a operational use. They must be rescaled with respect to the homogeneous electron gas if the Lewis structure of the system wants to be revealed. Nowadays, it is well known that the success of  $ELF_{BE}$  is due to its relationship with the intensive curvature of the Fermi hole at the Hartree-Fock level, should we understand for intensive its independence on the local charge.

Similar arguments can be followed to understand Savin's equation. Although it is true that the connection between  $ELF_S$  and the kinetic energy density is in principle hidden by the electron gas reference, it can be understood

that the aim of this reference is no other than making this property intensive. Using the series expansion of Kirzhnits, it can be seen that the homogeneous electron gas is the main contribution to the Pauli kinetic energy density, being the term  $\rho^{5/3}$  the one that determines its dependence with the density. In fact, this point has arisen much controversy and frequent critiques within this formulation, being frequent to find in the literature that the interpretation of ELF<sub>S</sub> in terms of high and low Pauli repulsion is mistaken. However, the above reasoning drives us to conclude that such relations are not so far away from reality, since they highlight the relationships with the Pauli *intensive* kinetic energy. In this way, values close to one correspond those regions where the intensive Pauli repulsion is very low, which does not necessarily mean that the Pauli kinetic energy density itself is low.

Although this view of the ELF formulations remove the classical question about the meaning of ELF in the range (0,0.5), the question on what the ELF separatrices and the enclosed basins mean would still remain open. The intrinsic meaning of ELF has been dealt with in depth along section 4.4, where we have arrived to several relationships between ELF in the first order saddle points and the inter-basin delocalization. Rigorously speaking, it would be more convenient to associate the value 0.5 with “no localization”. The results of Putz and his interpretation of ELF as a measure of the error in the electron position and momentum point in this same direction. According to this author, the low ELF values enclose the ability to identify the regions where the uncertainty in the spatial localization of the electrons is very low. Moreover, this result sheds light into the meaning of the integrations within the basins delimited by zero flux ELF surfaces. The relationship between ELF and the intensive curvature of the Fermi hole indicates that the ELF separatrices are connected with the existence of minimum inter-basin delocalization. Therefore, ELF would somehow divide the space in regions analogous to the *loges* of Daudel. This view, which claims for further attention, would be in agreement with a minimization of Pauli repulsion in the system through a minimization of the overlap between regions of electron localization and the maximization of the separability and independence of such regions. Indeed, the fact that the charges provided by the integration of ELF basins are so close to the chemically expected values clearly indicates that these basins enclose the physical meaning of electronic pairing. Besides, as we have repeatedly shown in the Application part of this Thesis, a complete and coherent chemical interpretation requires the total values from the integrations to be complemented with deviation values. These are usually calculated from two electron quantities. As emphasized in this Thesis, the direct relationship between ELF and delocalization is able to provide from its own topology basin values and a measure of their interbasin fluctuation in terms of the values of ELF at the (3,-1) saddle points, that are usually visualized by means of bifurcation trees. ELF differen-

ces can also provide a guide of delocalization changes, although some attention has to be paid when using them. The lorentzian scaling of  $\chi$  introduces a homogenization of ELF values at the bottom and top parts of the scale. In this way, there may be many cases of almost constant behavior of ELF around one or zero where  $\chi$  presents noticeable changes. This drawback is particularly important in the study of nuclei and van der Waals complexes, where ELF is not able to detect changes due to the lorentzian scaling. The solution to this problem is at hand. In the calculation of localization differences, especially when chemical systems not belonging to the same family are involved, we should resort to  $\Delta\chi$  instead of  $\Delta\eta$ . Besides, the ability of ELF to assign a 3D object to the bond and to account for electron localization encloses a great potentiality in the recognition of bonds to several centers. The definition of chemical bonds within the density induced topology is given by the two trajectories connecting one first order saddle point with two maxima, excluding in this way the existence of multicentric bonds. The bifurcation tree emanated from the ELF topology and the concept of superbasis allow to identify multiple bonds with no need to resort to the chemical graph that only establishes two body interactions. Certainly, as Pendás *et al.* point out, the graphs of the topology of the density can be interpreted as delocalization paths, what would be in agreement with the homologies found between both gradient systems. However, the value of the density at these points does not tell us anything about the magnitude of the exchange interaction along them. This fact has two consequences. Firstly, Bader's theory has to resort to delocalization indexes in order to apprehend the delocalization information. Secondly, the lack of direct delocalization information may introduce some misleading description of the system interactions. As an example, we can consider the position of the bond critical point in an ionic compound. Here, the exchange interaction is negligible and the intrinsic meaning of exchange paths fades away. In fact, the ELF analysis clearly identifies this situation, since the ELF value between ions is very close to zero, as corresponds to strongly orthogonal ionic densities without electronic interchange.

