



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**CARACTERIZACIÓN DE LA INTERACCIÓN METAL-LIGANTE Y FENÓMENOS  
DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA POR MEDIO DE LA DENSIDAD DE  
ESPÍN Y SU LAPLACIANO**

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

M. en C. DAVID IGNACIO RAMÍREZ PALMA

TUTOR

DR. FERNANDO CORTÉS GUZMÁN  
INSTITUTO DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, Cd. Mx., MARZO 2021.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**CARACTERIZACIÓN DE LA INTERACCIÓN METAL-LIGANTE Y  
FENÓMENOS DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA POR MEDIO DE  
LA DENSIDAD DE ESPÍN Y SU LAPLACIANO**

**T E S I S**

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**DOCTOR EN CIENCIAS**

**P R E S E N T A**

**M. en C. DAVID IGNACIO RAMÍREZ PALMA**

**TUTOR**

**DR. FERNANDO CORTÉS GUZMÁN  
INSTITUTO DE QUÍMICA**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, Cd. Mx., MARZO 2021**

# Agradecimientos

---

Al Dr. Fernando Cortés Guzmán por su apoyo incondicional y constante orientación para la realización de este trabajo.

A los Doctores Juan Raúl Álvarez Idaboy y José Enrique Barquera Lozada, miembros del comité tutor, por las asesorías durante mi formación.

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la Beca Nacional otorgada durante el periodo de estudios de Doctorado bajo el número de becario 293294, así como al proyecto CONACyT 220392.

A PAPIIT-UNAM por la beca otorgada y financiamiento a los proyectos IN202717 y IN212520.

A la Dirección General de Cómputo y Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC-UNAM) por el tiempo de cómputo y el apoyo LANCAD-UNAM-DGTIC-194.

A Ing. Gladys Edith Cortés Romero, Mat. José David Vázquez Cuevas y Técnica María Magdalena Aguilar Araiza del Instituto de Química por la administración de los servicios de cómputo.

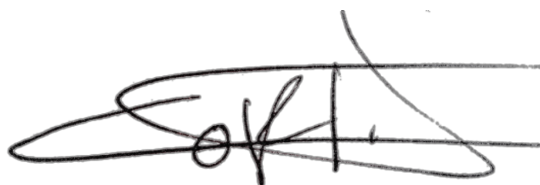
A cada uno de los sinodales (Dr. Rafael Moreno Esparza, Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy, Dr. Vojtech Jancik, Dr. Marco Antonio García Revilla, Dr. Joaquín Barroso Flores) por sus valiosas aportaciones en la revisión de este trabajo.

A todas las personas importantes en mi vida.

Saben quienes son aunque no los nombre.

Y a quienes algún día nos volveremos a ver...

El presente trabajo fue realizado en el Departamento de Físicoquímica del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la tutela del Dr. Fernando Cortés Guzmán.

A handwritten signature in black ink, consisting of several fluid, overlapping strokes, positioned above a horizontal line.

Dr. Fernando Cortés Guzmán

Tutor

# Congresos y Publicaciones

---

Este trabajo fue presentado en los siguientes congresos:

- XV Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica, del 17 al 19 de noviembre de 2016, Mérida, Yucatán, con el cartel: Estudio teórico del laplaciano de la densidad de espín en complejos metálico.
- 100th Canadian Chemistry Conference and Exhibition, del 28 de mayo al 01 de junio de 2017, Toronto, Canadá, con el cartel: Theoretical Study of the Laplacian of the Spin Density in Metal Complexes.
- Sagamore XIX meeting on Charge Spin and Momentum Densities, del 8 al 13 de julio de 2018, Hálifax, Nueva Escocia, Canadá, con el cartel: Electron density redistribution during a photoinduced geometrical change of copper (I) complexes.
- 54° Congreso Mexicano de Química, 38° Congreso Nacional de Educación Química, Sociedad Química de México, A. C., del 30 de septiembre al 3 de octubre de 2019, Puebla, México, con la exposición oral: El Rol de la Topología de Espín en Interacciones Metal-Ligante.
- QCT-MEX Simposio Virtual, del 14 al 15 de diciembre de 2020, México, con la exposición oral: Del modelo de Linnett-Gillespie a la polarización de las capas de valencia de espín en complejos de coordinación.

Además, los resultados de este trabajo han sido publicados en dos artículos:

- Gutiérrez-Arzaluz, L., Ramírez-Palma, D. I., Ramírez-Palma, L. G., Barquera-Lozada, J. E., Peon, J., Cortés-Guzmán, F. (2019). Frontispiece: Origin of the Photoinduced Geometrical Change of Copper (I) Complexes from the Quantum Chemical Topology View. *Chemistry—A European Journal*, 25(3).
- Ramírez-Palma, D. I., Cortés-Guzmán, F. (2020). From the Linnett–Gillespie model to the polarization of the spin valence shells of metals in complexes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(42), 24201-24212.

# Resumen

---

En este trabajo de tesis, se presenta un enfoque novedoso para la caracterización de la interacción metal-ligante, la descripción de fenómenos de transferencia electrónica y determinar el origen de la estructura en complejos metálicos desde un punto de vista topológico de los componentes de espín  $\alpha$  y  $\beta$  de la densidad electrónica. Usualmente, las teorías que explican la interacción metal-ligante consideran la disposición y energías relativas de los orbitales  $d$  ocupados o vacíos, pero ignoran la contribución explícita de espín.

La aproximación topológico-cuántica que se describe a lo largo de los capítulos que conforman esta tesis, considera la distribución espacial de las capas de valencia de espín  $\alpha$  y  $\beta$ , así como la energía de interacción entre ellas. Para describir tal efecto, se recurre al uso de dos herramientas: 1) la gráfica atómica del laplaciano de la densidad electrónica, un objeto topológico que describe las regiones de concentración y dilución local de carga en la capa de valencia de un átomo, y 2) el esquema de partición energética de átomos cuánticos interactuantes.

Esta propuesta se centra en el efecto sinérgico entre las fuerzas atractivas y repulsivas que tienen lugar como consecuencia de la interacción núcleo-electrón y electrón-electrón respectivamente. Esta interacción se refleja en un patrón de polarización en la capa de valencia característico para el centro metálico y que puede determinar la posición de los ligantes para favorecer la interacción metal-ligante en los compuestos de coordinación.

De tal manera que, una vez descrita a detalle la interacción metal-ligante, es posible emplear estas herramientas topológicas para describir fenómenos más complejos, como la comunicación entre sistemas por medio de transferencia electrónica o procesos redox en compuestos de coordinación, estableciendo las bases para el futuro desarrollo de modelos descriptivos y predictivos en sistemas de interés biológico, aplicaciones tecnológicas e incluso complementar teorías y modelos empleados en educación química.



# Índice general

---

Agradecimientos	III
Dedicatorias	IV
Congresos y Publicaciones	VI
Resumen	VII
Contenido	VIII
Lista de Figuras	XI
Lista de Tablas	XVI
Lista de Acrónimos/Abreviaturas	XVII
Lista de Símbolos	XIX
Introducción	1
Objetivos Generales	4
<b>1 Bases Teóricas</b>	<b>6</b>
1.1 Teoría de Funcionales de la Densidad . . . . .	6
1.1.1 Aspectos fundamentales de la Teoría de Funcionales de la Densidad . . . . .	7
1.2 Métodos perturbativos . . . . .	11
1.3 QTAIM . . . . .	14
1.3.1 Laplaciano de la densidad electrónica . . . . .	15
1.3.2 Análisis topológico de la densidad de espín . . . . .	18
1.3.3 Átomos Cuánticos Interactuantes, IQA . . . . .	20
1.3.4 Partición de espín de la energía IQA . . . . .	21

<b>2</b>	<b>El rol de la topología de la densidad de espín en interacciones metal-ligante</b>	<b>22</b>
2.1	Objetivos . . . . .	22
2.2	Hipótesis . . . . .	23
2.3	Antecedentes . . . . .	23
2.3.1	Modelo de enlace valencia y campo cristalino . . . . .	24
2.3.2	Modelo de Linnett-Gillespie . . . . .	26
2.3.3	Relación VSEPR- $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ . . . . .	28
2.4	Metodología y Detalles computacionales . . . . .	29
2.5	Resultados . . . . .	31
2.5.1	Complejos $[M(H_2O)_6]^{m+}$ . . . . .	31
2.5.2	Complejos $[M(H_2O)_6]^{m+}$ en alto espín . . . . .	40
2.5.3	Complejos $[M(H_2O)_6]^{m+}$ en bajo espín . . . . .	40
2.5.4	Evolución de la interacción metal-ligante . . . . .	42
2.5.5	Interacciones energéticas de espín . . . . .	42
2.6	Conclusiones . . . . .	50
<b>3</b>	<b>Geometría complejos</b>	<b>52</b>
3.1	Objetivos . . . . .	52
3.2	Hipótesis . . . . .	52
3.3	Antecedentes . . . . .	53
3.3.1	Teoría de Orbitales Moleculares . . . . .	53
3.3.2	Complejos con número de coordinación 4 . . . . .	54
3.3.3	Complejos tetraédricos . . . . .	54
3.3.4	Complejos cuadrados planos . . . . .	56
3.3.5	Geometría molecular en complejos de $Ni^{2+}$ . . . . .	56
3.4	Metodología y Detalles computacionales . . . . .	58
3.5	Resultados . . . . .	58
3.5.1	Geometría tetraédrica vs cuadrada plana en complejos $NiL_4^{2-}$ . . . . .	58
3.5.2	Cambios en la Energía intra-atómica . . . . .	61
3.5.3	Cambios en la Energía inter-atómica . . . . .	63
3.6	Conclusiones . . . . .	65
<b>4</b>	<b>Cambios estructurales fotoinducidos en complejos de Cu</b>	<b>67</b>
4.1	Objetivos . . . . .	67
4.2	Hipótesis . . . . .	68

4.3	Antecedentes . . . . .	68
4.3.1	Procesos foto-físicos del Cu . . . . .	69
4.4	Metodología y Detalles computacionales . . . . .	70
4.5	Resultados . . . . .	71
4.5.1	Estados Excitados en complejo $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ . . . . .	71
4.5.2	Cambios geométricos en $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ . . . . .	74
4.6	Conclusiones . . . . .	79
<b>5</b>	<b>Transferencia de carga entre complejos de Cu</b>	<b>81</b>
5.1	Objetivos . . . . .	81
5.2	Hipótesis . . . . .	82
5.3	Antecedentes . . . . .	82
5.3.1	Reacciones de Esfera Externa . . . . .	83
5.3.2	Reacciones de Esfera Interna . . . . .	84
5.3.3	Transferencia de carga en sistemas biológicos. . . . .	86
5.4	Metodología y Detalles computacionales . . . . .	90
5.5	Resultados . . . . .	90
5.5.1	Interacción directa entre complejos Cu(I)/Cu(II) . . . . .	91
5.5.2	Interacción indirecta entre complejos Cu(I)/Cu(II) . . . . .	95
5.6	Conclusiones . . . . .	99
	<b>Conclusiones Generales</b>	<b>102</b>

# Índice de figuras

---

1	Proceso que comprende el análisis de la topología químico cuántica. . . . .	1
2	Relación entre la distribución de la densidad electrónica y geometría de un sistema para compuestos de capa cerrada y capa abierta. . . . .	2
1.1	Cálculo con teoría de funcionales de la densidad. . . . .	11
1.2	Densidad electrónica y gradiente de la densidad electrónica en la molécula BF <sub>3</sub> . Figura tomada de [11]. . . . .	15
1.3	(a) Densidad electrónica en u.a. y (b) Laplaciano de la densidad electrónica en u.a. para el átomo libre de Ne. . . . .	17
1.4	Gráfica atómica en 2D para los átomos de (a) oxígeno y (b) carbono en la molécula de acetaldehído y (c) en 3D. . . . .	18
1.5	Representación de la distribución para la densidad de espín en complejos de (a) Cu(II), (b) Cr(III) y Ni(II). . . . .	19
2.1	Diagramas de hibridación de orbitales en los complejos (a) PtCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> y (b) NiCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> . La región sombreada incluye los electrones provenientes de los ligantes Cl <sup>-</sup> . . . . .	25
2.2	(a) Conjunto de orbitales <i>d</i> bajo la influencia de un campo octaédrico (esferas negras). Los orbitales <i>e<sub>g</sub></i> se encuentran sombreados y los <i>t<sub>2g</sub></i> no lo están. (b) 10Dq en un campo octaédrico.[39] . . . .	26
2.3	Arreglo más probable para (a) 4 electrones $\alpha$ , (b) 4 electrones $\beta$ , (c) 8 electrones (4 electrones $\alpha$ y 4 electrones $\beta$ ) en el átomo de Ne y (d) cuatro pares electrónicos $\alpha\beta$ en la molécula de H <sub>2</sub> O. . . .	26
2.4	Geometría octaédrica en complejos [M(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>m+</sup> , donde M es un metal de la primera serie del bloque <i>d</i> con estado de oxidación <i>m+</i> . . . . .	29
2.5	(a) y (b) Isosuperficies (-0.001) de $\nabla^2\rho_s(\mathbf{r})$ en complejos hexahidratados con configuración electrónica de alto espín en el centro metálico. (c) Concentración (azul) y dilución (naranja) de la densidad de espín, como medida de la polarización de espín, en el átomo de oxígeno en los complejos [V(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> y [Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> . . . . .	33

2.6	Gráfica atómica del centro metálico en los complejos $[M(H_2O)_6]^{m+}$ , dónde M es un metal del primer periodo del bloque $d$ con estado de oxidación $m$ . Tipo I: 1 o 6 electrones $d$ con el conjunto de $PCs$ $[8(3), 12, 6]$ . Tipo II: 2 o 7 electrones $d$ con el conjunto de $PCs$ $[6(4), 12, 8]$ . Tipo III: 3 o 8 electrones $d$ con el conjunto de $PCs$ $[8(3), 12, 6]$ . Tipo IV: 4 o 9 electrones $d$ con el conjunto de $PCs$ $[4(4), 8, 6]$ . Tipo V: 0, 5 o 10 electrones $d$ con el conjunto de $PCs$ $[6(4), 12, 8]$ . $PCs$ (3, +3) en morado, $PCs$ (3, +1) en rojo y $PCs$ (3, -1) en amarillo. La gráfica atómica es descrita como un poliedro con su número de vértices, $V$ (concentración local de carga y su conectividad, $C$ ), sus aristas, $E$ , y las caras, $F$ , $[V(C), E, F]$ . . . . .	34
2.7	Gráfica atómica de centros metálicos en complejos $[M(H_2O)_6]^{m+}$ . Los números romanos corresponden al tipo de gráfica atómica. . . . .	35
2.8	Superposición de $GAs$ $\alpha$ y $\beta$ de los centros metálicos en los complejos $[V(H_2O)_6]^{2+}$ y $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ . . . . .	37
2.9	Evolución de $\nabla^2\rho' = \nabla^2\rho_\alpha + \lambda\nabla^2\rho_\beta$ para distintos valores de $\lambda$ : (a) 0.02, (b) 0.06, (c) 0.10, (d) 0.20, (e) 0.60, (f) 1.00. Con flechas se señala una región de concentración de carga (contornos rojos) para las densidades de los componentes de espín aislados (verde) y cuando se suman (naranja). . . . .	37
2.10	Ejemplo de catástrofe entre $PCs$ de las $GAs$ $\alpha$ y $\beta$ para el átomo de $Cu^{2+}$ en el complejo $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ . Arriba: Gráfico de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ y sus componentes de espín en la dirección del centro metálico al $PC$ en el centro de la cara de la $GA$ . Abajo: Cara de la $GA$ y el valor de la curvatura $\lambda_2$ de la matriz Hessiana en los $PCs$ centrales. . . . .	38
2.11	Comparación entre las $GAs$ $\alpha$ y $\beta$ de los 5 diferentes tipos de $GA$ en complejos hexahidratados en configuración electrónica de alto espín. Tipo I: $Fe^{2+}$ , Tipo II: $Ni^{3+}$ , Tipo III: $Ni^{2+}$ , Tipo IV: $Cu^{2+}$ , Tipo V: $Zn^{2+}$ . En la columna de la derecha se muestran las $GAs$ $\alpha$ y $\beta$ sobrepuestas. Abajo: $GAs$ para los centros metálicos en complejos con configuración electrónica de bajo espín, $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ y $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ . En la columna de la derecha se muestran las $GAs$ para $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ . . . . .	41
2.12	Cambios en la población de espín ( $\Delta N_s$ ) respecto a la distancia $M-O$ en complejos $[M(H_2O)_6]^{2+}$ $M = Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ . DTE = distancia de transferencia de espín. . . . .	43
2.13	Contornos de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ y sus componentes de espín durante los cambios en la distancia metal-ligante para el complejo $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ . El centro metálico se encuentra a la izquierda y el átomo de oxígeno (de las moléculas de agua) a la derecha en cada contorno. . . . .	43
2.14	(a) Cambios en la población electrónica atómica y (b) Contribuciones energéticas a $E_{intra}(M)$ asociados con la formación del complejo $[M(H_2O)_6]^{2+}$ . Las barras se encuentran colocadas de forma paralela con la finalidad de comparar sus magnitudes. . . . .	45

2.15	Relación entre $V_{ne}(A, A)/T(A)$ (valores absolutos) y el número atómico, $Z$ , del centro metálico en los complejos $[M(H_2O)_6]^{2+}$ . Los componentes $\alpha$ y $\beta$ se muestran en líneas gris y verde respectivamente. El número romano en cada punto corresponde al tipo de gráfica atómica presente en cada metal. . . . .	46
2.16	Isosuperficies (0.001) de $\nabla^2 V_{ne}(A, A)/T(A)$ para los componentes de espín $\alpha$ y $\beta$ en los complejos $[V(H_2O)_6]^{2+}$ y $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ . . . . .	47
2.17	Cambios en la energía intra-atómica de espín (línea azul para centro metálico y línea naranja para ligantes), $\Delta E_{intra-s}$ , y en la energía potencial atractiva núcleo-electrón de espín (líneas verde y amarilla para los componentes atractivos y repulsivos respectivamente), $\Delta V_{nes}(A, A)$ , respecto a la distancia metal-ligantes en los complejos $[V(H_2O)_6]^{2+}$ y $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ . Puntos azules corresponden al centro metálico y puntos naranja a las 6 moléculas de agua. En gris se incluye el comportamiento de los cambios en la repulsión electrónica $\alpha - \beta$ , $\Delta V_{ee-\alpha\beta}$ y además se muestra el cambio en la distribución de puntos críticos en las gráficas atómicas de los metales cuando no existe interacción metal-ligante ( $d_{M-O} = 5,5\text{\AA}$ ) y en la distancia de equilibrio. . . . .	48
2.18	Contornos de $\nabla^2 V_{ne}(\mathbf{r})$ y $\nabla^2 V_{ee}(\mathbf{r})$ para la densidad electrónica total y sus componentes de espín en el plano ecuatorial de los complejos $[V(H_2O)_6]^{2+}$ y $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ . Valores positivos en azul y valores negativos en rojo. Las líneas en gris representan la dirección de los ligantes. . . . .	49
3.1	Diagrama del orbital molecular $\sigma$ para un complejo tetraédrico (simetría $T_d$ ).[39] . . . . .	55
3.2	Diagrama del orbital molecular $\sigma$ para un complejo cuadrado plano con simetría $D_{4h}$ . [39] . . . . .	57
3.3	Geometría de complejos (a) $[NiCl_4]^{2-}$ y (b) $[Ni(CN)_4]^{2-}$ . . . . .	57
3.4	Diagrama de energía de formación para los complejos $NiL_4^{2-}$ , donde $L = Cl^-$ y $CN^-$ . Se presenta la diferencia de energía, $\Delta E_G$ , entre la geometría cuadrada plana y la geometría tetraédrica de los complejos. . . . .	59
3.5	Comparación entre el comportamiento de los cambios en $E_{intra}$ y $E_{inter}$ en la formación de los complejos $[NiCl_4]^{2-}$ y $[Ni(CN)_4]^{2-}$ con diferente geometría y estado electrónico. . . . .	60
3.6	Diagrama de la interacción entre los componentes $\alpha$ y $\beta$ de los cambios en la energía intra-atómica, $\Delta E_{intra}$ , durante la formación de los complejos $[NiCl_4]^{2-}$ y $[Ni(CN)_4]^{2-}$ con diferente geometría y estado electrónico. . . . .	62
3.7	Diagrama de la interacción entre los componentes $\alpha$ y $\beta$ de los cambios en la energía inter-atómica, $\Delta E_{inter}$ , durante la formación de los complejos $[NiCl_4]^{2-}$ y $[Ni(CN)_4]^{2-}$ con diferente geometría y estado electrónico. . . . .	64
4.1	Diferentes perspectivas para (a) la geometría del estado basal y (b) la geometría del estado excitado después de su relajación del complejo $[Cu(phen)_2]^+$ . . . . .	69

4.2	Proceso en el cambio estructural fotoinducido del complejo $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ . MLCT: transferencia de carga metal-ligante, ISC: cruce entre sistemas.[122] . . . . .	70
4.3	Curvas de energía potencial para $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ en los estados electrónicos $S_0$ , $S_1$ , $T_1$ y $T_2$ . Figura realizada por LGA. . . . .	72
4.4	Cambios en (a) población electrónica, $\Delta N$ , y (b) energía atómica, $\Delta E$ , para el átomo de Cu, y cambios en (c) población grupal y (d) energía grupal de los ligantes para los estados electrónicos $S_0$ , $S_1$ , $T_1$ y $T_2$ . Figura realizada por LGA. . . . .	72
4.5	Evolución de los componentes atractivos y repulsivos de la energía potencial en el átomo de cobre (flechas continuas) y ligantes (flechas punteadas) en unidades atómicas. La referencia es el estado $S_0$ con valores para el átomo de Cu: $V_a = -4725,92E_h$ y $V_r = 1448,30E_h$ , para los ligantes: $V_a = -8023,29E_h$ y $V_r = 5753,99E_h$ . . . . .	73
4.6	Evolución de la energía potencial en los puntos críticos de la gráfica atómica de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ para el átomo de cobre. Morado = $CC$ , rojo = puntos de silla, amarillo = $CD$ ; Referencia: $S_0(90^\circ)$ ; Izquierda: torsión en estado basal; Derecha: excitación vertical, $S_{1V}$ , y estados excitados relajados. Después de la excitación vertical el comportamiento de los puntos críticos es dividido para los puntos críticos axiales (línea de guiones) y ecuatoriales (línea punteada). . . . .	77
4.7	Evolución de la energía potencial en las regiones $CC$ y $CD$ de la gráfica atómica de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ para el átomo de cobre. Posterior a la excitación vertical, el análisis es dividido en posiciones axial (línea de guiones) y ecuatorial (doble línea). Valores iniciales en el estado $S_0$ para $CC$ : $V_a = -7171.9115$ u.a. y $V_r = 5527.8914$ u.a.; y para $CD$ : $V_a = -2388.6173$ u.a. y $V_r = 1886.5204$ u.a. . . . .	77
4.8	Isosuperficies de $\nabla^2V_{ne}$ en los estados a) $S_0$ , b) $S_{1V}$ , c) $S_1$ y d) $T_2$ . Isovalor: 1300 u.a. (Figura elaborada por José Enrique Barquera Lozada). . . . .	79
5.1	Diferencia esquemática en la distancia de enlace Fe–C. . . . .	84
5.2	Complejo activado en el mecanismo de transferencia electrónica vía esfera interna para el sistema $\text{Co(III)} + \text{Cr(II)}$ . . . . .	85
5.3	Clusters de Fe–S presentes en sistemas biológicos, siendo los más comunes el romboide $[2\text{Fe}2\text{S}]$ , $[3\text{Fe}4\text{S}]$ y el cubano $[4\text{Fe}4\text{S}]$ . [130, 132] . . . . .	86
5.4	Similitud entre el apilamiento $\pi$ de las bases nitrogenadas (a y b) en la estructura de doble hélice en el ADN y la estructura de grafito (c). Figura tomada de [132]. . . . .	87
5.5	Procesos para la búsqueda y reparación de lesiones en el ADN con proteínas que contienen el cluster $[4\text{Fe}4\text{S}]$ con actividad redox (EndoIII en verde y MutY en anaranjado). Figura tomada de [146]. . . . .	88
5.6	Complejos de $\text{Ru}^{2+}$ y $\text{Rh}^{3+}$ intercalados en ADN. Figura tomada de [143]. . . . .	89
5.7	Isosuperficie de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ en el complejo Casiopeína <sup>®</sup> - adenina. Figura tomada de [158]. . . . .	89

5.8	Sistemas empleados en el estudio de TC en complejos de Cu(I)/Cu(II). Ligantes: fenantrolina y etilendiamina. a) Interacción directa entre complejos e interacción con b) moléculas de disolvente (agua) y c) molécula de adenina como intermediarios. . . . .	91
5.9	Perfil energético y población de espín en los átomos de Cu para el cambio geométrico inducido en los complejos bisdiimina de Cu(I) y Cu(II). Rotación de a) 0°, b) 36° y c) 81° en el ángulo diedro formado por ambos ligantes. Las gráficas atómicas superiores corresponden al átomo Cu(II) e inferiores al átomo Cu(I). . . . .	92
5.10	Cambios de población electrónica total, $\alpha$ , $\beta$ y de espín ( $\Delta N$ , $\Delta N_\alpha$ , $\Delta N_\beta$ y $\Delta N_s$ respectivamente) durante el cambio geométrico de complejos bisdiimina de Cu. . . . .	93
5.11	Cambios en $E_{intra}(Cu)$ y $E_{inter}(Cu)$ durante el cambio geométrico de complejos bisdiimina de Cu. Valores de energías en Hartrees. . . . .	94
5.12	Cambios en las energías intra-atómicas de espín, $E_{intra-\alpha\alpha}(Cu)$ y $E_{intra-\beta\beta}(Cu)$ , así como en la repulsión electrónica $V_{ee-\alpha\beta}(Cu)$ durante el cambio geométrico de complejos bisdiimina de Cu. Valores de energías en Hartrees. . . . .	95
5.13	Perfil energético y población de espín en los átomos de Cu para el cambio geométrico inducido en los complejos bisdiimina de Cu(I) y Cu(II) con moléculas de agua intermediarias. Rotación de a) 0°, b) 45° y c) 81° en el ángulo diedro formado por ambos ligantes. Las gráficas atómicas superiores corresponden al átomo Cu(II) e inferiores al átomo Cu(I). . . . .	96
5.14	Cambios de población electrónica total, $\alpha$ , $\beta$ y de espín ( $\Delta N$ , $\Delta N_\alpha$ , $\Delta N_\beta$ y $\Delta N_s$ respectivamente) durante el cambio geométrico de complejos bisdiimina de Cu con moléculas de agua intermediarias. . . . .	97
5.15	Cambios en $E_{intra}(Cu)$ y $E_{inter}(Cu)$ durante el cambio geométrico de complejos bisdiimina de Cu con moléculas de agua intermediarias. Valores de energías en Hartrees. . . . .	98
5.16	Cambios en las energías intra-atómicas de espín, $E_{intra-\alpha\alpha}(Cu)$ y $E_{intra-\beta\beta}(Cu)$ , así como en la repulsión electrónica $V_{ee-\alpha\beta}(Cu)$ durante el cambio geométrico de complejos bisdiimina de Cu con moléculas de agua intermediarias. Valores de energías en Hartrees. . . . .	98
5.17	Perfil energético y población de espín en los átomos de Cu para el cambio geométrico inducido en los complejos bisdiimina de Cu(I) y Cu(II) con una molécula de adenina intermediaria. Rotación de a) 0°, b) 48° y c) 72° en el ángulo diedro formado por ambos ligantes. Las gráficas atómicas superiores corresponden al átomo Cu(II) e inferiores al átomo Cu(I). . . . .	100



# Índice de tablas

---

2.1	Energía electrónica para los complejos $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{m+}$ en los estados electrónicos de alto espín, $E_{HS}$ , y bajo espín, $E_{LS}$ . . . . .	32
2.2	Complejos $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{m+}$ , M es un metal del primer periodo del bloque $d$ con estado de oxidación $m^+$ y multiplicidad $s$ . $\alpha$ y $\beta$ son las ocupaciones electrónicas de espín en la capa de valencia (orbitales del tipo $d$ ). $[V(C),E,F]$ es el conjunto de $PC$ s que describen la gráfica atómica (GA). $d_{CC}$ es la distancia del núcleo al punto crítico $CC$ en la GA. . . . .	34
2.3	Distancia entre el centro metálico y $PC$ s (3, +3) en la $GA$ de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , $\nabla^2\rho_\alpha(\mathbf{r})$ y $\nabla^2\rho_\beta(\mathbf{r})$ para los complejos $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , $\Delta d = d_{\nabla^2\rho_\alpha(\mathbf{r})} - d_{\nabla^2\rho_\beta(\mathbf{r})}$ . . . . .	39
2.4	Componentes de espín en $E_{intra}$ para los complejos $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . . . . .	45
3.1	Energía electrónica ( $E_h$ ) de los complejos $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ y $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ con diferente geometría y estado electrónico. . . . .	59
4.1	Evolución de la gráfica atómica para el átomo de Cu después de la excitación vertical y relajación del complejo $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ . Se incluyen valores promedio de la densidad electrónica y su Laplaciano en los $PC$ s $CC$ y $CD$ así como en los puntos críticos de enlace BCP entre los átomos de Cu y N. . . . .	75

# Lista de Acrónimos/Abreviaturas

---

Esta lista recopila las abreviaturas y acrónimos que aparecen en esta tesis. Algunos de los acrónimos hacen referencia a sus siglas en inglés por tratarse de un uso más común dentro de la comunidad química, sin embargo, cuando sea el caso será indicado. Las abreviaturas y acrónimos se encuentran por orden alfabético para conveniencia del lector.

<i>E</i>	Aristas en la gráfica atómica (Edges).
<i>IQA</i>	Átomos Cuánticos Interactuantes (Interacting Quantum Atoms).
<i>F</i>	Caras en la gráfica atómica (Faces).
<i>CC</i>	Concentración de Carga (Charge Concentration).
<i>VSCC</i>	Concentración de Carga en la Capa de Valencia (Valence Shell Charge Concentration).
<i>CD</i>	Dilución de Carga (Charge Depletion).
<i>VSCD</i>	Dilución de Carga en la Capa de Valencia (Valence Shell Charge Depletion).
<i>DTE</i>	Distancia de Transferencia de Espín.
<i>EPD</i>	Domino de Pares Electrónicos (Electron Pair Domain).
<i>phen</i>	Fenantrolina.
<i>GA</i>	Gráfica Atómica.
<i>KS</i>	Kohn-Sham

<i>VSEPR</i>	Repulsión de Pares Electrónicos en la Capa de Valencia (Valence Shell Electron Pairs Repulsion).
<i>DFT</i>	Teoría de Funcionales de la Densidad (Density Functional Theory).
<i>QTAIM</i>	Teoría Cuántica de Átomos En Moléculas (Quantum Theory of Atoms In Molecules).
<i>V</i>	Vértices en la gráfica atómica (Vertex).

# Lista de Símbolos

---

Esta lista reúne los símbolos que aparecen en esta tesis. Los símbolos se muestran en orden alfabético para conveniencia del lector.

$\Delta_0$	10Dq.
$\Delta d$	Cambio de distancia.
$\Delta P$	Cambio de propiedades electrónicas del complejo.
$V_a(A)$	Contribuciones atractivas a la energía potencial.
$V_r(A)$	Contribuciones repulsivas a la energía potencial.
$\Omega$	Cuenca atómica.
$\rho(\mathbf{r})$	Densidad electrónica.
$\rho_s(\mathbf{r})$	Densidad electrónica de espín.
$\rho_\alpha(\mathbf{r})$	Densidad electrónica de espín alfa.
$\rho_\beta(\mathbf{r})$	Densidad electrónica de espín beta.
$T(A)$	Energía cinética de los electrones en el átomo A.
$T_\alpha(A)$	Energía cinética de los electrones alfa en el átomo A.
$T_\beta(A)$	Energía cinética de los electrones beta en el átomo A.
$E(A)$	Energía del átomo A.
$E_0$	Energía del estado basal.

$E_{inter}(A, B)$	Energía de interacción inter-atómica entre los átomos A y B.
$E_{inter-\alpha\alpha}(A, A')$	Energía de interacción inter-atómica entre la densidad electrónica alfa del átomo A y la densidad electrónica alfa del resto de los átomos A'.
$E_{inter-\beta\beta}(A, A')$	Energía de interacción inter-atómica entre la densidad electrónica beta del átomo A y la densidad electrónica beta del resto de los átomos A'.
$E_{HS}$	Energía en estado electrónico de alto espín.
$E_{LS}$	Energía en estado electrónico de bajo espín.
$E_{intra}(A)$	Energía intra-atómica del átomo A.
$E_{intra-\alpha\alpha}(A)$	Energía intra-atómica en la densidad electrónica alfa del átomo A.
$E_{intra-\beta\beta}(A)$	Energía intra-atómica en la densidad electrónica beta del átomo A.
$V_{ne}(A, A)$	Energía potencial atractiva núcleo-electrón en el átomo A.
$V_{ne-\alpha}(A, A)$	Energía potencial atractiva entre el núcleo y los electrones alfa del átomo A.
$V_{ne-\beta}(A, A)$	Energía potencial atractiva entre el núcleo y los electrones beta del átomo A.
$V_{ne}(A, B)$	Energía potencial atractiva entre el núcleo del átomo A y los electrones del átomo B.
$V_{ne-\alpha}(A, A')$	Energía potencial atractiva entre el núcleo del átomo A y los electrones alfa del resto de los átomos A'.

$V_{ne-\beta}(A, A')$	Energía potencial atractiva entre el núcleo del átomo A y los electrones beta del resto de los átomos A'.
$V_{en}(A, B)$	Energía potencial atractiva entre los electrones del átomo A y el núcleo del átomo B.
$V_{en-\alpha}(A, A')$	Energía potencial atractiva entre los electrones alfa del átomo A y los núcleos del resto de los átomos A'.
$V_{en-\beta}(A, A')$	Energía potencial atractiva entre los electrones beta del átomo A y los núcleos del resto de los átomos A'.
$V_{ee}(A, A)$	Energía potencial repulsiva electrón-electrón en el átomo A.
$V_{ee-\alpha\alpha}(A, A)$	Energía potencial repulsiva entre los electrones alfa del átomo A.
$V_{ee-\beta\beta}(A, A)$	Energía potencial repulsiva entre los electrones beta del átomo A.
$V_{ee-\alpha\beta}(A, A)$	Energía potencial repulsiva entre los electrones alfa y beta del átomo A.
$V_{ee-\alpha\alpha}(A, A')$	Energía potencial repulsiva entre los electrones alfa del átomo A y los electrones alfa del resto de los átomos A'.
$V_{ee-\beta\beta}(A, A')$	Energía potencial repulsiva entre los electrones beta del átomo A y los electrones beta del resto de los átomos A'.
$V_{ee}(A, B)$	Energía potencial repulsiva entre los electrones del átomo A y los electrones del átomo B.
$V_{ee-\alpha\beta}(A, A')$	Energía potencial repulsiva entre los electrones alfa y beta de los átomos A y el resto de los átomos A'.

$V_{nn}(A, A')$	Energía Energía potencial repulsiva entre los núcleos del átomo A y el resto de los átomos A'.
$\chi_i$	Espín orbital.
$\Psi$	Función de onda.
$\sigma_i$	Función de espín de los espín orbitales.
$\Phi_j(j)$	Funciones de onda monoeléctricas.
$\psi(r_i)$	Función radial de los espín orbitales.
$D_{4h}^1$	Geometría cuadrada plana en estado electrónico singulete.
$D_{4h}^3$	Geometría cuadrada plana en estado electrónico triplete.
$T_d^1$	Geometría tetraédrica en estado electrónico singulete.
$T_d^3$	Geometría tetraédrica en estado electrónico triplete.
$\nabla\rho$	Gradiente de la densidad electrónica.
$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	Laplaciano de la densidad electrónica.
$\nabla^2\rho_s(\mathbf{r})$	Laplaciano de la densidad electrónica de espín.
$\nabla^2\rho\alpha(\mathbf{r})$	Laplaciano de la densidad electrónica de espín alfa.
$\nabla^2\rho\beta(\mathbf{r})$	Laplaciano de la densidad electrónica de espín beta.
$\nabla^2\rho(\mathbf{r})_{CC}$	Laplaciano de la densidad electrónica en un punto crítico de concentración de carga.
$\nabla^2\rho(\mathbf{r})_{CD}$	Laplaciano de la densidad electrónica en un punto crítico de dilución de carga.
$\nabla^2V_{ne}$	Laplaciano de la energía potencial atractiva núcleo-electrón.

$L$	Ligante.
$M^{m+}$	Metal de la primera serie del bloque $d$ con carga $m+$ .
$v(r_i)$	Potencial externo.
$T[\rho_0]$	Operador de energía cinética sobre la densidad electrónica.
$V_{ee}[\rho_0]$	Operador de energía de interacción electrón-electrón sobre la densidad electrónica.
$E_{XC}[\rho_0]$	Operador de energía de intercambio y correlación sobre la densidad electrónica.
$V_{ext}[\rho_0]$	Operador de energía potencial externo sobre la densidad electrónica.
$\hat{H}$	Operador Hamiltoniano.
$\hat{h}^{ks}$	Operador de Kohn-Sham.
$\hat{O}$	Operador de la propiedad electrónica $O$ .
$N_s(A)$	Población electrónica de espín del átomo $A$ .
$N_\alpha(A)$	Población electrónica alfa del átomo $A$ .
$N_\beta(A)$	Población electrónica beta del átomo $A$ .
$N(A)$	Población electrónica total del átomo $A$ .
$V_{XC}$	Potencial de intercambio y correlación.
$O$	Propiedades electrónicas.
$V_{NN}$	Repulsión núcleo-núcleo.



# Introducción

---

El presente trabajo de investigación se centra en el análisis topológico del Laplaciano y el esquema de partición energética de átomos cuánticos interactuantes para los componentes  $\alpha$  y  $\beta$  de la densidad electrónica de compuestos de coordinación, así como en el efecto de la interacción entre ambas capas de espín.

El Laplaciano de un campo escalar permite identificar las regiones donde el campo se encuentra localmente concentrado o diluido. En el caso de la densidad electrónica, dicha propiedad se encuentra estrechamente relacionada con el modelo donador-aceptor en complejos metálicos, donde la concentración de carga del ligante apunta en dirección a la dilución de carga en el metal. Por otro lado, el esquema de átomos cuánticos interactuantes permite dividir la energía total en contribuciones atómicas con dos componentes: uno asociado a las interacciones intra-atómicas y otro que depende de las interacciones inter-atómicas entre diferentes átomos.

La importancia de realizar un análisis topológico proviene de la aplicación que se le puede dar a la información obtenida de los campos escalares con información química, en este caso de los componentes de espín de la densidad electrónica. La topología químico cuántica provee la metodología para extraer la información química relevante, por ejemplo: definir las propiedades de un átomo dentro de una molécula e incluso caracterizar los tipos de interacción intra- e inter-moleculares. De manera general, partimos de una propiedad física a la cual se le asocia un campo escalar o vectorial para realizar un análisis topológico, generar conceptos y así poder dar una interpretación química a dicha propiedad física, como lo muestra la Figura 1.



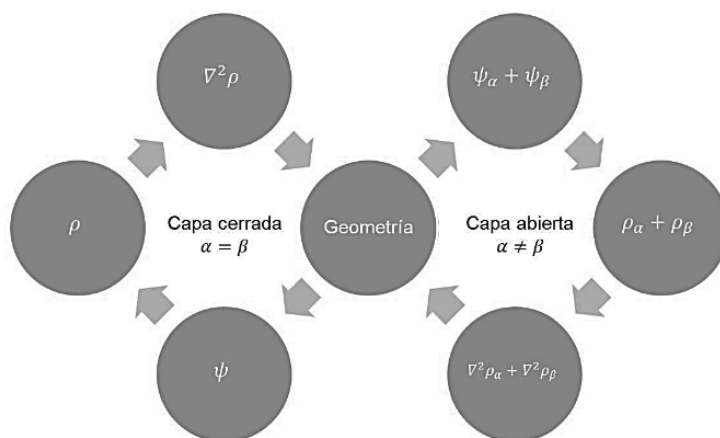
**Figura 1:** Proceso que comprende el análisis de la topología químico cuántica.

De esta manera, realizar un análisis topológico de la densidad de espín y sus componentes  $\alpha$  y  $\beta$  puede resultar en un gran beneficio para el estudio y descripción de sistemas de capa abierta, tanto inorgánicos como orgánicos, por ejemplo:

- En procesos de señalización redox para la transmisión de señales dentro de sistemas biológicos.

- En el análisis de las propiedades magnéticas de complejos metálicos, tanto por el hecho de comprender el fenómeno y el comportamiento en diferentes sistemas como por su posible aplicación para el diseño de nuevos materiales.
- En la investigación de materiales avanzados para entender cómo la información de espín es transmitida desde centros paramagnéticos a centros diamagnéticos y llegar de esta manera a poseer nuevas herramientas interpretativas.

La caracterización del Laplaciano no es solo útil como indicador para identificar interacciones covalentes o iónicas, sino también en el análisis estructural, ya que la geometría particular de un sistema se encuentra asociada una función de onda, con la respectiva distribución de densidad electrónica y por lo tanto del Laplaciano de la densidad también. Sin embargo, dependiendo de la distribución de la capa de valencia descrita por el Laplaciano, es posible relacionarla con una geometría dada, volviendo a esto un ciclo donde difícilmente se pueda prescindir de algún elemento, Figura 2.



**Figura 2:** Relación entre la distribución de la densidad electrónica y geometría de un sistema para compuestos de capa cerrada y capa abierta.

Hasta el momento, poco se ha explotado el uso de la densidad de espín y menos aún el análisis topológico de sus componentes  $\alpha$  y  $\beta$ . Por lo tanto, este trabajo pretende poner en marcha el uso de estas herramientas topológicas para la descripción y predicción de fenómenos relacionados con la interacción metal-ligante y procesos de transferencia electrónica, enfocados en un principio a compuestos de coordinación pero sin limitar la potencial aplicación a otros sistemas de interés químico.

El contenido de este trabajo de tesis se encuentra dividido en 5 capítulos. El capítulo 1 contiene las bases teóricas necesarias para comprender el desarrollo de esta investigación. Comienza describiendo los métodos de estructura electrónica empleados para la optimización de

geometrías. Posteriormente se incluye una breve descripción de la teoría cuántica-topológica de átomos en moléculas enfocándose en la explicación tanto del Laplaciano de la densidad electrónica, como del esquema de partición energética IQA. El capítulo 2 muestra el primer acercamiento entre las herramientas topológicas de la densidad de espín propuestas y la interacción metal-ligante en compuestos hexahidratados de metales de la primera serie del bloque *d*. Probablemente se trata del capítulo más importante ya que es aquí donde quedan sentadas las bases de este proyecto, donde se establece la información que podemos obtener analizando las gráficas atómicas de los centros metálicos y el efecto energético desglosado en los componentes de espín  $\alpha$  y  $\beta$  para la descripción de compuestos de coordinación. Posteriormente, en el capítulo 3, se plantea el análisis topológico para resolver un problema típico en los compuestos de coordinación, la preferencia por una geometría y estado electrónico dependiendo del tipo de ligante que interactúe con el centro metálico. Para ellos, se presenta un análisis exhaustivo de los componentes de espín en la energía IQA de los complejos  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  y  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ . En el capítulo 4, los cambios en la gráfica atómica y el comportamiento del Laplaciano de la energía potencial atractiva núcleo-electrón permiten una clara explicación del interesante comportamiento en complejos bisfenantrolina de Cu(I) en estados excitados. En este caso el análisis topológico nos permite develar la fuerza motriz detrás de los cambios geométricos fotoinducidos en este tipo de compuestos. Por último, el capítulo 5 toma diferentes elementos de los capítulos anteriores y los emplea para la descripción de un fenómeno en sistemas más complejos: la transferencia de carga inducida por cambios geométricos de sistemas con complejos de Cu(I) y Cu(II). Demostrando la potencial aplicación de las herramientas topológicas propuestas para la descripción de sistemas más complejos y estableciendo las bases para el futuro desarrollo de modelos descriptivos y predictivos en diferentes ámbitos de la química.

# Objetivos Generales

---

Este trabajo se busca utilizar las propiedades o herramientas cuántico-topológicas para la descripción detallada de la interacción metal-ligante en compuestos de coordinación o fenómenos de transferencia de carga como procesos redox entre centros metálicos de complejos. Los objetivos de esta tesis están englobados en los siguientes cuatro objetivos generales, los cuáles serán abordados con detalle en los capítulos 2-5 respectivamente:

- Relacionar los efectos de los componentes de espín  $\alpha$  y  $\beta$  de la densidad electrónica con el origen de la interacción metal-ligante y de la estructura en compuestos de coordinación.
- Establecer el efecto de los componentes de espín  $\alpha$  y  $\beta$  de la densidad electrónica en la preferencia por una geometría molecular y estado electrónico de un complejo.
- Determinar la fuerza motriz del cambio estructural fotoinducido de un complejo metálico.
- Introducir el análisis topológico de la densidad electrónica y sus componentes de espín como una herramienta para describir fenómenos de transferencia electrónica entre centros metálicos en compuestos de coordinación.

Para este fin, se pretende describir la perturbación en las capas de valencia de espín en el centro metálico provocada por la interacción con los ligantes, empleando objetos topológicos como la gráfica atómica del metal que describan la polarización de las capas de valencia  $\alpha$  y  $\beta$ , y asociarlo con cambios energéticos mediante el esquema de partición de átomos cuánticos interactuantes. De manera que los cambios observados en cada capa de espín, puedan ser asociados al comportamiento de la densidad electrónica total y por lo tanto a las características observadas en un compuesto de coordinación.

En primer lugar centraremos nuestra atención en la descripción de la interacción metal-ligante en complejos hexahidratados con metales de la primera serie del bloque  $d$ ,  $[M(H_2O)_6]^{2+}$ . Posteriormente, analizaremos la distribución espacial de los ligantes en la esfera de coordinación del metal comparando las geometrías de los complejos  $[NiCl_4]^{2-}$  y  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ . Finalmente, lo aprendido hasta este punto, será aplicado a sistemas de mayor interés químico

descifrando los cambios geométricos fotoinducidos en complejos bisdiimina de Cu(I) y trasladaremos este comportamiento para estudiar fenómenos de transferencia de carga entre complejos de Cu(I) y Cu(II).

# Capítulo 1

## Bases Teóricas

---

Al tratarse de un trabajo de investigación que emplea únicamente herramientas de la química computacional, es necesario describir las distintas bases teóricas sobre los métodos de estructura electrónica empleados para obtener las geometrías de mínima energía de los sistemas analizados, así como abordar el tema de la topología químico-cuántica ya que los principales resultados obtenidos se basan en propiedades y descriptores topológicos obtenidos bajo los principios de la teoría de átomos en moléculas.

Este capítulo se enfoca en la descripción de la teoría de Funcionales de la Densidad, ya que es la teoría de estructura electrónica empleada para calcular todos los sistemas descritos en los siguientes capítulos. También es necesario incluir la descripción de métodos perturbativos, necesarios para la descripción de efectos de correlación electrónica empleados en la sección 2.5.4.

Pero sobre todo, este capítulo brinda especial atención a la descripción de la topología químico-cuántica de átomos en moléculas ya que se trata de la principal herramienta para la descripción de los sistemas estudiados. Haciendo énfasis en el Laplaciano de la densidad electrónica y el modelo de partición energética de átomos cuánticos interactuantes, considerando en ambos casos los componentes de espín  $\alpha$  y  $\beta$  de la densidad electrónica.

### 1.1. Teoría de Funcionales de la Densidad

En el año de 1964, Pierre Hohenberg y Walter Kohn tuvieron la brillante idea de describir la energía total de un sistema con un funcional de la densidad electrónica al que es aplicable el teorema variacional[1]. Esta idea surge de la necesidad de describir sistemas más grandes y con menor costo computacional, además de la imposibilidad de resolver de manera exacta la ecuación de Schrödinger para sistemas polieletrónicos y las correspondientes aproximaciones para obtener una función de onda lo más cercana a la real. A partir de los teoremas propuestos por Hohenberg y Kohn, el problema puede simplificarse empleando la densidad electrónica

(que depende únicamente de las coordenadas  $x, y, z$ ) en lugar de la función de onda y así obtener las propiedades moleculares de un sistema, esta es la idea central en la Teoría de Funcionales de la Densidad o DFT por sus siglas en inglés.

### 1.1.1. Aspectos fundamentales de la Teoría de Funcionales de la Densidad

En términos generales, un funcional es una función aplicada a otra función; es decir, un funcional es una función matemática que transforma otra función en un valor numérico. En este sentido, la energía del estado basal de un sistema, y demás propiedades electrónicas son determinadas por la densidad electrónica de ese estado,  $\rho_0(x, y, z)$ , por lo tanto, la energía del estado basal,  $E_0$ , es funcional de la densidad electrónica,  $E_0 = E_0[\rho_0]$ . Esta idea corresponde al primer teorema de la teoría propuesta por Hohenberg y Kohn. El segundo teorema establece que la densidad electrónica puede calcularse por medio del método variacional. A continuación estos dos teoremas, en los cuales está basada la teoría DFT, serán explicados con mayor detalle.

#### Teoremas de Hohenberg-Kohn

**Teorema 1.** El potencial externo  $v(\mathbf{r}_i)$  dentro del Hamiltoniano electrónico está determinado por la densidad electrónica del estado basal[1].

Para demostrar este teorema, debemos retomar la definición del Hamiltoniano electrónico, ecuación (1.1.1).

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.1.1)$$

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \quad (1.1.2)$$

Donde  $v(\mathbf{r}_i)$  es la energía potencial asociada a la interacción entre el electrón  $i$  y los núcleos. Sin embargo, de acuerdo a la aproximación de Born-Oppenheimer, las coordenadas nucleares se consideran fijas para resolver la ecuación de Schrödinger electrónica, por lo tanto el potencial  $v(\mathbf{r}_i)$  sólo depende de las coordenadas electrónicas. Este potencial se denomina potencial externo que actúa sobre el electrón  $i$ , ya que tienen un origen externo al sistema de electrones.

Una vez fijado el número de electrones  $n$  en el sistema y el potencial externo  $v(\mathbf{r}_i)$  se

pueden definir la función de onda, la densidad electrónica y las propiedades moleculares del sistema, de tal manera que podemos expresar a la energía del sistema como un funcional del número de electrones y el potencial externo:

$$E_0 = E[n, v(\mathbf{r})] \quad (1.1.3)$$

Hohenberg y Kohn demostraron que la probabilidad de densidad electrónica determina el potencial externo como el número de electrones y, por tanto, la función de onda y la energía molecular. De esta manera, se puede decir que la densidad electrónica contiene toda la información necesaria para describir el sistema[2].