In section 2.3, we have revisited a number of techniques of analysis of the ELF topology, as well as some of its most breaking-through applications, those where ELF has contributed to solve problems that the traditional definition of bond could not deal with. In other words, we have seen how ELF is able to recover the classical view of the chemical bonding from quantum mechanical calculations, even in those situations where the classic theory meets serious troubles. Some other attractive features of the chemical bonding analysis using the topology of ELF are its numerical stability with respect to the theoretical level used and its broad scope of application. The former constitutes an advantage with respect to most orbital-based tools for population analysis, since the chemical image from the topology of ELF remains unaltered upon

changes in the method of calculation. For example, stable ELF topologies are found even at the Hückel-level. As far as other topological analyses are concerned, ELF allows to acquire information that is restricted to many other local descriptors of bonding. As a summary, we can cite its outstanding ability to quantitatively solve the atomic structure of most of the elements of the periodic table. Other localization functions (see section 2.1.3) fail at this point. For example, the spherical average of the Laplacian of the electron density is not able to resolve the valence shell of heavy atoms of the fourth period and beyond.  $-|\nabla\rho|/\rho$ , although able to provide the correct description of these elements, is too sensitive to the basis set. Other functions such as LOL provide a good shell resolution but are not able to recover a quantitative image.

Furthermore, the ELF topology presents a great versatility that turns out to gather incredibly rich information in the study of chemical change. There are a number of ELF stability domains that are compatible with the same chemical structure. This allows us to follow chemical changes of the system with a good accuracy and to establish the sequence of chemical steps along a process in a rigorous manner. It could be argued that ELF is not a proper formalism to study bond formation due to its limited ability to reflect effects from elements far away of the diagonal of the first order density matrix. Nevertheless, numerous studies show that medium range interactions are directed by the formation of new covalent bonds and mainly dominated by Pauli effects. Thus, ELF is a perfect tool to deal with the dynamic processes involved in bond breaking and bond formation, which are at the heart of the most interesting problems of the Solid State Chemistry.

The main shortcomings associated with the application of ELF are mainly related to its definition in terms of same spin electrons. Among them, the result for the monodeterminantal solution of the  $H_2$  molecule needs to be pointed out. Shocking it might be, it should be stressed that this result is coherent from the theoretical point of view: the probability of each electron to see another one with the same spin is obviously zero in the whole space. Since the localization issue is tackled from another perspective in the valence bond approximation (Section 4.4), and not on the probabilities of electrons of the same spin between adjacent basins, the expression within this approximation is able to resolve the bond in the  $H_2$  molecule. All in all, we have shown that the topological analysis of ELF is able to provide physical insight into the nature of chemistry and provide rigorous definitions to classical concepts on the one hand and to expand our understanding of chemical behavior whereby these concepts failed, on the other.

## 7.2

### Methodological developments

Bond formation has been analyzed in depth along Section 4.4 in order to settle the bases for understanding the picture of ELF at different bonding distances. This progression is of fundamental interest for the understanding of the process of compression of solids and will hopefully collaborate to the understanding of the interrelations between the triad energy-wavefunction-bond that holds the key for the deep understanding of chemical behavior.

- **Bond formation.**

With this aim in mind, we have introduced a formulation of the Electron Localization Function within the valence bond approach that enables to understand the qualitative changes that this function suffers upon bond formation. Moreover, the analysis of these changes enables to relate the EDI (ELF value at the incipient bond) with electron delocalization, hence introducing an easy and visual monoelectronic index for pair fluctuation. This finding is especially relevant for solid calculations, whereby pair density related fluctuation indexes are not easily available. We believe that this measure of delocalization opens very fruitful routes for the analysis of multicenter bonds in the solid state. The novelty of this approach has been exploited in Section 6.1 in order to monitor chemical bonding transformations in molecular solids and provides an unambiguous characterization of long range interactions and bond formation. Charge flux between electron localization regions is found to hold the key for identifying the nature of the interaction between the chemically meaningful entities in the solid. Finally, the relationship between delocalization and electron reorganization along a reaction path has been exploited in some representative examples, showing the inherent relationship between the Morse interaction curve and electron localization within a molecule. It has been found that the energetic well is associated with the incipient formation of the bond, and that the stable conformation is related to a maximum in the EDI, enabling to formulate a “maximal localization principle” for the stability of covalent compounds.

- **A new computational code.**

The above studies highlight the crucial role played by both the maxima and first order saddle points. They also reveal the great necessity for a computational code able to identify ELF critical points and to perform basin integrations in the solid state. An algorithm for the complete characterization of the topology induced by ELF in solids is put forward thereto in Section 3.5. Its main characteristic is its hybrid core-valence nature, aimed at identifying the ELF topology in each of these regions, where the function shows very characteristic and self features: the va-

lence, which can be determined following previous crystalline topological methods using the density as the scalar field, and the core, whose sphericity holds the key for designing new automated algorithms. The robustness of the approach is proven across a wide range of applications in the third part of this Thesis, highlighting the relevancy of a thorough determination of the local and global properties of the Electron Localization Function.

### 7.3

#### Applications to the solid state

The wide and rich range of possibilities of the analysis of ELF in the crystalline realm cannot be overemphasized. Numerous examples have been put forward, showing the ability of ELF to uncover the chemical nature of complicated structures and to reveal their changes upon phase transition. Overall, we believe that the analysis of the nature of chemical bonding in the solid state has been centered on the geometry of the compounds, whereas little efforts have been paid to unveil their underlying electronic structures, leading to many misunderstandings and much controversy.

- **Elements. Periodic trends.**

The periodic behavior dictated by the Pauli principle is analyzed in the solid state thanks to the new ELF approach. We have studied the compressibility trends across the periodic table, along with the ELF valence charge density, and found that they correlate with classical chemical knowledge. Valence electrons involved in bond or in lone pair basins are responsible for the main compression within the systems. Moreover, a clear line is drawn between elemental solids according to their compression behavior. In type A solids (metals and covalent crystals), cohesion is due to short range interactions and the stiffness is dominated by repulsive electrostatic interactions among the valence electrons (from 1 to 3 in metals, 4 in covalent solids). In type B solids (molecular and rare-gas crystals), fragments maintain their independency and are held together by long range forces. Hence, Pauli repulsions prevent the different constituents of these systems from coming closer together under pressure. In these solids, only the outermost part of the valence basin suffers compression under pressure, reducing their valence effective charge.

- **Ionic compounds. Local topological concepts. Structural analysis.**

The special distribution of valence critical points of the topology of ELF in ionic solids has been shown to hold the key for establishing basin shapes (determined by the ELF minima) and the predominant interactions of the crystal (determined by the ELF maxima). Thanks to the lo-

calization of all the attractors in the cell by our code, it has been possible to prove that the attractors of internal shells are distributed according to electron pair repulsion, expanding the applicability of the VSEPR to the whole atomic region. The occurrence of the ELF ionic saddle point is characterized and some clarifying features in relation with the topology of the density are exposed that enable to understand the relationship between these two scalar fields, thus widening the applicability of crystal properties as a function of topological features for both topologies. Chemical intuitive concepts of ionic compounds, such as stability or charge transfer, are rationalized by means of basin integrations. Expressions for atomic hardness and electronegativity in terms of local topological properties are provided. These new concepts are used to explain the dynamical behavior of alkali halides with special attention to grain boundary experimental observations involved in pressure induced transformations.

The relevance of the analysis of the electronic and bonding structure is proven to hold the key for understanding the structure of complex structures. This is exemplified by the contribution of ELF to the understanding of the structure of a new experimental phase of  $\text{CaTe}_2\text{O}_5$ . Although the distribution of atoms leaves great void channels that run along the structure, the ELF analysis shows that they are filled up by the lone pairs of the Te(IV) atoms, and thus it constitutes a closed pack structure.