De acuerdo con este teorema, conocida la densidad  $\rho(\mathbf{r})$  queda completamente definido el sistema por medio del número de electrones y el potencial externo  $v(\mathbf{r})$ , por lo que también queda determinado el Hamiltoniano electrónico molecular y, de esta forma, la función de onda del estado fundamental, la energía y el resto de propiedades. Cada uno de los operadores podrá expresarse como un único funcional de la densidad, incluyendo la energía cinética de los electrones  $T[\rho_0]$ , la energía de interacción entre electrones  $V_{ee}[\rho_0]$  y la interacción entre núcleos y electrones, que es el potencial externo  $V_{ext}[\rho_0]$  lo que nos permite reescribir la energía como funcional de la densidad electrónica[3]:

$$E_0 = E[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] + V_{ext}[\rho_0] + V_{NN} \quad (1.1.4)$$

Donde  $V_{NN}$  es la repulsión que existe entre los núcleos y al depender únicamente de las posiciones nucleares no es un funcional de la densidad. La importancia de este teorema radica en la posibilidad para determinar las funciones y valores propios del Hamiltoniano por medio de una función de 3 variables espaciales ( $\rho$ ), en lugar de la función de onda que es una función de  $4N$  variables donde  $N$  es el número de electrones del sistema. Sin embargo, el principal problema en esta teoría es que el funcional universal propuesto para el cálculo de la energía es desconocido.

**Teorema 2.** Este teorema, también conocido como teorema variacional, traslada el principio variacional a la energía como funcional de la densidad, de modo que la densidad electrónica real del estado fundamental minimiza el funcional de energía, al igual que la función de onda normalizada minimiza la integral variacional.

Para encontrar la energía molecular empleando el método variacional se utiliza la siguiente



expresión:

$$T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho v(\mathbf{r}) dr \geq E[\rho_0] \quad (1.1.5)$$

Este segundo teorema establece que si se conoce el funcional de la energía electrónica en términos de  $\rho(\mathbf{r})$ , entonces es posible variar la densidad electrónica hasta minimizar la energía del sistema. Y por lo tanto, la energía resultante corresponderá a la del estado basal del sistema.

En principio, es posible calcular la energía del sistema sin requerir el cálculo de la función de onda. Sin embargo, hasta este punto, no se indica cómo calcular  $E_0$  a partir de  $\rho_0$  cuando se conoce el funcional  $E[\rho]$ . Para resolver este problema, Kohn y Sham propusieron un método práctico para encontrar la densidad  $\rho_0$  y posteriormente la energía  $E_0$ .

## Método de Kohn-Sham

En el año de 1965, Kohn y Sham propusieron un método que permitía obtener la densidad electrónica correcta a través de la resolución de un conjunto de ecuaciones monoeléctricas[4]. En este método es necesario considerar un sistema de referencia ficticio  $s$ , con  $n$  electrones no interactuantes, sobre el cual actúa un potencial externo  $v_s(\mathbf{r}_i)$  elegido de tal manera que:

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) \quad (1.1.6)$$

Para el sistema de electrones no interactuantes el hamiltoniano se define como la suma de hamiltonianos de Kohn-Sham monoeléctricos,  $\hat{h}_i^{ks}$ :

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{ks} = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right] \quad (1.1.7)$$

Dado que  $H_s$  no contiene interacciones electrón-electrón, se obtiene una función de onda para el sistema de referencia en estado basal  $\Psi_s$ , que se escribe como un determinante de Salter de espín-orbitales:

$$\Psi_s = |\chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_n(n)\rangle \quad (1.1.8)$$

donde los espín-orbitales del sistema de referencia,  $\chi_i = \psi_i(\mathbf{r}_i)\sigma_i$ , están dados por una parte espacial  $\psi_i(\mathbf{r}_i)$  y una función de espín  $\sigma_i$ , y satisfacen la siguiente ecuación de valores

proprios:

$$\hat{h}^{ks}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (1.1.9)$$

El operador monoelectrónico de Kohn-Sham, se define como:

$$\hat{h}^{ks} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \quad (1.1.10)$$

y por lo tanto, la conexión entre este sistema y el sistema real está dada por la elección del potencial efectivo  $v_s$ , de manera que la densidad electrónica resultante sea igual a la densidad electrónica del estado basal para el sistema real con electrones interactuantes. De acuerdo a la ecuación (1.1.6), se debe cumplir la siguiente condición:

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2 \quad (1.1.11)$$

De esta manera la resolución de un problema de  $n$  electrones, se reduce a resolver  $n$  ecuaciones monoelectrónicas. Finalmente, la expresión de la energía en términos de los orbitales de Kohn-Sham se define como:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho] \quad (1.1.12)$$

En la ecuación (1.1.12), los primeros tres términos son fáciles de evaluar a partir de  $\rho(\mathbf{r})$  y son las principales contribuciones a la energía del estado fundamental. Sin embargo, el cuarto término,  $E_{XC}[\rho]$ , conocido como la energía de intercambio y correlación, representa un problema en el método, ya que contiene la parte de la energía cinética no considerada en el sistema de partículas independientes y las interacciones no clásicas entre los electrones. En otras palabras, la energía de intercambio y correlación recolecta todo aquello que desconocemos. La clave para realizar un cálculo DFT preciso, basado en las ecuaciones de Kohn-Sham, es lograr una buena aproximación para  $E_{XC}$ . Los orbitales de Kohn-Sham que minimizan la energía dada en la ecuación (1.1.12) son aquellos que satisfacen la siguiente ecuación:

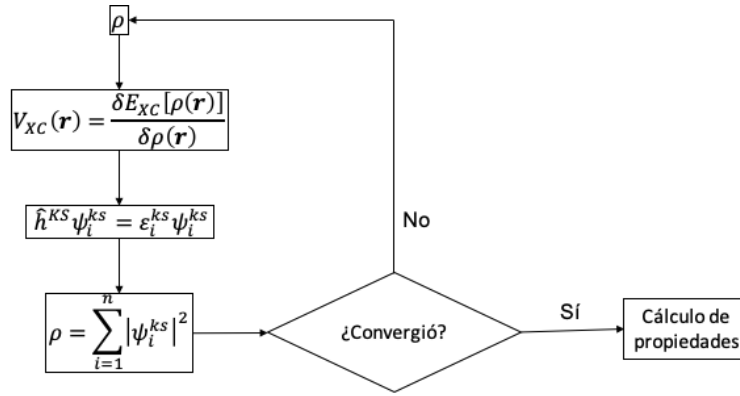
$$\left[ -\frac{1}{2} \sum \frac{Z_\alpha}{r_{i,\alpha}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{1,2}} d\mathbf{r}_2 + V_{XC} \right] \psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (1.1.13)$$

El potencial de intercambio y correlación  $V_{XC}$  es la derivada funcional de la energía de

intercambio y correlación  $E_{XC}$ :

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (1.1.14)$$

El problema que se presenta en este punto es que el funcional  $E_{XC}[\rho]$  no se conoce y esto ha obligado a desarrollar varios métodos para encontrar aproximaciones a este funcional. Para resolver estas ecuaciones se lleva a cabo un cálculo de campo autoconsistente resumido en la Figura 1.1 [2].



**Figura 1.1:** Cálculo con teoría de funcionales de la densidad.

## 1.2. Métodos perturbativos

La energía calculada por el método de Hartree-Fock (HF) tiene un error típico de 0.5 % para átomos ligeros. Este error es debido a la energía de correlación asociada a la correlación electrónica. Esta energía se define como la diferencia entre la energía real del sistema y la energía obtenida de un cálculo HF:

$$E_{exacta} = E_{HF} + E_{correlación} \quad (1.2.1)$$

Dependiendo del sistema de estudio, es imprescindible incluir la correlación electrónica para alcanzar resultados más confiables. Esta situación ha llevado al desarrollo de métodos, conocidos como métodos post-Hartree-Fock, y suelen utilizar la función de onda Hartree-Fock como referencia para el tratamiento de la correlación electrónica.

Los métodos post-Hartree-Fock se caracterizan por su alto costo computacional, sin embargo una forma computacionalmente asequible de incluir la correlación electrónica en el cálculo son los métodos Møller-Plesset basados en la teoría de perturbaciones[5].

Este método se basa en la división del Hamiltoniano exacto en dos: un Hamiltoniano en orden cero  $H_0$  (referencia o sistema sin perturbar) más una perturbación  $\lambda H'$  (siendo  $\lambda$  el parámetro perturbativo)[6]:

$$H_{exacto} = H_0 + \lambda H' \quad (1.2.2)$$

Si  $\lambda$  es igual a cero, el sistema no se encuentra perturbado y resolviendo la ecuación de Schrödinger empleando el método HF para el operador Hamiltoniano de referencia se obtiene la función de onda y energía de orden cero:

$$H_0 \psi^{(0)} = E^{(0)} \psi^{(0)} \quad (1.2.3)$$

$$E^{(0)} = \langle \psi^{(0)} | H_0 | \psi^{(0)} \rangle \quad (1.2.4)$$

Conforme el valor de  $\lambda$  aumenta, la perturbación crece, y en  $\lambda = 1$  la perturbación se ha aplicado totalmente.[7] La nueva energía y función de onda pueden ser escritas como una serie de potencias del parámetro  $\lambda$ :

$$\psi = \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \lambda^3 \psi^{(3)} + \dots \quad (1.2.5)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \quad (1.2.6)$$

En las ecuaciones (1.2.5) y (1.2.6), los términos  $\psi^{(1)}$ ,  $\psi^{(2)}$ , ... y  $E^{(1)}$ ,  $E^{(2)}$ , ..., son las correcciones de primer orden, segundo orden, etc. Sustituyendo las expresiones (1.2.2), (1.2.5) y (1.2.6) en la ecuación de Schrödinger, es posible despejar la energía de orden  $n$ , obtener la energía total y por lo tanto la energía de correlación según la ecuación (1.2.1).[8]

$$\begin{aligned} E^{(0)} &= \langle \psi^{(0)} | H_0 | \psi^{(0)} \rangle \\ E^{(1)} &= \langle \psi^{(0)} | H' | \psi^{(0)} \rangle \\ E^{(2)} &= \langle \psi^{(0)} | H' | \psi^{(1)} \rangle \\ E^{(3)} &= \langle \psi^{(0)} | H' | \psi^{(2)} \rangle \end{aligned} \quad (1.2.7)$$

Para aplicar la teoría de perturbaciones a cálculos de estructura electrónica, la primera elección corresponde al operador Hamiltoniano sin perturbar. Una opción es considerar este operador como una suma sobre operadores de Fock,  $F_i$ , de manera que se considere en promedio la repulsión electrónica (dos veces) y la perturbación se convierta en el operador  $V_{ee}$  menos dos veces el operador  $\langle V_{ee} \rangle$ , ecuación 1.2.8

$$\begin{aligned}
H_0 &= \sum_{i=1}^{N_{elec}} F_i = \sum_{i=1}^{N_{elec}} \left( h_i + \sum_{j=1}^{N_{elec}} (J_i - K_j) \right) \\
&= \sum_{i=1}^{N_{elec}} h_i + \sum_{i=1}^{N_{elec}} \sum_{j=1}^{N_{elec}} \langle g_{ij} \rangle = \sum_{i=1}^{N_{elec}} h_i + 2\langle V_{ee} \rangle \\
H' = H - H_0 &= \sum_{i=1}^{N_{elec}} \sum_{j>1}^{N_{elec}} g_{ij} - \sum_{i=1}^{N_{elec}} \sum_{j=1}^{N_{elec}} \langle g_{ij} \rangle = V_{ee} - 2\langle V_{ee} \rangle
\end{aligned} \tag{1.2.8}$$

Donde el operador mono-electrónico  $h_i$  describe el movimiento del electrón  $i$  y  $g_{ij}$  es el operador de dos electrones que brinda información acerca de la repulsión electrón-electrón.  $J$  y  $K$  son los operadores de Coulomb e intercambio respectivamente.

La función de onda de orden cero (no perturbada), es un determinante de Slater,  $\Phi_0$ , y por lo tanto la energía de orden cero,  $E^{(0)}$ , es la suma de las energías de los orbitales moleculares,  $\varepsilon_i$ .

$$E^{(0)} = \langle \Phi_0 | H_0 | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \sum_{i=1}^{N_{elec}} F_i | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^{N_{elec}} \varepsilon_i \tag{1.2.9}$$

La corrección de primer orden a la energía es el promedio del operador de perturbación sobre la función de onda de orden cero.

$$E^{(1)} = \langle \Phi_0 | H' | \Phi_0 \rangle = \langle V_{ee} \rangle - 2\langle V_{ee} \rangle = -\langle V_{ee} \rangle \tag{1.2.10}$$

La ecuación 1.2.10 brinda una corrección al recuento excesivo de la repulsión electrón-electrón en la energía de orden cero. En este sentido, la energía de primer orden (la suma de  $E^{(0)}$  y  $E^{(1)}$ ) es exactamente la energía HF.

Con esta elección del operador hamiltoniano no perturbado, la energía de correlación electrónica se considera a partir la corrección de segundo orden a la energía. De manera que la solución de menor energía al problema no perturbado es la función de onda HF, mientras que las soluciones para la energía de órdenes más altos son determinantes de Slater

excitados (análogos al método de interacción de configuraciones). En el caso de la corrección de segundo orden a la energía, la excitación electrónica antes mencionada puede ser generada por la promoción de dos electrones desde los orbitales ocupados  $i$  y  $j$  a los orbitales virtuales  $a$  y  $b$ .

$$E^{(2)} = \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{vir} \frac{\langle \Phi_0 | H' | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | H' | \Phi_0 \rangle}{E^{(0)} - E_{ij}^{ab}} \quad (1.2.11)$$

Si la teoría de perturbaciones de Möller-Plesset es una serie de potencias de segundo orden, el método se llama MP2 y es el método más económico para incluir la correlación electrónica (80-90 % de la energía de correlación).[6].

### 1.3. QTAIM

La densidad electrónica es un campo escalar que describe la manera en que la carga electrónica se distribuye a través del espacio real, determinando así la apariencia y forma de la materia[9]. Para un sistema de  $N$  electrones con  $x_1, x_2, \dots, x_N$  coordenadas espaciales y de espín, la probabilidad de encontrar cualquier electrón en el intervalo  $dr_1$  centrado en  $\mathbf{r}_1$  independientemente de la posición exacta de los demás electrones es igual a  $\rho(\mathbf{r}_1)dr_1$  donde la densidad de probabilidad está dada por[10]:

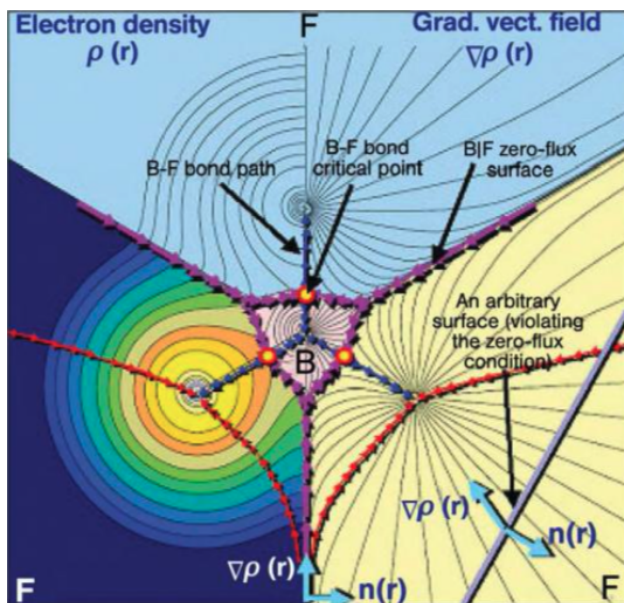
$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) ds_1, dx_2, \dots, dx_N \quad (1.3.1)$$

La teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM por sus siglas en inglés)[9] proporciona una definición de un átomo en una molécula y de un enlace químico mediante propiedades topológicas de la densidad. Define la estructura química en función de puntos críticos (PCs), puntos donde  $\nabla\rho = 0$ , y las trayectorias de gradiente que presenta la densidad electrónica, Figura 1.2.

Una de las características principales de esta teoría, es la partición del espacio molecular en cuencas atómicas, lo que permite también la partición de propiedades electrónicas en contribuciones atómicas[11]. El valor promedio de una propiedad  $O$  dentro de una cuenca atómica  $\Omega$ ,  $O(\Omega)$ , se calcula de la siguiente manera:

$$O(\Omega) = \langle \hat{O} \rangle_{\Omega} = \frac{N}{2} \int_{\Omega} \left\{ \int [\Psi^* \hat{O} \Psi + (\hat{O} \Psi)^* \Psi] d\tau' \right\} dr = \int_{\Omega} \rho_O dr \quad (1.3.2)$$

donde  $\hat{O}$  es un operador monoeléctrico o la suma de operadores monoeléctricos. En



**Figura 1.2:** Densidad electrónica y gradiente de la densidad electrónica en la molécula  $\text{BF}_3$ . Figura tomada de [11].

este sentido, el valor promedio de un operador sobre todo el espacio esta dado por la suma de los valores promedios de una propiedad para todos los átomos en una molécula; es decir, las propiedades atómicas son aditivas, ecuación (1.3.3). Cualquier propiedad molecular  $O$  que puede ser expresada en términos de la correspondiente densidad  $\rho_O(\mathbf{r})$  puede ser escrita como la suma de contribuciones atómicas obtenidas aplicando el operador apropiado sobre el volumen del átomo.

$$\langle \hat{O} \rangle_{\text{molécula}} = \sum_i^{\text{aim}} O(\Omega_i) = \sum_i^{\text{aim}} \left( \int_{\Omega_i} \rho_O dr \right) \quad (1.3.3)$$

donde *aim* son todos los átomos en la molécula. Fijando  $\hat{O} = \hat{1}$ , es posible obtener la población electrónica total de un átomo:

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) dr \quad (1.3.4)$$

### 1.3.1. Laplaciano de la densidad electrónica

El Laplaciano de la densidad electrónica,  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ , es un campo escalar con la propiedad de identificar dónde se encuentra localmente concentrada (valores negativos) y localmente diluida (valores positivos) la densidad electrónica[12]. El estudio del Laplaciano de la densidad electrónica es particularmente importante porque caracteriza las propiedades de las

interacciones atómicas dentro de QTAIM [13]. El Laplaciano se define matemáticamente como la suma de los eigenvalores de la matriz Hessiana de  $\rho$ :

$$\nabla^2 \rho = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (1.3.5)$$

El Hessiano es la matriz de segundas derivadas de una función respecto a todas las combinaciones posibles de coordenadas, ecuación (1.3.6), donde cada elemento de la matriz Hessiana debe ser interpretado como una curvatura

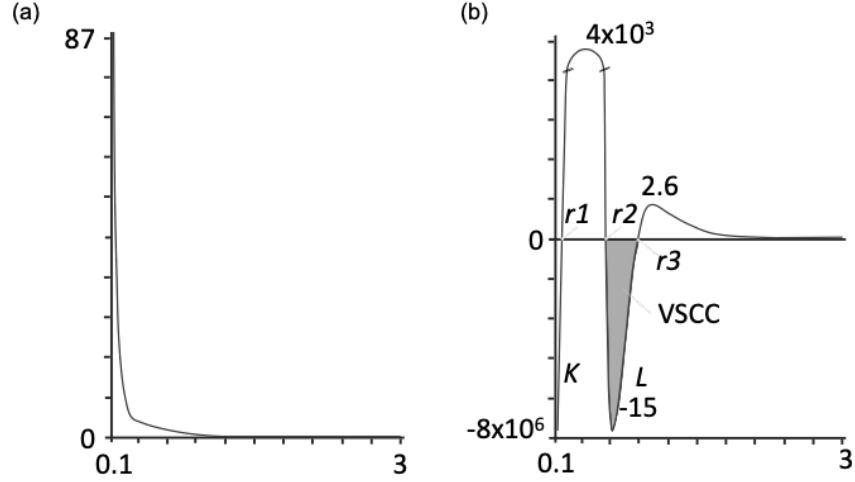
$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (1.3.6)$$

## Topología del Laplaciano de la densidad electrónica

Para un átomo libre, la densidad de carga se distribuye de manera esférica simétrica y decrece monótonamente desde valores muy altos cerca del núcleo, Figura 1.3(a). Por otro lado,  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  es muy negativo para distancias menores a 0.1 u.a., y a distancias mayores se observan oscilaciones. En la Figura 1.3(b), a partir de  $r_1$  comienza un incremento de  $\nabla^2(\mathbf{r})$  a valores muy positivos hasta llegar a un máximo y luego decae a cero en  $r_2$ . Esta región corresponde a las llamadas capas  $K$ . La siguiente capa, conocida como capa  $L$ , aparece a partir de  $r_2$  y continua hasta el infinito. Al ser ésta la capa más externa corresponde a la capa de valencia del átomo. En la capa  $L$  es posible observar dos regiones, la primera corresponde a una concentración de carga entre  $r_2$  y  $r_3$ , y la segunda de  $r_3$  al infinito es una región de dilución. La zona negativa de  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  es asociada a una concentración de carga en la capa de valencia (VSCC por sus siglas en inglés), mientras que la zona positiva es asociada a una dilución de carga en la capa de valencia (VSCD por sus siglas en inglés)[14]. La topología de  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  es una medida de la distorsión de la densidad electrónica de una distribución esférica, y es muy útil para describir la polarización de la capa de valencia[15, 16].

Cuando un átomo es parte de una molécula, la distribución de de la densidad y su laplaciano ya no es esférica. Los electrones en la capa de valencia se distribuyen generando un nuevo conjunto de concentraciones ( $CC$ ) y diluciones de carga ( $CD$ ). Los PCs de  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  ocurren cuando  $\nabla \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = 0$ . Los eigenvalores del Hessiano de  $\nabla^2(\mathbf{r})$  son las curvaturas principales que se caracterizan por su rango y firma. El rango  $\omega$  de un PC es igual al número de curvaturas diferentes de cero, mientras que la firma, *sigma*, de un PC es la suma algebraica





**Figura 1.3:** (a) Densidad electrónica en u.a. y (b) Laplaciano de la densidad electrónica en u.a. para el átomo libre de Ne.

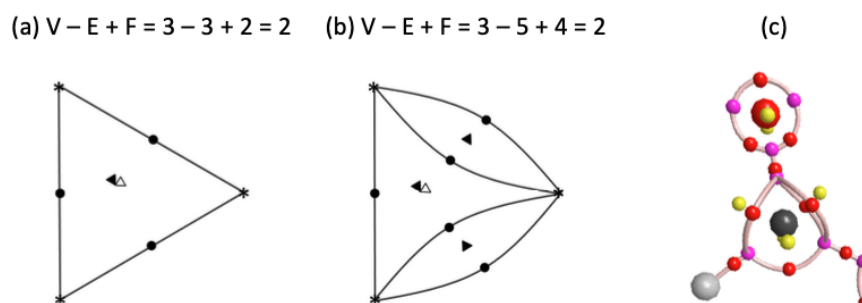
de los signos de las curvaturas[2]. Dado que las curvaturas de los puntos críticos existen en las 3 direcciones del espacio, el rango es igual a 3 para todos los PC considerados. Existen cuatro tipos de PCs que poseen  $\omega = 3$ :

- $(3, +3)$  donde  $\nabla^2(\mathbf{r})$  es un máximo local,
- $(3, +1)$   $\nabla^2(\mathbf{r})$  es un máximo en el plano definido por los vectores propios con las dos curvaturas positivas pero es un mínimo en el tercer eje, el cual es perpendicular a dicho plano,
- $(3, -1)$   $\nabla^2(\mathbf{r})$  es un mínimo en el plano definido por los vectores propios asociados a las correspondientes curvaturas negativas y un máximo en el eje perpendicular a tal plano,
- $(3, -3)$  es un mínimo local.[11]

Los puntos críticos  $(3, +3)$  y  $(3, +1)$  denotan concentraciones locales de la densidad electrónica, mientras que los puntos críticos  $(3, -3)$  y  $(3, -1)$  señalan deficiencias locales de carga[17].

La estructura exhibida por el Laplaciano a través de la colección de sus PCs y trayectorias de gradiente en la capa de valencia, es característica para cada átomo y se conoce como gráfica atómica (*GA*). Es posible relacionar los elementos de la gráfica atómica con las características de un poliedro y encontrar la relación de Poincaré-Hopf [18], donde los vértices (*V*) corresponden a los puntos críticos  $(3, +3)$ , las aristas (*E*) a los puntos críticos  $(3, +1)$  y las

caras ( $F$ ) a los puntos críticos ( $3, -1$ ). Esta relación es fácilmente transformada en la fórmula poliédrica de Euler ( $V - E + F = 2$ ). Cada gráfica atómica completa que satisfaga la relación, se caracteriza por un conjunto  $[\mathbf{V}, \mathbf{E}, \mathbf{F}]$ . Popelier propuso una gráfica 2D simplificada para describir los elementos de la gráfica atómica, Figura 1.4(a,b), sin embargo a lo largo de este trabajo analizaremos la gráfica atómica en tres dimensiones, Figura 1.4(c)[19]. En la gráfica 2D el asterisco representa PCs ( $3, +3$ ) o vértices ( $V$ ) PCs morados en la gráfica 3D, los puntos oscuros son PCs ( $3, +1$ ) o ejes ( $E$ ) PCs rojos, y los triángulos PCs ( $3, -1$ ) o caras ( $F$ ) PCs amarillos. Los triángulos se encuentran rellenos o no para indicar que la cara posee dos lados (frente y atrás).



**Figura 1.4:** Gráfica atómica en 2D para los átomos de (a) oxígeno y (b) carbono en la molécula de acetaldehído y (c) en 3D.

### 1.3.2. Análisis topológico de la densidad de espín

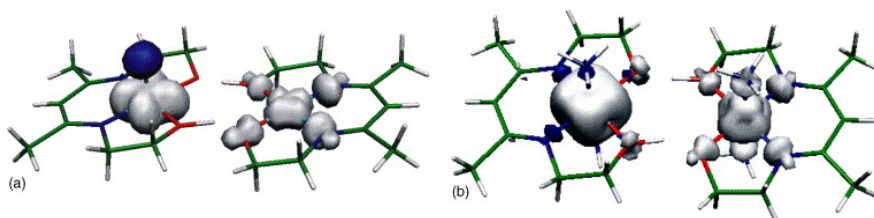
La densidad electrónica puede ser dividida por simetría o componentes de espín siguiendo un esquema aditivo,  $\rho = \sum_i \rho_i$ , para aislar los efectos de los diferentes componentes de la densidad en la estructura y reactividad. La topología de las densidades  $\sigma$  y  $\pi$  ( $\rho = \rho_\sigma + \rho_\pi$ ) ha sido empleada para la explicación de fenómenos químicos como la deslocalización electrónica en sistemas aromáticos[20] o la hiperconjugación en carbocationes, entre otras aplicaciones[21].

La separación de la densidad electrónica basada en la simetría de espín fue propuesta por McWeeny, quien demostró la dependencia de espín explícita de las matrices de densidad. La ecuación (1.3.7) muestra los componentes de espín para  $\rho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1)$  y  $\rho_2(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)$ . [22]

$$\begin{aligned} \rho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1) &= \rho_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1) + \rho_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1) \\ \rho_2(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) &= \rho_2^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) + \rho_2^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) + \rho_2^{\beta\alpha}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) + \rho_2^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) \end{aligned} \quad (1.3.7)$$

Los componentes de espín  $\alpha$  y  $\beta$  de la densidad electrónica ( $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$ ) usualmente se analizan en términos de la densidad de espín ( $\rho_s = \rho_\alpha - \rho_\beta$ ). Aunque la densidad de espín es difícil de obtener, diversas técnicas brindan valores cuantitativos para densidades de espín atómicas. Entre estas técnicas destacan la espectroscopía paramagnética[23], la resonancia doble electrón-nuclear[24] y la modulación envolvente de eco de espín electrónico[25]. En el año 2014, se reportó la primera determinación experimental de densidad electrónica de espín obtenida con un tratamiento combinado de datos de difracción de rayos-X, neutrones y neutrones polarizados, junto con el correspondiente análisis topológico[26].

A pesar de los avances experimentales, la interpretación no es trivial[27, 28]. Sin embargo, existen varios análisis teóricos sobre la densidad de espín[27-30]. Un análisis sistemático de la forma de densidades de espín en metales de transición, muestran esferas, cubos, octaedros, tetraedros, o formas de 4 lóbulos, dependiendo de la configuración electrónica del metal, Figura 1.5[29]. Cano y colaboradores, propusieron que la densidad de espín resulta de la interacción de dos mecanismos: deslocalización de espín y polarización de espín, en términos de la aproximación de orbitales moleculares. La distribución de la deslocalización de espín es el resultado de la transferencia de la densidad de electrones desapareados desde el átomo metálico hacia los ligantes, mientras que la polarización de espín proviene de la optimización de los términos coulómicos y de intercambio[30].



**Figura 1.5:** Representación de la distribución para la densidad de espín en complejos de (a) Cu(II), (b) Cr(III) y Ni(II).

De manera computacional, cada componente de espín se obtiene por medio de los orbitales naturales de espín.[31] Aplicando el correspondiente análisis topológico es posible obtener el Laplaciano de las densidades  $\alpha$ ,  $\beta$  y de espín, junto con sus diferentes propiedades cuántico topológicas.

$$\begin{aligned}\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) &= \nabla^2 \rho_\alpha(\mathbf{r}) + \nabla^2 \rho_\beta(\mathbf{r}) \\ \nabla^2 \rho_s(\mathbf{r}) &= \nabla^2 \rho_\alpha(\mathbf{r}) - \nabla^2 \rho_\beta(\mathbf{r})\end{aligned}\tag{1.3.8}$$

Recientemente Gatti y colaboradores describieron la topología de la densidad de espín,

proponiendo la existencia de las gráficas de espín, espín máxima, espín mínima y contenedor de espín.[32] Ellos mostraron que existen dos estructuras para una molécula con espín polarizado: i) la usual, definida por  $\nabla\rho$  y ii) la magnética, determinada por  $\nabla\rho_s$ , que puede descomponerse en sus versiones máxima y mínima.

### 1.3.3. Átomos Cuánticos Interactuantes, IQA

El esquema de partición energética de átomos cuánticos interactuantes[33] (IQA por sus siglas en inglés) divide el espacio molecular en átomos topológicos (o cuencas atómicas) de acuerdo al gradiente de la densidad electrónica basado en la definición proporcionada por QTAIM. Dentro del esquema IQA, la energía del átomo A,  $E(A)$ , está compuesta por dos partes: la energía intra-atómica del átomo A,  $E_{intra}(A)$ , y la interacción inter-atómica entre los átomos A y B:

$$E(A) = E_{intra}(A) + \frac{1}{2} \sum_{B \neq A} E_{inter}(A, B) \quad (1.3.9)$$

El término intra-atómico de la energía está compuesto por la energía cinética de los electrones  $T(A)$ , la energía potencial repulsiva electrón-electrón  $V_{ee}(A, A)$  y la energía potencial atractiva núcleo-electrón  $V_{ne}(A, A)$ .  $V_{ee}(A, A)$  incluye los efectos coulómicos, de correlación e intercambio que ocurren entre los electrones dentro de la cuenca atómica:

$$E_{intra}(A) = T(A) + V_{en}(A, A) + V_{ee}(A, A) \quad (1.3.10)$$

Por otro lado, la energía de interacción entre los átomos recolecta todas las contribuciones de dos cuerpos (dos átomos en este caso). Esto incluye todas las energías potenciales atribuidas a las interacciones entre las partículas del átomo A y las partículas del átomo B, además del correspondiente intercambio  $A \leftrightarrow B$ , donde  $V_{nn}(A, B)$  corresponde a la energía potencial repulsiva núcleo-núcleo.

$$\frac{1}{2}E_{inter}(A, B) = \frac{1}{2}V_{en}(A, B) + \frac{1}{2}V_{ne}(A, B) + \frac{1}{2}V_{ee}(A, B) + \frac{1}{2}V_{nn}(A, B) \quad (1.3.11)$$

Empleando este esquema, muchas ideas cualitativas concernientes al enlace químico pueden ser cuantificadas. Además la descripción del enlace químico y la explicación de la interacción entre átomos, grupos funcionales y/o moléculas brinda la posibilidad de poseer un mejor descriptor que sólo la energía total del sistema.

### 1.3.4. Partición de espín de la energía IQA

Ruiz *et al.* desarrollaron la partición de espín de las energías IQA,[34] basados en la idea propuesta por McWeeny en la ecuación (1.3.7)[22]. De este modo,  $E_{intra}(A)$  puede separarse por componentes de espín, dando las energías intra-atómicas  $\alpha$  y  $\beta$  ( $E_{intra-\alpha\alpha}(A)$  y  $E_{intra-\beta\beta}(A)$ ) más un término relacionado a la energía potencial repulsiva debida a la interacción entre los electrones  $\alpha$  y  $\beta$ ,  $V_{ee-\alpha\beta}$ , como se muestra en la ecuación (1.3.12) mientras que la ecuación (1.3.13) desglosa los términos en las energías intra-atómicas por componentes de espín.

$$E_{intra}(A) = E_{intra-\alpha\alpha}(A) + E_{intra-\beta\beta}(A) + V_{ee-\alpha\beta}(A, A) \quad (1.3.12)$$

$$\begin{aligned} E_{intra-\alpha\alpha}(A) &= T_{\alpha}(A) + \frac{1}{2}V_{en-\alpha}(A, A) + \frac{1}{2}V_{ne-\alpha}(A, A) + V_{ee-\alpha\alpha}(A, A) \\ E_{intra-\beta\beta}(A) &= T_{\beta}(A) + \frac{1}{2}V_{en-\beta}(A, A) + \frac{1}{2}V_{ne-\beta}(A, A) + V_{ee-\beta\beta}(A, A) \end{aligned} \quad (1.3.13)$$

De la misma forma, la energía inter-atómica es dividida por componentes de espín ( $E_{inter-\alpha\alpha}(A, A')$  y  $E_{inter-\beta\beta}(A, A')$ ) más los términos de energía potencial repulsiva entre los electrones  $\alpha$ - $\beta$  e interacciones núcleo-núcleo, como se muestra en la ecuación (1.3.14). En esta notación,  $A'$  corresponde a todos los átomos en la molécula diferentes al átomo  $A$ . La ecuación (1.3.15) diferencia entre las energías inter-atómicas por componentes de espín.

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}E_{inter}(A, A') &= \frac{1}{2}E_{inter-\alpha\alpha}(A, A') + \frac{1}{2}E_{inter-\beta\beta}(A, A') \\ &\quad + \frac{1}{2}V_{ee-\alpha\beta}(A, A') + \frac{1}{2}V_{nn}(A, A') \end{aligned} \quad (1.3.14)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}E_{inter-\alpha\alpha}(A, A') &= \frac{1}{2}V_{ne-\alpha}(A, A') + \frac{1}{2}V_{en-\alpha}(A, A') + \frac{1}{2}V_{ee-\alpha\alpha}(A, A') \\ \frac{1}{2}E_{inter-\beta\beta}(A, A') &= \frac{1}{2}V_{ne-\beta}(A, A') + \frac{1}{2}V_{en-\beta}(A, A') + \frac{1}{2}V_{ee-\beta\beta}(A, A') \end{aligned} \quad (1.3.15)$$

# Capítulo 2

## El rol de la topología de la densidad de espín en interacciones metal-ligante

---

Las teorías que explican la interacción metal-ligante consideran la disposición y las energías relativas de los orbitales  $d$  (ya sean ocupados o vacíos) pero ignoran las contribuciones explícitas de espín. La teoría de campo cristalino, por ejemplo, describe el rompimiento de la degeneración de los orbitales  $d$  del metal como consecuencia de la presencia de los ligantes y la repulsión ejercida en la capa de valencia del centro metálico. En este capítulo, se muestra un enfoque topológico-cuántico que considera la contribución de cada orbital en cada punto del espacio, la distribución espacial de las capas de valencia de espín y la energía relacionada a la interacción entre ellas. De esta manera, es posible definir los efectos de espín  $\alpha$  o  $\beta$  en el origen de la estructura e interacción metal-ligante.

### 2.1. Objetivos

- Objetivos Particulares

- Realizar el análisis topológico de los componentes de espín de la densidad electrónica y su laplaciano en compuestos de coordinación hexahidratados  $[M(H_2O)_6]^{m+}$ , donde  $M$  es un metal del bloque  $d$  en el cuarto periodo de la tabla periódica con diferente estado de oxidación,  $m+$  ( $M^{m+} = Sc^{3+}, Sc^{2+}, Ti^{3+}, Ti^{2+}, V^{4+}, V^{3+}, V^{2+}, Cr^{3+}, Cr^{2+}, Mn^{4+}, Mn^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ ).
- Describir la gráfica atómica del centro metálico en compuestos de coordinación hexahidratados  $[M(H_2O)_6]^{m+}$  y analizar las contribuciones  $\alpha$  y  $\beta$  a la gráfica atómica del metal.
- Detallar la interacción metal-ligante analizando el proceso de formación del complejo  $[M(H_2O)_6]^{m+}$ .

- Empleando el esquema de partición de la energía IQA, establecer la relación entre la distribución espacial de las capas de valencia de espín y los cambios energéticos involucrados en la interacción metal-ligante.

## 2.2. Hipótesis

La polarización de la capa de valencia de un centro metálico, provocada por la interacción metal-ligante y caracterizada por los componentes  $\alpha$  y  $\beta$  de la densidad electrónica, depende de los componentes atractivos (núcleo-electrón) y repulsivos (electrón-electrón) de la energía potencial en las interacciones intra-atómicas del metal para un compuesto de coordinación.

## 2.3. Antecedentes

Desde la identificación de los compuestos de coordinación en el siglo XIX, estos compuestos siempre han representado un reto para el químico involucrado en su estudio. De hecho, el nombre de “complejos” deriva precisamente de la complejidad de estas moléculas ya que aparentemente no respetaban las reglas establecidas hasta ese entonces (basadas en la combinación sistemática de elementos).

Sin embargo, a pesar de la difícil tarea que esto representa, los compuestos de coordinación constituyen un amplio campo en las investigaciones inorgánicas principalmente por el gran número de aplicaciones que pueden llegar a tener. Desde el amplio uso de compuestos de coordinación como catalizadores de diversas reacciones orgánicas hasta la interacción de metales de transición con moléculas biológicas ya sea proponiendo el uso de complejos en el área de la biomedicina o simplemente por el hecho de las funciones que algunos metales desempeñan a nivel biológico, como las metaloproteínas y metaloenzimas.[35, 36]

Dada su importancia y amplia aplicación, se han propuesto diversas teorías o modelos con el objetivo de explicar el enlace en los compuestos de coordinación, así como describir y predecir sus propiedades. Todo inició con la competencia entre los químicos Alfred Werner y Sophus Mads Jørgensen al tratar de interpretar datos experimentales que poseían y plantear las primeras ideas acerca de la estructura de compuestos de coordinación. El gran acierto surge gracias a la idea de proponer a átomos metálicos como átomos centrales de moléculas estables, derivando así conceptos como el número de coordinación.[37] Gracias al ingenio de Werner e investigadores de la época fue posible asignar estructuras correctas a compuestos de coordinación conociendo únicamente información sobre sus isómeros, su reactividad y

algunas propiedades físicas.

A partir de estas contribuciones, fueron surgiendo teorías y modelos con el objetivo de describir el enlace en los compuestos de coordinación, sus propiedades y, de ser posible, llegar a la predicción. La primer propuesta surgió en 1930 a cargo de Linus Pauling y es conocida como la teoría del enlace de valencia. Posteriormente, en las décadas de 1950 y 1960 surge la teoría del campo cristalino (también conocida como teoría del campo ligando) y más tarde fue propuesta la teoría del orbital molecular. A pesar de los años y el surgimiento de nuevas propuestas, el modelo de enlace valencia y del campo cristalino continúan aplicándose y no dejan de ser una referencia para explicar los fenómenos dentro de la química de coordinación.

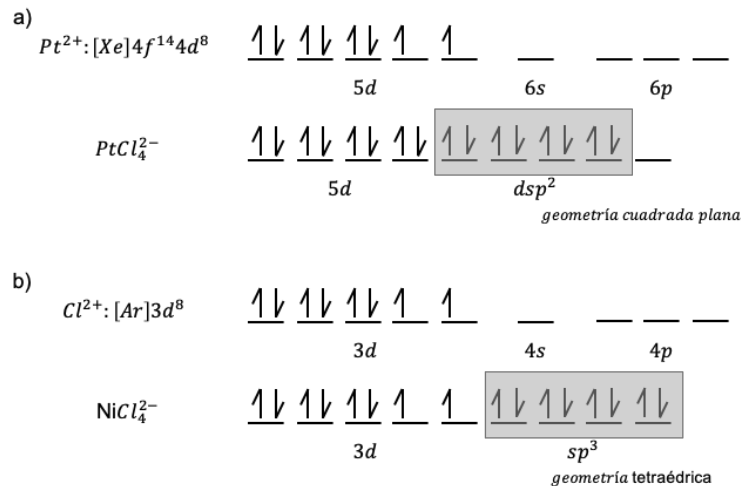
### 2.3.1. Modelo de enlace valencia y campo cristalino

El modelo de enlace valencia[38] parte de la idea que la formación de un compuesto de coordinación se lleva a cabo mediante la interacción donador-aceptor de una base de Lewis (también conocidos como ligantes) y un ácido de Lewis (un metal), ambas especies pueden encontrarse en forma neutra o iónica. De forma general, el modelo utiliza la hibridación de los orbitales de valencia metálicos ( $s$ ,  $p$  y  $d$ ) para explicar estructuras y propiedades magnéticas observadas en los complejos.

Para ejemplificar esta idea, emplearemos complejos tetracoordinados de Pt(II) y Ni(II).[39] La diferencia entre ambos ejemplos es que el complejo  $\text{PtCl}_4^{2-}$  es diamagnético y presenta una geometría cuadrada plana, mientras que el complejo  $\text{NiCl}_4^{2-}$  es paramagnético y posee una geometría tetraédrica. Para explicar esta diferencia, el modelo de enlace valencia propone una hibridación diferente en cada complejo, Figura 2.1. Ambos iones metálicos cuentan con 8 electrones  $d$  en la capa de valencia de los cuales 2 electrones están desapareados y por lo tanto exhiben un comportamiento paramagnético. De esta manera, la hibridación en el complejo de Pt(II) debe incluir los orbitales asociados a los electrones desapareados, dando como resultado 4 orbitales híbridos  $dsp^2$  dirigidos hacia los vértices del cuadrado en la geometría cuadrada plana, Figura 2.1(a). Por otro lado, en el caso de Ni(II), la hibridación únicamente se da entre los orbitales  $4s$  y  $4p$  del metal dando como resultados 4 orbitales híbridos del tipo  $sp^3$  con disposición tetraédrica y que serán ocupados por los 4 ligantes, Figura 2.1(b).

Años más tarde, en 1929, Hans Bethe propuso la teoría del campo cristalino (o teoría del campo ligante) y adquirió popularidad entre los años de 1950 a 1960, gracias a los trabajos de J. H. Van Vleck.[40-42]. Esta teoría supone una interacción electrostática entre el metal o ion metálico y los ligantes, teniendo bastante éxito para la interpretación de algunas propiedades



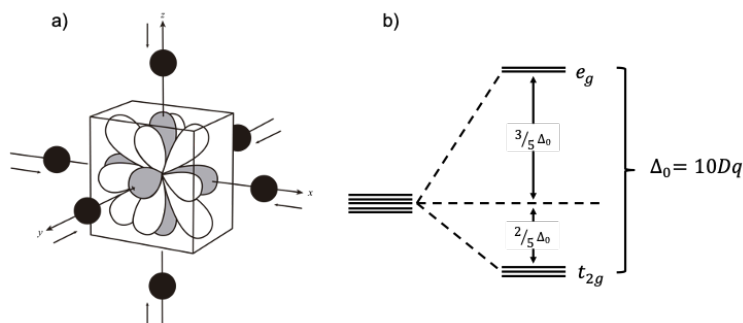


**Figura 2.1:** Diagramas de hibridación de orbitales en los complejos (a)  $PtCl_4^{2-}$  y (b)  $NiCl_4^{2-}$ . La región sombreada incluye los electrones provenientes de los ligantes  $Cl^-$ .

de los complejos.

La teoría del campo cristalino considera a los orbitales  $d$  como degenerados en un ion metálico gaseoso y aislado. Si se coloca un campo con cargas negativas en torno al metal, los orbitales permanecen degenerados, pero todos ellos aumentan de energía como resultado de la repulsión entre el campo negativo y los electrones negativos de los orbitales. Si dicho campo se debe a la influencia de los ligantes, la simetría del campo no es totalmente esférica y se eliminará la degeneración de los orbitales  $d$ . Considerando una geometría octaédrica con los ligantes en posiciones simétricas sobre los ejes de un sistema de coordenadas cartesianas y el metal en el origen, en la Figura 2.2(a) se aprecia que los orbitales sobre los ejes cartesianos ( $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$ ) sufren una mayor repulsión que aquellos con lóbulos dirigidos entre los ejes ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ ). Esto provoca un desdoblamiento de los orbitales  $d$  en dos grupos: los  $e_g$  ( $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$ ) y los  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ ) siendo los primeros de mayor energía. El grado en que los orbitales  $e_g$  y  $t_{2g}$  se separan en un complejo octaédrico se representa como  $\Delta_o$  o  $10Dq$ , Figura 2.2(b).

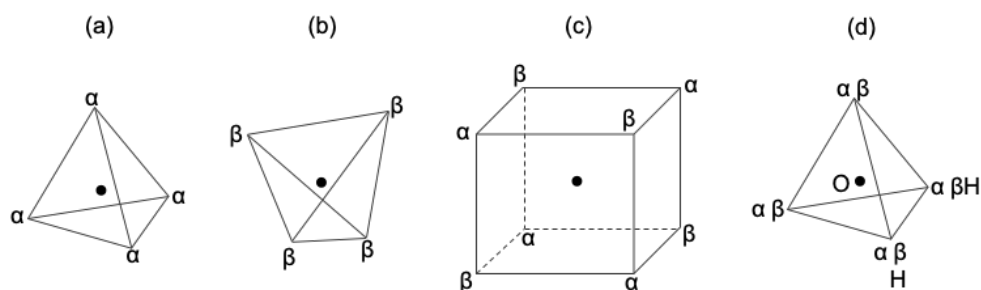
El gran éxito de la teoría del campo cristalino radica en la posibilidad de explicar propiedades magnéticas, espectrales y estructurales de los complejos como consecuencia de transiciones electrónicas asociadas al desdoblamiento de los orbitales  $d$  degenerados en el centro metálico. Y si bien es cierto que la teoría de orbitales moleculares también permite el análisis de estas propiedades, con frecuencia suelen combinarse diferentes modelos de enlace para dar una descripción más detallada del problema.



**Figura 2.2:** (a) Conjunto de orbitales  $d$  bajo la influencia de un campo octaédrico (esferas negras). Los orbitales  $e_g$  se encuentran sombreados y los  $t_{2g}$  no lo están. (b)  $10Dq$  en un campo octaédrico.[39]

### 2.3.2. Modelo de Linnett-Gillespie

En el año de 1961, y posterior a la publicación del modelo de Lewis, Linnett propuso que el modelo del Octeto de Lewis-Langmuir (4 pares de electrones) debería ser considerado como un doble cuarteto cuando se introduce de manera explícita el espín del electrón.[43] De esta manera, la estructura electrónica depende de dos factores de espín: la correlación de espín y la correlación de carga. Ambas correlaciones se refieren a la tendencia de los electrones para evitarse uno con otros, sin embargo, en la correlación de espín están involucrados electrones con un mismo espín y la correlación de carga se da con electrones de cualquier espín. Linnett demostró que el arreglo cúbico propuesto por Lewis para 8 electrones de valencia de no enlace, como en el átomo de Ne, es mejor verlo como dos conjuntos de espín tetraédricos, donde cada uno contiene 4 electrones del mismo espín, Figura 2.3(a-c).



**Figura 2.3:** Arreglo más probable para (a) 4 electrones  $\alpha$ , (b) 4 electrones  $\beta$ , (c) 8 electrones (4 electrones  $\alpha$  y 4 electrones  $\beta$ ) en el átomo de Ne y (d) cuatro pares electrónicos  $\alpha\beta$  en la molécula de  $H_2O$ .

Tanto la correlación de espín como la correlación de carga, determinan la distribución de cada conjunto de espín como arreglos tetraédricos. La interacción entre ambos conjuntos de espín está dominada únicamente por la correlación de carga, que puede ser modificada durante la formación de enlaces para maximizar la atracción entre los electrones y los núcleos

atómicos, permitiendo la creación de pares electrónicos de enlace, cada uno con dos electrones de espín opuesto.

El trabajo de Linnett[44, 45] sirvió como las bases fundamentales de la teoría de repulsión de pares electrónicos en la capa de valencia (VSEPR por sus siglas en inglés) propuesta por Gillespie y Nyholm en el año de 1957.[46, 47]. De manera general, el modelo hace las siguientes suposiciones:

1. La población electrónica en la capa de valencia se encuentra localizada espacialmente en pares electrónicos.
2. El arreglo geométrico de los ligantes alrededor de un átomo central es tal que maximiza la separación entre los pares electrónicos, tanto entre los pares de unión como entre los no enlazados.

El modelo VSEPR brinda una poderosa y sencilla herramienta para entender y racionalizar la geometría molecular, siendo útil en educación química hasta la fecha. El comportamiento de este modelo ha sido ampliamente discutido por Popelier y Gillespie[48] y es, fundamentalmente, consecuencia del principio de exclusión de Pauli y no así de la repulsión electrostática como principal razón, aunque ambos fenómenos deben ser considerados. Retomando el ejemplo para el átomo de Ne, Figura 2.3, en un átomo libre o ión, el arreglo en forma tetraédrica no tiene una orientación fija, lo que genera una probabilidad igual de encontrar un electrón  $\alpha$  en cualquier lugar de la capa de valencia promoviendo una distribución esférica en un ion o átomo libre. Por otro lado, en una molécula, la distribución esférica de un átomo libre se ve perturbada por la interacción con otros átomos. Empleando como ejemplo la molécula de agua, Figura 2.3(d), si el núcleo de hidrógeno atrae los electrones en la capa de valencia del oxígeno con la fuerza suficiente, el tetraedro de electrones  $\alpha$  y el tetraedro de electrones  $\beta$  coincidirán de tal manera que formarán cuatro pares electrónicos. Dos de estos pares tendrán una alta probabilidad de ser encontrados en la región entre el átomo de oxígeno y el átomo de hidrógeno, correspondientes a los pares de enlace. Al mismo tiempo, dos pares libres (de no enlace) son necesarios para completar el tetraedro. De esta manera el principio de exclusión de Pauli provee el soporte físico al modelo VSEPR.[47-49]

Posterior a las colaboraciones con Popelier y Bader, Gillespie reformuló su modelo enfocándose en el espacio ocupado por los pares electrónicos en la capa de valencia como una consecuencia del principio de Pauli y el agujero de Fermi, llamándolo “dominio de pares electrónicos” (EPD por sus siglas en inglés).[50].

### 2.3.3. Relación VSEPR- $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$

Bader y su grupo de trabajo aportaron el soporte teórico al modelo EPD,[50-52] basándose en la topología del Laplaciano de la densidad electrónica ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ) que muestra características locales en la capa de valencia de átomos en moléculas de manera muy similar a lo propuesto en el modelo de Gillespie.[51] El modelo de EPD fue reducido al siguiente postulado: “La geometría molecular más estable para una molécula  $AX_n$  corresponde a aquella que maximice la separación de los máximos locales en la capa de valencia de la concentración de carga del átomo  $A$  definidos por  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ”. De esta manera, el Laplaciano de la densidad electrónica brinda soporte físico a la manera en que pueden interactuar un aceptor y un donador en complejos metálicos de acuerdo al modelo VSEPR (ó EPD) donde los puntos críticos asociados a concentración local de carga del ligante apuntan en dirección a los puntos críticos asociados a dilución local de carga del centro metálico.[53, 54] Al considerar este hecho, ha resultado útil realizar el análisis topológico donde el laplaciano de la densidad permite la clasificación de interacciones metal-ligante.[15, 55-59] Bader, Gillespie y Martin propusieron que un átomo central pesado en un complejo metálico puede ser susceptible a una polarización inducida por el ligante en la capa exterior. Además, estos autores concluyen que  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  puede ser útil para localizar la marca de la polarización local en el átomo central[60, 61]

El análisis de la capa de valencia de un átomo en una molécula nos permite describir y entender varios fenómenos químicos, independientemente del hecho que  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  no es capaz de resolver cada capa atómica esperada, debido a que colapsan las dos últimas capas de los elementos después del cuarto periodo[62]. En estado basal, la gráfica atómica de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  (ver sección 1.3.1) ha sido empleada para describir grupos funcionales[19], modelo donador-aceptor en interacciones metal-ligante[63], interacciones metal-metal[64] y cambios conformacionales[65]. Un perfil de reacción puede describir expansiones o contracciones de la gráfica atómica en cada paso individual de la reacción[66]. Además la gráfica atómica puede explicar la protección o desprotección de protones agósticos[67]. Y aún más importante, la gráfica atómica se puede obtener mediante una distribución de densidad electrónica precisa, determinada mediante difracción de rayos-X a bajas temperaturas y refinamiento multipolar[68].

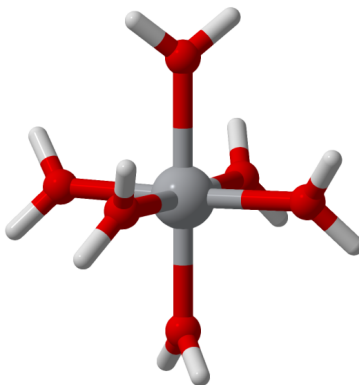
Sin embargo, este campo escalar recupera únicamente la imagen final del proceso descrito por Linnett y Gillespie, pero no brinda una descripción cuantitativa y/o energética sobre la interacción entre los componentes de espín. Además, usualmente, las teorías que explican la interacción metal-ligante consideran la disposición y energías relativas de los orbitales  $d$ ,

ya sean ocupados o desocupados, e ignoran de manera explícita las contribuciones de espín, al igual que la teoría de campo cristalino,[69] que como ya ha sido mencionado, describe la degeneración o desdoblamiento de orbitales  $d$  en el centro metálico debido a la presencia de los ligantes.

Por esta razón, en este capítulo analizaremos el proceso de interacción entre las capas de valencia de espín y la energía asociada a ellas. Para ello, proponemos una aproximación cuántico-topológica que considera la contribución de cada orbital, la distribución espacial de las capas de valencia de espín y la energía de interacción entre ellas. Y así, poder discriminar entre los efectos de espín  $\alpha$  y  $\beta$  en el origen de la estructura y reactividad en complejos metálicos.

## 2.4. Metodología y Detalles computacionales

Este capítulo se centra en el análisis del Laplaciano de la densidad de espín,  $\nabla^2\rho_s(\mathbf{r})$ , y sus componentes  $\alpha$  y  $\beta$ ,  $\nabla^2\rho_\alpha(\mathbf{r})$  y  $\nabla^2\rho_\beta(\mathbf{r})$ , en compuestos de coordinación hexahidratados con estado electrónico de alto espín,  $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{m+}$ , donde  $M$  es un metal del bloque  $d$  en el cuarto periodo de la tabla periódica con diferente estado de oxidación,  $m+$  ( $M^{m+} = \text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), Figura 2.4. Además, dos casos en estado electrónico de bajo espín,  $\text{Cr}^{2+}$  y  $\text{Co}^{2+}$ , fueron seleccionados para comparación. La optimización de estructura electrónica para cada uno de los complejos metálicos antes mencionados, se llevó a cabo bajo el esquema DFT no restringido. Se utilizó el funcional PBE0 [70] y el conjunto de base def2-TZVPD [71, 72].



**Figura 2.4:** Geometría octaédrica en complejos  $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{m+}$ , donde  $M$  es un metal de la primera serie del bloque  $d$  con estado de oxidación  $m+$ .

Aunque es sabido que no existe un buen funcional universal, en todos los cálculos DFT se utilizó el funcional PBE0 ya que ha sido demostrado que de manera general es una buena alternativa para el cálculo de estados en alto espín para metales de transición[73]. Además, el funcional de intercambio y correlación atómico de PBE0 es uno de los pocos funcionales implementados en el algoritmo IQA del programa AIMAll. Respecto al conjunto de base, todos los electrones fueron considerados y se añadieron funciones de polarización y difusas para una mejor descripción de la capa de valencia. No se usó algún tipo de pseudo potencial ya que la ausencia asociada a un máximo nuclear fuerte en la distribución de la densidad electrónica de los núcleos en los átomos más pesados podría reflejarse en resultados falsos o no deseados.[74]

Adicional a este análisis, uno de los objetivos de este capítulo se enfoca en la descripción de la interacción metal-ligante. Para esto, las seis moléculas de agua fueron situadas de manera simultánea a diferente distancia respecto al centro metálico. Únicamente se consideraron metales con carga 2+ con la finalidad de disminuir las variables a estudiar. Se inicio a una distancia metal-ligante de 5.5 Å (distancia en la que no existe interacción metal-ligante) y se finalizó en la distancia de equilibrio empleando un paso de 0.5 Å. Para cada paso, se restringió la distancia metal-ligante y se relajaron las posiciones nucleares. En estos casos, para una descripción adecuada en los cambios de la distancia de enlace, fue necesario tomar en cuenta los efectos de correlación dinámica en los cálculos, utilizando la teoría de perturbaciones Møller-Plesset restringida a orden 2 (MP2)[5] con el mismo conjunto de bases.

Para una descripción más detallada de las contribuciones y cambios energéticos durante el proceso de formación del complejo y en la interacción metal-ligante, se recurrió a la aproximación de átomos cuánticos interactuantes (IQA). Esta sección está enfocada al análisis de la energía intra-atómica,  $E_{intra}(A)$ , y sus componentes energéticos. En este caso, usamos el algoritmo de IQA implementado en el programa AIMAll[75], el cual incluye el funcional de intercambio y correlación PBE0[76, 77] para calcular dicha aproximación energética. La partición de espín de la energía IQA ha sido desarrollada por Ruiz et al.[34], siendo posible la división de  $E_{intra}^{PBE0}(A)$  en las energías intra-atómicas  $\alpha$  y  $\beta$  ( $E_{intra-\alpha\alpha}^{PBE0}(A)$  y  $E_{intra-\beta\beta}^{PBE0}(A)$ ), además de un término relacionado a la energía potencial repulsiva entre los electrones  $\alpha$  y los electrones  $\beta$ ,  $V_{ee-\alpha\beta}^{PBE0}(A, A)$ . Este último término es calculado por la diferencia entre  $E_{intra}^{PBE0}(A)$  y  $[E_{intra-\alpha\alpha}^{PBE0}(A) + E_{intra-\beta\beta}^{PBE0}(A)]$ . En la sección de resultados, la etiqueta del funcional será omitida por claridad. Aunque las ecuaciones IQA han sido desarrolladas para cálculos MP2[78], en esta implementación computacional, la suma de las energías atómicas IQA no corresponden a la energía molecular, debido a la aproximación de Muller de la matriz

de densidad para dos electrones[79]. Sin embargo, la aproximación realizada para los cálculos IQA a nivel MP2, nos permite llevar a cabo un análisis cualitativo para la descripción de la evolución en la interacción metal-ligante.

Todos los cálculos fueron realizados con el software Gaussian 16[80]. Los conjuntos de orbitales naturales de espín se obtuvieron con el programa NBO versión 3.1[81] implementado en Gaussian 16 para posteriormente desarrollar el análisis topológico de espín. Las propiedades locales e integradas de la densidad electrónica, su Laplaciano, y sus componentes energéticos IQA se obtuvieron con la paquetería de AIMAll. Las gráficas atómicas fueron visualizadas con la interfase de AIMStudio. Respecto a las isosuperficies de  $\nabla^2 V_{ne}(A, A)/\nabla^2 T(A)$ , los datos para las imágenes en 3D fueron obtenidos usando las operaciones de archivos tipo cube en el programa multiwfn[82] y visualizados con el software ParaView[83, 84]. Todos los datos de energía y densidad electrónica se encuentran en unidades atómicas, Hartree y  $e/bohr^3$  respectivamente.

## 2.5. Resultados

### 2.5.1. Complejos $[M(H_2O)_6]^{m+}$

En primer lugar, analizamos un conjunto de cálculos no restringidos para diferentes estados electrónicos, alto y bajo espín, en todos los complejos donde fuera posible, con la finalidad de identificar la configuración electrónica más estable para cada complejo y descartar la contaminación de espín. La Tabla 2.1 muestra la energía asociada a cada compuesto de coordinación. De todos los complejos, el porcentaje máximo de contaminación de espín fue del 1.6 % para el complejo de  $V^{2+}$  considerando el valor esperado total de espín,  $\langle S^2 \rangle$ . En todos los demás casos, el porcentaje de contaminación de espín es menor al 1.0 %. Después del paso de aniquilación de espín en Gaussian, no existe evidencia alguna de contaminación de espín en los complejos.

La geometría más estable para los complejos hexahidratados es la octaédrica en configuraciones electrónicas de alto espín, debido a que la molécula de agua es un ligante de campo débil en la serie espectroquímica[85-89]. Dicha estabilidad de los complejos en alto espín sobre los complejos en bajo espín se confirma con los datos de la Tabla 2.1. Para cada uno de los complejos, se estudió la forma de  $\nabla^2 \rho_s(\mathbf{r})$  en cada centro metálico, la cual denota regiones con exceso de  $\nabla^2 \rho_\alpha(\mathbf{r})$  o  $\nabla^2 \rho_\beta(\mathbf{r})$ , como una medida de la concentración local de  $\rho_\alpha(\mathbf{r})$  o  $\rho_\beta(\mathbf{r})$ , respectivamente. La Figura 2.5 muestra las superficies de algunos centros metálicos, las cuales concuerdan con lo observado por Alvarez y colaboradores[29]. Ellos encontraron

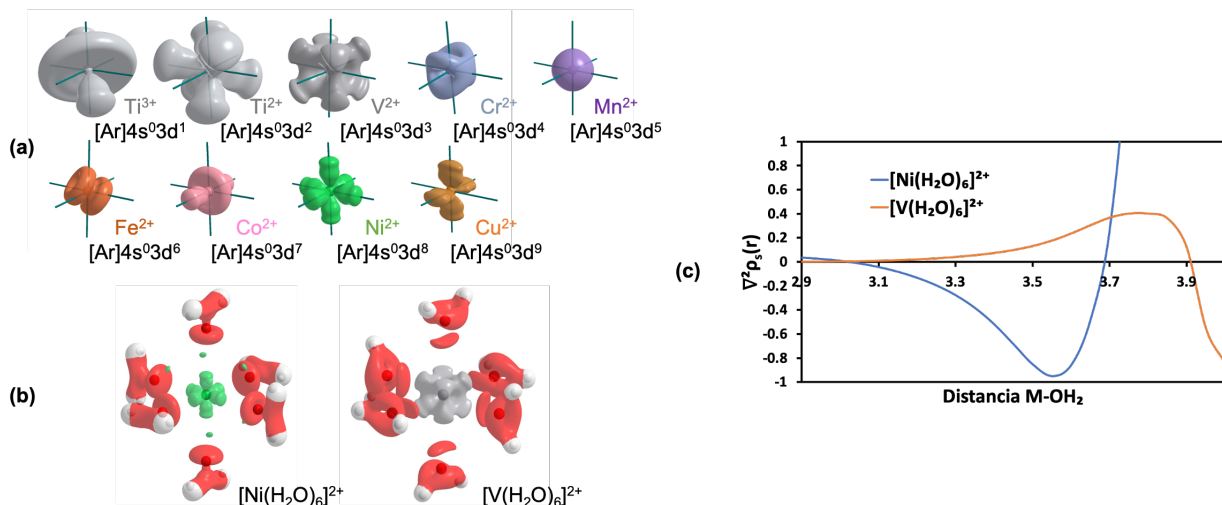
**Tabla 2.1:** Energía electrónica para los complejos  $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{m+}$  en los estados electrónicos de alto espín,  $E_{HS}$ , y bajo espín,  $E_{LS}$ .

Complex	$E_{HS}(E_{LS})$ , Hartree
$[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	-1217.9577
$[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	-1218.4418
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	-1306.6278
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$	-1400.2573
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	-1307.1601
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	-1401.1204
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	-1401.6965
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	-1501.5693
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$	-1607.1576
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	-1502.1355 (-1502.0829)
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	-1608.0440 (-1608.0096)
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	-1608.6897 (-1608.5942)
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	-1720.7503 (-1720.6871)
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	-1721.3601 (-1721.2936)
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	-1840.3958 (-1840.3564)
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	-1965.2355 (-1965.2314)
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	-1965.9389
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	-2098.0602
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	-2236.9818

que la distribución de la densidad de espín depende de la configuración electrónica del metal. En las configuraciones de  $t_{2g}^1$  a  $t_{2g}^3$ , no existe una deslocalización de densidad de espín en la región asociada a la interacción metal-ligante, pero cuando los orbitales  $e_g$  son ocupados, la deslocalización de la densidad de espín en la región de donación  $\sigma$  comienza a ser más importante.

Por otro lado,  $\nabla^2\rho_s(\mathbf{r})$  también muestra que los ligantes presentan cierta polarización de espín hacia el centro metálico, como se muestra en la Figura 2.5b. En éstas isosuperficies es posible observar que las moléculas de agua presentan regiones de concentración de  $\rho_s(\mathbf{r})$ , que pueden ser asociadas al par libre de electrones y a ambos átomos de hidrógeno. La distribución de  $\nabla^2\rho_s(\mathbf{r})$  y el signo de la polarización de espín en el espacio inter-atómico  $M-\text{OH}_2$ , depende de la configuración electrónica del metal. Por ejemplo, la polarización en  $V^{2+}$  produce regiones donde  $\nabla^2\rho_s(\mathbf{r}) > 0$ , relacionado con una mayor concentración de  $\rho_\beta(\mathbf{r})$ .





**Figura 2.5:** (a) y (b) Isosuperficies  $(-0.001)$  de  $\nabla^2 \rho_s(\mathbf{r})$  en complejos hexahidratados con configuración electrónica de alto espín en el centro metálico. (c) Concentración (azul) y dilución (naranja) de la densidad de espín, como medida de la polarización de espín, en el átomo de oxígeno en los complejos  $[V(H_2O)_6]^{2+}$  y  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ .

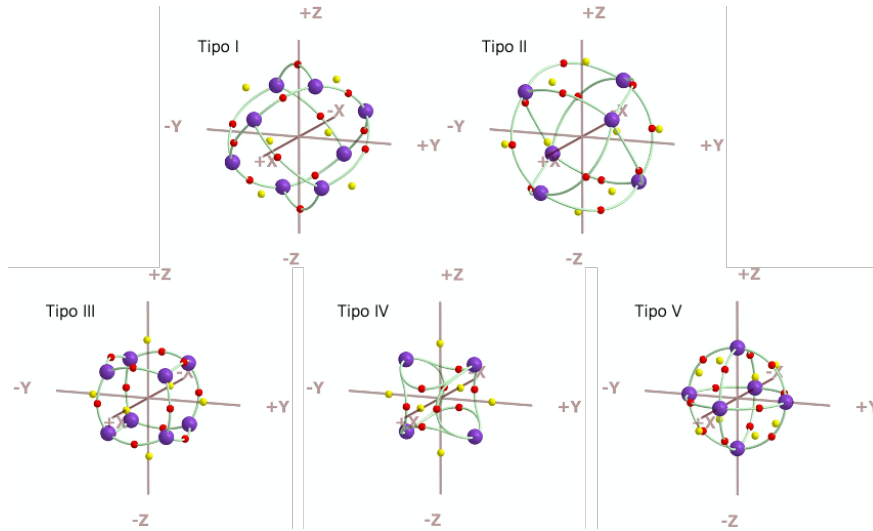
Por el contrario, en el caso de  $Ni^{2+}$ ,  $\nabla^2 \rho_s(\mathbf{r}) < 0$ , dominada por la concentración de  $\rho_\alpha(\mathbf{r})$ , Figura 2.5c. Las conclusiones anteriores serán sustentadas más adelante con el análisis de las gráficas atómicas para ambos componentes de espín. Sin embargo, la densidad de espín y su Laplaciano no proporcionan información suficiente para la completa comprensión del rol del espín en las interacciones metal-ligante, o para determinar la geometría de un complejo. Más bien, parece que  $\nabla^2 \rho_s(\mathbf{r})$  únicamente recupera la forma de la densidad orbital asociada con los electrones desapareados, la cual usualmente no concuerda con la geometría del complejo.

Esto nos condujo a un análisis más profundo de la densidad de espín a través de sus componentes  $\alpha$  y  $\beta$ , así como del correspondiente Laplaciano. Comenzamos enfocando nuestra atención en las gráficas atómicas de los centros metálicos de los complejos  $[M(H_2O)_6]^{m+}$ . En la Tabla 2.2, observamos la relación que existe entre el conjunto de puntos críticos en cada gráfica atómica y el número de electrones en los orbitales  $d$  (que también está relacionado con el estado electrónico o multiplicidad del metal).

Esta relación genera una clasificación de los complejos en 5 grupos, dependiendo del tipo de gráfica atómica que presenta el metal (Figura 2.6). Metales con 1 o 6 electrones  $d$ , en configuraciones electrónicas con solamente 1 electrón  $\alpha$  o 1 electrón  $\beta$ , muestran la misma gráfica atómica con forma de cubo distorsionado y un conjunto de  $PCs$  [8, 12, 6] (Tipo I). Metales con 2 o 7 electrones  $d$  ( $2\alpha$  o  $2\beta$ ) presentan un conjunto de  $PCs$  [6, 12, 8] en una esfera distorsionada (Tipo II). Una distribución cúbica de  $PCs$ , con el conjunto [8, 12, 6], se asocia a metales con 3 u 8 electrones ( $3\alpha$  o  $3\beta$ ) en los orbitales  $d$  (Tipo III). 4 o 9 electrones  $d$  ( $4\alpha$  o  $4\beta$ ) presentan una forma semi-cúbica y el mismo conjunto de  $PCs$  [4, 8, 6] (Tipo

**Tabla 2.2:** Complejos  $[M(H_2O)_6]^{m+}$ , M es un metal del primer periodo del bloque  $d$  con estado de oxidación  $m^+$  y multiplicidad  $s$ .  $\alpha$  y  $\beta$  son las ocupaciones electrónicas de espín en la capa de valencia (orbitales del tipo  $d$ ).  $[V(C), E, F]$  es el conjunto de  $PCs$  que describen la gráfica atómica (GA).  $d_{CC}$  es la distancia del núcleo al punto crítico  $CC$  en la GA.

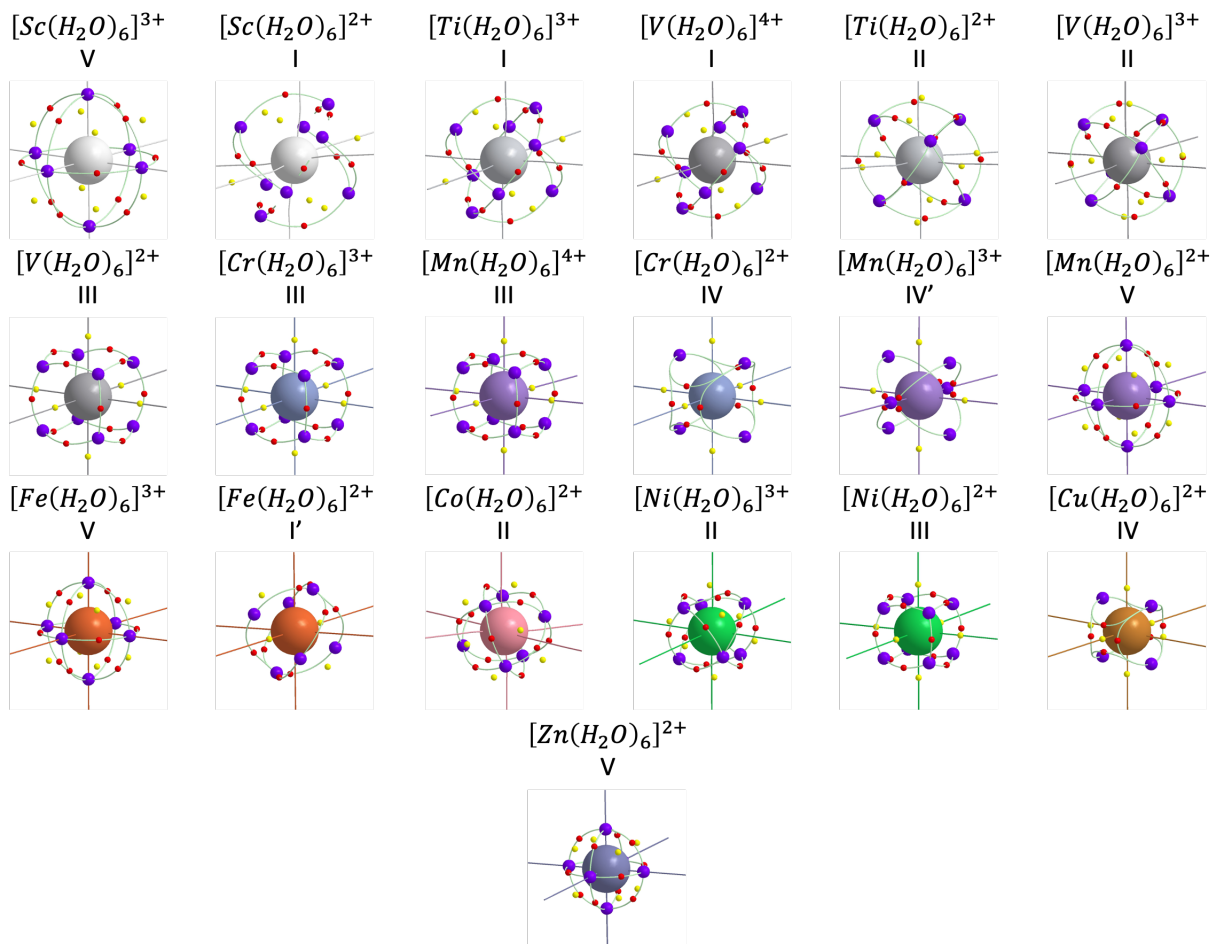
M	$m^+$	$s$	configuración	$\alpha$	$\beta$	$[V(C), E, F]$	GA	$d_{CC}$ (Å)
Sc	3	1	$[Ar]4s^03d^0$	0	0	$[6(4), 12, 8]$	V	0.436
Sc	2	2	$[Ar]4s^03d^1$	1	0	$[8(3), 12, 6]$	I	0.434
Ti	3	2	$[Ar]4s^03d^1$	1	0	$[8(3), 12, 6]$	I	0.402
V	4	2	$[Ar]4s^03d^1$	1	0	$[8(3), 12, 6]$	I	0.377
Ti	2	3	$[Ar]4s^03d^2$	2	0	$[6(4), 12, 8]$	II	0.397
V	3	3	$[Ar]4s^03d^2$	2	0	$[6(4), 12, 8]$	II	0.370
V	2	4	$[Ar]4s^03d^3$	3	0	$[8(3), 12, 6]$	III	0.376
Cr	3	4	$[Ar]4s^03d^3$	3	0	$[8(3), 12, 6]$	III	0.354
Mn	4	4	$[Ar]4s^03d^3$	3	0	$[8(3), 12, 6]$	III	0.334
Cr	2	5	$[Ar]4s^03d^4$	4	0	$[4(4), 8, 6]$	IV	0.356
Mn	3	5	$[Ar]4s^03d^4$	4	0	$[6(2), 8, 4]$	IV'	0.337
Mn	2	6	$[Ar]4s^03d^5$	5	0	$[6(4), 12, 8]$	V	0.341
Fe	3	6	$[Ar]4s^03d^5$	5	0	$[6(4), 12, 8]$	V	0.322
Fe	2	5	$[Ar]4s^03d^6$	5	1	$[6(2), 8, 4]$	I'	0.319
Co	2	4	$[Ar]4s^03d^7$	5	2	$[6(4), 12, 8]$	II	0.298
Ni	3	4	$[Ar]4s^03d^7$	5	2	$[6(4), 12, 8]$	II	0.284
Ni	2	3	$[Ar]4s^03d^8$	5	3	$[8(3), 12, 6]$	III	0.287
Cu	2	2	$[Ar]4s^03d^9$	5	4	$[4(4), 8, 6]$	IV	0.277
Zn	2	1	$[Ar]4s^03d^{10}$	5	5	$[6(4), 12, 8]$	V	0.267



**Figura 2.6:** Gráfica atómica del centro metálico en los complejos  $[M(H_2O)_6]^{m+}$ , dónde M es un metal del primer periodo del bloque  $d$  con estado de oxidación  $m$ . Tipo I: 1 o 6 electrones  $d$  con el conjunto de  $PCs$   $[8(3), 12, 6]$ . Tipo II: 2 o 7 electrones  $d$  con el conjunto de  $PCs$   $[6(4), 12, 8]$ . Tipo III: 3 o 8 electrones  $d$  con el conjunto de  $PCs$   $[8(3), 12, 6]$ . Tipo IV: 4 o 9 electrones  $d$  con el conjunto de  $PCs$   $[4(4), 8, 6]$ . Tipo V: 0, 5 o 10 electrones  $d$  con el conjunto de  $PCs$   $[6(4), 12, 8]$ .  $PCs$   $(3, +3)$  en morado,  $PCs$   $(3, +1)$  en rojo y  $PCs$   $(3, -1)$  en amarillo. La gráfica atómica es descrita como un poliedro con su número de vértices,  $V$  (concentración local de carga y su conectividad,  $C$ ), sus aristas,  $E$ , y las caras,  $F$ ,  $[V(C), E, F]$ .

IV). Una distribución esférica de  $PC$ s se presenta cuando el número de electrones  $d$  es de 0, 5 o 10, con un conjunto  $[6, 12, 8]$  (Tipo V). Esta clasificación está restringida a la simetría octaédrica.

Hay algunos excepciones a la regla, como es el caso de  $Mn^{3+}$  y  $Fe^{2+}$ , los cuales no concuerdan exactamente con la gráfica atómica esperada (Tipo IV y I respectivamente). Sin embargo, la distribución de  $CC$  es muy similar a la esperada, como es posible observar en la Figura 2.7, donde se muestran las gráficas atómicas de todos los complejos analizados.



**Figura 2.7:** Gráfica atómica de centros metálicos en complejos  $[M(H_2O)_6]^{m+}$ . Los números romanos corresponden al tipo de gráfica atómica.

Otra característica importante de las  $GA$ s es la conectividad de los puntos críticos  $CC$ . Las  $GA$ s tipo I y III tienen conectividad de las  $CC$  igual a 3, mientras que las  $GA$ s tipo II y V presentan conectividad de las  $CC$  igual a 4. La única diferencia entre estos pares de  $GA$ s es la orientación espacial entre las  $CC$  y los ligantes. En las  $GA$ s tipo II y III, los ligantes apuntan a regiones  $CD$  en el metal, mientras que en las  $GA$ s tipo I y V, los ligantes se encuentran en dirección a regiones  $CC$ . Las  $GA$ s tipo IV tienen un comportamiento diferente respecto a

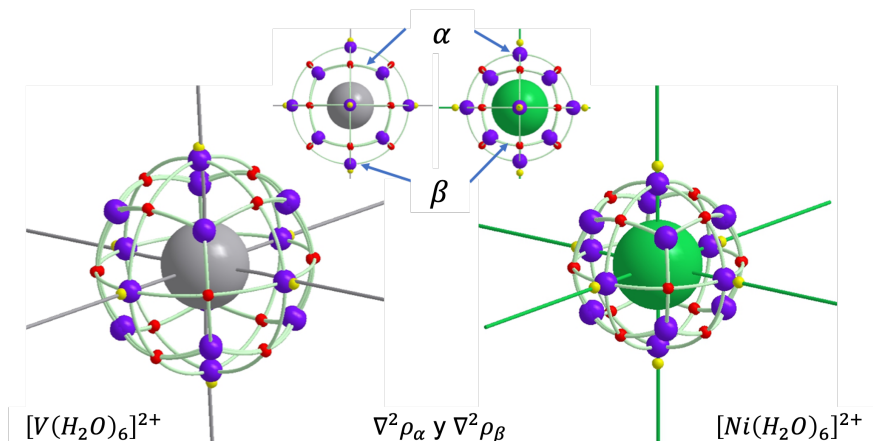
los otros tipos, porque los *PCs CC* tienen una conectividad igual a 4 y los ligantes apuntan a regiones *CD*.

A partir de estos hallazgos, resulta interesante enfocar nuestra atención en las contribuciones de los componentes de espín,  $\alpha$  y  $\beta$ , a las gráficas atómicas, con la finalidad de obtener una mejor descripción al origen de la clasificación en los patrones de polarización de la capa de valencia.

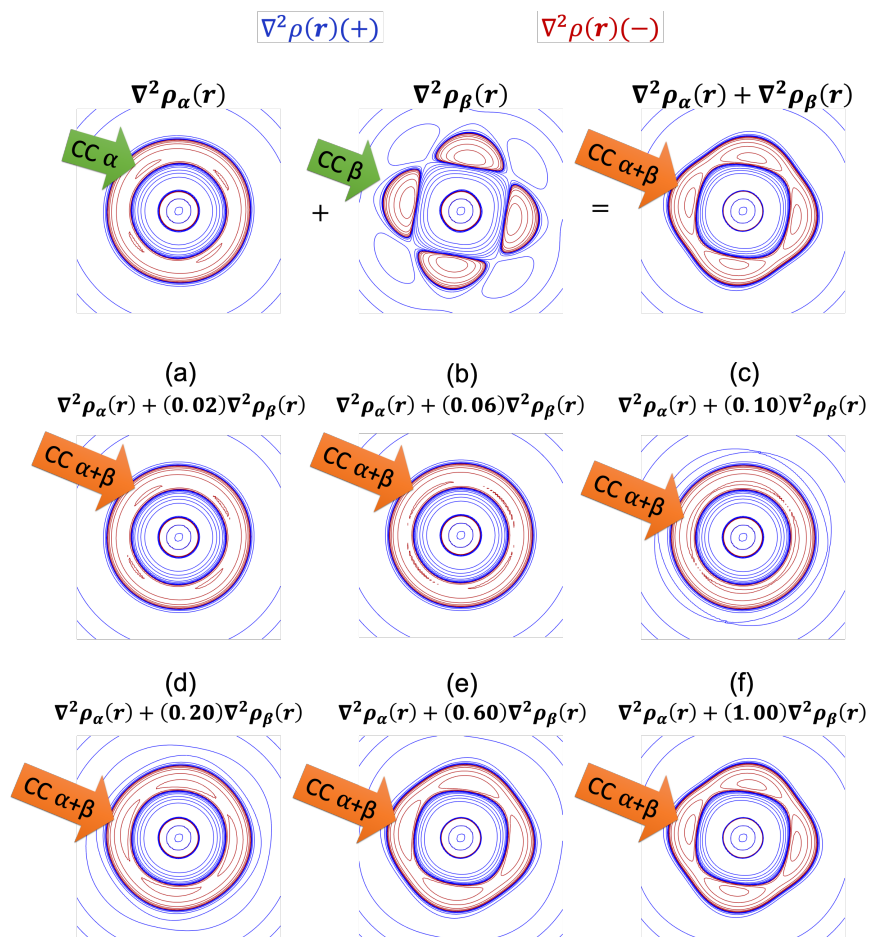
Antes de continuar con el análisis, es necesario recordar un par de conceptos. Primero, que cada punto del espacio real puede ser dividido en sus componentes de espín (como se detalló en la ecuación (1.3.7) de la sección 1.3.2) generando dos capas de valencia de espín con sus respectivas gráficas atómicas  $\alpha$  y  $\beta$ . Segundo, cada uno de los orbitales contribuye a la densidad total del sistema en cada punto del espacio real. Entonces, la gráfica atómica es una consecuencia de la contribución de todos los orbitales moleculares, no solamente los orbitales en la capa de valencia o un conjunto de ellos.

Empleando el conjunto de orbitales naturales de espín  $\alpha$  y  $\beta$ , obtuvimos las gráficas atómicas  $\alpha$  y  $\beta$  para los centros metálicos en cada complejo. Estas gráficas atómicas de espín también pueden ser clasificadas de acuerdo a los mismos 5 grupos descritos anteriormente, con base a su forma y número de electrones en cada capa de valencia de espín. La gráfica atómica asociada a la densidad electrónica total es, de manera un tanto obvia, el resultado de la interacción entre ambas gráficas de espín, pero en algunos casos, una gráfica atómica de espín domina la forma y las propiedades de la gráfica atómica total. Sin embargo, en otros casos, la gráfica atómica total es la mezcla de ambas gráficas atómicas de espín. Cuando ambas gráficas atómicas se superponen, como en la Figura 2.8, es posible observar dos diferentes situaciones respecto a la interacción entre sus características topológicas: 1) dos puntos críticos (uno de cada capa de espín) con el mismo rango y firma coinciden en el espacio, y 2) la coincidencia de dos puntos críticos con diferente firma.

La primer situación conlleva a un resultado aditivo, cuando coinciden dos *PCs* (3, +3) o (3, -1). Sin embargo, en la segunda situación, la región *CC*, *PC* (3, +3), en la capa  $\alpha$  coincide con *CD*, *PC* (3, -1), en la capa  $\beta$ , o viceversa. Esto provoca un fenómeno de catástrofe[90] entre puntos críticos. En este caso, una catástrofe es un cambio abrupto en la gráfica atómica debido a un aumento o desaparición de *PCs*, dando lugar a una nueva gráfica atómica. La coincidencia en el espacio de *PCs* provoca una catástrofe vía un mecanismo de bifurcación[66]. Es posible entender el fenómeno de catástrofe pensando en el Laplaciano de una densidad hipotética  $\lambda \nabla^2 \rho' = \nabla^2 \rho_\alpha + \lambda \nabla^2 \rho_\beta$ , donde  $\lambda$  es un parámetro de control que nos permite obtener  $\nabla^2 \rho' = \nabla^2 \rho$  cuando  $\lambda = 1$ . En la Figura 2.9 es posible observar

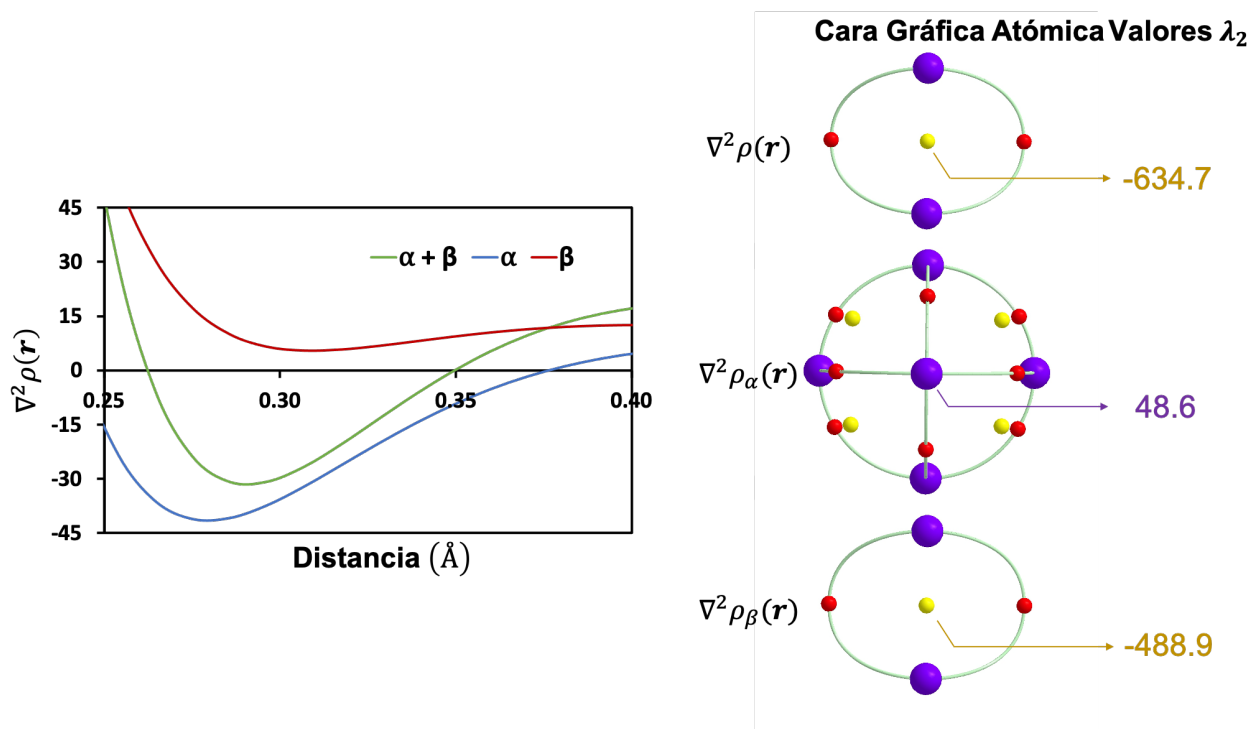


**Figura 2.8:** Superposición de  $GAs$   $\alpha$  y  $\beta$  de los centros metálicos en los complejos  $[V(H_2O)_6]^{2+}$  y  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ .



**Figura 2.9:** Evolución de  $\nabla^2 \rho' = \nabla^2 \rho_\alpha + \lambda \nabla^2 \rho_\beta$  para distintos valores de  $\lambda$ : (a) 0.02, (b) 0.06, (c) 0.10, (d) 0.20, (e) 0.60, (f) 1.00. Con flechas se señala una región de concentración de carga (contornos rojos) para las densidades de los componentes de espín aislados (verde) y cuando se suman (naranja).

la adición gradual de la densidad  $\beta$  a la densidad  $\alpha$  hasta obtener la densidad total. En  $\nabla^2\rho_\alpha$  observamos regiones de CC sobre los ejes cartesianos y en  $\nabla^2\rho_\beta$  las regiones de CC se localizan en medio de los ejes cartesianos (flechas verdes). Cuando el parámetro control  $\lambda$  comienza a aumentar, las regiones de CC localizadas en la densidad  $\alpha$  son desplazadas poco a poco ya que al ir aumentando la contribución  $\beta$ , mayor es la transformación de regiones CD a regiones CC. El resultado del proceso depende de la magnitud de las curvaturas en direcciones opuestas. Magnitudes iguales resultan en la aniquilación de ambos  $PCs$ , y en el caso de magnitudes diferentes, la contribución topológica de uno de los  $PCs$  se mantiene. Para ejemplificar este fenómeno, se recurrió a la gráfica atómica del átomo de  $\text{Cu}^{2+}$  en el complejo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . La gráfica atómica en este caso es del tipo IV y comparando el comportamiento del Laplaciano en dirección al punto crítico en el centro de la cara de la  $GA$ , podemos observar en la Figura 2.10 que  $\nabla^2\rho_\beta(\mathbf{r}) > \nabla^2\rho_\alpha(\mathbf{r})$ .



**Figura 2.10:** Ejemplo de catástrofe entre  $PCs$  de las  $GAs$   $\alpha$  y  $\beta$  para el átomo de  $\text{Cu}^{2+}$  en el complejo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Arriba: Gráfico de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  y sus componentes de espín en la dirección del centro metálico al  $PC$  en el centro de la cara de la  $GA$ . Abajo: Cara de la  $GA$  y el valor de la curvatura  $\lambda_2$  de la matriz Hessiana en los  $PCs$  centrales.

Analizando con mayor detenimiento el centro de la cara de la  $GA$  para cada componente de espín, observamos que en  $\nabla^2\rho_\alpha(\mathbf{r})$  se encuentra un  $PC$   $(3, +3)$  y en el caso de la  $GA$  para  $\nabla^2\rho_\beta(\mathbf{r})$  se trata de un  $PC$   $(3, -1)$ . La diferencia en estos dos puntos radica en el valor de la curvatura en la dirección  $y$ , es decir,  $\lambda_2$ . El valor de  $\lambda_2$  para el  $PC$  de  $CC$  en la capa  $\alpha$  es

de 48.6, sin embargo, es dominado por el valor de -488.9 en el  $PC$  de  $CD$  en la capa  $\beta$ . Esta interacción da como resultado la aparición de un  $PC$  del tipo  $(3, -1)$  en la  $GA$  de la densidad total. La suma de los datos comparados en las capas  $\alpha$  y  $\beta$  no suman exactamente debido a que los puntos elegidos se encuentran a diferente distancia del núcleo. De esta manera,  $CDs$  en la capa de valencia del centro metálico se originan por procesos de catástrofes cuando la magnitud del  $PC$  asociado a  $CD$  en una capa de espín excede la magnitud del  $PC$  que representa  $CC$  en la otra capa de espín.

Esto es de suma importancia porque las regiones de dilución de carga en la capa de valencia del metal, determinan la posición de los ligantes, excepto cuando una o ambas capas de espín están completamente llenas. En este último caso, la interacción metal-ligante tiene un carácter iónico sin direccionalidad de enlace, buscando la mejor configuración de los ligantes alrededor de una distribución esférica, de acuerdo a las reglas de Gillespie[50].

Además de las características de las  $GAs$  explicadas anteriormente, existe un rasgo interesante acerca de la disposición espacial de las capas de espín. Para este análisis, consideramos la posición de la capa de valencia del centro metálico en función de la distancia definida por el promedio de los  $PCs$   $(3, +3)$  en la  $GA$ . En los datos de la Tabla 2.3, es posible observar una contracción en la distancia a la cuál se encuentra la gráfica atómica de espín conforme el número atómico del metal aumenta. Adicional a este hecho, podemos notar que de Sc a Mn, la  $GA \alpha$  se encuentra más cerca al núcleo, mientras que la  $GA \beta$  es la capa interna de Fe a Zn. Esta situación se describe nuevamente con la superposición de  $GAs \alpha$  y  $\beta$  de la Figura 2.8. En ambos casos, ( $V^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ ), la capa interna corresponde a la capa incompleta, mientras que la capa externa se encuentra completa. Es decir, la capa interna es  $\alpha$  para vanadio y  $\beta$  para níquel. En las siguientes secciones se continuará el análisis de las características en las  $GAs$  para complejos en alto y baso espín, así como las consecuencias energéticas que esto conlleva.

**Tabla 2.3:** Distancia entre el centro metálico y  $PCs$   $(3, +3)$  en la  $GA$  de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ,  $\nabla^2\rho_\alpha(\mathbf{r})$  y  $\nabla^2\rho_\beta(\mathbf{r})$  para los complejos  $[M(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $\Delta d = d_{\nabla^2\rho_\alpha(\mathbf{r})} - d_{\nabla^2\rho_\beta(\mathbf{r})}$

M	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$d_{\nabla^2\rho(\mathbf{r})}$	0.434	0.397	0.376	0.356	0.341	0.319	0.298	0.287	0.277	0.267
$d_{\nabla^2\rho_\alpha(\mathbf{r})}$	0.428	0.386	0.366	0.348	0.336	0.319	0.304	0.290	0.280	0.267
$d_{\nabla^2\rho_\beta(\mathbf{r})}$	0.440	0.412	0.388	0.367	0.349	0.317	0.290	0.281	0.272	0.267
$\Delta d$	-0.011	-0.026	-0.022	-0.019	-0.013	0.002	0.014	0.009	0.008	0.000

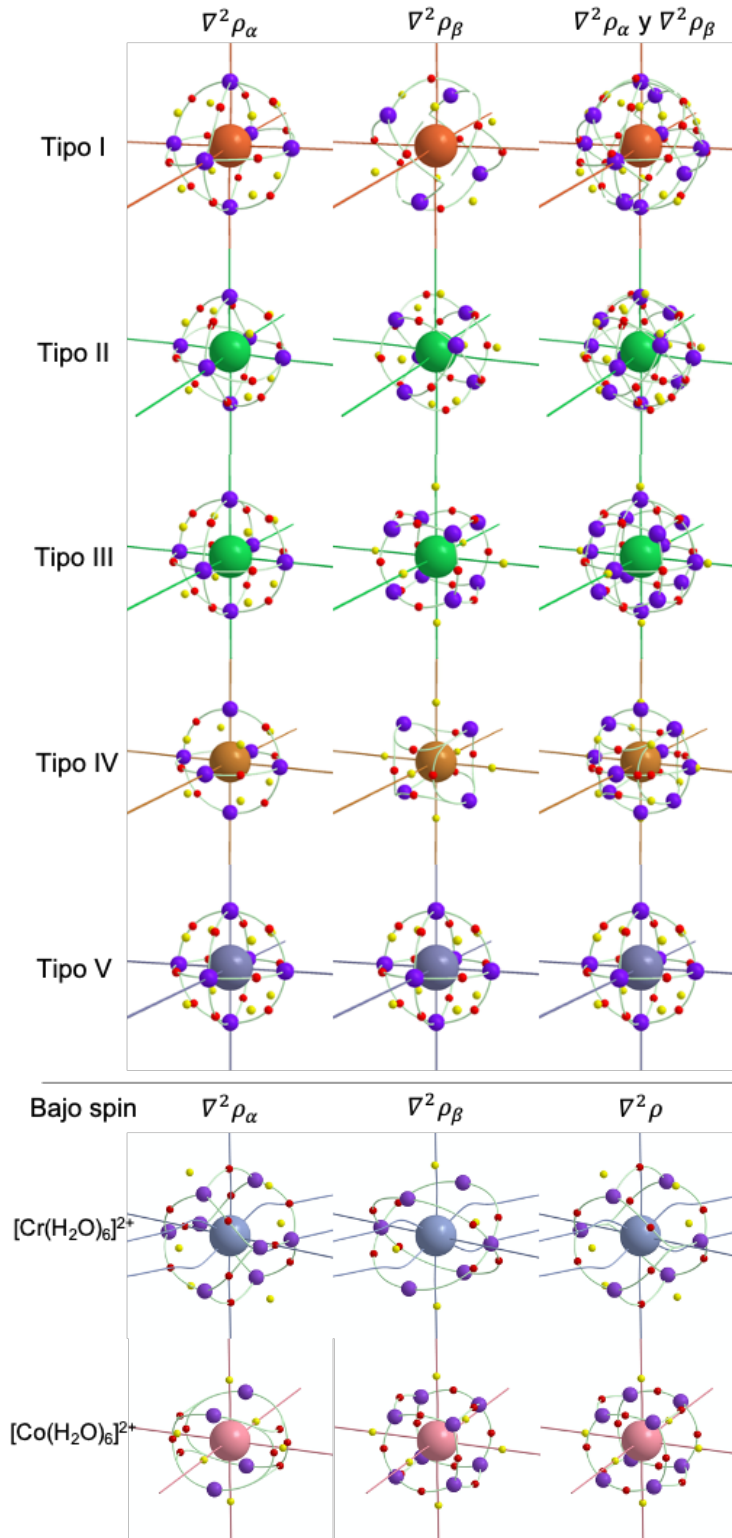
### 2.5.2. Complejos $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{m+}$ en alto espín

Para el análisis de complejos con configuración electrónica de alto espín, recurriremos nuevamente a los dos casos presentes en la Figura 2.8, los complejos  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  y  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Ambos centros metálicos muestran una  $GA$  del tipo III, pero con diferente configuración electrónica:  $[\text{Ar}]4s^03d^3$  para  $\text{V}^{2+}$  y  $[\text{Ar}]4s^03d^8$  para  $\text{Ni}^{2+}$ . En el caso de  $\text{V}^{2+}$ , la forma de la capa  $\alpha$  incompleta (con 3 electrones  $\alpha$  en los orbitales  $d$ ) domina sobre la capa  $\beta$  completa (únicamente posee electrones en orbitales  $s$  y  $p$ ). Por otro lado, en el caso de  $\text{Ni}^{2+}$ , la capa  $\alpha$  completa (con 5 electrones  $\alpha$  en orbitales  $d$ ) es dominada por la capa  $\beta$  incompleta (con 3 electrones  $\beta$  en orbitales  $d$ ). En ambos casos la forma o distribución de  $PCs$  en la  $GA$  de la densidad electrónica total es determinada por la forma del componente de espín incompleto. Este dominio local de una capa de espín sobre la otra capa de espín, determina las características topológicas finales en la  $GA$ . En la Figura 2.11 se muestra un ejemplo para cada tipo de gráfica atómica, complejos hexahidratados con el metal  $\text{Fe}^{2+}$  (Tipo I),  $\text{Ni}^{3+}$  (Tipo II),  $\text{Ni}^{2+}$  (Tipo III),  $\text{Cu}^{2+}$  (Tipo IV), y  $\text{Zn}^{2+}$  (Tipo V). En todos los casos podemos observar el mismo comportamiento antes descrito. Todos los metales poseen 5 electrones  $\alpha$  en los orbitales  $d$  con una forma esférica donde  $CCs$  apuntan al ligante. En el caso de la  $GA$   $\beta$ , el ligante se encuentra en dirección de  $CDs$ .

### 2.5.3. Complejos $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{m+}$ en bajo espín

Respecto al análisis de complejos en configuración electrónica de bajo espín, se presentan dos ejemplos únicamente con fines demostrativos ya que en la Tabla 2.1 quedó demostrado que la configuración electrónica en alto espín es más estable. Los ejemplos elegidos son  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  y  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  presentes también en la Figura 2.11. El átomo  $\text{Cr}^{2+}$ , con 3 electrones  $\alpha$  y 1 electrón  $\beta$  en orbitales  $d$ , presenta una  $GA$  del tipo II. Dicha gráfica atómica es el producto de la interacción entre la  $GA$   $\alpha$  del tipo III y la  $GA$   $\beta$  del tipo I distorsionada. Este proceso involucra una gran cantidad de catástrofes entre  $PCs$ , pero es claro que algunas características topológicas provienen de la adición de ambas capas, aunque, algunos  $PCs$  de  $CC$  pueden ser asociados únicamente a la esfera  $\beta$ . En el caso del átomo  $\text{Co}^{2+}$ , la  $GA$  tipo III es el resultado de la fusión de una  $GA$  tipo IV en la capa  $\alpha$  (4 electrones) y una  $GA$  tipo III en la capa  $\beta$  (3 electrones), donde los  $PCs$  de  $CC$  en la capa  $\alpha$  no se conservan en la  $GA$  de la densidad electrónica total.