A step towards the understanding of polarity has been taken in the study of the zincblende  $\rightarrow$  rocksalt transformation of BeO, showing that atomic sphericity is substituted by deformed ELF basins when polarity is increased. An effect that can be easily visualized and quantified, both for different compounds and phases by several indexes proposed across the Thesis.

- **Molecular solids. Polymeric  $\text{CO}_2$ . Superconductor  $\text{O}_2$ .**

An unambiguous characterization of long range interactions and bond formation has been put forward by means of the relationship between ELF at the *bip* and electronic delocalization in molecular solids. Due to the wide range of interesting properties that high pressure induces in molecular solids, we illustrate the potentialities of our strategy to unveil controversial questions involved in the bond reorganization along the polymerization of  $\text{CO}_2$ . Our study confirms that the bonding network in the medium pressure polymorphs points towards the incipient formation of the new bonds in the higher pressure polymer. The broadening of the ELF scope we have introduced has allowed us to prove that the specific structure of the  $\text{CO}_2$  fragments within the crystal is not crucial in the process leading to a new polymeric structure. The electron locali-



zation function is able to characterize the general bonding route leading to the polymeric phase: the rupture of intramolecular bonds and the creation of new intermolecular bonds is carried out in a synchronous manner, when the ELF value at the *bips* connecting CO<sub>2</sub> fragments is high enough to allow charge flow from the double C-O bond into the intermolecular region. In this process the qualitative transformation of the lone pair basins into bonding pairs is of capital importance to predict the coordination of the high-pressure polymorphs.

Bases are searched for the bonding features giving rise to the band structure scenario of superconductivity. By means of the analysis of the  $\epsilon$ -O<sub>2</sub> transition towards the superconducting  $\zeta$  phase, we show that superconductivity is related to regions of highly localized pairs forming a superbasin that experiment directional repulsive overlapping interactions. These can be visualized in terms of unstable ELF profiles along this axis. This scenario is used to derive the superconductivity of more complicated compounds, such as rare earth carbides or intermetallic compounds. It is our opinion that these approaches are essential for a more effective design of superconductors, being our purpose to shed light into the real space explanation for superconductivity in molecular-based solids.

- **Covalent compounds. Bond Charge Model revisited. Transition paths.**

We have introduced the Electron Localization Function as the source of the necessary parameters for the analysis of the Bond Charge Model in solid state applications. Relevant relationships between energy and localization in covalent solids have been proposed. Physical grounds have been given to the empirical linear relationship between bond energy and band gap. An expression for the hardness of the solid has been proposed that enables to understand the troublesome relationship between localization and band gap. The ability of the cell parameter to predict bulk modulus has been thoroughly explained, and exploited in order to settle the directions for novel superhard materials design.

The opening of the pseudogap associated to the incommensurization induced by pressure in Phosphorous is found to be perfectly tracked by ELF as electron localization along the unstable direction of the solid. The study of the  $\alpha$ -cristobalite  $\rightarrow$  stishovite phase transition path has revealed that the changes in the crystalline environment are accompanied by a spatial rearrangement of outer core maxima that does not respond to the maximization of the distance with respect to the opposite ligand, as was earlier believed, but with respect to all of them. Then, their number and localization unveils in a subtle manner the coordinations in the solid. The analysis of these outer core ELF patterns turns out to be ex-

tremely useful in the determination of ionic coordination, as has been shown in the transition mechanisms of BeO and ZrSiO<sub>4</sub>. Moreover, in this latter example, the ELF topology was found to provide information helping to discard mechanistic pathways.