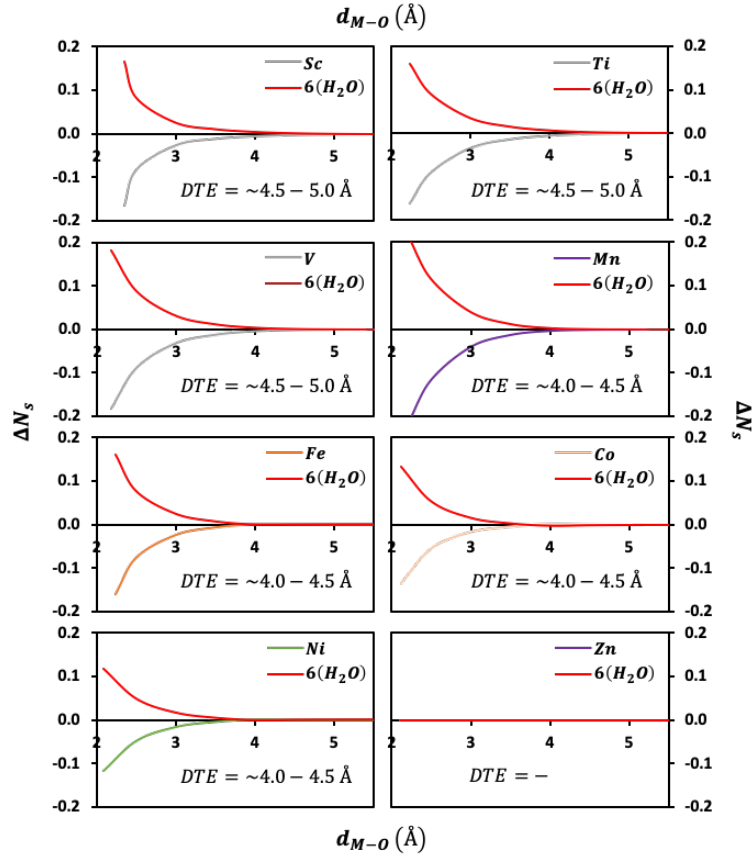
**Figura 2.11:** Comparación entre las GAs  $\alpha$  y  $\beta$  de los 5 diferentes tipos de GA en complejos hexahidratados en configuración electrónica de alto espín. Tipo I:  $\text{Fe}^{2+}$ , Tipo II:  $\text{Ni}^{3+}$ , Tipo III:  $\text{Ni}^{2+}$ , Tipo IV:  $\text{Cu}^{2+}$ , Tipo V:  $\text{Zn}^{2+}$ . En la columna de la derecha se muestran las GAs  $\alpha$  y  $\beta$  sobrepuestas. Abajo: GAs para los centros metálicos en complejos con configuración electrónica de bajo espín,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  y  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . En la columna de la derecha se muestran las GAs para  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ .

#### 2.5.4. Evolución de la interacción metal-ligante

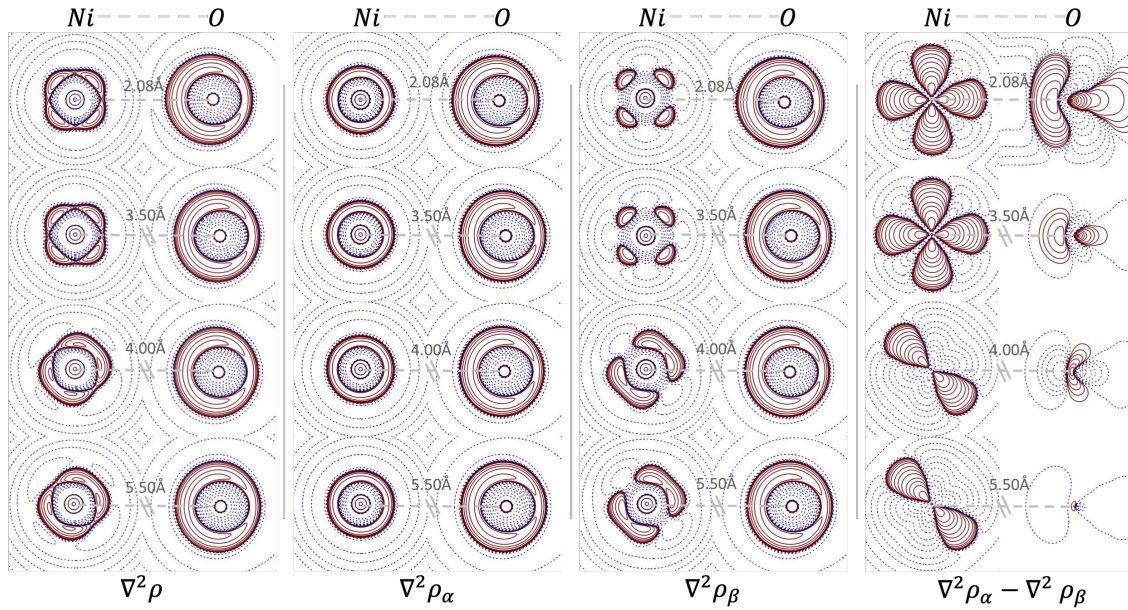
Esta sección se enfoca en detallar la interacción metal-ligante analizando el proceso de formación del complejo  $[M(H_2O)_6]^{2+}$ . Para dicho propósito, la distancia entre el centro metálico y las 6 moléculas de agua se modificó de manera simultánea. Para entender el efecto de la posición de los ligantes en la distribución de  $CC$  y  $CD$  en la capa de valencia del centro metálico, analizamos la interacción metal-ligante empleando como nivel de teoría MP2/def2-TZVPD. En este proceso, conforme las moléculas de agua eran acercadas al metal, fue posible distinguir una distancia a la cuál la densidad de espín comienza a ser transferida desde el centro metálico hacia los ligantes (DTE, distancia de transferencia de espín). El máximo de transferencia de espín se alcanza cuando se llega a la distancia de equilibrio, Figura 2.12. El proceso de relocalización de la densidad de espín es suave en todos los complejos. La transferencia de espín no se observa en el complejo de  $Zn^{2+}$ , debido a que el metal recibe la misma cantidad de densidad  $\alpha$  y  $\beta$ . DTE es una característica importante porque determina la comunicación o transferencia de información de espín entre dos especies químicas. Si nuevamente enfocamos nuestra atención en el complejo  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ , con una distribución cúbica de  $CC$ s, es posible observar 4 regiones  $CC$  (en un gráfico de contornos en 2D) alrededor del centro metálico, pero con dos orientaciones distintas durante el proceso de acercamiento metal-ligante, Figura 2.13. Es decir, la distribución de regiones de  $CC$  en la capa de valencia (4 regiones de  $CC$  en 2D o  $GA$  tipo III en 3D), es la misma en todas las distancias metal-ligante analizadas pero la orientación difiere. de 5.50 Å a 4.00 Å, regiones de  $CC$  en el ligante apuntan a regiones de  $CC$  en el centro metálico. Pero de 3.50 Å a la distancia de equilibrio (2.08 Å), regiones de  $CC$  en el ligante apuntan a regiones de  $CD$  en el centro metálico. Entre 3.50 y 4.00 Å, los ligantes afectan la distribución electrónica en la capa de valencia del metal de manera significativa. En consecuencia, la  $GA$  en el metal rota para permitir que regiones de  $CC$  en el ligante apunte a sitios de  $CD$  en la capa de valencia del metal y así maximizar la interacción metal-ligante. Cabe destacar que la distancia de rotación en la  $GA$  coincide con la DTE.

#### 2.5.5. Interacciones energéticas de espín

Hasta el momento nos hemos enfocado en el análisis correspondiente a la topología de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ,  $\nabla^2\rho_s(\mathbf{r})$ ,  $\nabla^2\rho_\alpha(\mathbf{r})$  y  $\nabla^2\rho_\beta(\mathbf{r})$ . Ahora, con la finalidad de comprender las consecuencias energéticas que conlleva la interacción de las capas de espín, analizaremos las contribuciones de espín a las energías atómicas. Para ello, recurriremos al esquema de partición de la energía



**Figura 2.12:** Cambios en la población de espín ( $\Delta N_s$ ) respecto a la distancia  $M-O$  en complejos  $[M(H_2O)_6]^{2+}$   $M = Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ . DTE = distancia de transferencia de espín.



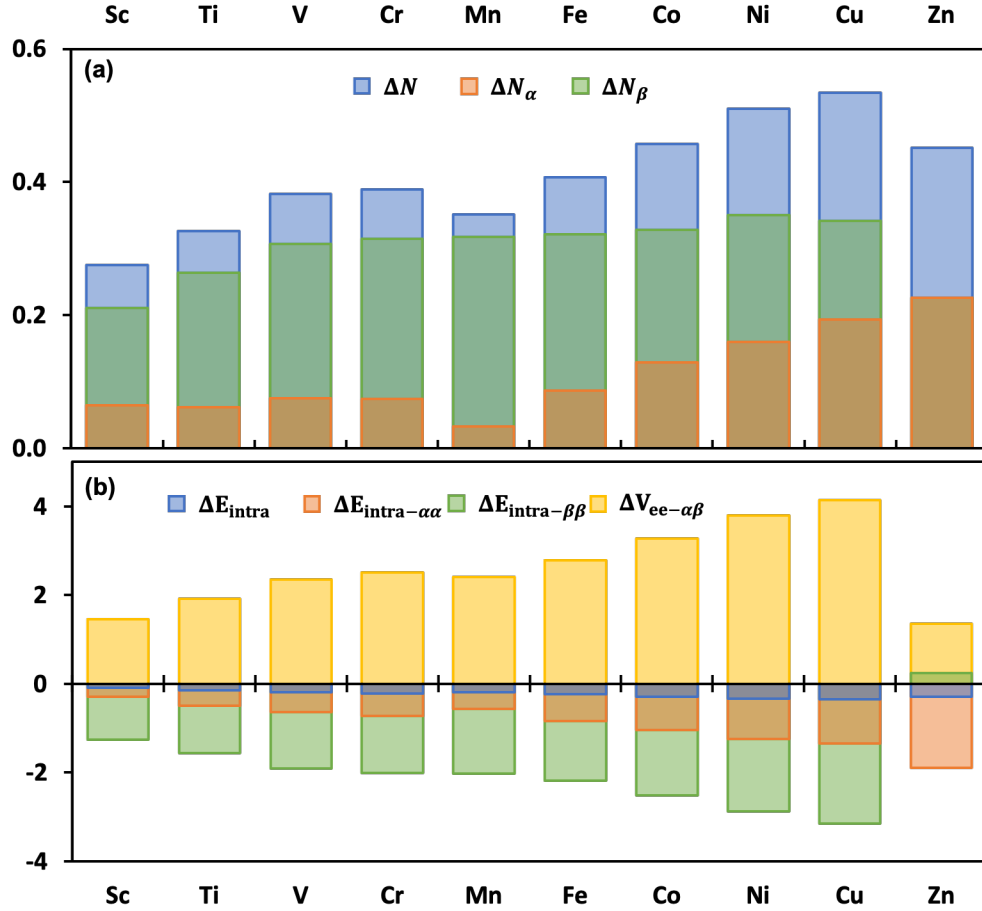
**Figura 2.13:** Contornos de  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  y sus componentes de espín durante los cambios en la distancia metal-ligante para el complejo  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ . El centro metálico se encuentra a la izquierda y el átomo de oxígeno (de las moléculas de agua) a la derecha en cada contorno.

conocido como Átomos Cuánticos Interactuantes (IQA)[33]. Para detalles teóricos sobre IQA, dirigirse a la sección 1.3.3. Esta sección está enfocada al análisis de la energía intra-atómica,  $E_{intra}(A)$ , debido a que puede ser asociada a la polarización de la capa de valencia en el centro metálico de los complejos y para enfocarnos en el fenómeno de formación del complejo, decidimos analizar los cambios en propiedades energéticas asociadas a este proceso. Así pues, usamos la diferencia entre las propiedades en el complejo y las propiedades de las especies aisladas,  $\Delta P = P_{complejo} - [P_{M^{2+}} + P_{6H_2O}]$ , donde  $P$  es una propiedad energética. La Figura 2.14b muestra los cambios en  $E_{intra}(M)$ , y sus contribuciones de espín ( $\Delta E_{intra-\alpha\alpha}(M)$ ,  $\Delta E_{intra-\beta\beta}(M)$  y  $\Delta V_{ee-\alpha\beta}(M)$ ) donde  $M$  es el centro metálico de los complejos  $[M(H_2O)_6]^{2+}$ .

En estos complejos la transferencia de carga por parte del ligante hacia el metal (Figura 2.14a) provoca la desestabilización de los ligantes, mientras el centro metálico se estabiliza. Dicha estabilización en el metal se debe a una reducción de las energías intra-atómicas  $\alpha$  y  $\beta$  de manera más significativa que el aumento en las repulsiones  $\alpha - \beta$ .

Por otro lado, la estabilización de las energías de espín intra-atómicas se debe a un aumento en la interacción núcleo-electrón dentro del metal, de manera más considerable con los electrones  $\beta$  que con los electrones  $\alpha$ . Por esta razón,  $E_{intra-\beta\beta}(A)$  presenta una mayor estabilización. Analizando el comportamiento conforme aumenta el número atómico del metal, es decir, de Sc a Zn, es posible observar que  $E_{intra}(M)$  va disminuyendo mientras  $V_{ee-\alpha\beta}(M)$  aumenta. Pero lo más importante es que siempre mantienen la relación  $|\Delta E_{intra-\alpha\alpha}(M) + \Delta E_{intra-\beta\beta}(M)| > \Delta V_{ee-\alpha\beta}(M)$  y  $\Delta E_{intra-\alpha\alpha}(M) > \Delta E_{intra-\beta\beta}(M)$ . Sin embargo, aún debemos responder a la pregunta ¿Cómo es que la polarización de la capa de valencia está relacionada con los cambios en la energía intra-atómica del metal?

En un análisis más profundo, es posible rastrear la estabilización del complejo en ambos componentes de espín. Como ya se había mencionado, la transferencia electrónica del ligante hacia el metal incrementa la atracción núcleo-electrón dentro del metal además de un incremento en la repulsión electrón-electrón. Por otro lado, los cambios en la energía cinética juegan un papel muy importante en la contribución de cada componente de espín a la energía intra-atómica total. Tomando nuevamente el ejemplo de los complejos de  $V^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ , Tabla 2.4,  $\Delta T_\alpha$  desempeña un papel estabilizante en la formación del complejo  $[V(H_2O)_6]^{2+}$ , mientras que para el complejo de  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  el cambio en la energía cinética  $\alpha$  se mantiene cerca de cero. Por otro lado,  $\Delta T_\beta$  desestabiliza la formación del complejo. Aunque en ambos complejos la estabilización de  $E_{intra-\beta\beta}(M)$  es mayor que en el componente  $\alpha$ , la diferencia entre ambos componentes es menor en el caso del complejo con vanadio debido a la contribución de  $\Delta T_\alpha$ .



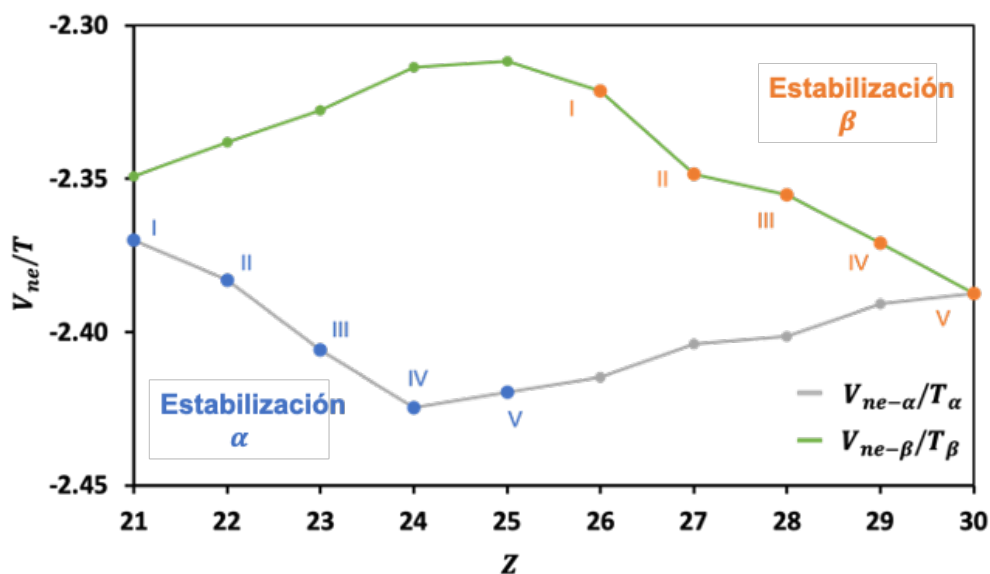
**Figura 2.14:** (a) Cambios en la población electrónica atómica y (b) Contribuciones energéticas a  $E_{intra}(M)$  asociados con la formación del complejo  $[M(H_2O)_6]^{2+}$ . Las barras se encuentran colocadas de forma paralela con la finalidad de comparar sus magnitudes.

**Tabla 2.4:** Componentes de espín en  $E_{intra}$  para los complejos  $[V(H_2O)_6]^{2+}$  y  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ .

	$[V(H_2O)_6]^{2+}$		$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	
	V	6 (H <sub>2</sub> O)	Ni	6 (H <sub>2</sub> O)
$\Delta E_{intra-\alpha\alpha}$	-0.64	-3.47	-1.24	-3.68
$\Delta T_\alpha$	-0.38	0.03	0.05	0.36
$\Delta V_{ne-\alpha}$	-1.15	-1.24	-2.69	-1.95
$\Delta V_{ee-\alpha\alpha}$	0.89	-2.25	1.40	-2.09
$\Delta E_{intra-\beta\beta}$	-1.91	-3.56	-2.88	-3.16
$\Delta T_\beta$	0.71	-0.08	0.41	-0.41
$\Delta V_{ne-\beta}$	-3.99	-1.16	-5.60	-0.22
$\Delta V_{ee-\beta\beta}$	1.38	-2.33	2.31	-2.54
$\Delta V_{ee-\alpha\beta}$	2.35	7.84	3.79	7.70

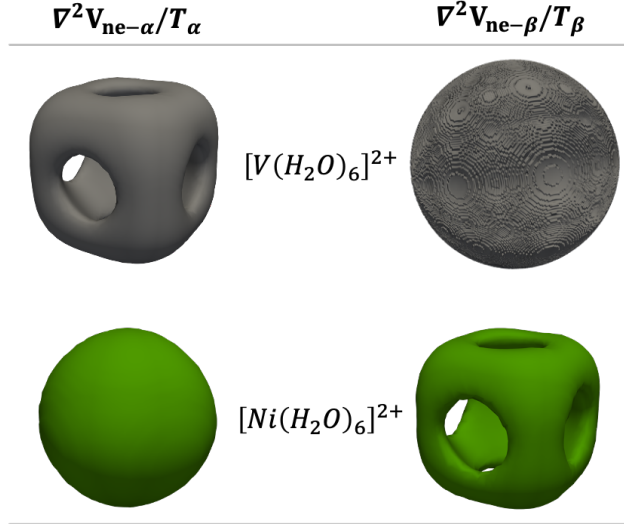
La importancia de los resultados anteriores, se aclara cuando analizamos la relación  $V_{ne}(A, A)/T(A)$  para cada complejo  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  y en ambos componentes de espín, Figura 2.15. En esta figura, se muestra cómo los valores de la relación  $V_{ne}(A, A)/T(A)$  (para los componentes  $\alpha$  y  $\beta$ ) cambian conforme el número atómico del centro metálico incrementa.

En este caso,  $T(A)$  es un modulador que nos permite comparar el comportamiento de  $V_{ne}(A, A)$  en diferentes metales. De  $Z = 21$  a  $Z = 30$ , los valores de  $V_{ne}(A, A)/T(A)$   $\alpha$  y  $\beta$  siguen tendencias opuestas, y cada componente de espín posee dos secciones con tendencia opuesta. En ambos componentes de espín, el comportamiento es más empinado cuando la tendencia disminuye que cuando la tendencia aumenta. Dicho comportamiento describe la estabilización del centro metálico conforme aumenta la interacción entre el núcleo y los electrones  $\alpha$  para  $Z = 21 - 25$ , o los electrones  $\beta$  para  $Z = 26 - 30$ . En este sentido, la estabilización del centro metálico depende del componente de espín incompleto al igual que la distribución de puntos críticos en la gráfica atómica. Es posible observar en el gráfico la asociación entre el tipo de  $GA$  y cada punto cuando la relación  $V_{ne}/T$  disminuye.



**Figura 2.15:** Relación entre  $V_{ne}(A, A)/T(A)$  (valores absolutos) y el número atómico,  $Z$ , del centro metálico en los complejos  $[M(H_2O)_6]^{2+}$ . Los componentes  $\alpha$  y  $\beta$  se muestran en líneas gris y verde respectivamente. El número romano en cada punto corresponde al tipo de gráfica atómica presente en cada metal.

Para reforzar lo último mencionado, la Figura 2.16 muestra para los centros metálicos  $V^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  las isosuperficies de  $\nabla^2 V_{ne-\alpha}(A, A)/T_\alpha(A)$  y  $\nabla^2 V_{ne-\beta}(A, A)/T_\beta(A)$ . Al igual que en la Figura 2.11, la forma de  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  está dada por el componente  $\alpha$  para  $V^{2+}$  y por el componente  $\beta$  para  $Ni^{2+}$ . Ambos poseen una  $GA$  del tipo III (distribución cúbica). A partir de estos resultados, surge la idea que  $\nabla^2 V_{ne}(A, A)$  es el componente energético responsable



**Figura 2.16:** Isosuperficies (0.001) de  $\nabla^2 V_{ne}(A, A)/T(A)$  para los componentes de espín  $\alpha$  y  $\beta$  en los complejos  $[V(H_2O)_6]^{2+}$  y  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ .

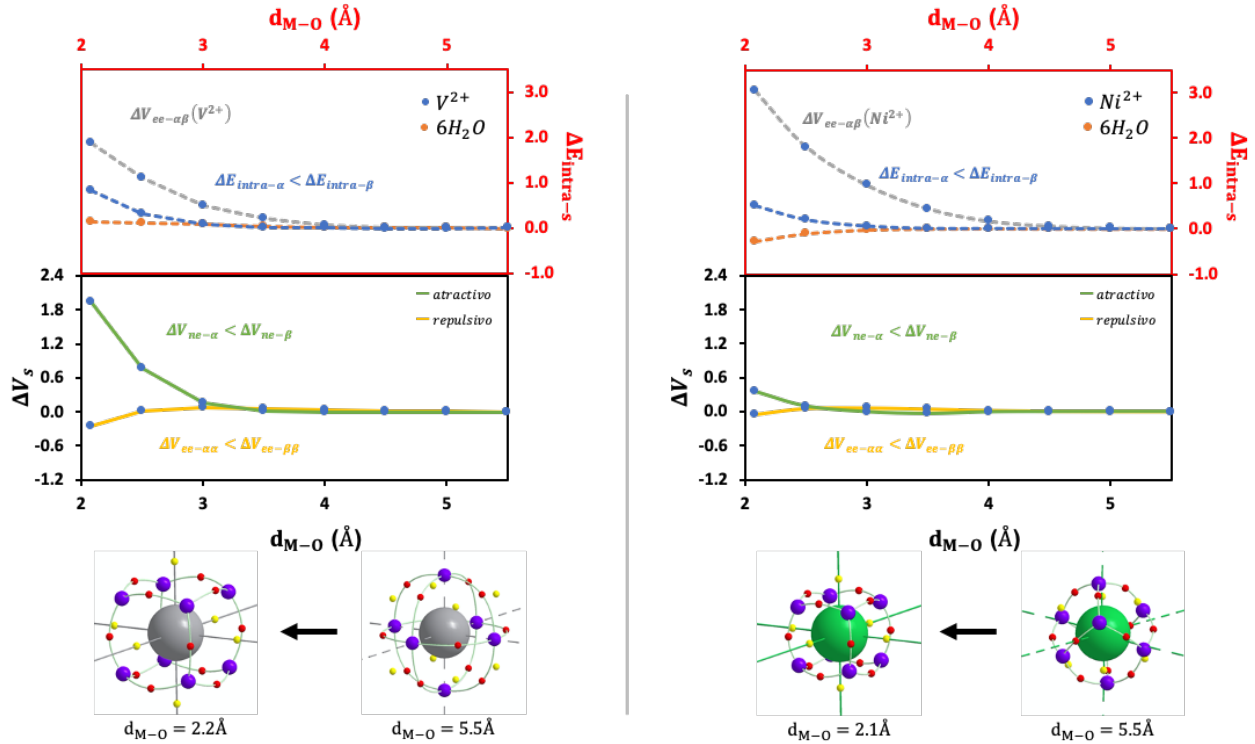
de este comportamiento, donde es posible relacionar las regiones de  $CC$  con la maximización de la interacción núcleo-electrón.

Empleando nuevamente la aproximación metal-ligante, sección 2.5.4, es posible analizar los cambios energéticos que producen la estabilización del complejo hexahidratado. Aunque los cálculos en este proceso fueron realizados con la teoría de perturbaciones Møller-Plesset restringida a orden 2, la aproximación IQA a nivel MP2 brinda un panorama cualitativo del proceso a analizar porque la suma de las energías atómicas IQA no corresponde a la energía molecular debido al uso de la aproximación de Muller a la matriz de densidad para dos electrones[78, 79]. La Figura 2.17 muestra la evolución de los cambios en diferentes componentes de la energía IQA para los centros metálicos ( $V^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ ) y seis moléculas de agua. Los componentes energéticos en los cuáles nos estamos enfocando son:  $\Delta V_{ee-\alpha\beta(A,A)}$  y las versiones de espín para la energía intra-atómica,  $\Delta E_{intra-s}$  (ecuación 2.5.1), la energía potencial atractiva núcleo-electrón,  $\Delta V_{ne-s}$  (ecuación 2.5.2), y la energía potencial repulsiva electrón-electrón (ecuación 2.5.3).

$$\Delta E_{intra-s}(A) = \Delta E_{intra-\alpha\alpha}(A) - \Delta E_{intra-\beta\beta}(A) \quad (2.5.1)$$

$$\Delta V_{ne-s}(A, A) = \Delta V_{ne-\alpha}(A, A) - \Delta V_{ne-\beta}(A, A) \quad (2.5.2)$$

$$\Delta V_{ee-s}(A, A) = \Delta V_{ee-\alpha\alpha}(A, A) - \Delta V_{ee-\beta\beta}(A, A) \quad (2.5.3)$$



**Figura 2.17:** Cambios en la energía intra-atómica de espín (línea azul para centro metálico y línea naranja para ligantes),  $\Delta E_{intra-s}$ , y en la energía potencial atractiva núcleo-electrón de espín (líneas verde y amarilla para los componentes atractivos y repulsivos respectivamente),  $\Delta V_{ne-s}(A, A)$ , respecto a la distancia metal-ligantes en los complejos  $[V(H_2O)_6]^{2+}$  y  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ . Puntos azules corresponden al centro metálico y puntos naranja a las 6 moléculas de agua. En gris se incluye el comportamiento de los cambios en la repulsión electrónica  $\alpha - \beta$ ,  $\Delta V_{ee-\alpha\beta}$  y además se muestra el cambio en la distribución de puntos críticos en las gráficas atómicas de los metales cuando no existe interacción metal-ligante ( $d_{M-O} = 5,5\text{\AA}$ ) y en la distancia de equilibrio.

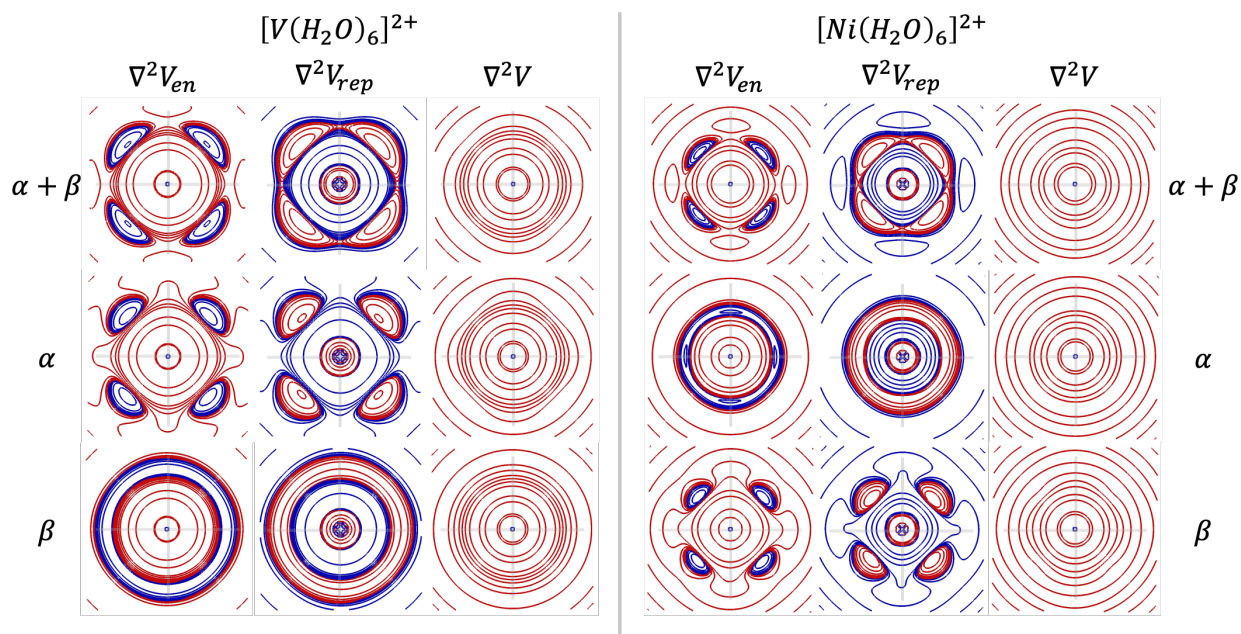
Conforme el ligante se aproxima al centro metálico, dentro del metal la repulsión entre las capas  $\alpha$  y  $\beta$  incrementa, debido a la transferencia de población electrónica (como ya se ha explicado). Sin embargo, respecto a la evolución de  $\Delta E_{intra-s}(M)$  y  $\Delta V_{ne-s}(M, M)$ , ambos presentan un comportamiento similar, un aumento gradual conforme la distancia metal-ligante se acerca al equilibrio mientras  $\Delta V_{ee-s}(M, M)$  se vuelve negativo. Las energías de espín son el reflejo de una competencia entre los cambios  $\alpha$  y  $\beta$ , y en estos casos, ambos metales tienen como característica común un gran cambio en los componentes de la energía  $\beta$ . Por otro lado,  $\Delta E_{intra-s}(L)$  permanece cerca de cero para el complejo con  $V^{2+}$  o se vuelve ligeramente negativo en el complejo con  $Ni^{2+}$  porque los cambios en la capa  $\alpha$  son muy similares a los cambios en la capa  $\beta$  de los ligantes. Además, algo importante a notar es la distancia a la cual ocurren los cambios.  $\Delta V_{ee-\alpha\beta}(M, M)$  comienza a incrementar su valor a la distancia de transferencia de carga (DTE, sección 2.5.4), mientras que los efectos dentro de cada capa de espín ocurren a una distancia más corta.



Estos resultados muestran que la primer etapa del proceso involucra la repulsión entre los electrones  $\alpha$  y  $\beta$ . Posteriormente, en un segundo paso del proceso, la estabilización del metal resulta del balance entre los cambios atractivos y repulsivos en las energías potenciales de espín.

El análisis químico comúnmente se centra en las interacciones electrón-electrón para explicar fenómenos estructurales, donde uno puede pensar que la formación del complejo únicamente depende del incremento en las repulsiones electrón-electrón y la consecuente minimización de dichas repulsiones, como el modelo de Linnett-Gillespie lo expresa. Sin embargo, este tipo de análisis subestima el componente atractivo en este proceso, donde el incremento de la atracción núcleo-electrón debe exceder cualquier incremento de las interacciones repulsivas y así mantener la estabilidad del átomo. El balance entre las interacciones atractivas y repulsivas también puede ser monitoreado en las capas de espín.

La Figura 2.18 muestra el Laplaciano de las energías potenciales atractivas y repulsivas,  $\nabla^2 V_{ne}(\mathbf{r})$  y  $\nabla^2 V_{ee}(\mathbf{r})$  respectivamente. La distribución de regiones de concentración en estos campos es muy similar a los contornos para  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  en la Figura 2.13. Las regiones de concentración para  $V_{ne}(\mathbf{f})$  son mínimos en la función Laplaciano mientras que para  $V_{ee}(\mathbf{r})$  son máximos, debido al signo del campo escalar original.



**Figura 2.18:** Contornos de  $\nabla^2 V_{ne}(\mathbf{r})$  y  $\nabla^2 V_{ee}(\mathbf{r})$  para la densidad electrónica total y sus componentes de espín en el plano ecuatorial de los complejos  $[V(H_2O)_6]^{2+}$  y  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ . Valores positivos en azul y valores negativos en rojo. Las líneas en gris representan la dirección de los ligantes.

Es posible identificar la capa de valencia en estos campos energéticos, donde la polariza-

ción de la densidad electrónica está acompañada de un incremento en las fuerzas atractivas núcleo-electrón y en las fuerzas repulsivas electrón-electrón para la misma región. Es decir, la densidad electrónica en la capa de valencia se redistribuye a regiones donde la atracción núcleo-electrón es máxima, junto con el correspondiente incremento en las interacciones repulsivas entre electrones. Además, es importante hacer énfasis que que la capa de espín incompleta determina las regiones de concentración en las energías potenciales atractivas y repulsivas.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el mecanismo involucrado en la interacción entre las capas  $\alpha$  y  $\beta$  es un poco diferente al mecanismo asumido por Linnett y Gillespie. En resumen, dada una perturbación provocada por el ligante, la densidad electrónica del metal se redistribuye con la finalidad de maximizar la interacción núcleo-electrón en cada capa de espín y compensar el surgimiento de regiones de concentración de energía repulsiva electrón-electrón. Posteriormente, la capa de valencia de la densidad electrónica total es producto de varios procesos locales de catástrofes entre puntos críticos de ambas capas de espín, dando origen a los sitios de  $CD$  y la correspondiente posición de los ligantes es localizada, es decir, la densidad y características energéticas en la capa de valencia del centro metálico.

## 2.6. Conclusiones

En este capítulo, iniciamos con las ideas propuestas por Linnett y Gillespie respecto a la geometría molecular para estudiar los componentes de espín en la densidad electrónica y energías atómicas. Después enfocamos nuestra atención en las propiedades de la gráfica atómica, que nos permite englobar información relacionada a las regiones de concentración o dilución local de carga en la capa de valencia de un átomo, en este caso un metal dentro de un complejo. A partir de esto, encontramos que la gráfica atómica es el resultado de procesos de catástrofes entre los puntos críticos de los componentes  $\alpha$  y  $\beta$ , donde el dominio local de una capa de espín sobre la otra, determina la forma final de la gráfica atómica y la disposición de los ligantes en la esfera de coordinación del metal. Bajo esta aproximación, es posible encontrar la distancia que determina la comunicación de información de espín entre dos especies químicas. Además, se observó que la separación entre regiones de concentración de carga en la capa de valencia del metal (que definen la forma de la gráfica atómica) depende de la maximización de las interacciones núcleo-electrón en cada capa de espín para compensar el surgimiento de concentración en la repulsión electrón-electrón. A diferencia del modelo de Linnett y Gillespie que se basa en la repulsión electrón-electrón, nuestra aproxi-

mación establece que los ligantes provocan una redistribución de la densidad electrónica para maximizar las interacciones núcleo-electrón en cada capa de espín. Sin embargo, retomando la idea propuesta en la Figura 2, se trata de un efecto conectado ya que dicha redistribución o polarización de la densidad electrónica en la capa de valencia determina la posición de los ligantes.

# Capítulo 3

## Geometría complejos

---

En el capítulo anterior nos centramos en la descripción de la interacción metal-ligante en compuestos de coordinación. Para ello recurrimos al análisis topológico del Laplaciano de la densidad electrónica  $\alpha$  y  $\beta$  así como los cambios en los componentes energéticos intra-atómicos en el centro metálico asociados a la polarización de la capa de valencia. Sin embargo, este esquema no es suficiente para describir otro tipo de propiedades o características en los complejos metálicos como la geometría del complejo y su preferencia por determinado estado electrónico. En este capítulo, abordaremos la importancia de incluir los términos inter-atómicos en el análisis y su efecto en la estructura molecular y electrónica en compuestos de coordinación.

### 3.1. Objetivos

- Objetivos Particulares
  - Realizar el análisis de los componentes  $\alpha$  y  $\beta$  de la energía intra- e inter-atómica en los complejos  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  y  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ .
  - Describir la preferencia por la geometría tetraédrica o cuadrada plana en los complejos  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  y  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ .

### 3.2. Hipótesis

La geometría de un compuesto de coordinación está determinada por la minimización del componente inter-atómico en la energía IQA de los átomos, a pesar de que el componente intra-atómico en la energía IQA del centro metálico sea el responsable de la polarización de carga en la capa de valencia del metal y por tanto la disposición de los ligantes (capítulo 2).

### 3.3. Antecedentes

Existen diversos factores que influyen en la geometría molecular de un compuesto de coordinación como el estado de oxidación y la propia naturaleza del ion metálico, el número y geometría de los ligantes, así como la naturaleza de los ligantes que de manera empírica ha quedado establecida en la serie espectroquímica [39, 91, 92]:

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < N_3^-$ ,  $F^- < \text{urea}$ ,  $OH^- < \text{oxalato}$ ,  $O^{2-} < H_2O < NCS^- < \text{piridina}$ ,  $NH_3 < \text{etilenodiamina} < 2,2'\text{-bipiridina}$ ,  $1,10\text{-fenantrolina} < NO_2^- < CH_3^-$ ,  $C_6H_5^- < CN^- < CO$

El orden de esta serie está relacionado con la fuerza que posee cada ligante para separar en mayor o menor grado  $\Delta_0$  o  $10Dq$ , que representa una medida del desdoblamiento de orbitales  $d$  según la teoría de campo cristalino (sección 2.3.1). Aunque existen algunos métodos para estimar el valor de  $\Delta_0$  [93, 94], la serie espectroquímica se basa principalmente en la concordancia con datos experimentales para diversos complejos. Por esta razón, uno de los mejores modelos para describir diferentes propiedades en los compuestos de coordinación (entre ellas la geometría molecular) es la Teoría de Orbitales Moleculares.

#### 3.3.1. Teoría de Orbitales Moleculares

La teoría de orbitales moleculares es uno de los modelos más populares para explicar el enlace de las moléculas. La idea principal es que todos los electrones se encuentran deslocalizados alrededor de todos los núcleos que conforman una molécula y contribuyen a la cohesión global de la misma. [95]

Con base en los principios de la mecánica cuántica, cuando se intenta resolver la ecuación de Schrödinger, la clave para describir un sistema atómico es la correcta elección de una función de onda. Sin embargo, el mayor problema es buscar una función de onda que describa simultáneamente todos los núcleos y electrones de cada átomo que conforma la molécula. Por lo tanto, es necesario hacer algunas aproximaciones respecto a la construcción de la función de onda para los orbitales moleculares.

En el modelo de orbitales moleculares suponemos que la función de onda,  $\Psi$ , que describe los  $m$  electrones de la molécula, puede escribirse como el producto de  $m$  funciones de onda monoeléctricas donde cada una depende únicamente de las coordenadas de un electrón:

$$\Psi = \Phi_1(1) \cdot \Phi_2(2) \cdot \dots \cdot \Phi_m(m) \quad (3.3.1)$$

En la ecuación 3.3.1,  $\Phi_j(j)$  es la función asociada a cada orbital molecular que describe el estado de un solo electrón  $j$ . Para construir cada una de las funciones de onda monoeléctricas se utiliza el método Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (CLOA) donde cada  $\Phi_j(j)$  se escribe como una combinación lineal de las funciones de onda monoeléctricas de los átomos que forman la molécula:

$$\Phi_j(j) = \sum_{i=1}^n a_{ij} \phi_j \quad (3.3.2)$$

Con  $n$  orbitales atómicos pueden construirse  $n$  orbitales moleculares mediante combinaciones lineales, linealmente independientes. En cuanto al significado físico,  $\Phi^2$  es una función de distribución de probabilidad e integrando en un volumen definido, representa la probabilidad de encontrar al electrón dentro de ese espacio.

### 3.3.2. Complejos con número de coordinación 4

Existe una gran variedad de complejos con distintos números de coordinación y por lo tanto diferentes estructuras moleculares, propiedades físicas y químicas. En este capítulo nos centraremos únicamente en las geometrías moleculares formadas con número de coordinación de 4, las cuales podemos dividir en dos grupos: tetraédrica y cuadrada plana, aunque también existen estructuras intermedias y distorsionadas como la geometría de balancín o sube y baja.

### 3.3.3. Complejos tetraédricos

Los complejos tetraédricos son favorecidos por efectos estéricos y por lo tanto serán formados con ligantes de gran tamaño como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{I}^-$ . De acuerdo a la teoría de orbitales moleculares, para que se lleve a cabo la formación de un enlace  $\sigma$ , el orbital del metal debe poder superponerse de manera constructiva con un orbital molecular del ligante orientado sobre los ejes del enlace. Además, como los orbitales moleculares serán combinaciones lineales de orbitales atómicos del metal y los moleculares del ligantes, es importante definir los orbitales que participarán en el análisis. En el caso del metal, los orbitales de valencia de interés son  $ns$ ,  $np$  y  $(n-1)d$  pero como nos enfocaremos en los orbitales  $d$ , nos conviene emplear la siguiente notación:  $(n+1)s$ ,  $(n+1)p$  y  $nd$ .

En un compuesto de coordinación tetraédrico,  $\text{ML}_4$  (con simetría  $T_d$ ), los orbitales metálicos  $s$  y  $p$  tienen simetrías  $a_1$  y  $t_2$  respectivamente. Los cinco orbitales  $d$  se dividen en dos conjuntos:  $e(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$  y  $t_2(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ . Los cuatro orbitales del ligante constan de un conjunto  $t_2$  y un orbital con simetría  $a_1$ . Los orbitales  $t_2$  de los ligantes pueden interactuar



### 3.3.4. Complejos cuadrados planos

A diferencia de los complejos tetraédricos, los complejos cuadrados planos son menos favorecidos estéricamente y por lo tanto, no se forman con ligantes voluminosos. Sin embargo, si los ligantes son suficientemente pequeños, es posible la preferencia por formar complejos hexacoordinados en geometría octaédrica. Por lo tanto, son pocos los iones metálicos que propician esta geometría siendo los más comunes aquellos cuya configuración electrónica finaliza en  $d^8$  como  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  y  $\text{Au}^{3+}$ . También es posible la formación en complejos con  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ ),  $\text{Co}^{2+}$  ( $d^7$ ),  $\text{Cr}^{2+}$  ( $d^4$ ) y  $\text{Co}^{3+}$  ( $d^6$ ) aunque de manera menos común. En resumen, uno de los requisitos más importantes para estabilizar complejos en geometría cuadrada plana es la presencia de ligantes no voluminosos de campo fuerte (serie espectroquímica) que sean enlazantes  $\pi$  lo suficientemente buenos para compensar la pérdida energética al preferir el número de coordinación 4 en lugar del 6.[39]

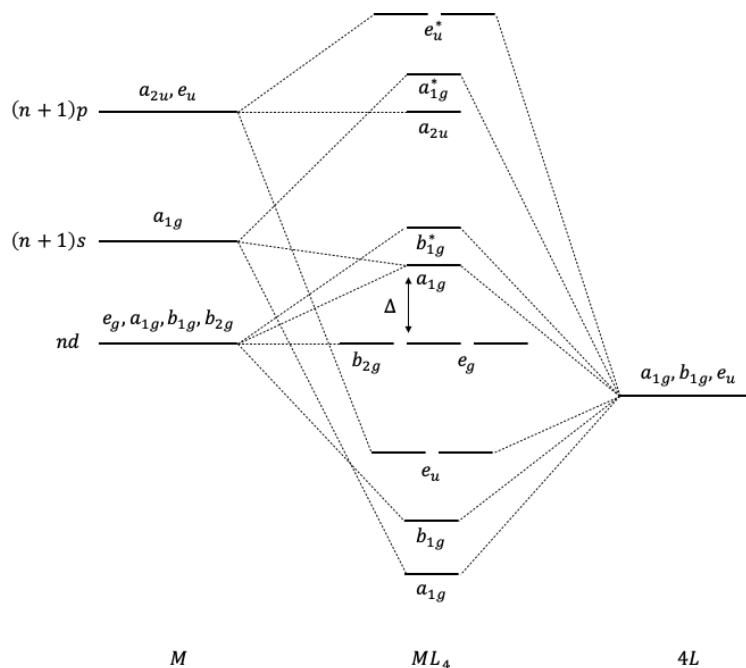
Un compuesto de coordinación tetracoordinado con geometría cuadrada plana adquiere simetría  $D_{4h}$  si todos los ligantes son idénticos. En este caso, los orbitales  $d$  del metal se dividen en orbitales  $a_{1g}(d_{z^2})$ ,  $e_g(d_{xz}, d_{yz})$ ,  $b_{2g}(d_{xy})$  y  $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ . En cuanto a los orbitales  $p$  del metal, estos también pierden su degeneración convirtiéndose en  $a_{2u}(p_z)$  y  $e_u(p_x, p_y)$ . Por otro lado, los ligantes ubicados en el plano  $xy$ , dan lugar a orbitales con simetría  $a_{1g}$ ,  $b_{1g}$  y  $e_u$ .

La Figura 3.2 muestra el diagrama de orbitales moleculares  $\sigma$  para un complejo con geometría cuadrada plana. Como ya se mencionó, esta geometría es bastante común para complejos con iones metálicos  $d^8$ , es decir, complejos con 16 electrones (considerando los electrones que aportan los ligantes). Estos electrones ocupan los 8 orbitales moleculares de más baja energía (hasta el orbital molecular  $a_{1g}$ ). En este caso, todos los orbitales moleculares de enlace están doblemente ocupados y por lo tanto el complejo se trata de un compuesto diamagnético.

### 3.3.5. Geometría molecular en complejos de $\text{Ni}^{2+}$

La geometría cuadrada plana es la geometría más común para complejos tetrasustituídos de  $\text{Ni}^{2+}$ , pero la geometría tetraédrica es posible con ligantes voluminosos como halogenuros. En este capítulo nos centraremos en el análisis de los complejos  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  y  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , por las diferentes características que presentan (Figura 3.3). Los ligantes  $\text{Cl}^-$  y  $\text{CN}^-$  se encuentran en extremos opuestos de la serie espectroquímica, esto significa que diferente energía es asociada al desdoblamiento de orbitales  $d$  de acuerdo a la teoría de campo cristalino

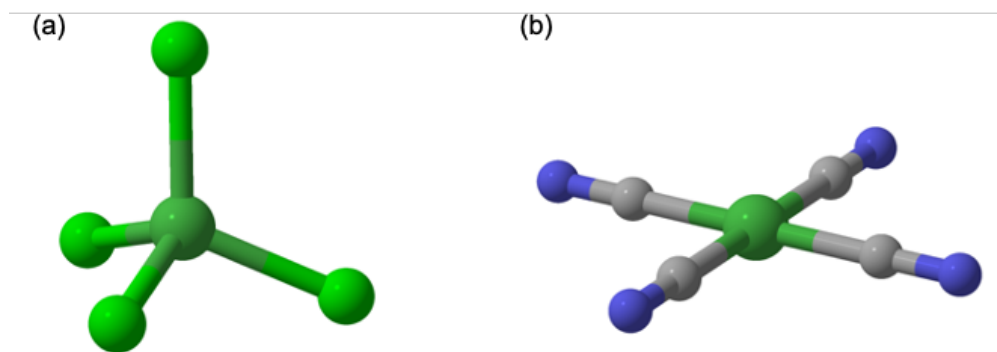




**Figura 3.2:** Diagrama del orbital molecular  $\sigma$  para un complejo cuadrado plano con simetría  $D_{4h}$ . [39]

y orbitales moleculares.  $\text{Cl}^-$  es un ligante débil que genera un desdoblamiento de orbitales de campo bajo y por lo tanto los estados electrónicos de alto espín son preferidos. Por otro lado,  $\text{CN}^-$  es un ligante fuerte que promueve el desdoblamiento de orbitales hacia campo fuerte prefiriendo estados electrónicos de bajo espín en el complejo.

En este sentido, decidimos emplear estos dos complejos de  $\text{Ni}^{2+}$  para describir y comparar la fuerza motriz que impulsa la formación del complejo y su preferencia por la geometría tetraédrica o cuadrada plana, según sea el caso, así como el estado electrónico en alto o bajo espín (triplete o singlete respectivamente).



**Figura 3.3:** Geometría de complejos (a)  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  y (b)  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ .

## 3.4. Metodología y Detalles computacionales

Para cada complejo,  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  y  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , fue necesario realizar optimizaciones de estructura electrónica en diferente combinación de geometría molecular, tetraédrica ( $T_d$ ) y cuadrada plana ( $D_{4h}$ ), y configuración electrónica, singulete y triplete. En todos los casos se utilizaron cálculos del tipo DFT con el funcional PBE0[70] y el conjunto de base def2-TZVPD[72]. Con la finalidad de analizar la fuerza motriz en la formación de cada complejo, se empleó una metodología parecida a la descrita en la sección 2.5.5. Se utilizó la diferencia entre las propiedades en el complejo y las propiedades de las especies aisladas,  $\Delta P = P_{\text{complejo}} - [P_{M^{2+}} + P_{4L}]$ , donde  $P$  es una propiedad energética ya sea en el complejo, el centro metálico ( $M$ ) o en los ligantes ( $4L$ ). Recurrimos nuevamente a la aproximación de átomos cuánticos interactuantes (IQA), sin embargo, a diferencia de la sección anterior, esta vez nuestro análisis estará enfocado en ambas partes que componen a la energía atómica completa: la energía intra-atómica,  $E_{\text{intra}}(A)$ , y la energía inter-atómica,  $E_{\text{inter}}(A, B)$ , además de los componentes de cada una de las energías. Para una descripción más profunda del objetivo en esta sección, empleamos la partición de espín de la energía IQA desarrollada por Ruiz *et al.*[34]. La descripción de este proceso ha sido abordada en la sección 2.4 y los detalles teóricos se describen en la sección 1.3.4. Todos los cálculos de estructura electrónica fueron realizados con el software Gaussian 16[80]. Los conjuntos de orbitales naturales de espín se obtuvieron con el programa NBO versión 3.1[81] implementado en Gaussian 16 para posteriormente realizar el análisis energético IQA. En este caso, se usó el algoritmo de IQA implementado en el programa AIMAll[75], el cual incluye el funcional de intercambio y correlación PBE0[76, 77].

## 3.5. Resultados

### 3.5.1. Geometría tetraédrica vs cuadrada plana en complejos $\text{NiL}_4^{2-}$

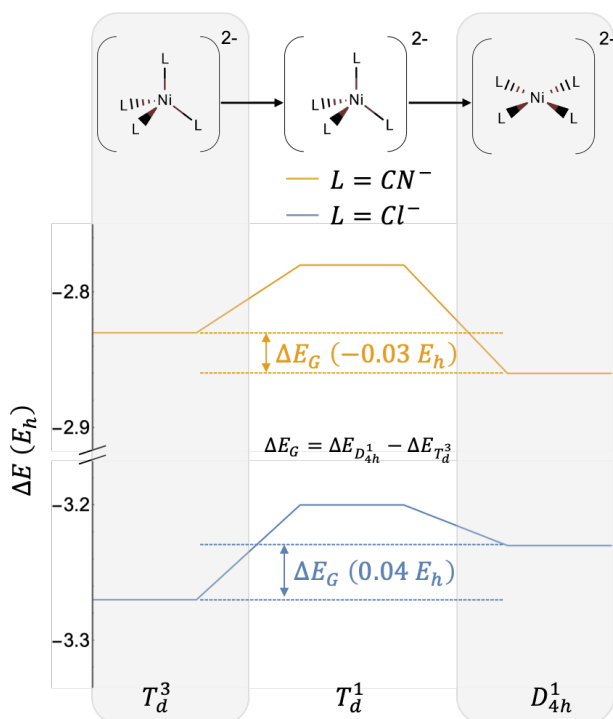
En este capítulo empleamos el comportamiento de la energía IQA y sus componentes de espín para describir la geometría molecular y el estado electrónico preferido por los complejos  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  y  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Comenzaremos por presentar un panorama general del objetivo en este capítulo. La Tabla 3.1 muestra la energía electrónica de ambos complejos seleccionados para el análisis pero en diferente geometría y configuración electrónica. Es posible observar que para el complejo  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  la combinación más estable es geometría tetraédrica y mul-

**Tabla 3.1:** Energía electrónica ( $E_h$ ) de los complejos  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  y  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  con diferente geometría y estado electrónico.

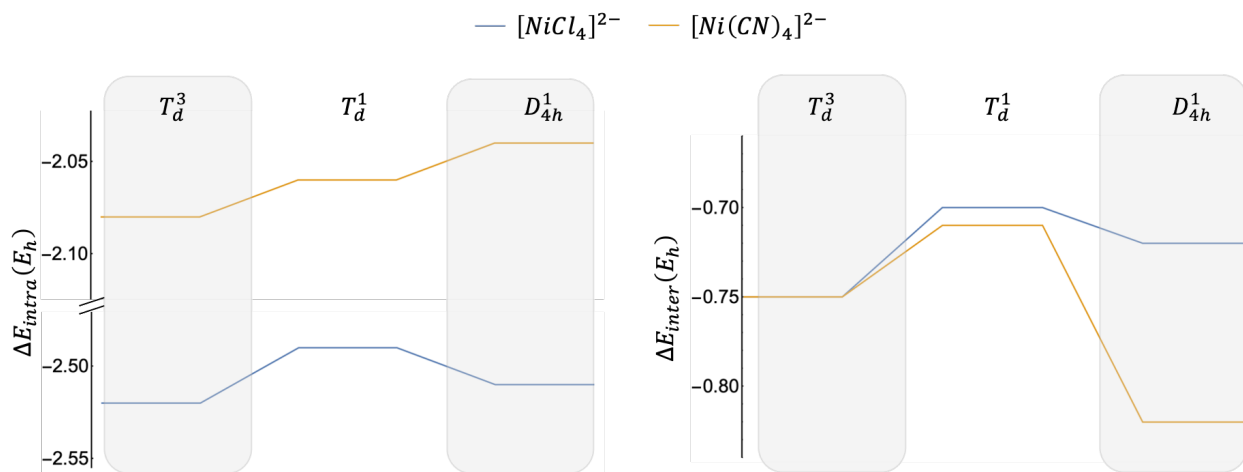
	$D_{4h}^1$	$D_{4h}^3$	$T_d^1$	$T_d^3$
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$	-3348.5535	-3348.5457	-3348.5223	-3348.5903
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	-1879.2866	-1879.2365	-1879.2051	-1879.2575

tiplicidad triplete,  $T_d^3$ . En cambio, el complejo  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  prefiere la geometría cuadrada plana y multiplicidad singulete,  $D_{4h}^1$ . Estos resultados son esperados ya que concuerdan con datos experimentales [96-98].

La Figura 3.4 muestra los cambios en la energía electrónica total asociados a la formación de los complejos  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  y  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  a partir de las especies aisladas (el átomo  $\text{Ni}^{2+}$  y 4 L donde  $L = \text{Cl}^-$  y  $\text{CN}^-$ ). La configuración electrónica más estable para  $\text{Ni}^{2+}$  es en triplete, de acuerdo al principio de máxima multiplicidad o Regla de Hund, y según el modelo de Linnett-Gillespie, la menor repulsión para 4 ligantes se logra en una distribución tetraédrica. Como ya se ha mencionado, esto es válido para para el complejo  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  donde la menor energía se obtiene en  $T_d^3$ . Por otro lado, el complejo  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  no concuerda con el modelo de Linnett-Gillespie ya que la menor energía del complejo corresponde a  $D_{4h}^1$ .



**Figura 3.4:** Diagrama de energía de formación para los complejos  $\text{NiL}_4^{2-}$ , donde  $L = \text{Cl}^-$  y  $\text{CN}^-$ . Se presenta la diferencia de energía,  $\Delta E_G$ , entre la geometría cuadrada plana y la geometría tetraédrica de los complejos.



**Figura 3.5:** Comparación entre el comportamiento de los cambios en  $E_{intra}$  y  $E_{inter}$  en la formación de los complejos  $[NiCl_4]^{2-}$  y  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  con diferente geometría y estado electrónico.

Si imaginamos el proceso hipotético de acercamiento de las moléculas del ligante al centro metálico, sin importar la naturaleza del ligante, el primero complejo en formarse es en geometría y estado electrónico ( $T_d^3$ ) por las razones mencionadas respecto a la geometría y configuración electrónica del metal aislado. Para llegar al estado  $D_{4h}^1$ , podemos pensar que una primera opción es modificar el estado triplete de la geometría tetraédrica a un estado singulete,  $T_d^1$ . Proponemos esto como primer paso y no un cambio en la geometría que promueva el estado  $D_{4h}^3$  debido a que el movimiento de los electrones es mucho más rápido que el movimiento de los núcleos. En este sentido, debe ocurrir un arreglo electrónico de  $T_d^3$  a  $T_d^1$ . Este cambio en la configuración electrónica es energéticamente desfavorable para los complejos, pero la relajación de la geometría (de  $T_d^1$  a  $D_{4h}^1$ ) estabiliza nuevamente al complejo. Sin embargo, el signo de la diferencia energética entre los estados  $D_{4h}^1$  y  $T_d^3$ ,  $\Delta E_G$ , es contrario dependiendo del ligante. Es decir, dependiendo de la naturaleza del ligante, el complejo  $T_d^3$  será más estable que  $D_{4h}^1$  o viceversa. En el caso de  $L = Cl^-$ ,  $T_d^3$  es más estable por  $0.03 E_h$  y cuando  $L = CN^-$ ,  $D_{4h}^1$  es más estable por  $0.04 E_h$ .

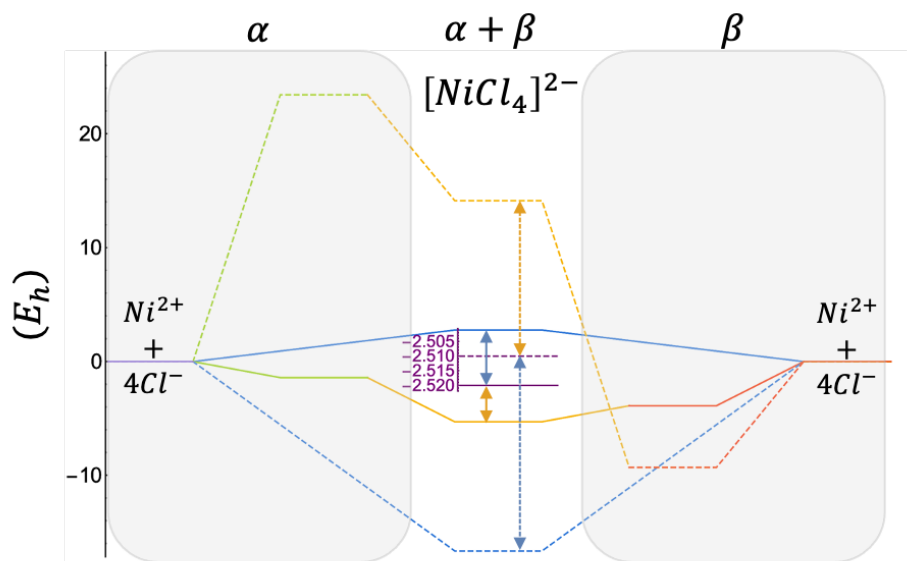
Dicha estabilización para una geometría específica dependiendo del ligante, puede ser explicada profundizando en el análisis de los componentes intra e inter atómicos a la energía total. La Figura 3.5 muestra los cambios en las energías intra-atómica,  $\Delta E_{intra}$ , e inter-atómica,  $\Delta E_{inter}$  de los complejos. Analizando primero el comportamiento de  $\Delta E_{intra}$ , la mayor estabilización sucede para ambos complejos en  $T_d^3$  ( $-2.52 E_h$  para  $[NiCl_4]^{2-}$  y  $-2.08 E_h$  para  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ). El caso del complejo con  $Cl^-$  como ligante coincide con el comportamiento de la energía electrónica total, sin embargo, en el complejo con  $CN^-$  esto no sucede. Por otro lado, el perfil de  $\Delta E_{inter}$  es completamente diferente. Si comparamos la forma del gráfico

para  $\Delta E_{inter}$  en la Figura 3.5 y la forma del gráfico para  $\Delta E$  en la Figura 3.4, vemos que ambas describen los hechos experimentales. En el estado  $T_d^3$  ambos complejos presentan una estabilización de  $0.75 E_h$  asociada a la formación del complejo. Pero al pasar al estado  $D_{4h}^1$ , el complejo  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  muestra una desestabilización de  $0.03 E_h$  mientras que el complejo  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  se estabiliza en  $0.07 E_h$ . En las siguientes secciones se profundizará el análisis de los cambios en las energías intra- e inter-atómica, así como de sus componentes de espín, con la finalidad de asociar y explicar con más detalle la preferencia hacia una geometría y estado electrónico en cada complejo.

### 3.5.2. Cambios en la Energía intra-atómica

La Figura 3.6 condensa toda la información relacionada a los componentes de espín en  $\Delta E_{intra}$  asociados a la formación del complejo  $[\text{NiL}_4]^{2-}$  ya sea con  $\text{Cl}^-$  o  $\text{CN}^-$  como ligante. Los esquemas están divididos en 4 secciones: sección  $\alpha$  y  $\beta$  (resaltada en color gris), sección  $\alpha, \beta$  en el centro y la sección total en color morado. En los extremos izquierdo y derecho se encuentra la referencia, es decir, las especies aisladas  $\text{Ni}^{2+}$  y  $4\text{L}^-$ . Cuando se forma el complejo, esta referencia se desdobra dependiendo de los cambios en la energía intra-atómica  $\alpha$  y  $\beta$ ,  $\Delta E_{intra-\alpha\alpha}$  y  $\Delta E_{intra-\beta\beta}$ , señalados por una línea verde y roja respectivamente. Posteriormente en la sección central se considera la suma  $\Delta E_{intra-\alpha\alpha} + \Delta E_{intra-\beta\beta}$ , línea naranja, y la energía potencial repulsiva entre electrones  $\alpha$  y  $\beta$  ( $V_{ee-\alpha\beta}$ ), línea azul. La suma de estos componentes de espín en el centro corresponde a la energía intra-atómica total del complejo, línea morada.

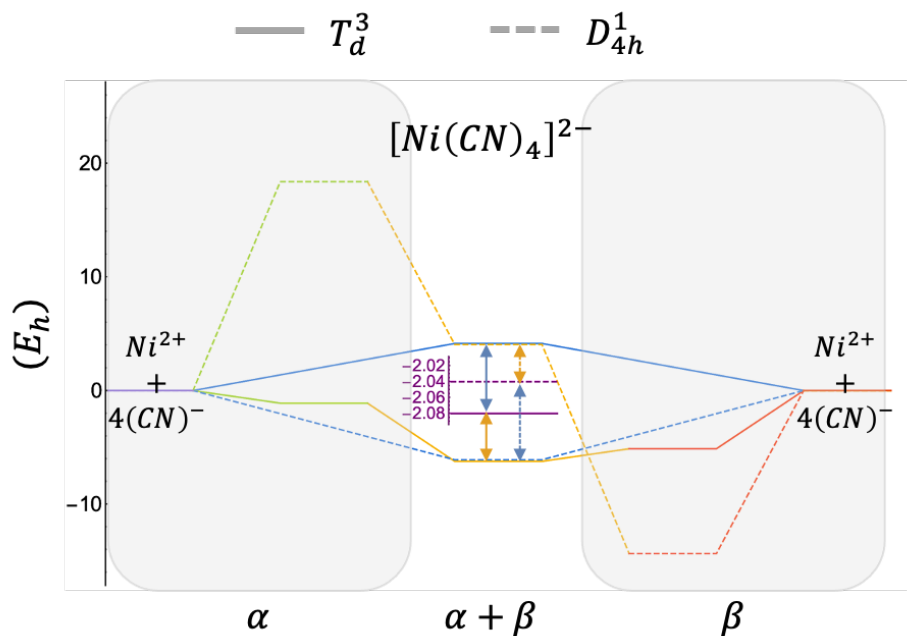
Una vez comprendida la distribución de los diagramas, analicemos que pasa dependiendo de la geometría y el estado electrónico. Únicamente se compararán los estados  $T_d^3$  y  $D_{4h}^1$  ya que son los estados finales de interés. Ambos complejos, aunque en diferente proporción, presentan el mismo comportamiento, por lo tanto en el siguiente análisis no se hará distinción entre el tipo de ligante salvo en los últimos detalles. Como fue mencionado, el primer paso consiste en un desdoblamiento de las energías  $\Delta E_{intra-\alpha\alpha}$  y  $\Delta E_{intra-\beta\beta}$ . En cuanto al componente  $\alpha$  se observa una ligera estabilización en el estado  $T_d^3$ , sin embargo, en  $D_{4h}^1$  el componente se desestabiliza (se trata de la mayor desestabilización). Por otro lado, el componente  $\beta$  de la energía intra-atómica se estabiliza en ambas geometrías, en mayor proporción para el estado  $D_{4h}^1$ . Cuando pasamos a la parte central del diagrama, las diferencias entre ambos estados comienzan a ser más claras. En primer lugar, la suma  $\Delta E_{intra-\alpha\alpha} + \Delta E_{intra-\beta\beta}$  corresponde a una energía desestabilizante para  $D_{4h}^1$  y estabilizante para  $T_d^3$ , como consecuencia de el comportamiento de  $\Delta E_{intra-\alpha\alpha}$ . Pero como ya se analizó en la Figura 3.5, los



$$\Delta E_{intra-\alpha}(A) \quad \Delta E_{intra-\alpha}(A) + \Delta E_{intra-\beta\beta}(A)$$

$$\Delta E_{intra-\beta\beta}(A) \quad \Delta V_{ee-\alpha\beta}(A)$$

$$\Delta E_{intra}(A) = \Delta E_{intra-\alpha}(A) + \Delta E_{intra-\beta\beta}(A) + \Delta V_{ee-\alpha\beta}(A)$$



**Figura 3.6:** Diagrama de la interacción entre los componentes  $\alpha$  y  $\beta$  de los cambios en la energía intra-atómica,  $\Delta E_{intra}$ , durante la formación de los complejos  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  y  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  con diferente geometría y estado electrónico.

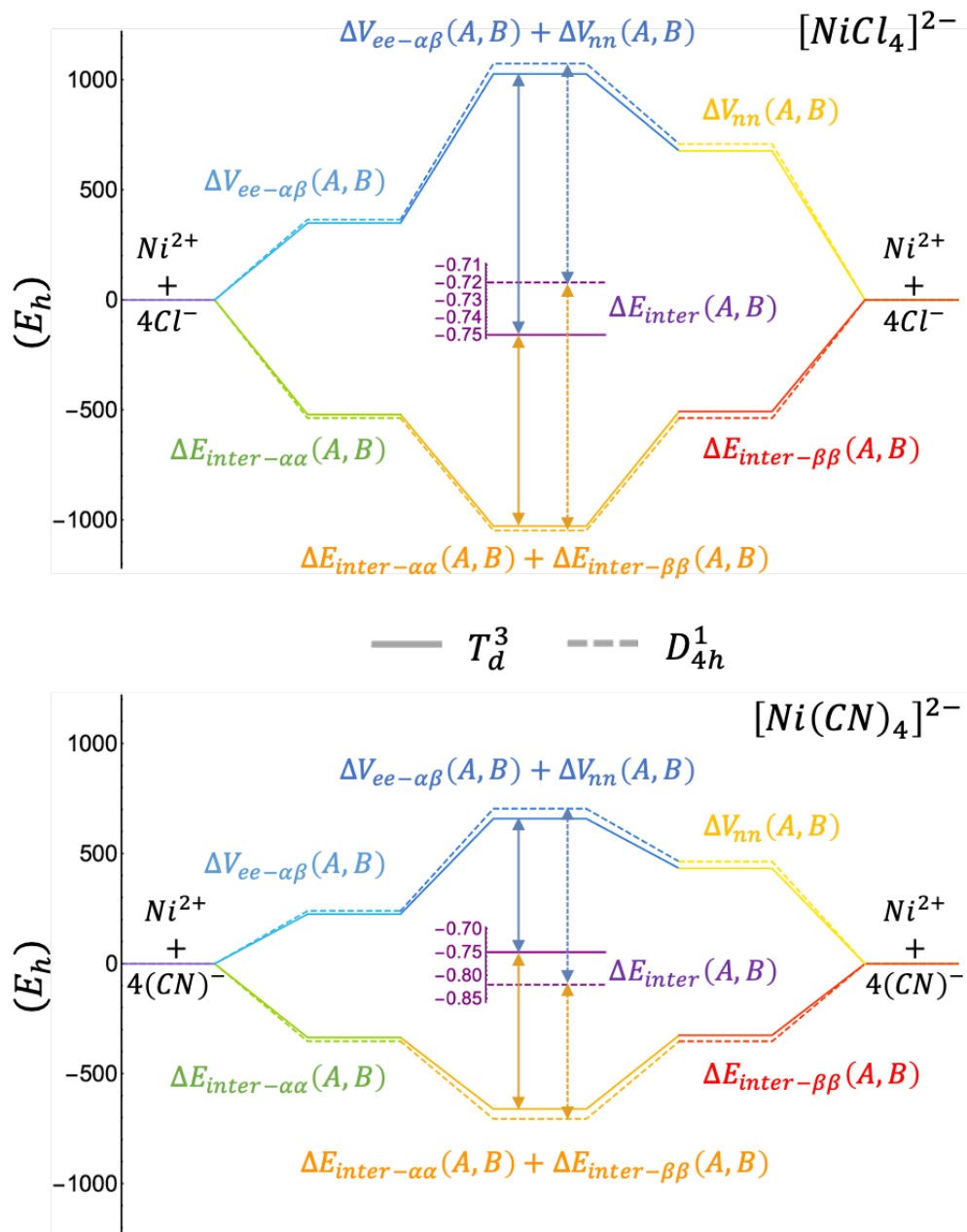
cambios en  $\Delta E_{intra}$ , son estabilizantes. Por lo tanto la repulsión electrónica  $\alpha - \beta$  comienza a jugar un papel muy importante. En el caso del estado  $T_d^3$ ,  $V_{ee-\alpha\beta}$  tiene un valor positivo lo que significa que la repulsión electrónica  $\alpha - \beta$  aumentó durante la formación del complejo. El efecto en  $D_{4h}^1$  es contrario y la repulsión electrónica  $\alpha - \beta$  disminuye. Esta es la primer gran diferencia entre  $T_d^3$  y  $D_{4h}^1$ . En el caso de la geometría tetraédrica, la desestabilización en el sistema, provocada por el aumento en la repulsión electrónica  $\alpha - \beta$  se ve compensada por la estabilización de las energías intra-atómicas  $\alpha$  y  $\beta$ . Lo contrario sucede para la geometría cuadrada plana, el componente  $\alpha$  de la energía intra-atómica provoca la desestabilización del sistema que se ve compensada por la disminución en la repulsión electrónica  $\alpha - \beta$  al momento de formar el complejo.

Una vez discutidos los diagramas de manera general, veamos cuál es el efecto del ligante en el complejo. A simple vista podemos notar en los diagramas de la Figura 3.6, que la diferencia radica en el  $D_{4h}^1$ , líneas punteadas. En el caso del complejo  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ , la desestabilización del componente  $\alpha$  en la energía intra-atómica es de los cambios más grandes. En cambio en el complejo  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , la estabilización del componente  $\beta$  en la energía intra-atómica es mayor que en el complejo con  $\text{Cl}^-$ . Posteriormente estas diferencias se ven reflejadas en la parte central de los diagramas. Para el complejo  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ , las diferencias entre  $\Delta E_{intra-\alpha\alpha} + \Delta E_{intra-\beta\beta}$  y  $V_{ee-\alpha\beta}$  son mayores en el estado  $D_{4h}^1$ .

Aunque esto último mencionado concuerda en parte con los hechos experimentales que se desean explicar, es complicado concluir de manera puntual que este efecto sea la fuerza motriz que determine la geometría final del complejo. Sí es un efecto importante y contribuye a la energía del complejo, sin embargo, estos cambios pueden estar asociados a una diferente distribución o comportamiento de la densidad electrónica en la capa de valencia del metal, como fue discutido en el capítulo 2. Por esta razón, a continuación complementaremos el análisis abordando lo referente a los cambios en la energía inter-atómica.

### 3.5.3. Cambios en la Energía inter-atómica

Para analizar los cambios relacionados a los componentes de espín en  $\Delta E_{inter}$ , emplearemos diagramas de energía muy parecidos a los analizados en la sección anterior pero gracias al comportamiento de cada componente, son más intuitivos para analizar. La Figura 3.7 muestra dichos diagramas, nuevamente tenemos en los extremos izquierdo y derecho las especies aisladas,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $4\text{L}^-$ , que serán nuestra referencia. Teniendo en mente la formación del complejo, ocurrirá el desdoblamiento de energías. En este sentido, todos aquellos componentes en valores negativos contribuyen a la estabilización del complejo ( $\Delta E_{inter-\alpha\alpha}$  y  $\Delta E_{inter-\beta\beta}$ ). Por



**Figura 3.7:** Diagrama de la interacción entre los componentes  $\alpha$  y  $\beta$  de los cambios en la energía inter-atómica,  $\Delta E_{inter}$ , durante la formación de los complejos  $[NiCl_4]^{2-}$  y  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  con diferente geometría y estado electrónico.



otro lado, los componentes que terminen con valores positivos contribuyen a la desestabilización del complejo ( $\Delta V_{ee-\alpha\beta}$  y  $\Delta V_{nn}$ ). Posteriormente en la parte central de los diagramas se condensa las contribuciones estabilizantes ( $\Delta E_{inter-\alpha\alpha} + \Delta E_{inter-\beta\beta}$ ) y las contribuciones desestabilizantes ( $\Delta V_{ee-\alpha\beta} + \Delta V_{nn}$ ). Tanto la estabilización como la desestabilización de los componentes es ligeramente mayor en  $D_{4h}^1$ , pero el comportamiento es exactamente el mismo para ambos complejos en las diferentes geometrías y estados electrónicos.

Dicho lo anterior, resulta intuitiva la lectura del diagrama. Cuando se forma el complejo, aparecerá la repulsión entre el núcleo del centro metálico y los núcleos de los ligantes. Además, la repulsión electrón-electrón también se verá afectada, específicamente la repulsión  $\alpha - \beta$  ya que los cambios en las repulsiones  $\alpha - \alpha$  y  $\beta\beta$  se verán absorbidos dentro del comportamiento de las energías intra-atómicas  $\alpha$  y  $\beta$ . En cuanto a  $\Delta E_{inter-\alpha\alpha}$  y  $\Delta E_{inter-\beta\beta}$ , terminan siendo contribuciones estabilizantes a la energía del complejo porque en cada componente de espín las fuerzas atractivas núcleo-electrón y la energía cinética, dominan sobre las fuerzas repulsivas electrón-electrón.

En el centro del diagrama se encuentra el punto clave para definir la preferencia sobre  $T_d^3$  o  $D_{4h}^1$ . Cómo ya lo habíamos mencionado, en el centro se encuentran condensadas las fuerzas que estabilizan al complejo (líneas naranjas) y las fuerzas que desestabilizan al complejo (líneas azules). Para el complejo  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ , las fuerzas estabilizantes dominan sobre las fuerzas desestabilizantes en mayor proporción para el estado  $T_d^3$ . Mientras que, para el complejo  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  este dominio de las fuerzas estabilizantes ocurre en el estado  $D_{4h}^1$ .

### 3.6. Conclusiones

La preferencia de una geometría molecular sobre otra, así como del estado electrónico más estable se trata de un efecto sinérgico, donde las contribuciones más importantes están relacionadas con la maximización de fuerzas atractivas inter-atómicas. Los cambios asociados a  $\Delta E_{intra}$  y sus componentes de espín, están muy relacionados con la distribución electrónica en la capa de valencia de los átomos (como se discutió en la sección 2) y puede ser relacionado con la interacción metal-ligante. Este hecho no deja de ser importante para la preferencia en la geometría de un complejo, ya que al final la energía total del complejo depende tanto de las interacciones intra- como inter-atómicas.

Por otro lado, los cambios en la energía inter-atómica y sus componentes de espín, juegan un papel fundamental dependiendo de la geometría y estado electrónico del complejo. Específicamente, el aumento de las fuerzas atractivas domina en todo momento sobre el au-

mento de las fuerzas repulsivas cuando se forma el complejo. No obstante, este balance entre componentes atractivos y repulsivos inter-atómicos se inclina en mayor proporción hacia la geometría preferida por el complejo.

# Capítulo 4

## Cambios estructurales fotoinducidos en complejos de Cu

---

El estudio de cálculos con estados electrónicamente excitados se ha convertido en una herramienta de gran importancia ya que a partir de ellos es posible analizar la espectroscopía del sistema, deducir mecanismos de reacción, diversos fenómenos fotofísicos e incluso encontrar la función de onda en estado basal de una forma más exacta.

En este capítulo aplicaremos las herramientas analizadas en los capítulos 2 y 3 para describir los cambios estructurales fotoinducidos en complejos de Cu(I). Específicamente, centraremos nuestra atención en complejos bisdiimina de Cu(I) porque el cambio geométrico que experimentan durante la relajación en estado excitado ha llamado la atención dentro de la comunidad química por sus diversas aplicaciones: mediador redox[99, 100], materiales para transporte de huecos en celdas solares[101], incluso, debido a su distorsión estructural, pueden ser aplicadas en el diseño de máquinas o interruptores moleculares[102-106].

**Nota:** en la siguiente sección se hablará de manera general sobre los cálculos en estado excitado del complejo  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$  ya que dichos cálculos fueron realizados por Luis Gutiérrez Arzaluz[107], los resultados obtenidos y figuras elaboradas por él se indicarán con sus iniciales, LGA. Nuestro análisis estará enfocado en el uso de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  y  $\nabla^2V_{ne}(\mathbf{r})$  para explicar los cambios estructurales fotoinducidos en complejos de Cu(I).

### 4.1. Objetivos

- Objetivos Particulares

- Analizar la gráfica atómica y propiedades atómicas como población electrónica y componentes de la energía potencial durante el cambio geométrico fotoinducido del complejo  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ .

- Determinar la relación entre los cambios energéticos, propiedades atómicas y redistribución electrónica en la capa de valencia del metal.
- Estudiar el comportamiento de los valores de la energía potencial en los puntos críticos de  $\nabla^2\rho$ .
- Realizar la comparación entre  $\nabla^2\rho$  y  $\nabla^2V_{ne}$  en estados excitados.

## 4.2. Hipótesis

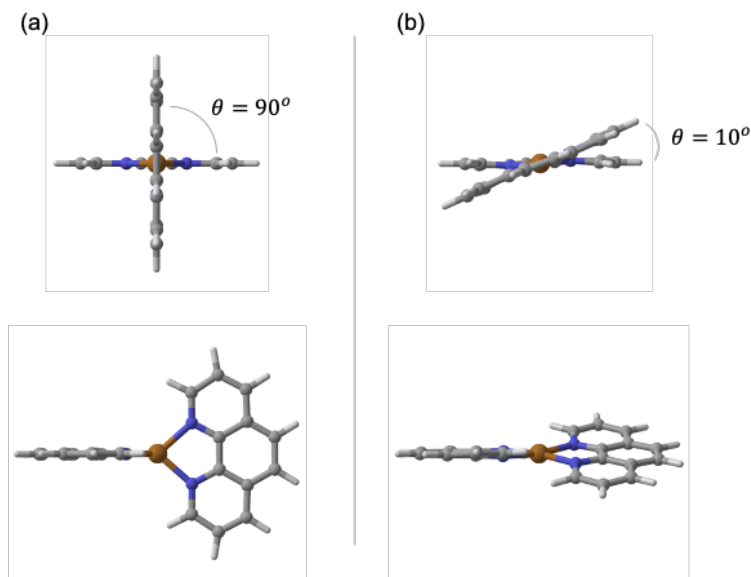
El comportamiento energéticamente favorable para el cambio de geometría en estado excitado del complejo  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$  depende de la maximización de las interacciones atractivas núcleo-electrón inducidas por la polarización de la densidad electrónica en la capa de valencia del metal.

## 4.3. Antecedentes

Las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de complejos de Cobre(I) con ligantes bis-diimina como 1,10-fenantrolina (phen) y sus derivados 2,9-disustituídos, han sido de gran interés debido al característico cambio geométrico observado después de la excitación electrónica y correspondiente relajación.[108].

Estos complejos de Cu(I) presentan una geometría tetraédrica  $D_{2d}$  en estado basal, donde los ligantes presentan una conformación perpendicular. Cuando se presenta una oxidación química en el centro metálico, se induce un cambio de la geometría tetraédrica a la geometría cuadrada plana con simetría  $D_2$ . Esta última geometría es el arreglo preferido para compuestos de Cu(II).[109-112]

Diversos estudios han demostrado que durante la foto-excitación vertical de complejos de Cu(I) se lleva cabo la transferencia de carga desde el centro metálico hacia los ligantes aromáticos (de manera reversible). Posteriormente, la relajación a través de la superficie de energía potencial en estado excitado promueve el aplanamiento de la geometría hasta una muy parecida a la geometría típica de compuestos de Cu(II). [99, 100, 113-115] La comparación entre ambas geometrías se presenta en la Figura 4.1.



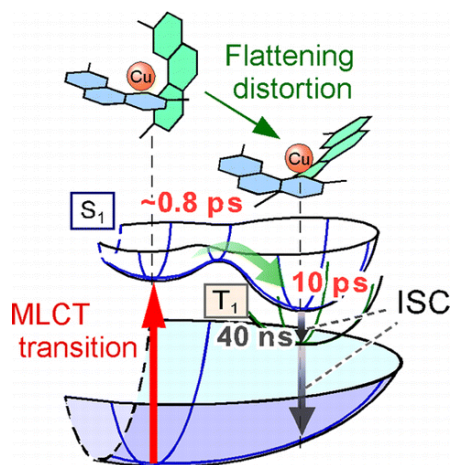
**Figura 4.1:** Diferentes perspectivas para (a) la geometría del estado basal y (b) la geometría del estado excitado después de su relajación del complejo  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ .

### 4.3.1. Procesos foto-físicos del Cu

Como ya se ha mencionado, los complejos de Cu(I) han sido ampliamente estudiados y varios métodos con resolución temporal han sido aplicados para entender el mecanismo del proceso fotoquímico y fotofísico. Entre ellos destacan: recuento de fotones individuales correlacionados en el tiempo de picosegundos[116], fluorescencia de la conversión ascendente en femtosegundos[100, 117, 118] y espectroscopía de absorción transitoria en femtosegundos[99, 116, 119-121]

En resumen, las excitaciones que conducen a estados excitados superiores ( $S_2$ ) exhiben una conversión interna de 47 fs al estado electrónico  $S_1$ [122]. Por lo tanto, el cambio estructural ocurre en la superficie de energía potencial del estado electrónico  $S_1$  con una constante de tiempo de 200 fs[110]. La geometría plana tiene un tiempo de vida de 1.8 ps[111]. El proceso de desactivación involucra otro proceso de conversión interna al estado basal  $S_0$  o un cruce entre sistemas hacia el estado electrónico  $T_1$  el cual puede regresar al estado basal por medio de otro cruce entre sistemas[122]. La Figura 4.2 (tomada de: Ultrafast Excited-State Dynamics of Copper(I) Complexes, M. Iwamura, *et al.*[122]) resume el proceso antes mencionado.

Con base en estos estudios, este fenómeno es explicado en términos del efecto Jahn-Teller, que involucra una distorsión geométrica que reduce la simetría y energía del metal en el complejo. Es posible observar este efecto después de la transferencia de carga de los orbitales



**Figura 4.2:** Proceso en el cambio estructural fotoinducido del complejo  $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ . MLCT: transferencia de carga metal-ligante, ISC: cruce entre sistemas.[122]

$d$  en el metal al orbital LUMO de los ligantes produciendo un estado electrónico degenerado y posteriormente el cambio estructural. Sin embargo, cuando se consideran los orbitales moleculares de todo el sistema metal-ligantes, el estado electrónico del estado excitado no es degenerado[109] y los cambios son similares en los orbitales moleculares para el estado basal y estado excitado. Sin embargo, estos cambios en el estado  $S_0$  están asociados con una barrera energética mientras que en el estado  $S_1$  se observa un mínimo en la energía. Dicho lo anterior, resulta complicado entender completamente el fenómeno enfocando nuestra atención únicamente en el análisis de orbitales moleculares.

En este sentido, el principal objetivo de los estudios que a continuación se presentarán es dar una explicación alternativa al fenómeno de cambios geométricos fotoinducidos en complejos de Cu(I) basándonos en la topología químico-cuántica. Para ello, recurrimos nuevamente al análisis de la redistribución de la densidad electrónica empleando el Laplaciano de la densidad electrónica y su gráfica atómica. Además, relacionar dicha polarización en la capa de valencia del metal con cambios energéticos puede brindar suficiente información para conocer la fuerza motriz del proceso.

#### 4.4. Metodología y Detalles computacionales

En esta sección, los cálculos del complejo  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$  fueron realizados bajo el esquema DFT y DFT dependiente del tiempo (TD-DFT). El funcional utilizado fue  $\tau\text{HCTH-hyb}$  [123] y el conjunto de base cc-pVTZ[124]. Además, se usó acetonitrilo como disolvente implícito empleando el modelo de disolvente implícito SMD[125, 126]. Todos los cálculos fueron reali-

zados en el programa Gaussian 09[127]. El cambio geométrico fotoinducido en el complejo de Cu(I), se exploró mediante el cambio del ángulo diedro formado entre ambos ligantes (anillos de fenantrolina) desde 90° hasta 10° en cuatro diferentes estados electrónicos,  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $T_1$  y  $T_2$ . Para todas las estructuras obtenidas, se obtuvieron propiedades locales e integradas de la densidad electrónica y su Laplaciano usando la paquetería AIMAll[75]. Específicamente, el análisis se centra en cambios de población electrónica,  $\Delta N(A)$ , y energía atómica,  $\Delta E(A)$ , así como un análisis detallado del valor de los componentes atractivos y repulsivos de la energía potencial en los puntos críticos de la gráfica atómica del metal. Cabe destacar que para las energías en las regiones atómicas ( $\Omega$ ) se consideró la relación virial y el virial de las fuerzas sobre los núcleos ( $W$ ) así como la energía cinética no-interactuante de Kohn-Sham ( $T_s$ )[128], ecuación 4.4.1.

$$E(\Omega) \approx \frac{E - W}{T_s} T_s(\Omega) + W(\Omega) = \left(1 - \frac{V - W}{T_s}\right) T_s(\Omega) + W(\Omega) \quad (4.4.1)$$

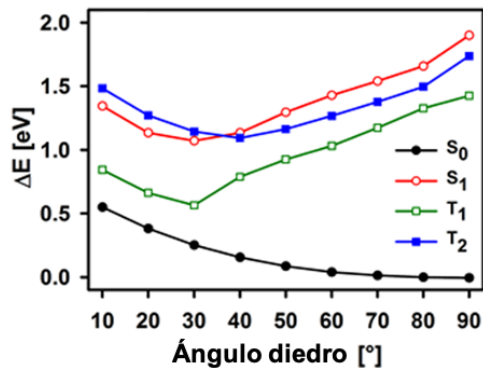
Las gráficas atómicas y las superficies en 3D de  $\nabla^2 V_{ne}(\mathbf{r})$  fueron visualizadas empleando la interfase de AIMStudio.

## 4.5. Resultados

### 4.5.1. Estados Excitados en complejo $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$

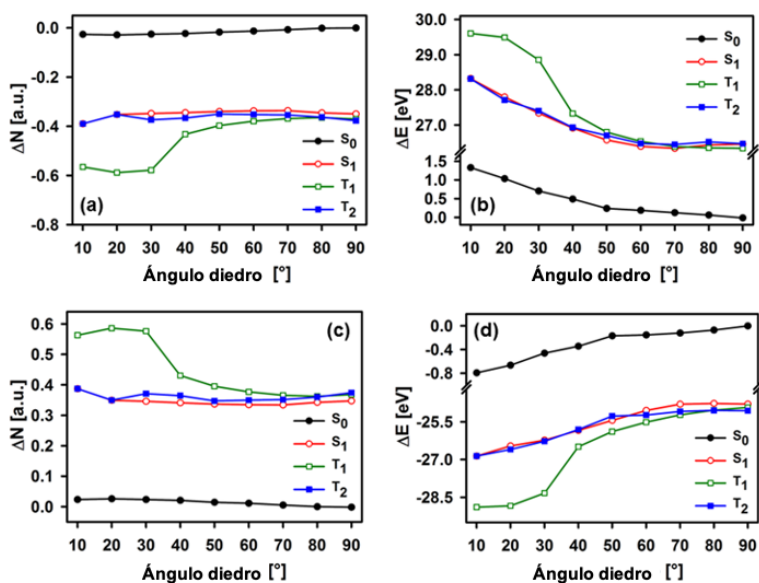
El complejo  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$  presenta una geometría tetraédrica en estado basal, donde el ángulo diedro entre ambos ligantes es de 90°. La Figura 4.3 muestra los cambios en la energía potencial durante el aplanamiento de la geometría en el complejo. Después de la excitación electrónica y correspondiente relajación del sistema se observa el cambio en la posición de los ligantes hasta llegar a la geometría plana del complejo. Partimos del punto a 90° para el estado  $S_0$ . En este punto, el cambio de energía asociado a la excitación vertical del proceso  $S_0 \rightarrow S_1$  es de 1.98 eV. Posteriormente se propone una desactivación de la excitación vertical hacia el estado basal mediante un cruce entre sistemas. Después de la excitación al estado  $S_1$ , el sistema continúa la relajación de la geometría hasta un punto entre 40° y 30°, donde ocurre el cruce entre sistemas ( $S_1 \rightarrow T_2$ ). Seguida de una conversión interna entre los estados  $T_2 \rightarrow T_1$ . La curva de energía potencial del estado  $T_1$  presenta un mínimo cuando el ángulo diedro entre los ligantes es de 30°, es en este punto donde el sistema se desactiva al estado  $S_0$ .

Para profundizar con más detalle el análisis del proceso fotoinducido en los cambios geo-



**Figura 4.3:** Curvas de energía potencial para  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$  en los estados electrónicos  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $T_1$  y  $T_2$ . Figura realizada por LGA.

métricos del complejo  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ , la Figura 4.4 muestra los resultados respecto al estudio topológico de la densidad electrónica empleando la teoría cuántica de átomos en moléculas. Las propiedades analizadas son población electrónica,  $N$ , y energía atómica,  $E$ . Durante el proceso de torsión en la geometría del complejo, el perfil energético de la Figura 4.3 es resultado del balance entre la desestabilización del átomo de Cu y la correspondiente estabilización de los ligantes. Este comportamiento es consecuencia de una continua transferencia electrónica por parte de los ligantes hacia el centro metálico. En el estado  $S_0$  los cambios tanto energéticos y electrónicos son muy pequeños comparados con lo que sucede en estados excitados.



**Figura 4.4:** Cambios en (a) población electrónica,  $\Delta N$ , y (b) energía atómica,  $\Delta E$ , para el átomo de Cu, y cambios en (c) población grupal y (d) energía grupal de los ligantes para los estados electrónicos  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $T_1$  y  $T_2$ . Figura realizada por LGA.

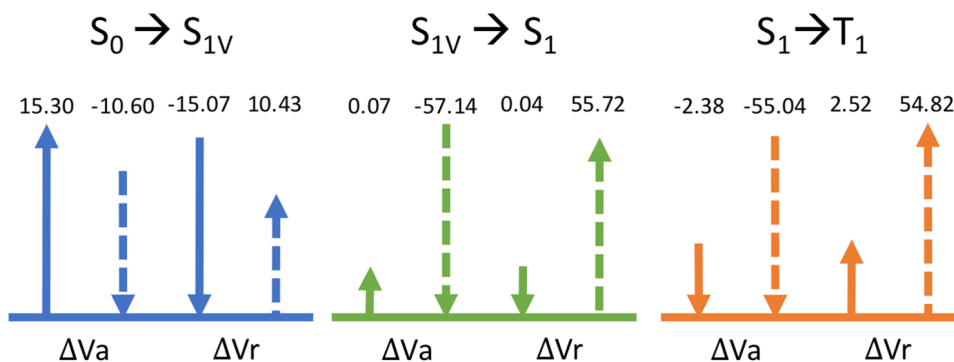


La excitación vertical al estado  $S_1$  produce una transferencia electrónica de  $0.35e^-$  y un incremento en la energía molecular de 1.98 eV (26.47 eV asociados al centro metálico y -24.59 eV a los ligantes). El siguiente gran cambio ocurre en el proceso de conversión interna de  $T_2$  a  $T_1$ . En este paso se da nuevamente una transferencia de carga de  $0.21e^-$  promoviendo aún más la desestabilización del átomo de Cu (1.45 eV) y a su vez siendo compensada por la estabilización de los ligantes (-2.06 eV).

Con la finalidad de comprender el origen de la desestabilización en el centro metálico, se analizaron los cambios en las contribuciones atractivas ( $V_a(A) = V_{ne}(A)$ ) y repulsivas ( $V_r(A) = V_{ee}(A) + V_{nn}(A)$ ) de la energía potencial dentro del metal y los ligantes, derivadas de la ecuación 4.5.1.

$$V(A) = V_a(A) + V_r(A) = V_{ne}(A) + V_{ee}(A) + V_{nn}(A) \quad (4.5.1)$$

La idea de este análisis se basa en los estudios previos de Bader y colaboradores respecto al uso de la partición de la energía potencial para comprender fenómenos de rotación e inversión de barreras en pequeñas moléculas[129]. Ellos encontraron que estas barreras tienen dos posibles orígenes: 1) Un incremento en la energía molecular debido a un aumento en  $V_a$  y una disminución pequeña en  $V_r$ , y 2) una disminución en  $V_a$  acompañada de un gran aumento en  $V_r$ . La Figura 4.5 presenta un balance entre los componentes atractivos y repulsivos de la energía potencial atómica, con la finalidad de relacionar estas propiedades con los cambios en la energía atómica y el proceso de torsión en la geometría del complejo  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ .



**Figura 4.5:** Evolución de los componentes atractivos y repulsivos de la energía potencial en el átomo de cobre (flechas continuas) y ligantes (flechas punteadas) en unidades atómicas. La referencia es el estado  $S_0$  con valores para el átomo de Cu:  $V_a = -4725,92E_h$  y  $V_r = 1448,30E_h$ , para los ligantes:  $V_a = -8023,29E_h$  y  $V_r = 5753,99E_h$ .

La primera transferencia electrónica del metal hacia los ligantes asociada a la excitación vertical, provoca un incremento (15.30  $E_h$ ) de  $V_a(\text{Cu})$  junto con una disminución (-15.07

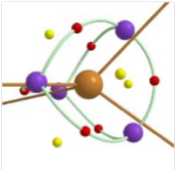
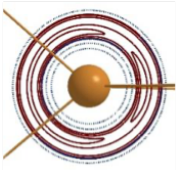
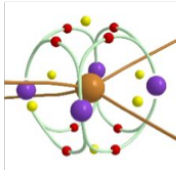
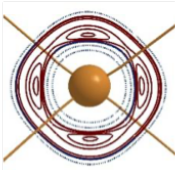
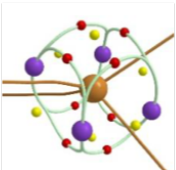
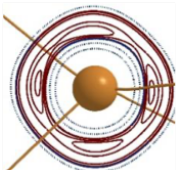
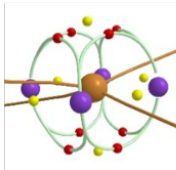
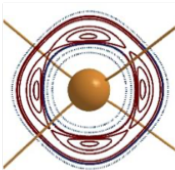
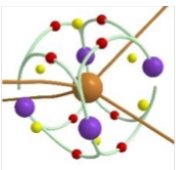
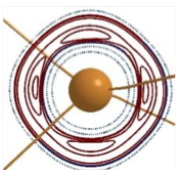
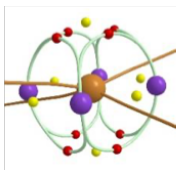
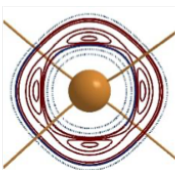
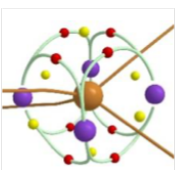
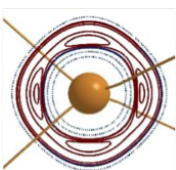
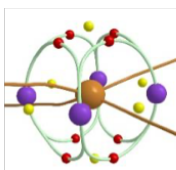
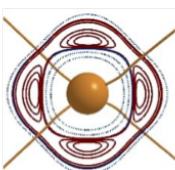
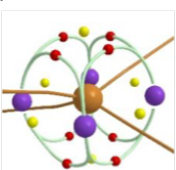
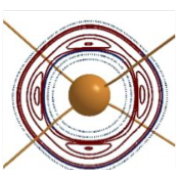
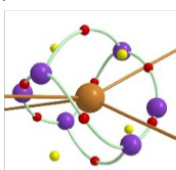
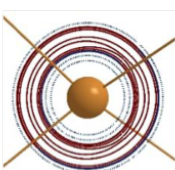
$E_h$ ) de  $V_r(Cu)$ . El comportamiento en los ligantes es en sentido opuesto, observando una disminución en  $V_a(L)$  y un aumento en  $V_r(L)$  (-10.60 y 10.43  $E_h$  respectivamente). Después de la excitación vertical, la relajación de la geometría en el estado  $S_1$  tiene un gran impacto en la energía potencial de los ligantes, reduciendo considerablemente el potencial atractivo y aumentando el potencial repulsivo (-57.14 y 55.72  $E_h$  respectivamente). Por otro lado, en este paso los cambios en el átomo de Cu no son significativos al igual que los cambios en el cruce entre sistemas. Sin embargo, la conversión interna al estado  $T_1$  provoca nuevamente una gran reducción en  $V_a(L)$  (-55.04  $E_h$ ) y en  $V_a(Cu)$  aunque en menor proporción (-2.38  $E_h$ ).

Con base en estos resultados, es posible concluir que la transferencia electrónica fotoinducida durante la excitación vertical, provoca la reducción de las interacciones núcleo-electrón dentro del átomo de Cu, mientras que la estabilización o relajación en las superficies de energía potencial excitadas son productos del aumento en la interacción núcleo-electrón de los ligantes. Sin embargo, las consecuencias de los efectos descritos se deben ver reflejados en la polarización de la capa de valencia en el centro metálico. Para comprender esto último, el Laplaciano de la densidad electrónica es un excelente descriptor en esta situación, como se ha empleado en las secciones anteriores. De manera muy similar al capítulo 3, a continuación se realizará la comparación entre la geometría tetraédrica y la geometría semi-plana para el complejo de Cu(I).

#### 4.5.2. Cambios geométricos en $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$

En la Tabla 4.1 se engloban los cambios en la gráfica atómica en el átomo de Cu después de la excitación vertical y relajación del complejo  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ . También se incluye la perspectiva en 2D de estos cambios por medio de mapas de contornos y los valores de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  en  $PCs$   $CC$  y  $CD$ . El átomo de Cu(I) en estado basal presenta una distribución de carga en la capa de valencia casi esférica. Aunque claramente podemos distinguir entre  $PCs$   $CC$  y  $CD$ , la diferencia en el valor promedio de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})_{CC}$  y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})_{CD}$  no es muy grande, 12.65 u.a. En este caso, la gráfica atómica está caracterizada por el conjunto de puntos críticos [4, 6, 4] con simetría  $T_d$  y una característica importante de esta gráfica atómica, es que los ligantes apuntan en dirección a  $CC$  en el metal. Por otro lado, la excitación vertical provoca la polarización de la capa de valencia del metal. Ahora los  $PCs$   $CC$  se posicionan entre los ligantes, lo que se traduce en un cambio en el conjunto de puntos críticos de la gráfica atómica de [4, 6, 4] a [4, 8, 6] y de la simetría de las mismas de  $T_d$  a  $D_{4h}$ . Como se ha analizado en el capítulo 2, este cambio en la gráfica atómica puede ser explicado por la teoría de catástrofes.

**Tabla 4.1:** Evolución de la gráfica atómica para el átomo de Cu después de la excitación vertical y relajación del complejo  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ . Se incluyen valores promedio de la densidad electrónica y su Laplaciano en los PCs CC y CD así como en los puntos críticos de enlace BCP entre los átomos de Cu y N.

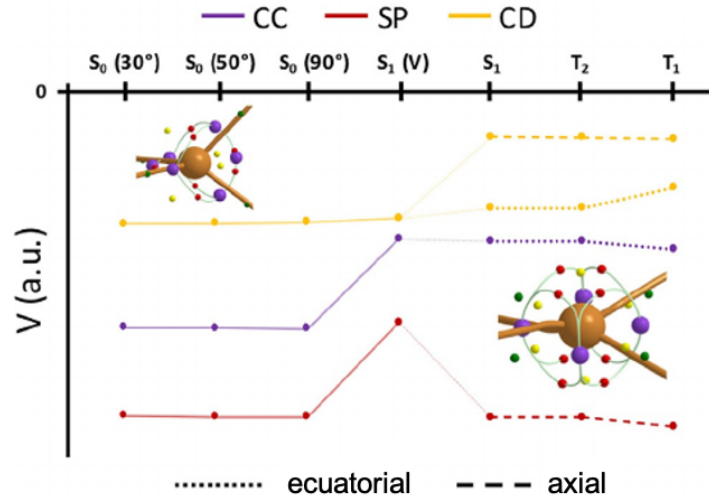
Estado electrónico / Ángulo diedro [°]	$\overline{\nabla^2 \rho(r)}_{\text{CC}}$	$\overline{\nabla^2 \rho(r)}_{\text{CD}}$	$\overline{\rho(r)}$ en BCP <sub>Cu-N</sub>	$\overline{\nabla^2 \rho(r)}$ en BCP <sub>Cu-N</sub>	Estado electrónico / Ángulo diedro [°]	$\overline{\nabla^2 \rho(r)}_{\text{CC}}$	$\overline{\nabla^2 \rho(r)}_{\text{CD}}$	$\overline{\rho(r)}$ en BCP <sub>Cu-N</sub>	$\overline{\nabla^2 \rho(r)}$ en BCP <sub>Cu-N</sub>
S <sub>0</sub> / 90	-70.60	-57.96	0.07	0.31	S <sub>1</sub> / 50	-85.89	-44.97	0.08	0.28
									
S <sub>1</sub> / 90	-87.50	-42.85	0.08	0.29	S <sub>1</sub> / 40	-86.76	-44.11	0.08	0.28
									
S <sub>1</sub> / 80	-86.41	-44.17	0.08	0.29	T <sub>2</sub> / 40	-86.63	-45.73	0.08	0.28
									
S <sub>1</sub> / 70	-85.71	-44.92	0.08	0.29	T <sub>1</sub> / 30	-105.14	-29.72	0.09	0.34
									
S <sub>1</sub> / 60	-85.40	-45.40	0.08	0.29	S <sub>0</sub> / 30	-69.28	-59.07	0.08	0.31
									

Durante este proceso, la diferencia entre el valor promedio de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})_{CC}$  y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})_{CD}$  cada vez es mayor. Comenzamos con una diferencia de 12.65 u.a. en  $S_0(90^\circ)$ , aumenta a 44.66 u.a. en  $S_1(90^\circ)$  y finalizamos con una diferencia de 75.42 u.a. en  $T_1(30^\circ)$ . Estos cambios implican una mayor acumulación de carga en los puntos críticos  $CC$  y por lo tanto una mayor dilución de carga en los puntos críticos  $CD$ , de esta manera, el proceso de relajación de la geometría en estados excitados, promueve el aplanamiento de la molécula para maximizar la interacción metal-ligante en posiciones ecuatoriales. Todo esto gracias a que la polarización de la capa de valencia en el metal condujo a una interacción más eficiente entre las regiones de concentración de carga en los átomos de nitrógeno en los ligantes y las regiones de dilución de carga en el metal. El cambio más importante ocurre en el mínimo del estado excitado  $T_1$ , en el cual los valores de  $CC$  y  $CD$  son -105.14 y -29.72 u.a. respectivamente. En este punto, el mapa de contornos muestra la máxima polarización con la interacción dirigida más eficiente entre el metal y los ligantes. Cabe destacar que este tipo de distribución de  $PCs$  en la capa de valencia del metal, es típica para átomos de Cu(II) (Figura 2.7). Es preciso señalar que la polarización antes descrita, se pierde durante el proceso de desactivación hacia el estado  $S_0$ .