## Lists of publications

### List of Publications

- 1 J. Contreras-García, A. M. Pendás, B. Silvi, y J. M. Recio. "Useful Applications of the Electron Localization Function in High Pressure Crystal Chemistry." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **69**:2204, 2008.
- 2 M. Marqués, J. Contreras-García, M. Flórez, y J. M. Recio. "On the mechanism of the zircon-reidite pressure induced transformation." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **69**:2277, 2008.
- 3 J. Contreras-García, A. M. Pendás, y J. M. Recio. "How ELF quantifies and pictures chemical changes in a solid: the B3-B1 pressure induced phase transition in BeO." *Journal of Physical Chemistry B*, **112**:9787, 2008.
- 4 G. J. Ackland, J. C.-G. M. Marqués, y M. I. McMahon. "Total energy calculations of high pressure phosphorous: the origin of incommensurate modulations in P-IV." *Physical Review B*, **78**:054120, 2008.
- 5 N. Barrier, J. M. Rueff, M. B. Lepetit, J. Contreras-García, S. Malo, y B. Raveau. "A new polymorph with a layered structure  $\epsilon$ -CaTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>." *Solid State Sciences*, DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2008.09.014
- 6 J. Contreras-García, A. M. Pendás, B. Silvi, y J. M. Recio. "Bases for understanding polymerization under pressure: the practical case of CO<sub>2</sub>." *Journal of Physical Chemistry B*, (accepted).
- 7 J. Contreras-García y J. M. Recio. "From molecular to polymeric CO<sub>2</sub>: bonding transformations under pressure." *High Pressure Research*, (accepted).
- 8 L. Gracia, J. Contreras-García, A. Beltrán, y J. M. Recio. "Bonding changes across the  $\alpha$ -cristobalite $\rightarrow$ stishovite transition path." *High Pressure Research*, (accepted).
- 9 A. Waskowska, L. Gerward, J. S. Olsen, M. Marqués, J. Contreras-García, y J. M. Recio. "The bulk modulus of cubic spinel selenides: An experimental and theoretical study." *High Pressure Research*, (accepted).
- 10 M. Taravillo, E. del Corro, J. Contreras-García, A. M. Pendás, M. Flórez, J. M. Recio, y V. G. Baonza. "Universal compressibility behaviour of ions in ionic crystals." *High Pressure Research*, (accepted).
- 11 J. Contreras-García, A. M. Pendás, B. Silvi, y J. M. Recio. "Computation of local and global properties of the ELF topology in crystals." *Journal of Chemical Theory and Computation*, (accepted).
- 12 J. Contreras-García, P. Mori-Sánchez, B. Silvi, y J. M. Recio. "Towards a quantum-chemical interpretation of compressibility in solids." *Journal of Chemical Theory and Computation*, (submitted).
- 13 M. Marqués, J. Contreras-García, M. Flórez, y J. M. Recio. "The zircon-reidite pressure induced phase transition: tetragonal and monoclinic mechanisms." *Physical Review B*, (in preparation).
- 14 J. Contreras-García, B. Silvi, y J. M. Recio. "Properties of alkali halides from their VSEPR structure." *Journal of Physical Chemistry B*, (in preparation).
- 15 J. Contreras-García y J. M. Recio. "Compressibility of covalent solids from combined Bond Charge Model and Electron Localization studies." *Journal of Physical Chemistry B*, (in preparation).
- 16 J. Contreras-García y J. M. Recio. "Understanding electron De-localization from ELF." *Journal of Physical Chemistry B*, (in preparation).



## 7.4

### Fé de erratas

A lo largo de esta sección pretendemos resaltar los principales errores encontrados en la Tesis. Pedimos disculpas por las erratas tipográficas, cuya lista será aquí omitida por considerar que no consideran graves inconvenientes para el entendimiento general del texto.

- **pág. 146** La primera bifurcación del diagrama del diamante en la Figura 3.14 no se produce a 0.833 sino a 0.0833. Los valores a los que se producen las bifurcaciones del Al (provenientes de la Tabla 3.12 son los siguientes (orden creciente): 0.1891, 0.3011, 0.6379, 0.8696
- **pág. 204** La figura 5.2 carece de las flechas indicadas en el texto. Éstas deberían apuntar a la capa externa del Ne, los pares solitarios del N<sub>2</sub>, las valencias de los iones en el NaCl, la valencia del Al y el enlace del diamante. La línea con cruces del Ar corresponde a una presión mayor que la línea de cuadros.
- **pág. 303** Las línea de círculos huecos de la Figura 6.21 corresponde a la optimización del mecanismo de transición para  $\beta_m$ .
- **pág. 330** Referencias 54, 55 y 56 deberían decir "V. Luaña" en vez de "V. L. na".