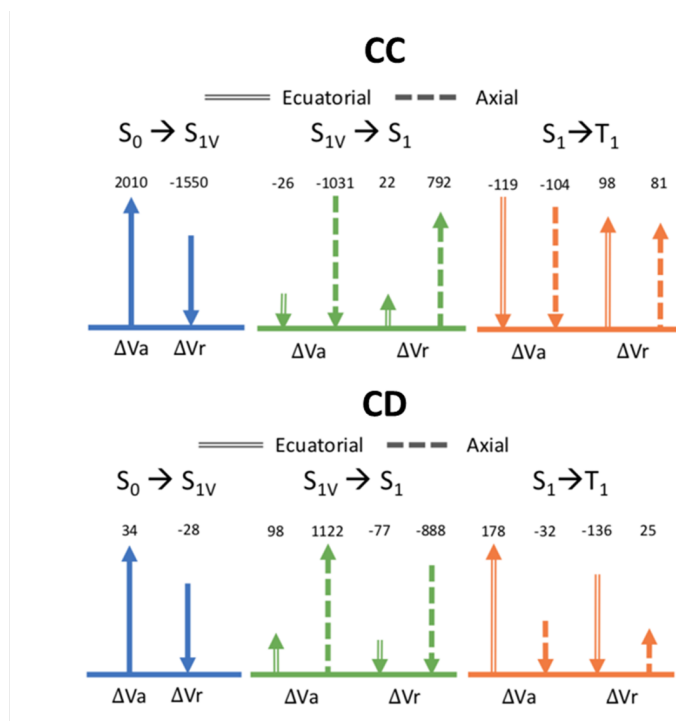
Incluyendo el análisis de la energía potencial y sus componentes atractivos y repulsivos en los puntos críticos de la gráfica atómica de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  es posible proponer las bases topológico-cuánticas del efecto Jahn-Teller, Figure 4.6. En las regiones de  $CC$ , asociadas a los puntos críticos  $(3, +3)$ , es posible observar un incremento en la energía potencial después de la fotoexcitación y dicho cambio se mantiene durante el proceso de desactivación. Por otro lado, en las regiones de  $CD$  relacionadas a los puntos críticos  $(3, -1)$ , no hay un cambio significativo después de la excitación vertical. Sin embargo, durante la relajación de los estados excitados, los  $PCs$  se bifurcan en dos tipos, axiales y ecuatoriales, con un marcado incremento en las regiones  $CD$  de las posiciones axiales.

En este caso, la capa de valencia en el átomo de cobre sufre cambios significativos en su energía potencial durante los procesos de excitación y desactivación, Figura 4.7. El proceso de desactivación origina regiones de mayor atracción núcleo-electrón (donde se observan puntos críticos de  $CC$ ) y zonas con menor atracción (asociado a regiones  $CD$ ).

Después de la excitación vertical, los cambios más drásticos ocurren en las regiones de  $CC$ , donde el incremento de  $V_a$  sobrepasa la disminución en  $V_r$ , debido a la reducción de población electrónica en el átomo de cobre. Por otro lado, los valores de los componentes atractivos y repulsivos de la energía potencial en las regiones  $CD$  no muestran un cambio significativo.



**Figura 4.6:** Evolución de la energía potencial en los puntos críticos de la gráfica atómica de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  para el átomo de cobre. Morado = *CC*, rojo = puntos de silla, amarillo = *CD*; Referencia:  $S_0(90^\circ)$ ; Izquierda: torsión en estado basal; Derecha: excitación vertical,  $S_{1V}$ , y estados excitados relajados. Después de la excitación vertical el comportamiento de los puntos críticos es dividido para los puntos críticos axiales (línea de guiones) y ecuatoriales (línea punteada).



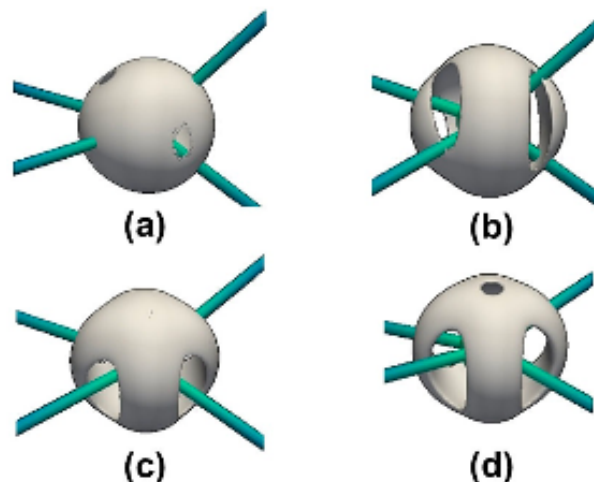
**Figura 4.7:** Evolución de la energía potencial en las regiones *CC* y *CD* de la gráfica atómica de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  para el átomo de cobre. Posterior a la excitación vertical, el análisis es dividido en posiciones axial (línea de guiones) y ecuatorial (doble línea). Valores iniciales en el estado  $S_0$  para *CC*:  $V_a = -7171.9115$  u.a. y  $V_r = 5527.8914$  u.a.; y para *CD*:  $V_a = -2388.6173$  u.a. y  $V_r = 1886.5204$  u.a.

Durante la relajación del estado  $S_{1V}$  al estado  $S_1$ , es posible distinguir dos conjuntos de puntos críticos: aquellos en la región ecuatorial y axial. Dependiendo de la posición, se observa un comportamiento inverso en los valores de  $V_r$  y  $V_a$  en las regiones  $CC$  y  $CD$ . Los  $PCs$   $CC$  presentan una reducción de  $V_a$  tanto en posición axial como ecuatorial, lo que restaura de manera parcial el efecto provocado por la excitación electrónica. En contraste, en los  $PCs$   $CD$  continúa incrementándose, sobre todo para los  $PCs$  en posición axial.

Finalmente, para el paso del cruce entre sistemas (del estado  $S_1$  al estado  $T_1$ ), la reducción de  $V_a$  es mayor que el incremento de  $V_r$  en los  $PCs$  de  $CC$ . Mientras tanto, el cambio más importante en  $CD$  es la disminución de  $V_a$  en la posición axial. En este último caso ( $CD$ ), los cambios en la región ecuatorial permiten el aplanamiento por completo del complejo.

Por último, se analizó el  $\nabla^2 V_{ne}$  con la finalidad de encontrar una evidencia más fuerte sobre el origen en la distorsión geométrica foto-inducida en complejos de Cu(I). Encontramos que el Laplaciano de la energía potencial núcleo-electrón, también puede describir la polarización de la capa de valencia durante el proceso foto-físico. En la Figura 4.8 se muestran los mapas de superficies para  $\nabla^2 V_{ne}$  alrededor del centro metálico en los diferentes estados. Para el estado  $S_0$ , la concentración de  $V_{ne}$  se distribuye de manera casi esférica, con pequeñas regiones de dilución en posición puesta a los enlaces Cu-N. Posterior a la foto-excitación y la primera transferencia de carga del metal al ligante (estado  $S_{1V}$ ), cada región de dilución crece en tamaño de tal manera que llega a incluir la trayectoria de enlace Cu-N. La relajación geométrica en el estado  $S_1$  coloca las trayectorias de enlace en el centro de cada región de dilución de  $\nabla^2 V_{ne}$  y la segunda transferencia de carga más importante (estado  $T_2$ ) produce pequeñas regiones de dilución en las posiciones axiales.

La redistribución de  $V_{ne}$  permite definir las interacciones metal-ligantes en términos de la interacción núcleo-electrón. En la esfera de coordinación de un centro metálico deficiente en electrones, la posición de los ligantes depende de la localización de regiones diluidas en  $V_{ne}$  en la capa de valencia del metal. Dichas regiones se encuentran en dirección a regiones de concentración en  $V_{ne}$  en la capa de valencia del átomo donador de los ligantes. En este sentido es posible afirmar que  $\nabla^2 V_{ne}$  es homeomórfico a  $\nabla^2 \rho$ , por lo menos para  $\nabla^2 < 0$ , debido al rol dominante de la energía potencial en las regiones antes analizadas. Por lo tanto, la maximización de las interacciones núcleo-electrón es la fuerza motriz detrás de la polarización de la densidad electrónica descrita por  $\nabla^2 \rho$ .



**Figura 4.8:** Isosuperficies de  $\nabla^2 V_{ne}$  en los estados a)  $S_0$ , b)  $S_{1V}$ , c)  $S_1$  y d)  $T_2$ . Isovalor: 1300 u.a. (Figura elaborada por José Enrique Barquera Lozada).

## 4.6. Conclusiones

En esta sección se propuso una explicación para los cambios foto-inducidos en complejos de Cu(I) durante el proceso de desactivación. Dicha explicación se basa en la redistribución de la densidad electrónica y el potencial núcleo-electrón descritos por su Laplaciano. Después de la excitación vertical, del estado  $S_0$  al estado  $S_1$ , el sistema se relaja hasta un cruce entre sistemas con el estado  $T_2$ . Posteriormente, el estado  $T_2$  experimenta un proceso de conversión interna al estado  $T_1$ , desde el cual el sistema se desactiva al estado  $S_0$ . Durante este proceso, la relajación de la geometría produce una rotación en la molécula de la simetría  $D_{2d}$  a  $D_2$ . El estado electrónicamente excitado provoca dos transferencias de carga del metal hacia los ligantes (la primera de  $S_0 \rightarrow S_1$  y el segundo de  $T_2 \rightarrow T_1$ ) que desestabilizan al átomo de cobre (donador) y estabilizan a los ligantes (aceptores). La desestabilización del metal se origina por la reducción del componente atractivo en la energía potencial, el cuál no es compensado por la reducción del potencial atómico repulsivo. Para equilibrar la desestabilización del centro metálico, la capa de valencia del átomo se polariza durante el proceso de desactivación y así incrementar la magnitud del potencial intra-atómico núcleo-electrón. Esta polarización promueve el aplanamiento de la estructura para maximizar la interacción entre los sitios  $CD$  en el metal y los sitios  $CC$  en el ligante. En este sentido, el origen topológico-cuántico del efecto Jahn-Teller se bifurca en dos grupos, axial y ecuatorial, donde  $CD$  en las posiciones axiales incrementan la energía potencial más fuertemente que  $CD$  ecuatorial. Estas conclusiones además están soportadas por la redistribución de la energía

potencial atractiva y su Laplaciano proporciona una manera intuitiva de entender el efecto Jahn-Teller.



# Capítulo 5

## Transferencia de carga entre complejos de Cu

---

Las reacciones de transferencia de carga (TC) normalmente hacen referencia a procesos redox donde un electrón o varios electrones se intercambian entre una especie oxidante y una especie reductora. La señalización redox es un ejemplo de proceso de TC que desempeña un papel clave en la comunicación dentro de los sistemas biológicos. La modificación oxidativa de biomoléculas puede servir como regulador de la actividad metabólica y no únicamente ser indicador de procesos tóxicos y destructivos en sistemas vivos[130]. Condiciones como infecciones, diabetes, y desórdenes neurológicos han sido asociados con trastornos de la regulación redox.[130, 131]

Estudios han demostrado la participación en procesos de transferencia electrónica de clusters  $[4Fe4S]$  contenido en enzimas unidas a ADN como iniciadores en reacciones de señalización redox[132]. Estos procesos suelen llevarse a cabo a grandes distancias moleculares siendo el ADN intermediario entre centros metálicos involucrados en la reacción redox.

Sin embargo, estos mecanismos de señalización, en los ambientes celulares y metabólicos, no han sido entendidos completamente. En este capítulo se busca contribuir al entendimiento de la transferencia electrónica que involucran los cambios redox. Para ello, recurriremos a la transferencia de carga en complejos de Cu resultado de cambios geométricos como se analizó en el capítulo 4. En esta ocasión, se plantea la comunicación electrónica entre sistemas de  $Cu^{2+}/Cu^+$  y su descripción mediante las propiedades topológicas del Laplaciano de la densidad y el esquema de partición energética IQA para la densidad electrónica total y sus componentes de espín  $\alpha$  y  $\beta$ .

### 5.1. Objetivos

- Objetivos Particulares
  - Analizar la gráfica atómica y propiedades atómicas como población electrónica y componentes de la energía IQA durante el cambio geométrico de complejos

bis-diimina de  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ .

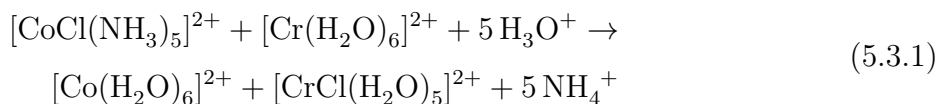
- Determinar la relación entre los cambios energéticos, propiedades atómicas y redistribución electrónica en la capa de valencia del metal.
- Establecer la relación entre cambios de propiedades en el centro metálico y fenómenos redox.

## 5.2. Hipótesis

El proceso de transferencia de carga entre centros metálicos debe verse reflejado en la polarización o redistribución de puntos críticos en la gráfica atómica de los metales involucrados y el balance entre los componentes atractivos y repulsivos de la energía IQA. Es posible generar una expresión que determine la dirección de la transferencia electrónica.

## 5.3. Antecedentes

Una de las reacciones de compuestos de coordinación con mayor interés en la comunidad química, ya sea por su aplicación o para describir fenómenos a nivel biológico, son las reacciones redox. De manera general, las reacciones redox son aquellas en las cuales el estado de oxidación de algunos átomos cambia, debido a la transferencia electrónica entre las especies involucradas. Por ejemplo, en el esquema (5.3.1) el estado de oxidación del átomo de Co cambia de 3+ a 2+, es decir, el átomo de cobalto se reduce, mientras que el átomo de cromo se oxida porque su estado de oxidación cambia de 2+ a 3+.



El mecanismo engloba la transferencia electrónica entre los metales de Cr y Co como se muestra en el esquema (5.3.2) [133].



El estudio de este tipo de reacciones ha llevado a la propuesta de dos posibles mecanismos.

El primero, es conocido como mecanismo de esfera externa y es aquel en donde los reactivos no comparten ligantes, es decir, no se ve afectada la esfera de coordinación. El segundo, llamado mecanismo de esfera interna, es aquel en el que se forma un intermediario con al menos un ligante compartido ya que la transferencia se lleva a cabo por medio de este ligante puente[36].

### 5.3.1. Reacciones de Esfera Externa

Las reacciones vía un mecanismo de esfera externa tienen lugar cuando la transferencia electrónica se lleva a cabo más rápido que alguna sustitución o interacción entre ligantes. Por lo tanto, la característica principal de este mecanismo es mantener la esfera de coordinación intacta. Para ejemplificar este mecanismo, analizaremos el proceso de auto-intercambio ilustrado en el esquema (5.3.3).

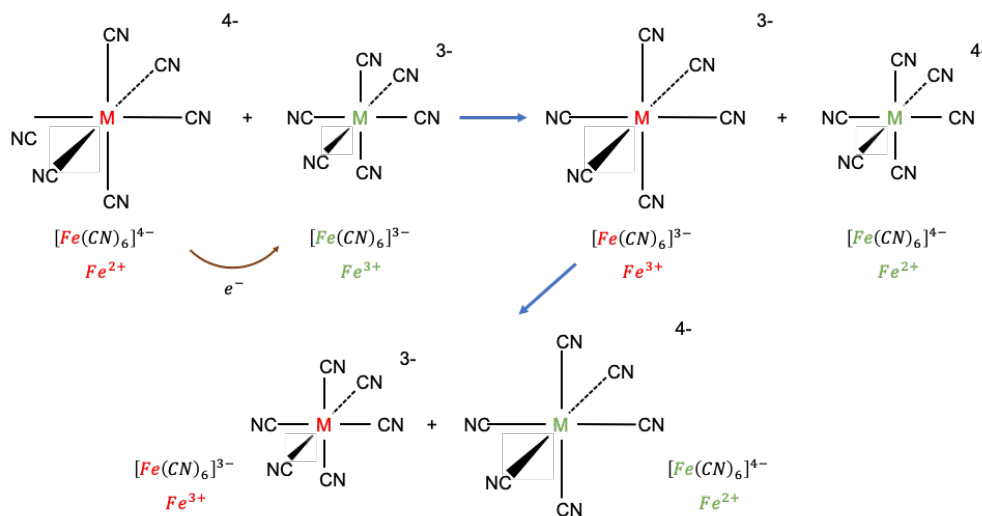


La velocidad de reacción, que puede ser analizada empleando un isótopo de Fe o C, es muy rápida. Sin embargo, dada las características de los ligantes y configuraciones electrónicas de los metales, se tratan de complejos inertes; esto propicia que la pérdida e intercambio de  $\text{CN}^-$  sea muy lenta. El hecho de que la reacción redox sea muy rápida mientras que la reacción de sustitución sea muy lenta, elimina la posibilidad de que la transferencia electrónica se lleve a cabo mediante un complejo de activación puenteado[133, 134]

No obstante, para que la transferencia electrónica ocurra deben cumplirse ciertas condiciones. La distancia entre el oxidante y el reductor debe ser minimizada teniendo en cuenta que las moléculas de disolvente y los ligantes pueden afectar este punto. Un requerimiento muy importante para este proceso es tener en cuenta el principio de Frank-Condon el cual establece que no hay un cambio apreciable en la posición de los núcleos atómicos debido a que el arreglo electrónico ocurre mucho más rápido que el movimiento de los núcleos. Esto es porque los electrones al ser mucho más ligeros se mueven más rápido que los núcleos pesados[36].

Para aclarar la importancia de las condiciones antes mencionadas, regresemos a los complejos del esquema (5.3.3). El enlace Fe–C es diferente en ambos complejos, los ligantes se encuentran más cercanos al ion  $\text{Fe}^{3+}$  por ser un átomo más pequeño que  $\text{Fe}^{2+}$ . Durante la transferencia electrónica del complejo  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  al complejo  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , ninguno de los átomos se mueve y las distancias Fe–C quedan inalteradas. Posteriormente, como los estados

de oxidación en los centros metálicos cambian, el tamaño del átomo también lo hace y ahora los enlaces Fe–C son muy grandes para el complejo  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  y muy cortos para el complejo  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Esto provoca una desestabilización en el sistema y por tanto las distancias metal-ligante deben cambiar para minimizar la energía de los complejos, Figura 5.1[133]. En conclusión, la energía de activación para el mecanismo de transferencia electrónica de esfera externa está controlada mayormente por el arreglo nuclear.



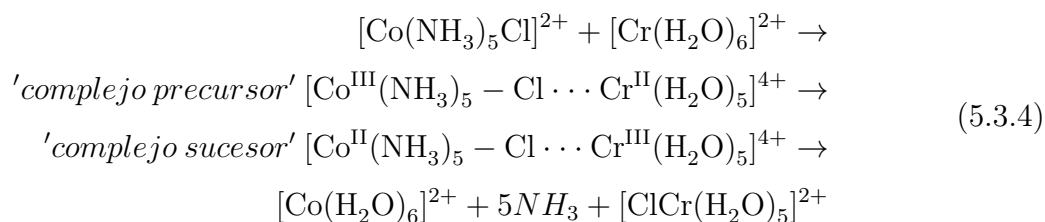
**Figura 5.1:** Diferencia esquemática en la distancia de enlace Fe–C.

Algunas de las reacciones típicas que presentan un mecanismo de esfera externa son la reducción de  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$  por  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  a  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ , o la oxidación de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  por  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  a  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

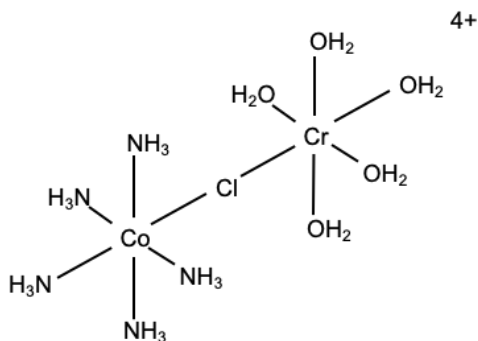
### 5.3.2. Reacciones de Esfera Interna

La característica principal de las reacciones vía un mecanismo de esfera interna es la formación de un intermediario en el cual existe al menos un ligante compartido. El proceso puede ser resumido en tres pasos: primero se lleva a cabo la formación de un puente binuclear conocido como complejo precursor, posteriormente se lleva a cabo la transferencia electrónica de un centro metálico a otro dando un complejo sucesor, y por último la disociación del complejo sucesor en componentes individuales donde cada uno contiene un metal participante en la transferencia de carga[36]. El esquema (5.3.4) muestra el proceso en un mecanismo vía esfera interna para la transferencia electrónica entre  $\text{Co}^{\text{III}}$  y  $\text{Cr}^{\text{II}}$  (reacción descrita en el

esquema (5.3.1)).



Taube y colaboradores[134] describieron el mecanismo de la reacción de reducción de  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  por  $\text{Cr}^{2+}$ . Ellos observaron que en esta reacción el producto de Cr(III) siempre contenía al ion cloruro. Para explicar este fenómeno propusieron que el complejo activado de este mecanismo debía contener los átomos de Co y Cr unidos por un ion cloruro, Figura 5.2. De esta manera, el cloruro representa un puente o camino de unión entre ambos centros metálicos y favorecer la transferencia electrónica. Una vez que el proceso redox se ha llevado a cabo, ahora el Cr(III) atrae con mayor fuerza al cloruro, comparado con la fuerza de atracción por parte del Co(II), y por lo tanto el cloruro se vuelve parte del complejo con Cr(III) en los productos.



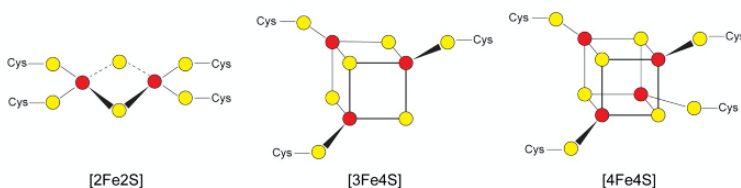
**Figura 5.2:** Complejo activado en el mecanismo de transferencia electrónica vía esfera interna para el sistema  $\text{Co}(\text{III}) + \text{Cr}(\text{II})$ .

En un mecanismo de esfera interna, la formación del complejo precursor (el puente entre complejos) es una parte esencial del proceso, mientras que la transferencia del ligante puente no lo es. Además, en este tipo de reacciones, los dos centros metálicos participantes pueden estar separados por varios átomos y la transferencia electrónica aún puede ocurrir.

### 5.3.3. Transferencia de carga en sistemas biológicos.

La TC en sistemas biológicos constituye una parte importante en la comunicación que determina las actividades y coordina las acciones de una célula. La habilidad de las células para percibir y responder correctamente al ambiente que las rodea es la base del desarrollo, reparación de tejidos e inmunidad, así como la homeostasis del tejido normal.[135] Sin embargo, errores en los procesos que involucran la transmisión de información entre sistemas biológicos son los responsables de enfermedades tales como cáncer, autoinmunidad y diabetes[131]. Los procesos de señalización redox desempeñan un papel fundamental en la comunicación entre sistemas biológicos por medio de una serie de pasos que involucren transferencia electrónica.[130, 136]

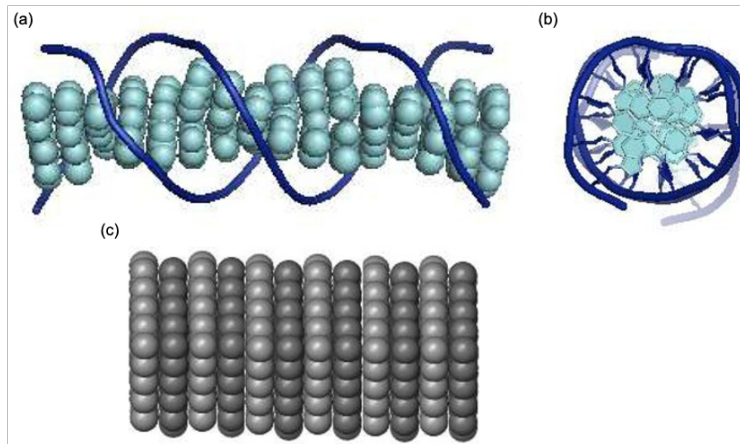
Para tal efecto, los centros metálicos en proteínas son los responsables de llevar a cabo reacciones redox en procesos biológicos tan importantes como la respiración y la fotosíntesis, por mencionar algunos ejemplos, siendo los átomos de Fe y Cu dos de los más importantes en estados de oxidación  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ [137]. Especialmente, estudios han identificado al Fe como parte importante en procesos de identificación y reparación en el ADN cuando se encuentra como cluster de Fe–S, Figura 5.3, dentro de las proteínas EndoIII y MutY, mediante un proceso de TC utilizando al ADN como medio transportador[138-140].



**Figura 5.3:** Clusters de Fe–S presentes en sistemas biológicos, siendo los más comunes el romboide [2 Fe2 S], [3 Fe4 S] y el cubano [4 Fe4 S].[130, 132]

Profundizando en cuestiones de TC en el ADN, esta se conoce desde principios de los años 60's con la participación de Eley y Spivey[141] estudiando muestras de ADN en estado sólido y en ausencia de disolvente. En este estudio se concluyó que el ADN presenta similitud química con las láminas de grafito, Figura 5.4, de tal manera que el apilamiento  $\pi$  de las bases nitrogenadas permite la conducción de carga a través de la doble hélice de ADN. Sin embargo, una interrupción o atenuación en la transferencia de carga puede ser relacionada a una perturbación en la interacción del apilamiento de las bases causada por un desajuste en los pares de base, lesiones voluminosas en la secuencia o severas distorsiones en el apilamiento helicoidal[142-144].

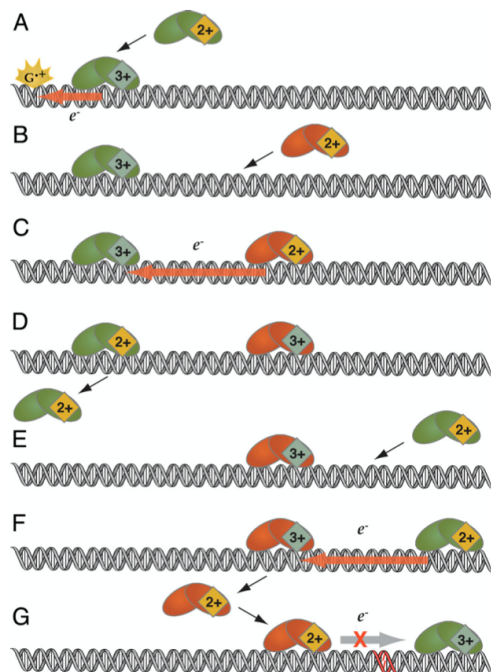
Retomando la hipótesis que las proteínas unidas al ADN emplean fenómenos de trans-



**Figura 5.4:** Similitud entre el apilamiento  $\pi$  de las bases nitrogenadas (a y b) en la estructura de doble hélice en el ADN y la estructura de grafito (c). Figura tomada de [132].

ferencia de carga para procesos de señalización entre ellas, surgieron una serie de trabajos que pusieron especial atención en la Endonucleasa III (EndoIII) y la MutY que contienen el cluster  $[4\text{Fe}4\text{S}]$  y que son proteínas pertenecientes a la familia de enzimas ADN glicosilasas involucradas en la reparación por escisión de base en *Escherichia coli*[145-148] En la Figura 5.5 se presenta el modelo propuesto para la descripción del proceso de reparación en el ADN donde proteínas con la actividad redox del cluster  $[4\text{Fe}4\text{S}]$  emplean fenómenos de TC en el ADN como primer paso en la búsqueda de lesiones. En el citoplasma, el cluster  $[4\text{Fe}4\text{S}]$  de proteínas reparadoras se encuentra en estado de oxidación  $2+$  (rombo amarillo). El cluster es oxidado al estado  $3+$  (rombo gris) al unirse al ADN si un electrón puede ser transferido a una proteína unida distalmente (receptor) por medio de TC mediada por ADN (flecha anaranjada), siempre y cuando no exista alguna perturbación en el ADN (A-C). La proteína receptora cambia su estado de oxidación de  $3+$  a  $2+$  disminuyendo su afinidad de enlace al ADN y promoviendo su disociación (D). Este proceso puede ocurrir en diferentes puntos del ADN y de esta manera realizar un escáner en diferentes segmentos (E-F). Sin embargo, si la proteína llega a enlazarse en un segmento dañado, la TC no se lleva a cabo y la proteína receptora permanece unida con estado de oxidación  $3+$  en la vecindad de la lesión (G). En una escala de tiempo más lento, las proteínas pueden avanzar progresivamente a la zona de la lesión para su reparación[143, 146]. Los resultados de estos trabajos demuestran un vínculo entre la capacidad de las proteínas reparadoras para llevar a cabo TC en el ADN y su capacidad de localizar lesiones cercanas, haciendo énfasis en la capacidad de TC en el ADN como el paso clave en la detección de daño en el genoma. Sin embargo, estos mecanismos de señalización resultan difíciles de estudiar y no han sido entendidos completamente.

Durante la década de los 90's distintos métodos fueron diseñados para probar la TC en el



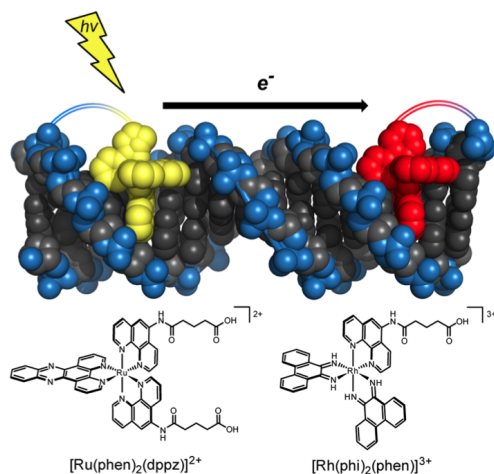
**Figura 5.5:** Procesos para la búsqueda y reparación de lesiones en el ADN con proteínas que contienen el cluster [4Fe4S] con actividad redox (EndoIII en verde y MutY en anaranjado). Figura tomada de [146].

ADN en solución, incluyendo estudios en estados excitados y en estado basal[149-157]. Uno de los experimentos más contundentes consistió en la aplicación de experimentos fotofísicos de complejos metálicos de  $\text{Ru}^{2+}$  y  $\text{Rh}^{3+}$  intercalados en ADN. De esta manera fue posible monitorear la disminución de luminiscencia del donador  $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{dppz}]^{2+}$  (phen = 1,10-fenantrolina, dppz = dipiridio[3,2-a:2',3'-c]-fenazina) por efecto del aceptor  $[\text{Rh}(\text{phi})_2(\text{phen})]^{3+}$  (phi = 9,10-fenantrenquinona diamina), Figura 5.6.

Con base en los experimentos antes mencionados se llegó a 3 conclusiones importantes respecto a la TC en el ADN: 1. El resultado depende del acoplamiento de donadores y aceptores redox a las bases. 2. La transferencia puede ocurrir a largas distancias moleculares. 3. La transferencia es atenuada incluso por la mínima perturbación en las interacciones  $\pi$  entre el apilamiento de bases.

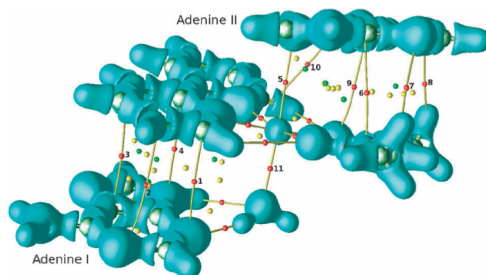
Sin embargo, como se analizó en el capítulo 4, gracias a los cambios estructurales fotoinducidos en complejos de Cu, es posible monitorear el fenómeno de TC en sistemas de  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ . Cabe destacar que ha sido estudiada la interacción entre ADN y algunos compuestos ternarios de Cu conocidos como Casiopeínas<sup>®</sup> [158], además de una serie de investigaciones de las propiedades del ADN mediante simulaciones de dinámica molecular[159, 160]. Enfocándonos en las propiedades electrónicas de las Casiopeínas<sup>®</sup>, es posible observar una donación de carga desde los ligantes hacia el centro metálico. Este hecho provoca una





**Figura 5.6:** Complejos de  $\text{Ru}^{2+}$  y  $\text{Rh}^{3+}$  intercalados en ADN. Figura tomada de [143].

deficiencia de carga en los ligantes la cual es compensada por una transferencia electrónica por parte de adenina cuando se forma un complejo con interacciones del tipo apilamiento  $\pi$ [158]. La Figura 5.7 muestra el análisis de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  en el complejo Casiopeína<sup>®</sup> - adenina, donde es posible observar regiones de concentración local de carga en la adenina apuntando a regiones de dilución local de carga en la Casiopeína<sup>®</sup>.



**Figura 5.7:** Isosuperficie de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  en el complejo Casiopeína<sup>®</sup> - adenina. Figura tomada de [158].

En este sentido, el estudio que se presentará a continuación busca contribuir al entendimiento de la transferencia electrónica entre centros metálicos que involucran cambios redox, introduciendo como descriptores propiedades atómicas derivadas del análisis cuántico-topológico de la densidad electrónica así como el análisis energético bajo el esquema de partición electrónica IQA. Para tal efecto, se emplearán complejos de  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  y sistemas finitos de disolvente y una base de ADN (adenina) con la finalidad de simplificar el problema biológico lo más posible. La principal razón de esta simplificación es que el análisis IQA que se pretende realizar tiene un alto costo computacional, sin embargo, este modelo nos puede guiar en la aplicación de esta metodología a sistemas más complejos.

## 5.4. Metodología y Detalles computacionales

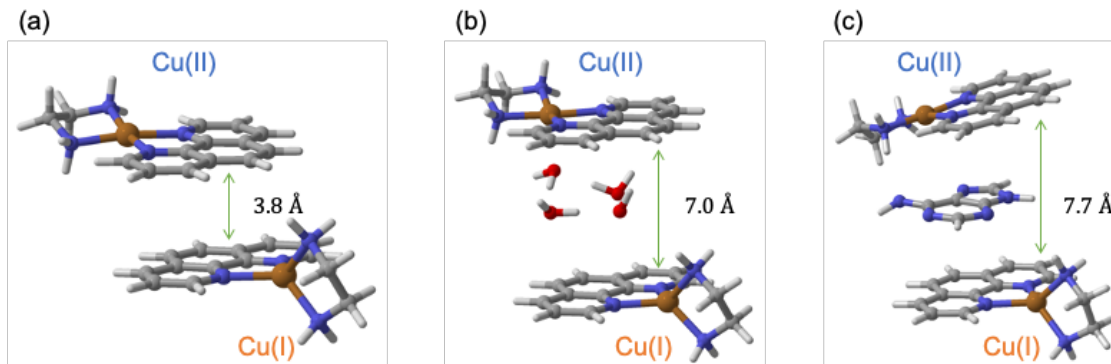
En esta sección enfocaremos nuestra atención en el análisis de transferencia de carga para 3 sistemas de complejos bisdiimina de Cu(I) y Cu(II), Figura 5.8. El primero corresponde a la interacción directa entre complejos de Cu(I)/Cu(II). En la Figura 5.8(a) podemos observar que dicha interacción se lleva a cabo por medio de la interacción  $\pi$  entre los ligantes aromáticos (fenantrolina). En el caso del complejo superior, la etilendiamina se encuentra en el mismo plano que la fenantrolina y forman una geometría del tipo cuadrada plana, típica de Cu(II). Por otro lado, en el complejo inferior, la fenantrolina y la etilendiamina se encuentran perpendiculares formando una geometría tetraédrica, típica de Cu(I). En el caso de los otros 2 sistemas, entre ambos complejos se observan moléculas intermediarias de disolvente (agua) y una base de ADN (adenina), Figura 5.8 (b) y (c) respectivamente. El fenómeno de transferencia de carga de sistemas de  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  se describirá mediante las propiedades topológicas del Laplaciano de la densidad, cambios en la población electrónica del átomo de Cu,  $\Delta N(\text{Cu})$ , y en los componentes energéticos según el esquema de partición energética IQA[33] para la densidad electrónica total y sus componentes de espín  $\alpha$  y  $\beta$ .

Todos los sistemas fueron calculados empleando el funcional  $\tau\text{HCTH-hyb}$ [123] y el conjunto de base cc-pVDZ[124] en el programa Gaussian16[80]. Además se considero el efecto del disolvente (agua) empleando el modelo de disolvente implícito SMD[125, 126]. El experimento realizado consistió en el cambio simultáneo en la geometría de ambos complejos mediante un barrido del ángulo diedro entre los ligantes. Durante dicho proceso, se obtuvieron cálculos de punto simple a diferentes ángulos para estudiar las propiedades locales e integradas de la densidad electrónica total y sus componentes de espín usando la paquetería AIMAll[75]. Los conjuntos de orbitales naturales de espín se obtuvieron con el programa NBO versión 3.1[81] implementado en Gaussian 16 y las gráficas atómicas fueron visualizadas empleando la interfase de AIMStudio.

## 5.5. Resultados

De acuerdo a los resultados obtenidos en el capítulo 4, la transferencia de carga ocurre del centro metálico hacia el ligante. Gracias a estos resultados, surge la idea de no limitar el análisis de TC del ligante directamente enlazado al centro metálico del cual proviene la carga transferida.

En este estudio se muestra que sucede al interactuar dos complejos de Cu (Cu(I)/Cu(II))



**Figura 5.8:** Sistemas empleados en el estudio de TC en complejos de Cu(I)/Cu(II). Ligantes: fenantrolina y etilendiamina. a) Interacción directa entre complejos e interacción con b) moléculas de disolvente (agua) y c) molécula de adenina como intermediarios.

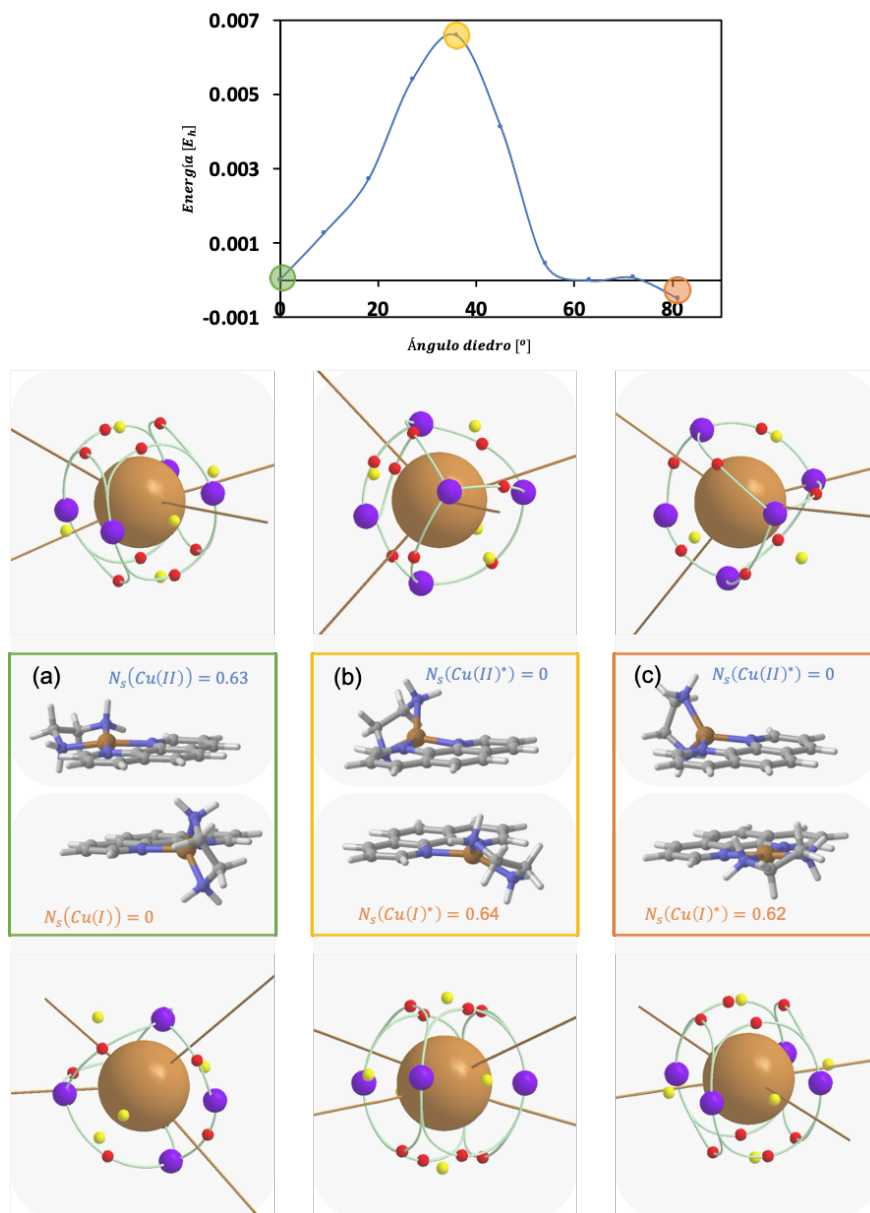
y también se plantea el escenario cuando el sistema tiene moléculas intermediarias entre ambos complejos, Figura 5.8. En cada sistema se modificó la geometría de ambos complejos de Cu; es decir, la geometría cuadrada plana característica de complejos de Cu(II) se cambió a geometría tetraédrica y de manera simultánea la geometría tetraédrica en el complejo de Cu(I) se cambió a geometría cuadrada plana. Esto se realizó modificando el ángulo diedro entre ambos ligantes (fenantrolina y etilendiamina), pasando de  $0^\circ$  en geometría cuadrada plana a  $90^\circ$  en geometría tetraédrica o viceversa. De esta manera, se espera que el cambio geométrico en cada uno de los complejos, provoque la transferencia de carga entre los centros metálicos.

El análisis que se describirá a continuación involucra cambios en diferentes propiedades,  $\Delta P$ , los cuales emplearán como referencia las estructuras de la Figura 5.8. En dicho sistema, se etiquetará como Cu(II) al complejo con geometría cuadrada plana inicial, es decir ángulo diedro de  $0^\circ$  entre los ligantes, y como Cu(I) al complejo con geometría tetraédrica, ángulo diedro de  $90^\circ$  entre los ligantes. Por lo tanto, en las gráficas que se discutirán en este capítulo, conforme aumente el ángulo diedro, el complejo con Cu(II) cambiará de geometría cuadrada plana a tetraédrica y el complejo con Cu(I) realizará el proceso contrario.

### 5.5.1. Interacción directa entre complejos Cu(I)/Cu(II)

En la Figura 5.9 se muestra el perfil energético para el cambio gradual en la geometría del sistema de complejos Cu(I)/Cu(II), Figura 5.8(a). En la geometría de equilibrio (referencia), Figura 5.9(a), se muestra que el átomo de Cu(II) corresponde al complejo en la posición superior porque presenta la geometría cuadrada plana y además cuenta con un valor diferente de cero en población de espín. Por lo tanto el complejo con el centro metálico de Cu(I) se

encuentra en la posición inferior, con geometría tetraédrica y con una densidad de espín igual a cero.

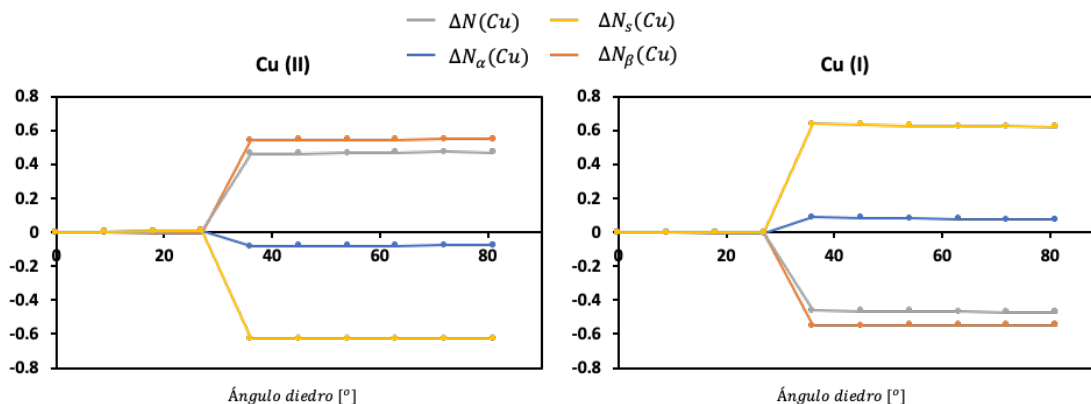


**Figura 5.9:** Perfil energético y población de espín en los átomos de Cu para el cambio geométrico inducido en los complejos bisdiimina de Cu(I) y Cu(II). Rotación de a) 0°, b) 36° y c) 81° en el ángulo diedro formado por ambos ligantes. Las gráficas atómicas superiores corresponden al átomo Cu(II) e inferiores al átomo Cu(I).

Conforme se realiza el cambio geométrico en ambos complejos, Figura 5.9(a-c), no existe un cambio significativo en densidad de espín aunque la energía del sistema comienza a aumentar. Es hasta una rotación de 36° del ángulo diedro entre ligantes (Figura 5.9(b)) que se observan cambios importantes. Este punto representa un máximo en el perfil energético del proceso, es decir la conformación geométrica menos estable en el sistema. La mayor

desestabilidad en el sistema es provocada por la transferencia de carga entre ambos centros metálicos y para comprobarlo podemos estudiar diferentes indicadores.

El primero es el cambio de población resumido en la Figura 5.10. De manera general podemos emplear a la densidad de espín como una forma de rastrear dónde se encuentran electrones desapareados, en el caso del punto inicial es en el complejo de Cu(II). Cuando el ángulo diedro entre los ligantes cambia  $36^\circ$ , Cu(II) pierde la densidad de espín que poseía y comenzamos a observarla en el átomo Cu(I)\*, línea amarilla en Figura 5.10. El asterisco en el átomo de cobre, denota que se trata de una geometría fuera del equilibrio y posterior a la transferencia de carga formalmente los centros metálicos ya no poseen la misma carga pero conservaremos la notación Cu(I) y Cu(II) para referirnos a cada átomo con la misma notación durante todo el proceso. El átomo que está donando población electrónica es Cu(I) y toda esta población es recibida por Cu(II), línea gris en Figura 5.10. Cabe destacar que un fenómeno de retrodonación está presente; es decir, Cu(I) dona densidad electrónica  $\beta$  pero recibe un poco de densidad  $\alpha$ , línea naranja y azul respectivamente en Figura 5.10. No obstante, la población electrónica  $\beta$  donada es mucho mayor que la población electrónica  $\alpha$  recibida dando un comportamiento donador de manera global. En Cu(II) ocurre el proceso inverso.

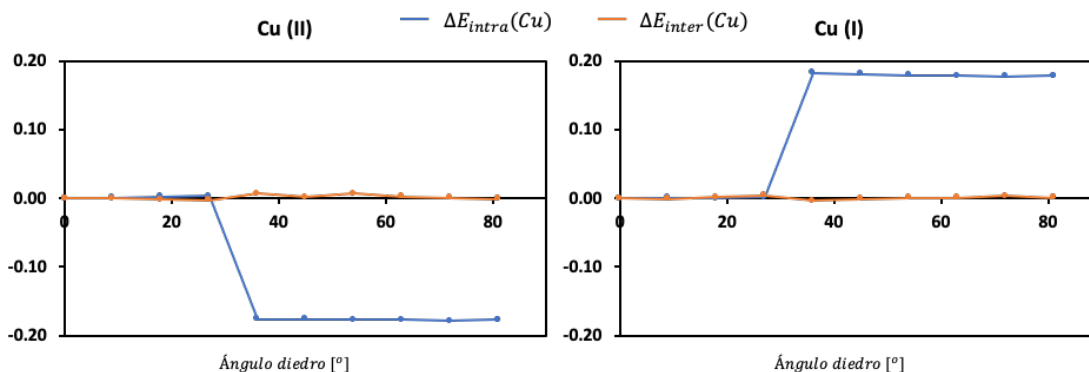


**Figura 5.10:** Cambios de población electrónica total,  $\alpha$ ,  $\beta$  y de espín ( $\Delta N$ ,  $\Delta N_\alpha$ ,  $\Delta N_\beta$  y  $\Delta N_s$  respectivamente) durante el cambio geométrico de complejos bisdiimina de Cu.

El segundo indicador es la redistribución de la densidad electrónica vista en la gráfica atómica que presente el centro metálico en los diferentes pasos del proceso. En el punto inicial, Figura 5.9(a), el átomo de Cu(II) presenta una gráfica atómica con el conjunto de puntos críticos [4, 8, 6] y su característica es que los ligantes apuntan a regiones de dilución de carga (puntos críticos amarillos). Por otro lado, el átomo de Cu(I), al ser un átomo con los orbitales  $d$  doblemente ocupados, el ligante apunta a regiones de concentración de carga

y la gráfica atómica del metal está descrita por el conjunto de puntos críticos [5, 7, 4]. En el máximo del perfil energético, cuando se da la transferencia de carga, la gráfica atómica de los centros metálicos se invierten, ahora Cu(II) presenta el conjunto de puntos críticos [5, 7, 4] y [4, 8, 6] para Cu(I), Figura 5.9(b). Sin embargo, los ligantes no apuntan a los mismos puntos críticos que en el punto inicial. Esto favorece la relajación del sistema y la búsqueda de la mejor interacción metal-ligante con el correspondiente cambio de geometría, Figura 5.9(c).

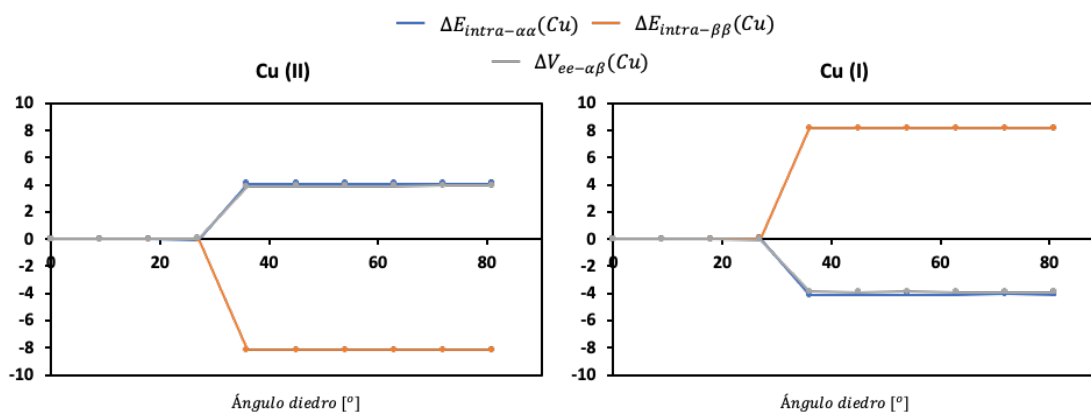
Dichos cambios en la población electrónica y la polarización de la capa de valencia en los centros metálicos deben tener un impacto energético en los átomos de Cu y el sistema. La Figura 5.11 muestra el comportamiento de la energía asociada al componente intra-atómico y las interacciones inter-atómicas de la Energía IQA para los centros metálicos. Lo que podemos deducir de estos resultados es que cuando el átomo de Cu(II) recibe población electrónica, el átomo se estabiliza y por lo tanto el átomo de Cu(I) se desestabiliza al donar o perder población electrónica. Las interacciones inter-atómicas permanecen inalteradas durante el proceso.



**Figura 5.11:** Cambios en  $E_{intra}(Cu)$  y  $E_{inter}(Cu)$  durante el cambio geométrico de complejos bisdiimina de Cu. Valores de energías en Hartrees.

El comportamiento de estos cambios podemos definirlo cuando analizamos los componentes de espín en  $E_{intra}(Cu)$ , Figura 5.12. Los cambios en los componentes de espín de la energía intra-atómica son fácilmente relacionados a los cambios de población. Cu(I) dona población electrónica por lo tanto la repulsión electrónica entre las capas  $\alpha$  y  $\beta$  disminuye. Caso contrario para Cu(II) donde  $V_{ee-\alpha\beta}$  aumenta. En el átomo Cu(I) al perderse  $N_\beta$  provoca una desestabilización en  $E_{intra-\beta\beta}$  porque se pierden interacciones atractivas entre el núcleo y los electrones  $\beta$ ,  $V_{ne-\beta}$ , compensando en menor grado las repulsiones entre los electrones  $\beta$ ,  $V_{ee-\beta\beta}$ . En cambio, como Cu(I) recibe un poco de  $N_\alpha$ ,  $E_{intra-\alpha\alpha}$  se estabiliza porque el aumento en  $V_{ee-\alpha\alpha}$  se ve compensado con el aumento de  $V_{ne-\alpha}$ . En el caso de Cu(II) sucede lo contrario,  $E_{intra-\beta\beta}$  se estabiliza y  $E_{intra-\alpha\alpha}$  se desestabiliza como consecuencia de recibir

$N_\beta$ , donar  $N_\alpha$  y entrar en juego la balanza entre las fuerzas atractivas y repulsivas para cada capa de espín.



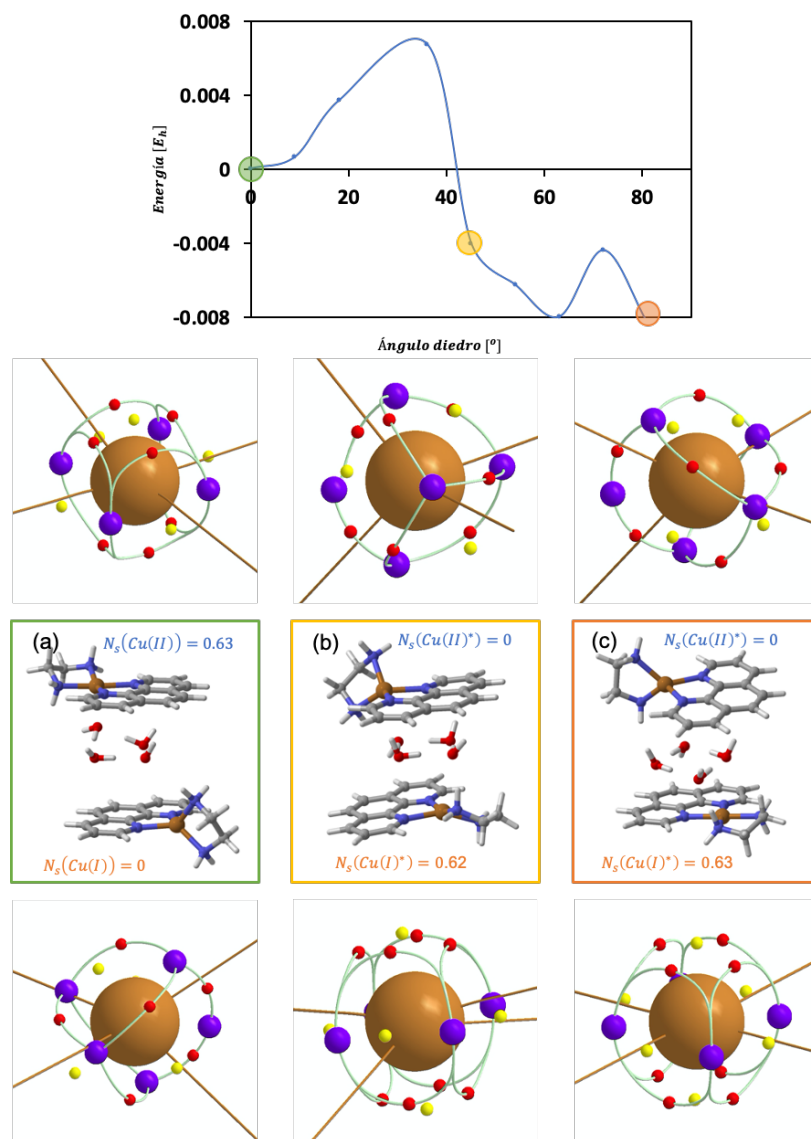
**Figura 5.12:** Cambios en las energías intra-atómicas de espín,  $E_{intra-\alpha\alpha}(Cu)$  y  $E_{intra-\beta\beta}(Cu)$ , así como en la repulsión electrónica  $V_{ee-\alpha\beta}(Cu)$  durante el cambio geométrico de complejos bisdiimina de Cu. Valores de energías en Hartrees.

### 5.5.2. Interacción indirecta entre complejos Cu(I)/Cu(II)

En esta sección nos referimos por interacción indirecta a la aparición de intermediarios entre ambos complejos de Cu. El primero modelo considera la aparición de moléculas de disolvente (agua) entre los ligantes aromáticos. Contemplamos el uso de moléculas de agua como disolvente por la meta dirigida a la aplicación de esta metodología en medios fisiológicos. En la Figura 5.8(b) podemos observar que una de las moléculas de disolvente explícito se coordina en posición axial al átomo de Cu(II). Además, ésta molécula de agua coordinada y el resto de moléculas de agua, forman un ciclo mediante puentes de hidrógeno en el centro de ambos complejos de Cu.

Una característica importante de la interacción indirecta es el aumento significativo en la distancia entre ambos complejos. Cuando la interacción entre ambos complejos es del tipo directa, dicha distancia es de 3.8 Å y cuando se incluyen moléculas de disolvente la distancia entre complejos es de 6.8 Å, Figura 5.8(a y b). Sin embargo este aumento de distancia y la presencia de moléculas intermediarias no representan un impedimento en la transferencia de carga entre los centros metálicos.

Realizando el mismo experimento que en la sección 5.5.1, el cambio de geometría inducido por el cambio del ángulo diedro entre ligantes induce la comunicación entre los centros metálicos. La Figura 5.13 muestra el perfil energético para el cambio gradual en la geometría de ambos complejos. En este caso no fue posible obtener un comportamiento simétrico de-

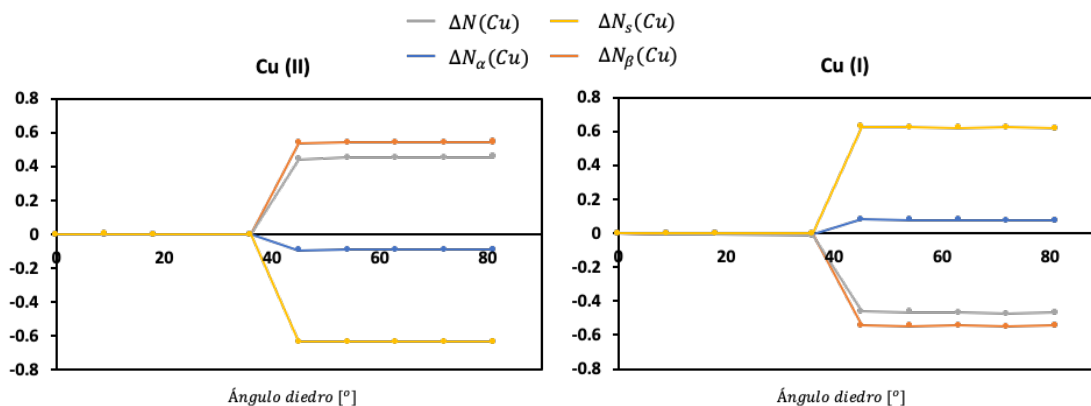


**Figura 5.13:** Perfil energético y población de espín en los átomos de Cu para el cambio geométrico inducido en los complejos bisdiimina de Cu(I) y Cu(II) con moléculas de agua intermediarias. Rotación de a) 0°, b) 45° y c) 81° en el ángulo diedro formado por ambos ligantes. Las gráficas atómicas superiores corresponden al átomo Cu(II) e inferiores al átomo Cu(I).



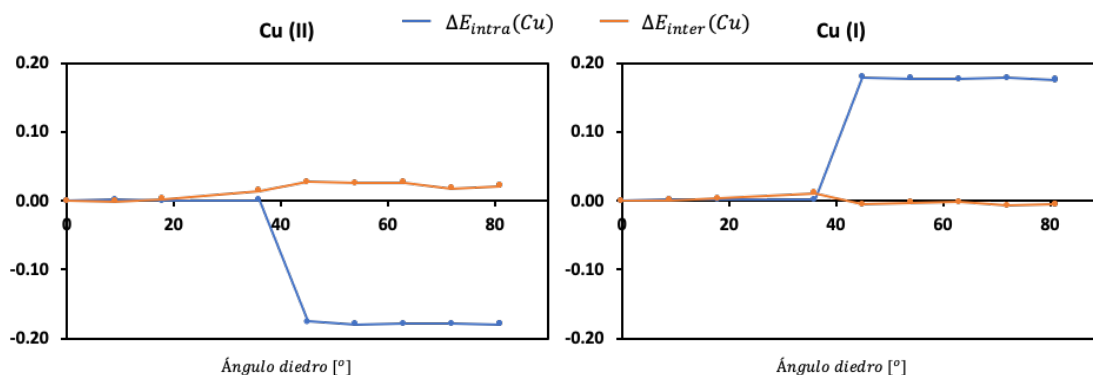
bido a la interacción entre las moléculas de agua y ambos complejos. Sin embargo, para los fines de este estudio, los resultados son lo suficientemente útiles al demostrar que la transferencia electrónica entre los complejos metálicos no se ve interrumpida por las moléculas de disolvente. La prueba está en que, al igual que en los resultados anteriores, existe un punto donde se observa una transferencia total de carga entre los centros metálicos. Esto es una característica de la TC analizada, es decir, la transferencia se lleva a cabo de manera inmediata y no es posible observar una TC gradual conforme cambia la geometría de los complejos.

Analizando los cambios en la gráfica atómica de los átomos de Cu (Figura 5.13), los cambios de población electrónica (Figura 5.14), los cambios en la energía intra- e inter-atómica (Figura 5.15), así como los cambios en los componentes de espín de  $E_{intra}$  (Figura 5.16), llegamos a los mismos resultados obtenidos en la TC sin intermediarios entre complejos. En resumen, Cu(I) dona población electrónica  $\beta$  y recibe un poco de población electrónica  $\alpha$ , esto provoca la disminución de  $V_{ee-\alpha\beta}$  junto con la correspondiente desestabilización de  $E_{intra-\beta\beta}$  y estabilización de  $E_{intra-\alpha\alpha}$ , por el balance entre interacciones atractivas y repulsivas. En el caso de Cu(II) sucede el fenómeno contrario,  $E_{intra-\beta\beta}$  se estabiliza y  $E_{intra-\alpha\alpha}$  se desestabiliza como consecuencia de recibir  $N_\beta$ , donar  $N_\alpha$  y entrar en juego la compensación entre las fuerzas atractivas y repulsivas para cada capa de espín.

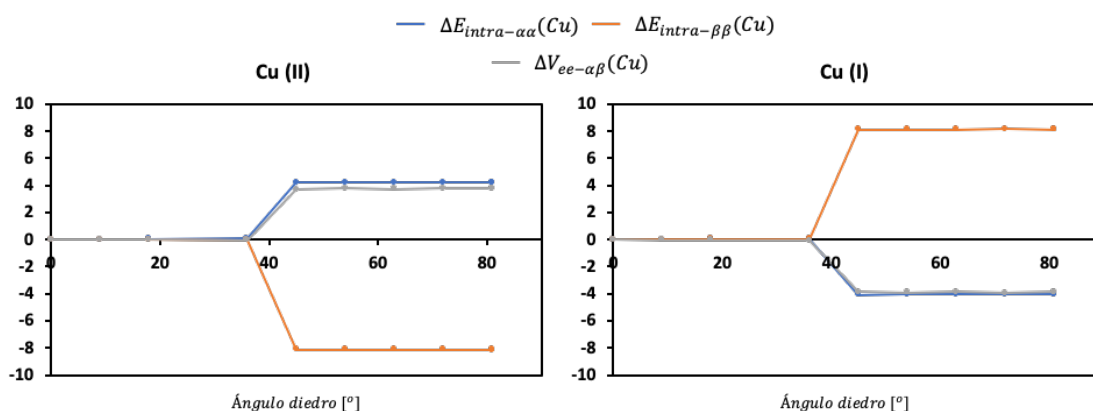


**Figura 5.14:** Cambios de población electrónica total,  $\alpha$ ,  $\beta$  y de espín ( $\Delta N$ ,  $\Delta N_\alpha$ ,  $\Delta N_\beta$  y  $\Delta N_s$  respectivamente) durante el cambio geométrico de complejos bisdiimina de Cu con moléculas de agua intermediarias.

Sin embargo, la diferencia destacable entre la TC con o sin intermediarios es el ángulo al cual se lleva a cabo el proceso. En el caso del sistema con moléculas de disolvente intermediarias, la transferencia de carga tiene lugar a un ángulo de  $45^\circ$  (un ángulo mayor respecto al sistema sin intermediarios). Este hecho nos puede hacer pensar que las moléculas de disolvente no impide la transferencia de carga pero sí la dificulta. Pero probablemente no se deba



**Figura 5.15:** Cambios en  $E_{intra}(Cu)$  y  $E_{inter}(Cu)$  durante el cambio geométrico de complejos bisdiimina de Cu con moléculas de agua intermediarias. Valores de energías en Hartrees.



**Figura 5.16:** Cambios en las energías intra-atómicas de espín,  $E_{intra-\alpha\alpha}(Cu)$  y  $E_{intra-\beta\beta}(Cu)$ , así como en la repulsión electrónica  $V_{ee-\alpha\beta}(Cu)$  durante el cambio geométrico de complejos bisdiimina de Cu con moléculas de agua intermediarias. Valores de energías en Hartrees.

al fenómeno de transferencia o camino que deba recorrer el electrón para llegar de un metal a otro, sino a la interacción entre las moléculas de agua y los complejos, específicamente con el metal Cu(II). Ya que además de inducir la transferencia de carga, debe favorecerse el proceso de disociación de la molécula de agua en la esfera de coordinación de Cu(II)\* y la correspondiente coordinación o interacción con Cu(I)\*.

Para continuar la descripción de la transferencia de carga entre complejos de Cu con intermediarios, decidimos colocar una molécula de adenina entre ambos ligantes aromáticos con la finalidad de modelar en la forma más sencilla posible la probable interacción o efecto de los complejos intercalados al ADN. Nos interesamos en modelar este tipo de interacción porque en el grupo de investigación han sido realizados estudios teóricos de la interacción entre el ADN y complejos ternarios de Cu conocidos como Casiopeínas<sup>®</sup> y, aunque el mecanismo aún no ha sido descrito completamente, existe la posibilidad de una interacción debido a los fragmentos aromáticos, es decir; un apilamiento  $\pi$  entre las Casiopeínas y las bases de

ADN[158].

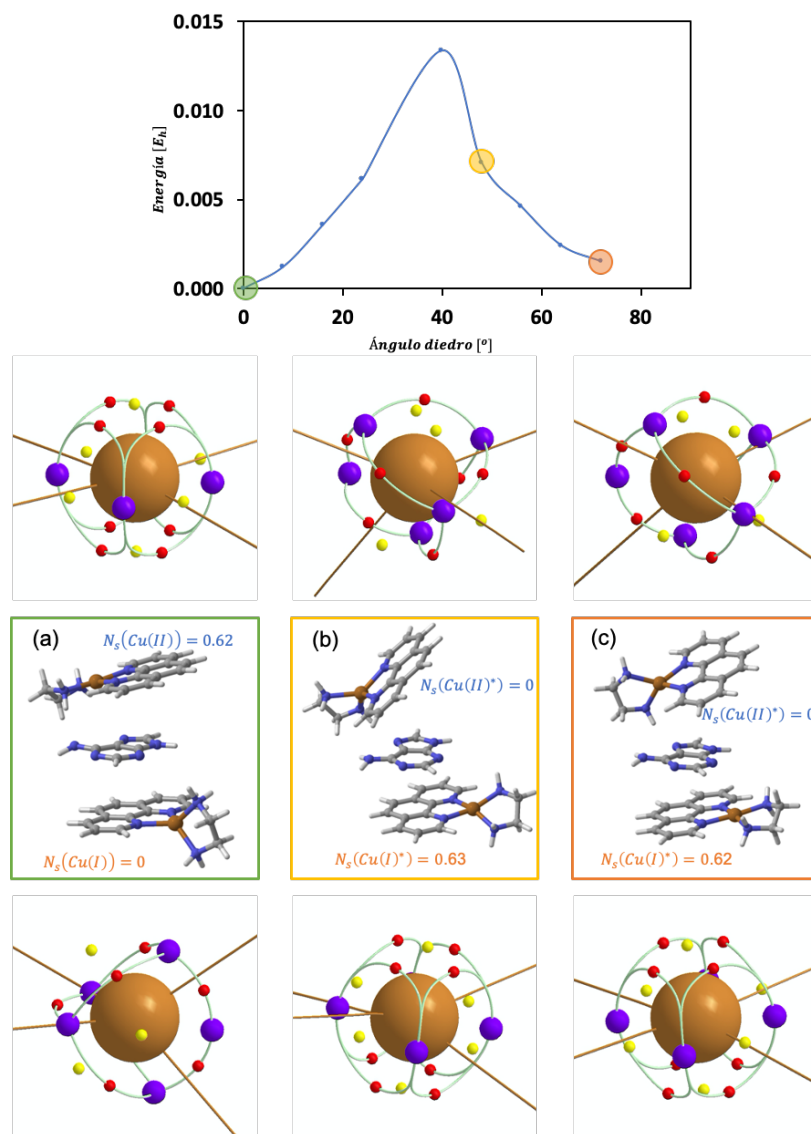
La Figura 5.8(c) muestra la geometría optimizada para el sistema con apilamiento  $\pi$  de la forma complejo de Cu(II) - adenina - complejo de Cu(I). Podemos observar que la distancias entre los centros metálicos aumentan ligeramente comparado con la distancia en el sistema con moléculas de disolvente, pasamos de 3.8 Å sin intermediario, a 7.0 Å con moléculas de agua y 7.7 Å con adenina.

Sin embargo, el comportamiento encontrado con la molécula de adenina como intermediario es exactamente igual al comportamiento con las moléculas de disolvente. Para no ser repetitivos, omitiremos el análisis de las energías IQA y únicamente mostraremos el perfil energético, Figura 5.17. Podemos observar que la TC de carga se lleva a cabo justo después del máximo en la energía del sistema, a un ángulo diedro entre los ligantes de  $48^\circ$ . Podemos destacar que en este punto se pierde el apilamiento  $\pi$  en el sistema debido al reordenamiento electrónico en  $\text{Cu(II)}^*$  (átomo que está recibiendo la TC y pertenece al complejo que pierde la interacción  $\pi$  entre los ligantes aromáticos y la adenina), Figura 5.17(b). Conforme el sistema continúa estabilizándose después de la TC, el apilamiento  $\pi$  vuelve a estar presente, Figura 5.17(c). A pesar de este hecho, los cambios de población y los cambios de energía asociados, transcurren sin ningún impedimento.

## 5.6. Conclusiones

Es posible describir el fenómeno de transferencia de carga entre los centros metálicos de complejos bisdiimina de  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  empleando descriptores topológicos de la densidad electrónica como la gráfica atómica de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , cambios en la población electrónica y componentes energéticos IQA de la densidad electrónica total y sus componentes de espín.

Los cambios en los componentes de espín de la energía intra-atómica son fácilmente relacionados con los cambios de población. En el átomo donador se observa la disminución de las interacciones repulsivas entre las capas  $\alpha$  y  $\beta$ ,  $V_{ee-\alpha\beta}$ , mientras que en el átomo aceptor éstas interacciones aumentan. Por otro lado, como los cambios de población no son iguales en la densidad  $\alpha$  y  $\beta$ , si el átomo dona cierta población asociada al componente de espín  $\alpha$  o  $\beta$ , la energía asociada a dicha capa de espín aumentará provocando una desestabilización en la capa correspondiente. Esto se debe a que la disminución en las fuerzas atractivas núcleo-electrón compensan en menor grado la disminución en las fuerzas repulsivas electrón-electrón. En cambio, si el átomo acepta población electrónica  $\alpha$  o  $\beta$ , el cambio de energía asociado a dicha capa de espín estará asociada a la estabilización del átomo, porque el aumento



**Figura 5.17:** Perfil energético y población de espín en los átomos de Cu para el cambio geométrico inducido en los complejos bisdiimina de Cu(I) y Cu(II) con una molécula de adenina intermediaria. Rotación de a) 0°, b) 48° y c) 72° en el ángulo diedro formado por ambos ligantes. Las gráficas atómicas superiores corresponden al átomo Cu(II) e inferiores al átomo Cu(I).

energético provocado por la interacción electrón-electrón será superado por la estabilización energética gracias a la interacción núcleo-electrón.

Este tipo de análisis abre un nuevo panorama y potencial aplicación en el estudio de sistemas en los cuales este involucrado un fenómeno transferencia de carga como los cambios redox. Ya que el análisis energético IQA por componentes de espín permite relacionar efectos intra-atómicos con cambios de población asociados a la transferencia de carga, de tal manera que estas propiedades cuántico-topológicas podrían servir como descriptores e incluso generar modelos predictivos asociados a fenómenos de transferencia electrónica.

## Conclusiones Generales

---

Después de un exhaustivo análisis del comportamiento del Laplaciano de los componentes de espín a la densidad electrónica, así como las relaciones energéticas bajo el esquema de partición de átomos cuánticos interactuantes, IQA, podemos establecer las siguientes conclusiones.

En primer lugar, encontramos que la gráfica atómica, que nos permite englobar información relacionada a las regiones de concentración y dilución local de carga en la capa de valencia de un átomo (en este caso un metal dentro de un complejo), es el resultado de procesos de catástrofe entre los puntos críticos de los componentes  $\alpha$  y  $\beta$ , donde el dominio local de una capa de espín sobre la otra, determina la forma final de la gráfica atómica y por lo tanto la disposición de los ligantes en la esfera de coordinación del metal. En este análisis, fue posible encontrar la distancia que determina la comunicación de información de espín entre dos especies químicas. Algo muy importante, se observó que la separación entre regiones de concentración de carga en la capa de valencia del metal depende de la maximización de las interacciones núcleo-electrón en cada capa de espín para compensar el surgimiento de concentración en la repulsión electrón-electrón. En resumen, durante el proceso de interacción metal-ligante, los ligantes provocan una redistribución de la densidad electrónica para maximizar las interacciones núcleo-electrón en cada capa de espín, provocando un patrón de polarización en la capa de valencia que determina la posición de los ligantes.

En cuanto a la preferencia de una geometría molecular así como del estado electrónico más estable, se trata de un efecto sinérgico donde las contribuciones más importantes están relacionadas con la maximización de fuerzas atractivas inter-atómicas. La contribución de las fuerzas intra-atómicas también son importantes, sin embargo, por sí sola su descripción no ofrece un resultado contundente en la predicción de una geometría. En cambio, los efectos en la energía inter-atómica y sus componentes de espín, desempeñan un papel fundamental, específicamente, el aumento de las fuerzas atractivas inter-atómicas domina en todo momento sobre el aumento de las fuerzas repulsivas inclinando la balanza hacia la geometría preferida durante la formación del complejo.

La posibilidad de redistribución de la densidad electrónica en la capa de valencia de los centros metálicos y favorecer la interacción núcleo-electrón representan la fuerza motriz para los cambios geométricos fotoinducidos en complejos bisdiimina de Cu(I). Es decir, el estado

electrónicamente excitado del complejo provoca la transferencia de carga del metal hacia el ligante que finalizan en la desestabilización del átomo de Cu por la reducción del componente atractivo en la energía potencial; para equilibrar la desestabilización del centro metálico, la capa de valencia del metal se polariza durante el proceso de desactivación con el objetivo de incrementar la magnitud del potencial intra-atómico núcleo-electrón.

Adicional a esto, se propuso una relación entre la topología del Laplaciano de la densidad electrónica y el efecto Jahn-Teller en complejos de Cu. Para este fin se analizaron los puntos críticos de la gráfica atómica en las posiciones axial y ecuatorial del centro metálico, donde las regiones  $CD$  en las posiciones axiales incrementan la energía potencial más fuertemente que las regiones  $CD$  ecuatoriales. Esta conclusión además se encuentra soportada por la redistribución de la energía potencial atractiva y su Laplaciano proporciona una manera intuitiva de entender el efecto Jahn-Teller.

Esta descripción puede ser trasladada a sistemas y fenómenos más complejos como el fenómeno de transferencia de carga entre los centros metálicos de complejos bisdiimina de  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ . Donde los cambios en poblaciones electrónicas provocados por la transferencia electrónica son fácilmente relacionados a los cambios en los componentes de espín de la energía intra-atómica. De la misma forma que en las conclusiones anteriores, el objetivo principal es que los componentes atractivos núcleo-electrón compensen y sobrepasen el aumento de la energía potencial repulsiva electrón-electrón como efecto de la pérdida o ganancia de población electrónica.

En general, este tipo de análisis abre un nuevo panorama y potencial aplicación en el estudio de compuestos de coordinación o sistemas en los cuales este involucrado un fenómeno de transferencia de carga como los cambios redox entre centros metálicos. Ya que el análisis energético IQA por componentes de espín permite relacionar efectos intra- e inter-atómicos con cambios de población asociados a la transferencia de carga o a la comunicación metal-ligante, de tal manera que estas propiedades cuántico-topológicas pueden servir como descriptores e incluso generar modelos predictivos asociados a sistemas de interés biológico, aplicaciones tecnológicas y/o complementar teorías y modelos empleados en la educación química.

## Referencias

1. Hohenberg, P. y Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review* **136**, B864 (1964).
2. Cuevas, G. *Introducción a la química computacional* (Fondo de cultura económica, 2003).
3. Carrasco, J. *Introducción a Los Métodos DFT: Descifrando B3LYP Sin Morir en el Intento* ISBN: 9781549741883. <https://books.google.com.mx/books?id=UrrXtAEACAAJ> (Independently Published, 2017).
4. Kohn, W. y Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review* **140**, A1133 (1965).
5. Møller, C. y Plesset, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical Review* **46**, 618 (1934).
6. Jensen, F. *Introduction to Computation Chemistry* Jensen (1998).
7. Levine, I. N. *Química cuántica* (Pearson educación, 2001).
8. Szabo, A. y Ostlund, N. S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory* (Dover Publications, 1996).
9. Bader, R. F. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* (Oxford University Press: Oxford, 1994).
10. Gatti, C. y Macchi, P. en *Modern Charge-Density Analysis* 1-78 (Springer, 2011).
11. Matta, C. F. y Boyd, R. J. An introduction to the quantum theory of atoms in molecules. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design* (2007).
12. Bader, R. F., MacDougall, P. y Lau, C. Bonded and nonbonded charge concentrations and their relation to molecular geometry and reactivity. *Journal of the American Chemical Society* **106**, 1594-1605 (1984).
13. Bader, R. F. y Essén, H. The characterization of atomic interactions. *The Journal of Chemical Physics* **80**, 1943-1960 (1984).
14. Popelier, P. y Popelier, P. *Atoms in Molecules: An Introduction* ISBN: 9780582367982. <https://books.google.com.mx/books?id=J1F2QgAACAAJ> (Prentice Hall, 2000).



15. Scherer, W. *y col.* Valence charge concentrations, electron delocalization and  $\beta$ -agostic bonding in d0 metal alkyl complexes. *Chemistry–A European Journal* **9**, 6057-6070 (2003).
16. Munárriz, J., Calatayud, M. y Contreras-García, J. Valence-Shell Electron-Pair Repulsion Theory Revisited: An Explanation for Core Polarization. *Chemistry–A European Journal* **25**, 10938-10945 (2019).
17. Popelier, P. On the full topology of the Laplacian of the electron density. *Coordination Chemistry Reviews* **197**, 169-189 (2000).
18. Collard, K. y Hall, G. G. Orthogonal trajectories of the electron density. *International Journal of Quantum Chemistry* **12**, 623-637 (1977).
19. Popelier, P. L., Burke, J. y Malcolm, N. O. Functional groups expressed as graphs extracted from the Laplacian of the electron density. *International journal of quantum chemistry* **92**, 326-336 (2003).
20. Bader, R. F., Streitwieser, A., Neuhaus, A., Laidig, K. E. y Speers, P. Electron delocalization and the Fermi hole. *Journal of the American Chemical Society* **118**, 4959-4965 (1996).
21. Azami, S. Electron Density Analysis of Hyperconjugation. *ChemPhysChem* **16**, 3842-3845 (2015).
22. McWeeny, R. y Mizuno, Y. The density matrix in many-electron quantum mechanics II. Separation of space and spin variables; spin coupling problems. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **259**, 554-577 (1961).
23. Cirujeda, J. *y col.* Spin density distribution of  $\alpha$ -nitronyl aminoxy radicals from experimental and ab initio calculated ESR isotropic hyperfine coupling constants. *Journal of the American Chemical Society* **122**, 11393-11405 (2000).
24. Maki, A., Allendoerfer, R., Danner, J. y Keys, R. Electron nuclear double resonance in solutions. Spin densities in triarylmethyl radicals. *Journal of the American Chemical Society* **90**, 4225-4231 (1968).
25. Buma, W., Groenen, E., Schmidt, J. y De Beer, R. An electron spin-echo envelope modulation study of the lowest triplet state of pyridine-d 5: Spin-density distribution and structure. *The Journal of chemical physics* **91**, 6549-6565 (1989).

26. Deutsch, M. *y col.* First spin-resolved electron distributions in crystals from combined polarized neutron and X-ray diffraction experiments. *IUCrJ* **1**, 194-199 (2014).
27. Macetti, G., Lo Presti, L. y Gatti, C. Spin density accuracy and distribution in azido Cu (II) complexes: A source function analysis. *Journal of computational chemistry* **39**, 587-603 (2018).
28. Giles, L. J., Grigoropoulos, A. y Szilagy, R. K. Electron and Spin Density Topology of the H-Cluster and Its Biomimetic Complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, 2677-2690 (2011).
29. Ruiz, E., Cirera, J. y Alvarez, S. Spin density distribution in transition metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **249**, 2649-2660 (2005).
30. Cano, J., Ruiz, E., Alvarez, S. y Verdaguer, M. Spin density distribution in transition metal complexes: some thoughts and hints. *Comments on Inorganic Chemistry* **20**, 27-56 (1998).
31. Davidson, E. R. Properties and uses of natural orbitals. *Reviews of Modern Physics* **44**, 451 (1972).
32. Bruno, G., Macetti, G., Lo Presti, L. y Gatti, C. Spin Density Topology. *Molecules* **25**, 3537 (2020).
33. Blanco, M., Martín Pendás, A. y Francisco, E. Interacting quantum atoms: a correlated energy decomposition scheme based on the quantum theory of atoms in molecules. *Journal of chemical theory and computation* **1**, 1096-1109 (2005).
34. Ruiz, I. *y col.* Fermi and Coulomb correlation effects upon the interacting quantum atoms energy partition. *Theoretical Chemistry Accounts* **135**, 209 (2016).
35. Fisher, J., Potter, R. y Barnard, C. Applications of coordination complexes. *Platinum Metals Review* **48**, 101-104 (2004).
36. McCleverty, J. Chemistry of the first-row Transition Metals. *Oxford Chemistry Primers* **71**, ALL-ALL (1999).
37. Ernst, K.-H., Wild, F. R., Blacque, O. y Berke, H. Alfred Werner's coordination chemistry: New insights from old samples. *Angewandte Chemie International Edition* **50**, 10780-10787 (2011).
38. Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond...* (Cornell university press Ithaca, NY, 1960).

39. Huheey, J. E. y Keiter, E. A. *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad* (Oxford University Press, 1997).
40. Bethe, H. Termaufspaltung in kristallen. *Annalen der Physik* **395**, 133-208 (1929).
41. Van Vleck, J. The group relation between the Mulliken and Slater-Pauling theories of valence. *The Journal of Chemical Physics* **3**, 803-806 (1935).
42. Schäfer, H. L. y Gliemann, G. *Basic principles of ligand field theory* (John Wiley & Sons, 1969).
43. Linnett, J. A modification of the Lewis-Langmuir octet rule. *Journal of the American Chemical Society* **83**, 2643-2653 (1961).
44. Linnett, J. y Poe, A. Directed valency in elements of the first short period. *Transactions of the Faraday Society* **47**, 1033-1041 (1951).
45. Mellish, C. y Linnett, J. Directed valency in elements of the first and second short periods. *Transactions of the Faraday Society* **50**, 657-664 (1954).
46. Gillespie, R. y Nyholm, R. The valence-shell electron-pair repulsion theory. *Quart Rev Chem Soc* **11**, 339-80 (1957).
47. Gillespie, R. J. The VSEPR model revisited. *Chemical Society Reviews* **21**, 59-69 (1992).
48. Gillespie, R. J. y Popelier, P. L. *Chemical bonding and molecular geometry* (Oxford University Press, 2001).
49. Bader, R. F., Johnson, S., Tang, T.-H. y Popelier, P. The electron pair. *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 15398-15415 (1996).
50. Gillespie, R. J., Bytheway, I., Tang, T.-H. y Bader, R. F. Geometry of the fluorides, oxofluorides, hydrides, and methanides of vanadium (v), chromium (vi), and molybdenum (vi): understanding the geometry of non-VSEPR molecules in terms of core distortion. *Inorganic chemistry* **35**, 3954-3963 (1996).
51. Bader, R. F., Gillespie, R. J. y MacDougall, P. J. A physical basis for the VSEPR model of molecular geometry. *Journal of the American Chemical Society* **110**, 7329-7336 (1988).
52. MacDougall, P. J., Hall, M. B., Bader, R. F. y Cheeseman, J. R. Extending the VSEPR model through the properties of the Laplacian of the charge density. *Canadian Journal of Chemistry* **67**, 1842-1846 (1989).

53. Gillespie, R. J. *Molecular geometry* (Van Nostrand Reinhold, 1972).
54. Gillespie, R. y Hargittai, I. The VSEPR Model of Molecular Geometry Allyn and Bacon. *Newton, MA* (1991).
55. Farrugia, L. J., Middlemiss, D. S., Sillanpaa, R. y Seppala, P. A combined experimental and theoretical charge density study of the chemical bonding and magnetism in 3-amino-propanolato Cu (II) complexes containing weakly coordinated anions. *The Journal of Physical Chemistry A* **112**, 9050-9067 (2008).
56. Scherer, W. y col. On the Nature of Agostic Interactions in Transition-Metal Amido Complexes. *Angewandte Chemie International Edition* **49**, 2242-2246 (2010).
57. Scherer, W. y col. A unifying bonding concept for metal hydrosilane complexes. *Angewandte Chemie International Edition* **52**, 6092-6096 (2013).
58. Pilme, J., Silvi, B. y Alikhani, M. E. Comparative Study of the Bonding in the First Series of Transition Metal 1: 1 Complexes M- L (M= Sc,..., Cu; L= CO, N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CN<sup>-</sup>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, and F<sup>-</sup>). *The Journal of Physical Chemistry A* **109**, 10028-10037 (2005).
59. Scherer, W. y McGrady, G. S. Agostic interactions in d0 metal alkyl complexes. *Angewandte Chemie International Edition* **43**, 1782-1806 (2004).
60. Bytheway, I., Gillespie, R. J., Tang, T.-H. y Bader, R. F. Core distortions and geometries of the difluorides and dihydrides of Ca, Sr, and Ba. *Inorganic Chemistry* **34**, 2407-2414 (1995).
61. Bader, R. F., Gillespie, R. J. y Martin, F. Core distortions in metal atoms and the use of effective core potentials. *Chemical physics letters* **290**, 488-494 (1998).
62. Kohout, M., Savin, A. y Preuss, H. Contribution to the electron distribution analysis. I. Shell structure of atoms. *The Journal of chemical physics* **95**, 1928-1942 (1991).
63. Cortés-Guzmán, F. y Bader, R. F. Complementarity of QTAIM and MO theory in the study of bonding in donor-acceptor complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **249**, 633-662 (2005).
64. Macchi, P. y Sironi, A. Chemical bonding in transition metal carbonyl clusters: complementary analysis of theoretical and experimental electron densities. *Coordination chemistry reviews* **238**, 383-412 (2003).

65. Malcolm, N. O. y Popelier, P. L. On the full topology of the Laplacian of the electron density II: umbrella inversion of the ammonia molecule. *The Journal of Physical Chemistry A* **105**, 7638-7645 (2001).
66. Cortés-Guzmán, F., Gómez, R. M., Rocha-Rinza, T., Sánchez-Obregón, M. A. y Guevara-Vela, J. M. Valence shell charge concentration (VSCC) evolution: a tool to investigate the transformations within a VSCC throughout a chemical reaction. *The Journal of Physical Chemistry A* **115**, 12924-12932 (2011).
67. Barquera-Lozada, J. E., Obenhuber, A., Hauf, C. y Scherer, W. On the chemical shifts of agostic protons. *The Journal of Physical Chemistry A* **117**, 4304-4315 (2013).
68. Macchi, P., Proserpio, D. M. y Sironi, A. Experimental electron density in a transition metal dimer: metal- metal and metal- ligand bonds. *Journal of the American Chemical Society* **120**, 13429-13435 (1998).
69. Jørgensen, C. K. en *Structure and Bonding* 3-31 (Springer, 1966).
70. Adamo, C. y Barone, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of chemical physics* **110**, 6158-69 (1999).
71. Weigend, F. y Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics* **7**, 3297-3305 (2005).
72. Rappoport, D. y Furche, F. Property-optimized Gaussian basis sets for molecular response calculations. *The Journal of chemical physics* **133**, 134105 (2010).
73. Jensen, K. P., Roos, B. O. y Ryde, U. Performance of density functionals for first row transition metal systems. *The Journal of chemical physics* **126**, 014103 (2007).
74. Keith, T. A. y Frisch, M. J. Subshell fitting of relativistic atomic core electron densities for use in QTAIM analyses of ECP-based wave functions. *The Journal of Physical Chemistry A* **115**, 12879-12894 (2011).
75. Keith, T. A. *AIMAll* ver. 19.02.13. Overland Park KS, USA, 2019.
76. Adamo, C. y Barone, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of chemical physics* **110**, 6158-6170 (1999).
77. Guido, C. A., Brémond, E., Adamo, C. y Cortona, P. *Communication: One third: A new recipe for the PBE0 paradigm* 2013.

78. Silva, A. F. y Popelier, P. L. MP2-IQA: upscaling the analysis of topologically partitioned electron correlation. *Journal of molecular modeling* **24**, 201 (2018).
79. Cukrowski, I. Reliability of HF/IQA, B3LYP/IQA, and MP2/IQA data in interpreting the nature and strength of interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics* **21**, 10244-10260 (2019).
80. Frisch, M. J. *y col. Gaussian 16* ver. Revision A.03. Wallingford, CT, 2016.
81. Glendening, E. D., Reed, A. E., Carpenter, J. E. y Weinhold, F. *NBO* ver. 3.1.
82. Lu, T. y Chen, F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of computational chemistry* **33**, 580-592 (2012).
83. Ahrens, J., Geveci, B. y Law, C. Paraview: An end-user tool for large data visualization. *The visualization handbook* **717** (2005).
84. Ayachit, U. *The paraview guide: a parallel visualization application* (Kitware, Inc., 2015).
85. Kallies, B. y Meier, R. Electronic structure of 3d [M (H<sub>2</sub>O) 6] 3+ ions from ScIII to FeIII: A quantum mechanical study based on DFT computations and natural bond orbital analyses. *Inorganic chemistry* **40**, 3101-3112 (2001).
86. Tachikawa, H., Ichikawa, T. y Yoshida, H. Geometrical structure and electronic states of the hydrated titanium (III) ion. An ab initio CI study. *Journal of the American Chemical Society* **112**, 982-987 (1990).
87. Aakesson, R., Pettersson, L. G., Sandstroem, M. y Wahlgren, U. Ligand field effects in the hydrated divalent and trivalent metal ions of the first and second transition periods. *Journal of the American Chemical Society* **116**, 8691-8704 (1994).
88. Aakesson, R., Pettersson, L. G., Sandstroem, M., Siegbahn, P. E. y Wahlgren, U. Theoretical ab initio SCF study of binding energies and ligand-field effects for the hexahydrated divalent ions of the first-row transition metals. *The Journal of Physical Chemistry* **96**, 10773-10779 (1992).
89. Rotzinger, F. P. Structure of the transition states and intermediates formed in the water-exchange of metal hexaaqua ions of the first transition series. *Journal of the American Chemical Society* **118**, 6760-6766 (1996).
90. Bader, R. F., Nguyen-Dang, T. T. y Tal, Y. Quantum topology of molecular charge distributions. II. Molecular structure and its change. *The Journal of Chemical Physics* **70**, 4316-4329 (1979).

91. Griffith, J. S. *The theory of transition-metal ions* (Cambridge University Press, 1964).
92. Schäffer, C. E. y Jørgensen, C. K. The nephelauxetic series of ligands corresponding to increasing tendency of partly covalent bonding. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **8**, 143-148 (1958).
93. König, E. CK Jørgensen: Modern Aspects of Ligand Field Theory. North-Holland Publishing Co. 1971. VIII, 538 p., Preis: Hfl. 100.–. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **75**, 1150-1150 (1971).
94. Shimura, Y. A quantitative scale of the spectrochemical series for the mixed ligand complexes of d6 metals. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **61**, 693-698 (1988).
95. Hanna, M. W. *Mecánica cuántica para Químicos* (Fondo Educativo Interamericano, 1985).
96. Gill, N. S. y Nyholm, R. 802. Complex halides of the transition metals. Part I. Tetrahedral nickel complexes. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3997-4007 (1959).
97. Vannerberg, N.-G. Crystal structure of K<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>. *Acta Chemica Scandinavica* **18**, 2385-2391 (1964).
98. Ptasiwicz-Bak, H., Olovsson, I. y McIntyre, G. Structure, charge and spin density in Na<sub>2</sub>Ni (CN) 4.3 H<sub>2</sub>O at 295 and 30 K. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **54**, 600-612 (1998).
99. Hua, L., Iwamura, M., Takeuchi, S. y Tahara, T. The substituent effect on the MLCT excited state dynamics of Cu (I) complexes studied by femtosecond time-resolved absorption and observation of coherent nuclear wavepacket motion. *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 2067-2077 (2015).
100. Iwamura, M., Takeuchi, S. y Tahara, T. Substituent effect on the photoinduced structural change of Cu (I) complexes observed by femtosecond emission spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 4143-4154 (2014).
101. Saygili, Y. *y col.* Copper bipyridyl redox mediators for dye-sensitized solar cells with high photovoltage. *Journal of the American Chemical Society* **138**, 15087-15096 (2016).
102. Rorabacher, D. B. Electron transfer by copper centers. *Chemical reviews* **104**, 651-698 (2004).
103. Wang, Y. *y col.* Photo-functional materials based on copper (I) complexes. *Progress in Natural Science* **14**, 746-752 (2004).

104. Nishihara, H. Multi-mode molecular switching properties and functions of azo-conjugated metal complexes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **77**, 407-428 (2004).
105. Balzani, V., Credi, A., Raymo, F. M. y Stoddart, J. F. Artificial molecular machines. *Angewandte Chemie International Edition* **39**, 3348-3391 (2000).
106. Sato, O. Optically switchable molecular solids: photoinduced spin-crossover, photochromism, and photoinduced magnetization. *Accounts of chemical research* **36**, 692-700 (2003).
107. Gutiérrez-Arzaluz, L. y col. Origin of the Photoinduced Geometrical Change of Copper (I) Complexes from the Quantum Chemical Topology View. *Chemistry–A European Journal* **25**, 775-784 (2019).
108. Lavie-Cambot, A. y col. Improving the photophysical properties of copper (I) bis (phenanthroline) complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **252**, 2572-2584 (2008).
109. Iwamura, M., Takeuchi, S. y Tahara, T. Real-time observation of the photoinduced structural change of bis (2, 9-dimethyl-1, 10-phenanthroline) copper (I) by femtosecond fluorescence spectroscopy: a realistic potential curve of the Jahn- Teller distortion. *Journal of the American Chemical Society* **129**, 5248-5256 (2007).
110. Ruthkosky, M., Castellano, F. N. y Meyer, G. J. Photodriven electron and energy transfer from copper phenanthroline excited states. *Inorganic chemistry* **35**, 6406-6412 (1996).
111. Schmittl, M., Michel, C., Liu, S.-X., Schildbach, D. y Fenske, D. New Sterically Encumbered 2, 9-Diarylphenanthrolines for the Selective Formation of Heteroleptic Bis (phenanthroline) copper (I) Complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, 1155-1166 (2001).
112. Mara, M. W., Fransted, K. A. y Chen, L. X. Interplays of excited state structures and dynamics in copper (I) diimine complexes: Implications and perspectives. *Coordination Chemistry Reviews* **282**, 2-18 (2015).
113. McGarvey, J. J., Bell, S. E. y Bechara, J. N. Resonance Raman spectra of charge-transfer excited states of copper (I) complexes. *Inorganic Chemistry* **25**, 4325-4327 (1986).
114. McGarvey, J. J., Bell, S. E. y Gordon, K. C. Single-and two-color pulsed laser resonance Raman spectroscopy of excited states of bis (2, 9-dimethyl-1, 10-phenanthroline) copper (I) in solution. *Inorganic Chemistry* **27**, 4003-4006 (1988).

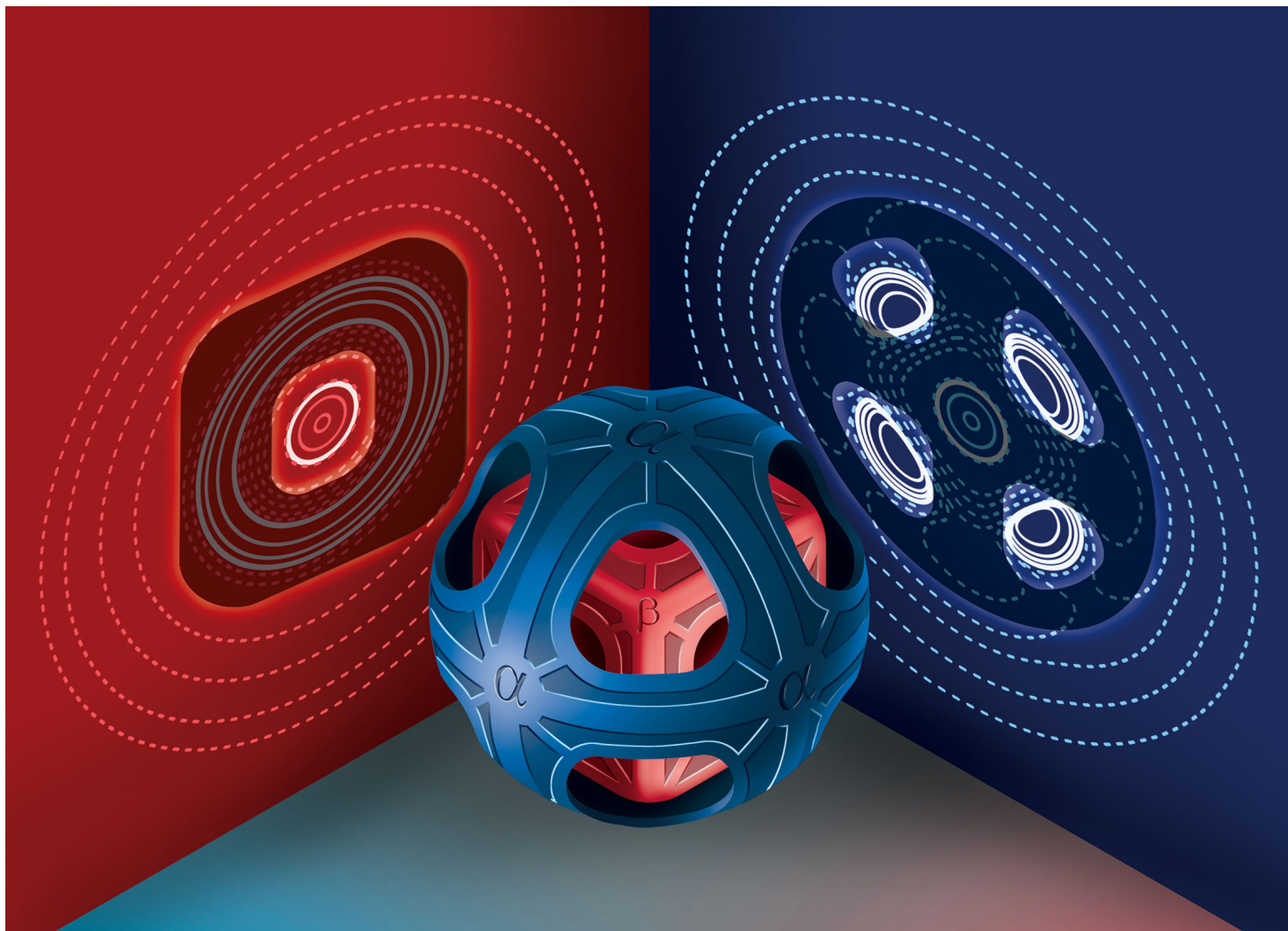


115. Miller, M. T., Gantzel, P. K. y Karpishin, T. B. Structures of the copper (I) and copper (II) complexes of 2, 9-diphenyl-1, 10-phenanthroline: Implications for excited-state structural distortion. *Inorganic chemistry* **37**, 2285-2290 (1998).
116. Ichinaga, A. K. *y col.* Charge-transfer absorption and emission of Cu (NN) 2+ systems. *Inorganic Chemistry* **26**, 4290-4292 (1987).
117. Penfold, T. J. *y col.* Solvent-induced luminescence quenching: Static and time-resolved x-ray absorption spectroscopy of a copper (I) phenanthroline complex. *The Journal of Physical Chemistry A* **117**, 4591-4601 (2013).
118. Garakyaraghi, S., Koutnik, P. y Castellano, F. N. Photoinduced structural distortions and singlet-triplet intersystem crossing in Cu (i) MLCT excited states monitored by optically gated fluorescence spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, 16662-16668 (2017).
119. Blaskie, M. W. y McMillin, D. R. Photostudies of copper (I) systems. 6. Room-temperature emission and quenching studies of bis (2, 9-dimethyl-1, 10-phenanthroline) copper (I). *Inorganic Chemistry* **19**, 3519-3522 (1980).
120. Garakyaraghi, S., Danilov, E. O., McCusker, C. E. y Castellano, F. N. Transient absorption dynamics of sterically congested Cu (I) MLCT excited states. *The Journal of Physical Chemistry A* **119**, 3181-3193 (2015).
121. Shaw, G. B. *y col.* Ultrafast structural rearrangements in the MLCT excited state for copper (I) bis-phenanthrolines in solution. *Journal of the American Chemical Society* **129**, 2147-2160 (2007).
122. Iwamura, M., Takeuchi, S. y Tahara, T. Ultrafast excited-state dynamics of copper (I) complexes. *Accounts of chemical research* **48**, 782-791 (2015).
123. Boese, A. D. y Handy, N. C. New exchange-correlation density functionals: The role of the kinetic-energy density. *The Journal of chemical physics* **116**, 9559-9569 (2002).
124. Dunning Jr, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of chemical physics* **90**, 1007-1023 (1989).
125. Marenich, A. V., Cramer, C. J. y Truhlar, D. G. Performance of SM6, SM8, and SMD on the SAMPL1 test set for the prediction of small-molecule solvation free energies. *The Journal of Physical Chemistry B* **113**, 4538-4543 (2009).

126. Caricato, M. A comparison between state-specific and linear-response formalisms for the calculation of vertical electronic transition energy in solution with the CCSD-PCM method. *The Journal of Chemical Physics* **139**, 044116 (2013).
127. Frisch, M. J. *y col. Gaussian 09* ver. Revision D.01. Wallingford, CT, 2009.
128. Sánchez-Flores, E. I. *y col.* Properties of atoms in electronically excited molecules within the formalism of TDDFT. *Journal of computational chemistry* **35**, 820-828 (2014).
129. Bader, R. F., Cheeseman, J., Laidig, K., Wiberg, K. y Breneman, C. Origin of rotation and inversion barriers. *Journal of the American Chemical Society* **112**, 6530-6536 (1990).
130. Ullrich, V. y Kissner, R. Redox signaling: bioinorganic chemistry at its best. *Journal of inorganic biochemistry* **100**, 2079-2086 (2006).
131. Ye, Z.-W., Zhang, J., Townsend, D. M. y Tew, K. D. Oxidative stress, redox regulation and diseases of cellular differentiation. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects* **1850**, 1607-1621 (2015).
132. O'Brien, E., Silva, R. M. y Barton, J. K. Redox signaling through DNA. *Israel journal of chemistry* **56**, 705-723 (2016).
133. Basolo, F. y Johnson, R. C. *Coordination chemistry* (Science reviews, 1986).
134. Taube, H. *Electron transfer reactions of complex ions in solution* (Elsevier, 2012).
135. Trachootham, D., Lu, W., Ogasawara, M. A., Valle, N. R.-D. y Huang, P. Redox regulation of cell survival. *Antioxidants & redox signaling* **10**, 1343-1374 (2008).
136. Forman, H. J., Torres, M. y Fukuto, J. Redox signaling. *Molecular and Cellular Biochemistry* **234**, 49-62 (2002).
137. Atkins, P. y Overton, T. *Shriver and Atkins' inorganic chemistry* (Oxford University Press, USA, 2010).
138. Beinert, H. y Kiley, P. J. Fe-S proteins in sensing and regulatory functions. *Current opinion in chemical biology* **3**, 152-157 (1999).
139. Kuo, C.-F. *y col.* Atomic structure of the DNA repair [4Fe-4S] enzyme endonuclease III. *Science* **258**, 434-440 (1992).

140. Khoroshilova, N., Popescu, C., Münck, E., Beinert, H. y Kiley, P. J. Iron-sulfur cluster disassembly in the FNR protein of *Escherichia coli* by O<sub>2</sub>:[4Fe-4S] to [2Fe-2S] conversion with loss of biological activity. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **94**, 6087-6092 (1997).
141. Eley, D. y Spivey, D. Semiconductivity of organic substances. Part 9.—Nucleic acid in the dry state. *Transactions of the Faraday Society* **58**, 411-415 (1962).
142. Sontz, P. A., Muren, N. B. y Barton, J. K. DNA charge transport for sensing and signaling. *Accounts of chemical research* **45**, 1792-1800 (2012).
143. Grodick, M. A., Muren, N. B. y Barton, J. K. DNA charge transport within the cell. *Biochemistry* **54**, 962-973 (2015).
144. Arnold, A. R., Grodick, M. A. y Barton, J. K. DNA charge transport: From chemical principles to the cell. *Cell Chemical Biology* **23**, 183-197 (2016).
145. Boal, A. K. *y col.* DNA-bound redox activity of DNA repair glycosylases containing [4Fe-4S] clusters. *Biochemistry* **44**, 8397-8407 (2005).
146. Boal, A. K. *y col.* Redox signaling between DNA repair proteins for efficient lesion detection. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **106**, 15237-15242 (2009).
147. Romano, C. A., Sontz, P. A. y Barton, J. K. Mutants of the base excision repair glycosylase, endonuclease III: DNA charge transport as a first step in lesion detection. *Biochemistry* **50**, 6133-6145 (2011).
148. Sontz, P. A., Mui, T. P., Fuss, J. O., Tainer, J. A. y Barton, J. K. DNA charge transport as a first step in coordinating the detection of lesions by repair proteins. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **109**, 1856-1861 (2012).
149. Murphy, C. *y col.* Long-range photoinduced electron transfer through a DNA helix. *Science* **262**, 1025-1029 (1993).
150. Stemp, E. D., Arkin, M. R. y Barton, J. K. Electron transfer between metallointercalators bound to DNA: Spectral identification of the transient intermediate. *Journal of the American Chemical Society* **117**, 2375-2376 (1995).
151. Hall, D. B., Holmlin, R. E. y Barton, J. K. Oxidative DNA damage through long-range electron transfer. *Nature* **382**, 731-735 (1996).
152. Arkin, M. *y col.* Rates of DNA-mediated electron transfer between metallointercalators. *Science* **273**, 475-480 (1996).

153. Kelley, S. O., Holmlin, R. E., Stemp, E. D. y Barton, J. K. Photoinduced electron transfer in ethidium-modified DNA duplexes: dependence on distance and base stacking. *Journal of the American chemical society* **119**, 9861-9870 (1997).
154. Núñez, M. E., Hall, D. B. y Barton, J. K. Long-range oxidative damage to DNA: effects of distance and sequence. *Chemistry & biology* **6**, 85-97 (1999).
155. Kelley, S. O., Jackson, N. M., Hill, M. G. y Barton, J. K. Long-range electron transfer through DNA films. *Angewandte Chemie International Edition* **38**, 941-945 (1999).
156. Kelley, S. O. y Barton, J. K. Electron transfer between bases in double helical DNA. *Science* **283**, 375-381 (1999).
157. O'Neill, M. A., Becker, H.-C., Wan, C., Barton, J. K. y Zewail, A. H. Ultrafast dynamics in DNA-mediated electron transfer: Base gating and the role of temperature. *Angewandte Chemie* **115**, 6076-6080 (2003).
158. Galindo-Murillo, R. y col.  $\pi$ -Stacking between Casiopeinas® and DNA bases. *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 14510-14515 (2011).
159. Galindo-Murillo, R., Roe, D. R. y Cheatham, T. E. On the absence of intrahelical DNA dynamics on the  $\mu$ s to ms timescale. *Nature communications* **5**, 1-8 (2014).
160. Galindo-Murillo, R., Roe, D. R. y Cheatham, T. E. Convergence and reproducibility in molecular dynamics simulations of the DNA duplex d (GCACGAACGAACGAACGC). *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects* **1850**, 1041-1058 (2015).

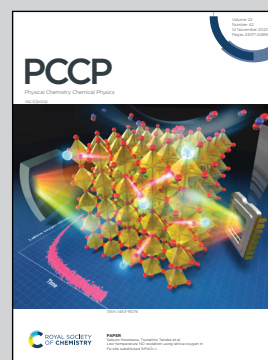


**Showcasing research from the Cortes-Guzman lab at Instituto de Química, UNAM.**

From the Linnett-Gillespie model to the polarization of the spin valence shells of metals in complexes

This paper presents a novel approach to track the origin of the metal complex structure using the quantum chemical topology of the  $\alpha$  and  $\beta$  electron density. The image highlights the different distributions of  $\nabla^2\rho_\alpha$  and  $\nabla^2\rho_\beta$  and their interaction (at the center) that reflects the maximization of the nuclear-electron interactions to bypass the concentration of electron-electron repulsions (lateral walls).  
Image credit: Álvaro Madero and David I. Ramírez.

**As featured in:**



See David I. Ramírez-Palma and Fernando Cortés-Guzmán, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 24201.



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,  
2020, 22, 24201

# From the Linnett–Gillespie model to the polarization of the spin valence shells of metals in complexes†

David I. Ramírez-Palma  and Fernando Cortés-Guzmán \*

In this paper, we present a novel approach to track the origin of the metal complex structure from the topology of the  $\alpha$  and  $\beta$  spin densities as an extension of the Linnett–Gillespie model. Usually, the theories that explain the metal–ligand interactions consider the disposition and the relative energies of the empty or occupied set of d orbitals, ignoring the spin contribution explicitly. Our quantum topological approach considers the spatial distribution of the  $\alpha$  and  $\beta$  spin valence shells, and the energy interaction between them. We used the properties of the atomic graph, a topological object that summarises the charge concentrations and depletions on the valence shell of an atom in a molecule, and the interacting quantum atoms (IQA) energy partition scheme. Unlike the Linnett–Gillespie model, which is based on electron–electron repulsion, our approach states that the ligands provoke a redistribution of the electron density to maximize the nuclear–electron interactions in each spin valence shell to bypass the concentration of electron–electron interactions, resulting in a polarization pattern which determines the position of the ligands.

Received 16th April 2020,  
Accepted 4th August 2020

DOI: 10.1039/d0cp02064h

[rsc.li/pccp](http://rsc.li/pccp)

## 1 Introduction

In 1961, Linnett suggested that the Lewis–Langmuir Octet model (four electron pairs) should be regarded as a double-quartet when the explicit consideration of the electron spin is introduced.<sup>1</sup> In this way, the electronic structure depends on two spin factors, the “spin correlation” (the tendency of electrons of like spin to avoid one another) and “charge correlation” (the tendency of electrons of any spin to prevent one another). Linnett showed that the cubic arrangement postulated by Lewis for the eight valence electrons of a non-bonded octet, as in the case of the Neon atom, was best viewed as composed by two tetrahedral spin sets, each containing four electrons of like spin. Both, “spin correlation”, and “charge correlation” determine the distribution of each spin set, working together to enforce the tetrahedral arrangements. The interaction between both spin sets is dominated only by the “charge correlation”, that could be modified during chemical bonding formation to maximize the attraction between the electrons and the positive atomic cores, allowing the creation of the known coincident electron bonding pairs, each containing two electrons of opposite spin. Linnett’s work<sup>2,3</sup> served as the fundamental basis of the valence-shell electron-pair repulsion model of molecular geometry

(VSEPR) proposed by Gillespie.<sup>4</sup> The VSEPR model provides a useful and straightforward basis for understanding and rationalizing molecular geometry, very popular in chemical education. The original VSEPR formulation was based on the concept that the valence shell electron pairs behave as if they repel each other and thus keep as far apart as possible. But, after he collaborated with Bader,<sup>5</sup> Gillespie reformulated his model to focus on the space occupied by the valence shell electron pairs as governed by the Pauli principle and the Fermi hole, renaming his model as “electron pair domains” (EPD).<sup>6</sup> However, EPD could not replace the original VSEPR in teaching chemistry. In this paper, we present a novel approach to track the origin of a metal complex structure from the topology of the spin density components as an extension of Linnett and Gillespie’s ideas for coordination chemistry.

Bader and his group provided theoretical support for the EPD model,<sup>6–8</sup> based on the topology of the Laplacian of the electron density ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ) that shows local features in the valence shell of the atoms in a molecule, with the same relative locations and sizes as has been assumed by Gillespie.<sup>7</sup> In this way, the EPD model was reduced to one postulate: “the most stable molecular geometry of a molecule  $AX_n$  corresponds to maximizing the separations between the local maxima in the valence shell of charge concentration of the atom A as defined by  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ”.<sup>7</sup> However, this scalar field just recovers the final picture of the process described by Linnett and Gillespie, but it neither gives a quantitative nor an energetic description of the

Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, 04510, México. E-mail: [fercor@unam.mx](mailto:fercor@unam.mx)

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d0cp02064h

interaction process between the spin components. In this paper, we analyze the interaction process between spin valence shells and the energy changes associated with them.

### Laplacian of electron density

A brief description of  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  is given below.  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  describes where the electron density is locally concentrated ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ ) or depleted ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ ). The mapping of the Laplacian of the conditional pair density for same-spin electrons (LCPD), onto  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , shows that every charge concentration can be associated with a corresponding maximum in LCPD, denoting a partial condensation of the pair density towards individually localized electron pairs.<sup>9</sup> The topology of  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  is a measure of the distortion of the electron density from the spherical distribution, useful to discuss the polarization of the core and the valence shells.<sup>10,11</sup> Bader, Gillespie, and Martin proposed that a heavy central atom of a metal complex may be susceptible to ligand-induced polarization of the outer shell. These authors further concluded that  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  could be used to localize the signatures of the local polarization of the central atom.<sup>12,13</sup>

The information of  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  is condensed in one topological object called the atomic graph (AG), which is a set of critical points (CP, a point where the gradient of a scalar field vanishes) and gradient paths of  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , in a polyhedron shape around the atomic core.<sup>14</sup> AG allows identifying the valence shell (VS) of an atom in a molecule, which is composed of local charge concentrations (CC) and depletions (CD). From a topological point of view, the CCs in the VS are (3, +3) CPs, and they define the vertices ( $V$ ) of the polyhedron. The edges ( $E$ ) are set by the pair of flux lines originating at intervening (3, +1) CPs. Every face ( $F$ ) of this polyhedron has a (3, -1) CP in the center, which represents a depletion of charge in the VS. An AG is denoted by the specific set [ $V$ ,  $E$ ,  $F$ ] and it has to satisfy the Euler's formula for a polyhedron  $V - E + F = 2$ .<sup>15,16</sup> The analysis of the valence shell of an atom in a molecule allows us to describe and understand several chemical phenomena, despite the fact that  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  is not able to resolve each expected atomic shell, due to the last two shells of the elements after the fourth-row collapse.<sup>17</sup> At the ground state, the atomic graph has been used to define functional groups,<sup>18</sup> metal–ligand donor–acceptor,<sup>19</sup> metal–metal interactions,<sup>20</sup> and conformational changes.<sup>21</sup> Also, the AG can explain the shielding or deshielding of agostic protons.<sup>22</sup> A reaction path describes the expansions or contractions of the AG in every individual step of the reaction.<sup>23</sup> The evolution of AG at excited states provides insight about the polarization of the valence shell as a mechanism to compensate for the atomic destabilization produced by an electronic excitation.<sup>24</sup> The AGs can be obtained by accurate experimental electron density distribution, determined through X-ray diffraction at low temperatures and multipolar refinements.<sup>25</sup> In this paper, we present the spin contribution to the valence shell polarization, described by the changes of the spin components,  $\alpha$  and  $\beta$ , of the AGs. We found that the spatial and energetic interactions between both spin components govern the valence shell polarization pattern of the metal center and thus the geometry of the metal complexes.

### Spin density

The electron density can be split in symmetry or spin components following an additive scheme,  $\rho = \sum_i \rho_i$ , to isolate the effects of the different density components on the structure and reactivity. The topology of  $\pi$  and  $\sigma$  densities ( $\rho = \rho_\sigma + \rho_\pi$ ) has been useful to understand the chemical phenomena, such as electron delocalization within aromatic systems<sup>26</sup> or the hyperconjugation within carbocations, among other applications.<sup>27</sup> The split of the electron density based on the spin symmetry was approached by McWeeny, who showed the explicit spin dependence of density matrices, where the non-vanishing spin components of  $\rho_1(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_1')$  and  $\rho_2(\mathbf{r}_2;\mathbf{r}_2')$  for a spin state are shown in eqn (1).<sup>28</sup>

$$\begin{aligned}\rho_1(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_1') &= \rho_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_1') + \rho_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_1') \\ \rho_2(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_2) &= \rho_2^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_2) + \rho_2^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_2) + \rho_2^{\beta\alpha}(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_2) + \rho_2^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_2)\end{aligned}\quad (1)$$

$\alpha$  and  $\beta$  spin components of electron density ( $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$ ) are usually analyzed in terms of the spin density ( $\rho_s = \rho_\alpha - \rho_\beta$ ). Spin density is difficult to retrieve, but several experimental techniques give direct quantitative values for the atomic spin densities as paramagnetic spectroscopic techniques,<sup>29</sup> electron-nuclear double resonance,<sup>30</sup> and electron spin echo envelope modulation.<sup>31</sup> In 2014, the first experimental determination of spin-resolved electron density obtained by a combined treatment of X-ray, neutron and polarized neutron diffraction data was reported, along with its topological analysis.<sup>32</sup> Despite the experimental advances, the interpretation is not trivial.<sup>33,34</sup> However, there are several theoretical analyses of the  $\rho_s$ .<sup>33–36</sup> The systematic analysis of the shapes of spin densities around a transition metal atom found spheres, cubes, octahedral, tetrahedral, or four-lobed shapes, depending on the electron configuration of the metal.<sup>35</sup> Cano *et al.* proposed that the spin density results from the interplay of two mechanisms, spin delocalization, and spin polarization, in terms of the molecular orbitals approach. The distribution of the spin delocalization is a result of the transference of unpaired electron density from the metal atom to the ligand donor atoms, whereas the spin polarization comes from the optimization of the exchange and Coulomb terms.<sup>36</sup>

Usually, the theories that explain the metal–ligand interactions consider the disposition and the relative energies of the empty or occupied set of d orbitals, ignoring an explicit spin contribution, as the crystal field theory,<sup>37</sup> which describes the breaking of orbital degeneracy in transition metal complexes due to the presence of the ligands. Our quantum topological approach considers the contribution of every orbital, the spatial distribution of the spin valence shell, and the energy interaction between them. In this way, it is possible to discriminate  $\alpha$  or  $\beta$  spin effects in the origin of the structure and reactivity of metal complexes.

## 2 Methodology

To understand the distortion process of the spin valence shells, which determines the positions of the ligands, we analyzed the Laplacian of electron spin density,  $\nabla^2\rho_s(\mathbf{r})$ , and its  $\alpha$  and  $\beta$

components,  $\nabla^2\rho_\alpha(\mathbf{r})$  and  $\nabla^2\rho_\beta(\mathbf{r})$ , of several  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{m+}$  metal-aquo complexes, in high spin state, where M is a metal of the d block in the fourth period with different oxidation states, ( $\text{M}^{m+} = \text{Sc}^{3+}, \text{Sc}^{2+}, \text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^{2+}, \text{V}^{4+}, \text{V}^{3+}, \text{V}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ). Two selected cases were analyzed at low spin state,  $\text{Cr}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$ . Except for the analysis of metal-ligand interactions at different distances, all calculations were performed at the unrestricted DFT level, using the functional PBE0<sup>38</sup> and the def2-TZVPD basis set.<sup>39</sup> We analyzed the set of unrestricted calculations at specific spin states, where the maximum spin contamination is 1.6% for the  $\text{V}^{2+}$  complex, before the spin annihilation step. In all other cases, the percentage of spin contamination is less than 1.0%. After the spin annihilation step, there is no evidence of spin contamination. In the section “Evolution of the metal-ligand interaction”, six water molecules were simultaneously situated at the same distance, from 5.5 Å to the equilibrium distance of the complex with a step of 0.5 Å. In this case, for an adequate description when the distance metal-ligand changes, it was necessary to include electronic correlation effects at the MP2<sup>40</sup> theoretical level with the same basis set.

The partition of the energy following the interacting quantum atoms (IQA) approach<sup>41</sup> requires the first-order and the second-order density matrices to recover the Born-Oppenheimer energy of a molecule, from the atomic energies. The atomic energy contains the intra- and inter-atomic terms, the former related to phenomena that occur within the atom and the latter with the bond properties. In this work, we focus on the intra-atomic energy,  $E_{\text{intra}}(\text{A})$ , because the valence shell polarization should be associated only with it.  $E_{\text{intra}}(\text{A})$  comprises of the kinetic energy of the electrons ( $T(\text{A})$ ), the electron-electron repulsive potential energy ( $V_{\text{ee}}(\text{A},\text{A})$ ) and the electron-nucleus attractive potential energy ( $V_{\text{ne}}(\text{A},\text{A})$ ) of the atom A. At the DFT level, the properties derived from the second-order density matrix must be estimated with an atomic exchange-correlation functional, as implemented by Maxwell *et al.* for B3LYP.<sup>42</sup> In this work, we used the IQA algorithm implemented in the AIMAll program,<sup>43</sup> which includes the PBE0<sup>44,45</sup> atomic exchange-correlation functional to calculate the intra-atomic energies and their spin components, as shown in eqn (2) and (3). The intra-atomic electron-electron repulsive energy,  $V_{\text{intra-ee}}^{\text{PBE0}}(\text{A},\text{A})$ , can be divided into a coulombic and exchange-correlation contribution,  $V_{\text{intra-ee-c}}^{\text{PBE0}}(\text{A},\text{A})$  and  $V_{\text{intra-ee-x}}^{\text{PBE0}}(\text{A},\text{A})$ , respectively. The coulombic terms and the total atomic exchange-correlation energy are well defined; however, the intra-atomic contribution has to be obtained from the difference between the total atomic exchange-correlation energy and the calculated inter-atomic exchange contribution, as described by Maxwell *et al.*<sup>42</sup> The path obtaining the spin components of the intra-atomic energies are the same, but using the  $\alpha$  and  $\beta$  sets of molecular orbitals, as described in eqn (3). The spin partition of IQA energies was developed by Ruiz *et al.*,<sup>46</sup> where it is possible to split  $E_{\text{intra}}^{\text{PBE0}}(\text{A})$  into  $\alpha$  and  $\beta$  intra-atomic energies ( $E_{\text{intra-}\alpha\alpha}^{\text{PBE0}}(\text{A})$  and  $E_{\text{intra-}\beta\beta}^{\text{PBE0}}(\text{A})$ ) plus a term related to the repulsive potential energy due to the  $\alpha$  and  $\beta$  electron interaction,  $V_{\text{ee-}\alpha\beta}^{\text{PBE0}}(\text{A},\text{A})$ , which was calculated from the difference between  $E_{\text{intra}}^{\text{PBE0}}(\text{A})$  and

$[E_{\text{intra-}\alpha\alpha}^{\text{PBE0}}(\text{A}) + E_{\text{intra-}\beta\beta}^{\text{PBE0}}(\text{A})]$ . In the discussion, we omit the functional label for clarity.

$$E_{\text{intra}}^{\text{PBE0}}(\text{A}) = E_{\text{intra-}\alpha\alpha}^{\text{PBE0}}(\text{A}) + E_{\text{intra-}\beta\beta}^{\text{PBE0}}(\text{A}) + V_{\text{ee-}\alpha\beta}^{\text{PBE0}}(\text{A},\text{A}) \quad (2)$$

$$E_{\text{intra-}\alpha\alpha}^{\text{PBE0}}(\text{A}) = T_\alpha(\text{A}) + \frac{1}{2}V_{\text{en-}\alpha}(\text{A}) + \frac{1}{2}V_{\text{ne-}\alpha}(\text{A}) + V_{\text{ee-}\alpha\alpha}^{\text{PBE0}}(\text{A},\text{A})$$

$$E_{\text{intra-}\beta\beta}^{\text{PBE0}}(\text{A}) = T_\beta(\text{A}) + \frac{1}{2}V_{\text{en-}\beta}(\text{A}) + \frac{1}{2}V_{\text{ne-}\beta}(\text{A}) + V_{\text{ee-}\beta\beta}^{\text{PBE0}}(\text{A},\text{A}) \quad (3)$$

However, even though the IQA equations have been developed at the MP2 level,<sup>47</sup> in its computational implementation, the sum of the IQA atomic energy does not correspond to the molecular energy, due to the Muller approximation of the two-electron density matrix.<sup>48</sup> In spite of this situation, IQA at the MP2 level allows us to carry out a qualitative analysis of the metal-ligand interaction evolution.

All calculations were performed with the Gaussian 16 software.<sup>49</sup> The set of natural spin orbitals were obtained with the NOAB, NOA and NOB Gaussian keywords to perform the topological spin analysis. The local and integrated properties of electron density, its Laplacian, its spin components and IQA energies were performed using the AIMAll package. Atomic graphs and contour maps were plotted using the AIMStudio interface. Additionally, for the  $\nabla^2V_{\text{ne}}(\text{A},\text{A})/\nabla^2T(\text{A})$  isosurfaces, the volumetric data were obtained using the operations of cube files in the multiwfn program<sup>50</sup> and plotted with ParaView software.<sup>51,52</sup> Energy and electron density units are atomic units, Hartree and e per Bohr<sup>3</sup>, respectively.

### 3 Results and discussion

The most stable geometry for hexa-aquo complexes is octahedral in the high spin configurations, because the water molecule is a weak field ligand in the spectrochemical series.<sup>53-57</sup> To confirm this stability, the energies of the complexes were calculated in high and low spin. In all cases, the lowest energy was found for high spin states (see the ESI<sup>†</sup>). For the ground state geometry, we studied the  $\nabla^2\rho_s(\mathbf{r})$  shape of the metal center in each aquo complex, which denotes the regions with an excess of  $\nabla^2\rho_\alpha(\mathbf{r})$  or  $\nabla^2\rho_\beta(\mathbf{r})$ , as a measure of the concentration of  $\rho_\alpha(\mathbf{r})$  or  $\rho_\beta(\mathbf{r})$ , respectively. Fig. 1a shows the envelopes of selected metal centers, whose features agree with the observations of Alvarez and collaborators.<sup>35</sup> They found that the distribution of the spin density depends on the electronic configuration of the metal. In configurations from  $t_{2g}^1$  to  $t_{2g}^3$ , there is no delocalization of spin density in the metal-ligand interaction region, but when  $e_g$  orbitals are occupied, the spin density delocalization becomes more important in the  $\sigma$ -donor region. On the other hand,  $\nabla^2\rho_s(\mathbf{r})$  also shows that the ligands present a spin polarization toward the metal center, as shown in Fig. 1b, where it is possible to observe that the water molecules depict regions of  $\rho_s(\mathbf{r})$  concentration, that can be associated to the lone pair and both hydrogen atoms. The distribution of  $\nabla^2\rho_s(\mathbf{r})$  and the sign of the spin polarization in the M-OH<sub>2</sub> interaction space, depends on the electronic



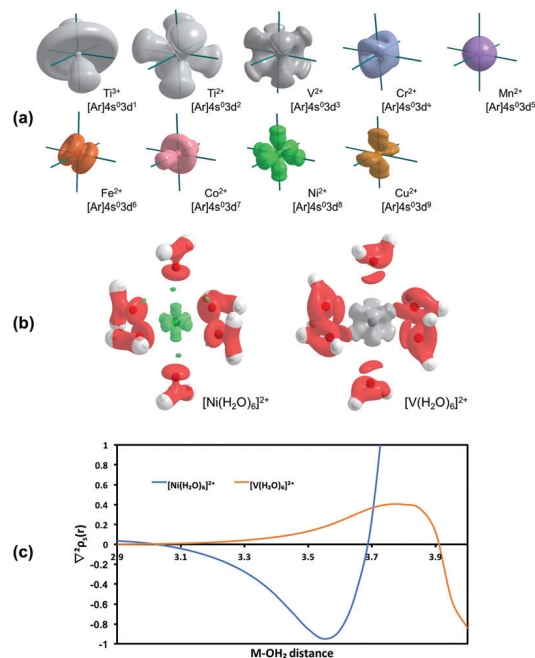


Fig. 1 (a) and (b) Isosurface ( $-0.001$ ) of the Laplacian of the spin density in metal aquo complexes with a different electronic configuration of the metal center. (c) Concentration and depletion of spin density, as a measure of the spin polarization, of the oxygen atom in the  $[V(H_2O)_6]^{2+}$  and  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  complexes.

configuration of the metal. For example,  $V^{2+}$  produces a polarization region where  $\nabla^2\rho_s(\mathbf{r}) > 0$ , is related to a larger concentration of  $\rho_\beta(\mathbf{r})$ , whereas in the case of  $Ni^{2+}$   $\nabla^2\rho_s(\mathbf{r}) < 0$ , it is dominated by the concentration of  $\rho_\alpha(\mathbf{r})$  (Fig. 1c). Nevertheless, spin density and its Laplacian do not give enough information to the full understanding of the role of the spin in the metal-ligand interaction or to determine the complex geometry. Instead, it seems that the  $\nabla^2\rho_s(\mathbf{r})$  just recovered the shape of the orbital density associated with an unpaired electron, which usually does not match with the complex geometry.

From Table 1, it is possible to find a relationship between the set of critical points, that constitute the atomic graph of a metal in the aquo complexes and the number and spin states of electrons in the d orbitals. This relationship generates a classification of the complexes in five groups, as depicted in Fig. 2. Metals with 1 or 6d electrons, *i.e.*, with configurations with just one  $\alpha$  or  $\beta$  electron, show the same distorted cubic distribution as the atomic graph, with a set of critical points<sup>6,8,12</sup> (Type I). Metals with 2 or 7d electrons ( $2\alpha$  or  $2\beta$ ) show a set<sup>6,8,12</sup> in a distorted sphere (Type II). A cubic distribution of critical points, with a set<sup>6,8,12</sup> is associated with metals with 3 or 8 electrons ( $3\alpha$  or  $3\beta$ ) in d orbitals (Type III). 4 or 9d electrons ( $4\alpha$  or  $4\beta$ ) show a semi-cubic shape and a set<sup>4,6,8</sup> (Type IV). Aspherical distribution is presented when the number of d electrons is 0, 5, or 10, with a set<sup>6,8,12</sup> (Type V). This classification is restricted to the octahedral symmetry, other symmetries could give a different set of AGs. There are some exceptional cases, such as  $Mn^{3+}$  and  $Fe^{2+}$ , which do not match perfectly with the expected atomic graphs (Types IV and I respectively); however,

Table 1 Metal aquo complexes  $[M(H_2O)_6]^{m+}$ , M is a metal of the first row of d block with oxidation state  $m^+$  and multiplicity  $2s + 1$ .  $\alpha$  and  $\beta$  are the spin electron occupation in the valence shell.  $[V(C), E, F]$  is the set of CPs that describe the atomic graph (AG).  $d_{CC}$  is the distance from the nucleus to the CC critical points in the AG

M	$m^+$	$2s + 1$	Configuration	$\alpha$	$\beta$	$[V(C), E, F]$	AG	$d_{CC}$ (Å)
Sc	3	1	$[Ar]4s^03d^0$	0	0	$[6(4), 12, 8]$	V	0.436
Sc	2	2	$[Ar]4s^03d^1$	1	0	$[8(3), 12, 6]$	I	0.434
Ti	3	2	$[Ar]4s^03d^1$	1	0	$[8(3), 12, 6]$	I	0.402
V	4	2	$[Ar]4s^03d^1$	1	0	$[8(3), 12, 6]$	I	0.377
Ti	2	3	$[Ar]4s^03d^2$	2	0	$[6(4), 12, 8]$	II	0.397
V	3	3	$[Ar]4s^03d^2$	2	0	$[6(4), 12, 8]$	II	0.370
V	2	4	$[Ar]4s^03d^3$	3	0	$[8(3), 12, 6]$	III	0.376
Cr	3	4	$[Ar]4s^03d^3$	3	0	$[8(3), 12, 6]$	III	0.354
Mn	4	4	$[Ar]4s^03d^3$	3	0	$[8(3), 12, 6]$	III	0.334
Cr	2	5	$[Ar]4s^03d^4$	4	0	$[4(4), 8, 6]$	IV	0.356
Mn	3	5	$[Ar]4s^03d^4$	4	0	$[6(2), 8, 4]$	IV'	0.337
Mn	2	6	$[Ar]4s^03d^5$	5	0	$[6(4), 12, 8]$	V	0.341
Fe	3	6	$[Ar]4s^03d^5$	5	0	$[6(4), 12, 8]$	V	0.322
Fe	2	5	$[Ar]4s^03d^6$	5	1	$[6(2), 8, 4]$	I'	0.319
Co	2	4	$[Ar]4s^03d^7$	5	2	$[6(4), 12, 8]$	II	0.298
Ni	3	4	$[Ar]4s^03d^7$	5	2	$[6(4), 12, 8]$	II	0.284
Ni	2	3	$[Ar]4s^03d^8$	5	3	$[8(3), 12, 6]$	III	0.287
Cu	2	2	$[Ar]4s^03d^9$	5	4	$[4(4), 8, 6]$	IV	0.277
Zn	2	1	$[Ar]4s^03d^{10}$	5	5	$[6(4), 12, 8]$	V	0.267

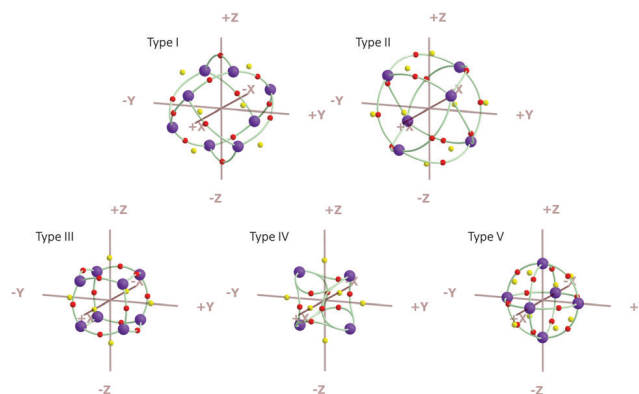


Fig. 2 Atomic graphs of metal centers in complexes  $[M(H_2O)_6]^{m+}$ , where M is first-row d-block metals with oxidation states  $m$ . Type I: 1 or 6d electrons with a set  $[8(3), 12, 6]$ . Type II: 2 or 7d electrons with a set  $[6(4), 12, 8]$ . Type III: 3 or 8d electrons with a set  $[8(3), 12, 6]$ . Type IV: 4 or 9d electrons with a set  $[4(4), 8, 6]$ . Type V: 0, 5 or 10d electrons with a set  $[6(4), 12, 8]$ . (3, +3) CPs in purple, (3, +1) CPs in red and (3, -1) CPs in yellow. The atomic graphs are described as a polyhedron, by the number of its vertices,  $V$  (charge concentrations and its connectivity,  $C$ ), its edges,  $E$ , and the faces,  $F$ ,  $[V(C), E, F]$ .

the distribution of CC is very similar to what is expected (see the ESI† for details). Another important characteristic of the AGs is the connectivity of CC. Types I and III have CC connectivity equal to 3, whereas the cases II and V shows connectivity equal to 4. The only difference between these AG pairs is the spatial orientation between CC and the ligands. In Types II and III AGs the ligands point to CD regions of the metal while in Types I and V, the ligands are directed towards the CC regions. Type IV has a different behavior with respect to the other AG types, because the CCs show connectivity equal to 4 and the ligands point to CD regions.

From these results, it is interesting to perform an analysis of the spin contributions to the atomic graphs to obtain a better

understanding of the origin of this classification of valence shell polarization patterns. First, it must be noted that every point of the real space can be split into spin components, as shown in eqn (4), giving two spin valence shells with their respective  $\alpha$  and  $\beta$  AGs. Second, each one of the orbitals, and its spin components, contributes to the total density in every point of the real space. Then, the atomic graphs are a consequence of the contribution of each and every molecular orbital, not just the valence orbitals or a specific set of orbitals. In fact, this approach is also valid within the free-orbital DFT approach,<sup>58</sup> from experimental density<sup>59</sup> or from that obtained by the machine learning methods.<sup>60,61</sup>

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \nabla^2\rho_\alpha(\mathbf{r}) + \nabla^2\rho_\beta(\mathbf{r}) = \sum_i \nabla^2|\phi_{i\alpha}(r)|^2 + \sum_i \nabla^2|\phi_{i\beta}(r)|^2 \quad (4)$$

From the set of  $\alpha$  and  $\beta$  natural spin orbitals, we obtained the  $\alpha$  and  $\beta$  atomic graphs for the metal center in each complex. These spin atomic graphs can also be classified within the same previously described five groups, based on their shapes and number of electrons in each spin valence shell. The atomic graph associated with the total electron density is, obviously, the result of the interaction between both spin atomic graphs, but in some cases, one spin atomic graph dominates the shape and the properties of the total atomic graph; however, in other cases, the total atomic graph is the blend of both spin atomic graphs. When both spin atomic graphs are superimposed, as in Fig. 3, it is possible to observe two possible situations about the interaction between their topological features: (i) two critical points (one from each spin shell) with the same range and signature<sup>62</sup> coincide in space, and (ii) the coincidence in the space of two critical points with a different signature. The first situation gives just an additive result, as in the coincidence of most (3, -1) and (3, +3) critical points. However, in the second situation, a charge concentration, (3, +3) CP, in the  $\alpha$  shell coincides with a charge depletion, (3, -1) CP, in the  $\beta$  shell, or *vice versa*, provoking a catastrophe process,<sup>63</sup> as shown in Fig. 4. In this case, the catastrophe is discontinuous and abrupt changes of the atomic graph due to the rise or vanish of a set of critical points, giving a new atomic graph. Space coincidence between the critical points provokes a catastrophe *via* a bifurcation mechanism.<sup>23</sup> It is possible to understand the catastrophe

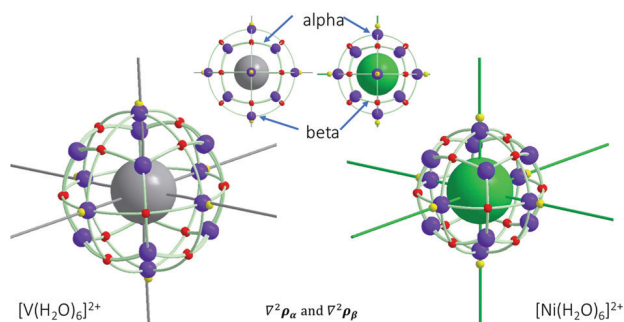


Fig. 3 The  $\alpha$  and  $\beta$  atomic graphs of complexes  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  and  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  are displayed together as they were overlapping.

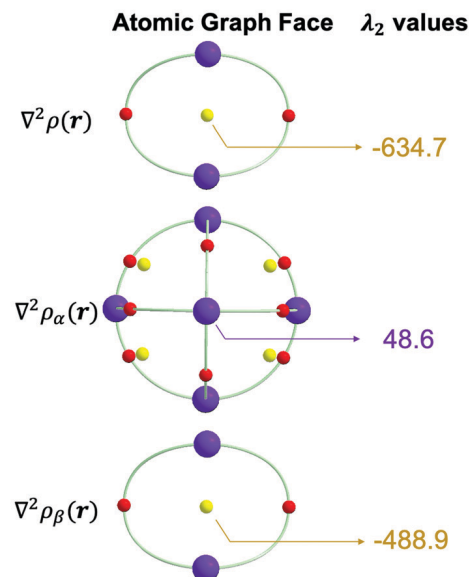
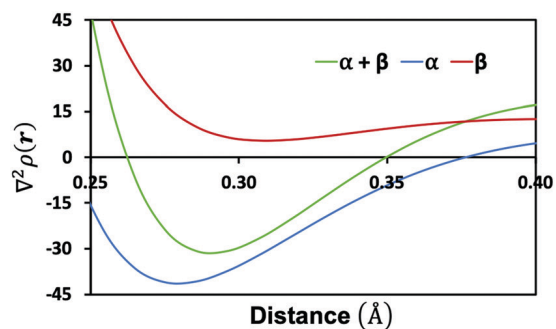


Fig. 4 As an example of a catastrophe process between the  $\alpha$  and  $\beta$  atomic graphs, here we present the face case of a Type IV atomic graph of the copper metal center within  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Top: The plot of  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  and its spin components in the direction from the metal core to the CC and the CD CPs. Bottom: The face of the atomic graphs and the value of the curvature in the  $y$  direction ( $\lambda_2$ ) on CPs of the  $\alpha$  and  $\beta$  shells that interact to produce the CD region in the total  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , due to the larger curvature in the  $\beta$  shell.

process thinking in the laplacian of a hypothetical density  $\nabla^2\rho' = \nabla^2\rho_\alpha + \lambda\nabla^2\rho_\beta$ , where  $\lambda$  is the control parameter that allows  $\nabla^2\rho' = \nabla^2\rho$  when  $\lambda = 1$ . The ESI<sup>1</sup> includes a movie of the evolution of  $\nabla^2\rho'$ . The result of this process depends on the magnitude of the curvatures in opposite directions. Equal magnitudes result in the annihilation of both critical points but with unequal magnitudes, and the topological contribution of one critical point remains. In this way, the charge depletion observed in the valence shell of a metal center originates with a catastrophe process, when the size of the depletion of one spin shell exceeds that of the concentration of the other spin shell. It is important because the charge depletion determines the position of the ligands, except when both spin shells are totally completed. In that case, the metal–ligand interaction is mainly ionic without bond directionality, looking for the best configuration of the ligands around a spherical distribution, in accordance with Gillespie's rules.<sup>6</sup>

There are some interesting features about the disposition of the spin shells. It is possible to observe a spin atomic graph

contraction as the atomic number increases, as seen in Table 2. Also, one can see that from Ti to Mn, the  $\alpha$  atomic graph is closer to the nucleus, whereas the  $\beta$  atomic graph is the inner shell, from Fe to Zn. The valence shell of the metal center is positioned at a distance defined by the average of  $\alpha$  and  $\beta$  shells. These situations are exemplified by the  $V^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  complexes and shown in Fig. 3. In both cases, the inner shell is the electron deficient one, whereas the full shell is the external one. The inner shell is  $\alpha$  for vanadium and  $\beta$  for nickel. Below, we describe the spin shell interactions in some specific cases, in high and low spin states and their energetic consequences.

### High spin

Two selected cases, with high spin configuration, are presented in Fig. 3,  $[V(H_2O)_6]^{2+}$  and  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  complexes. Both molecules show a type III atomic graph but with different electron configurations,  $[Ar]4s^03d^3$  for  $V^{2+}$  and  $[Ar]4s^03d^8$  for  $Ni^{2+}$ . In the case of  $V^{2+}$ , the shape of the incomplete  $\alpha$  shell (with three  $\alpha$  d electrons) dominates over that of the complete  $\beta$  shell (s and p electrons). In the  $Ni^{2+}$  case, the full  $\alpha$  shell (with five  $\alpha$  d electrons) is dominated by the incomplete  $\beta$  shell (with three  $\beta$  d electrons). In both cases, the shape of the distribution is determined by the form of the deficient spin component, whereas the complete one is a spherical distribution that modulates the total values. The local dominance of one spin shell over the other determines the final topological features in the atomic graph. Other examples with the same behavior are the metal aquo complexes with  $Fe^{2+}$  (Type I),  $Ni^{3+}$  (Type II),  $Ni^{2+}$  (Type III),  $Cu^{2+}$  (Type IV), and  $Zn^{2+}$  (Type V), shown in Fig. 5. All these metals have five  $\alpha$  d electrons with a spherical shape with charge concentrations toward the ligands. On the other hand, the ligands point to charge depletion of the  $\beta$  atomic graphs.

### Low spin

Two examples with low spin configuration are  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$  and  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ , presented also in Fig. 5. The  $Cr^{2+}$  atom, with three  $\alpha$  and one  $\beta$  electrons, presents a type II atomic graph, which is the product of the interaction between a rotating type III  $\alpha$  AG and a distorted type I  $\beta$  AG, which involves several catastrophe processes, but it is clear that some topological features come from the addition of the coincident characteristics of both shells; however, some CCs can be assigned only to the  $\beta$  sphere. In the case of the  $Co^{2+}$  atom, the type III atomic graph is the result of the merging of a type IV  $\alpha$  shell (4 electrons) and a type III  $\beta$  shell (3 electrons), where the CCs of the  $\alpha$  shell do not remain in the final AG.

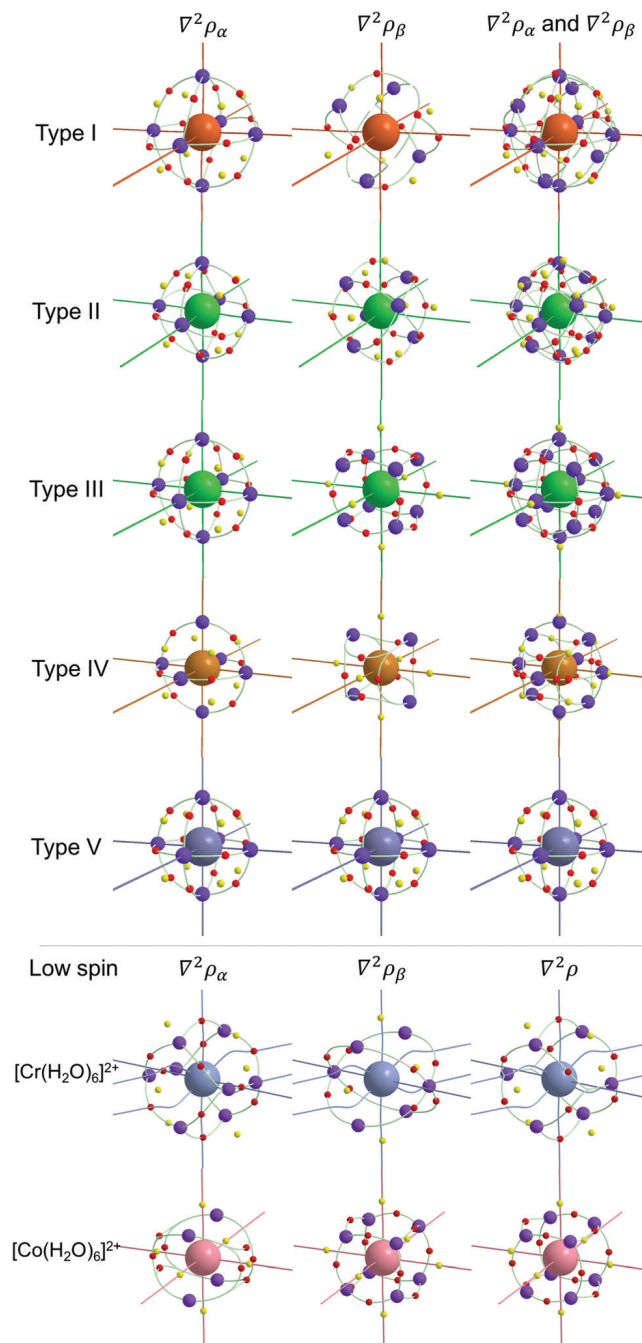


Fig. 5 Comparison between  $\alpha$  and  $\beta$  atomic graphs of the five different atomic graph types of aquo complexes. Type I:  $Fe^{2+}$ , Type II:  $Ni^{3+}$ , Type III:  $Ni^{2+}$ , Type IV:  $Cu^{2+}$ , Type V:  $Zn^{2+}$ . Atomic graphs for  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$  and  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  complexes with low spin electron configuration.

Table 2 Distance between metal centre and critical points (3, +3) in the atomic graph of  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ,  $\nabla^2\rho_\alpha(\mathbf{r})$  and  $\nabla^2\rho_\beta(\mathbf{r})$  for the  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  complexes,  $\Delta d = d_{\nabla^2\rho_\alpha(\mathbf{r})} - d_{\nabla^2\rho_\beta(\mathbf{r})}$

M	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	0.434	0.397	0.376	0.356	0.341	0.319	0.298	0.287	0.277	0.267
$\nabla^2\rho_\alpha(\mathbf{r})$	0.428	0.386	0.366	0.348	0.336	0.319	0.304	0.290	0.280	0.267
$\nabla^2\rho_\beta(\mathbf{r})$	0.440	0.412	0.388	0.367	0.349	0.317	0.290	0.281	0.272	0.267
$\Delta d$	-0.011	-0.026	-0.022	-0.019	-0.013	0.002	0.014	0.009	0.008	0.000

## Evolution of the metal–ligand interaction

To understand the effect of the ligand's position on the distribution of CC and CD in the valence shell of the metal center, we analyzed the metal–ligand approaching process at the MP2/def2-TZVPD theoretical level. In this process, as the metal center and the water molecules get closer, one can find a distance where the spin density begins to be transferred from the metal to the ligand, (STD: spin transfer distance), reaching the maximum transfer at the equilibrium distance, as shown in Fig. 6. The spin density relocation process is smooth in all the complexes. This behavior is not observed in the case of Zinc, because it received the same amount of  $\alpha$  and  $\beta$  density. STD is an interesting value because it determines the communication of the spin information between two chemical species. If we focus on the  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  complex, with a cubic distribution of CCs, it is possible to observe four CC regions (in a 2D contour plot) on the metal with two different orientations during the approaching process, as described in Fig. 7. In this figure, one observes that the distribution of CC regions in the valence shell (four CC regions in 2D and Type III atomic graph in 3D) is the same at every distance but its orientation differs. From 5.50 Å to 4.00 Å, CC regions in the ligand point to CC regions in the metal center but from 3.5 Å to the metal–ligand equilibrium distance (2.08 Å), CC regions in the ligand point to CD regions of the metal center. Between 3.50 and 4.00 Å, the ligands affect the electron distribution of the valence shell of the metal significantly and its atomic graph rotates to allow the CC regions of the ligands to point to CD sites in the metal valence shell and maximizes the metal–ligand interaction. The rotation point coincides with the STD.

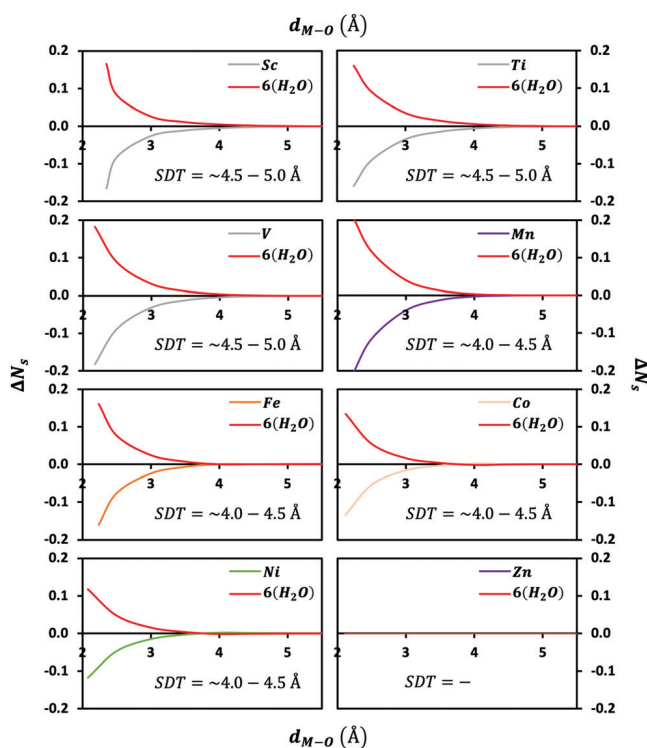


Fig. 6 Changes in spin population with the M–O distance in  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  complexes.

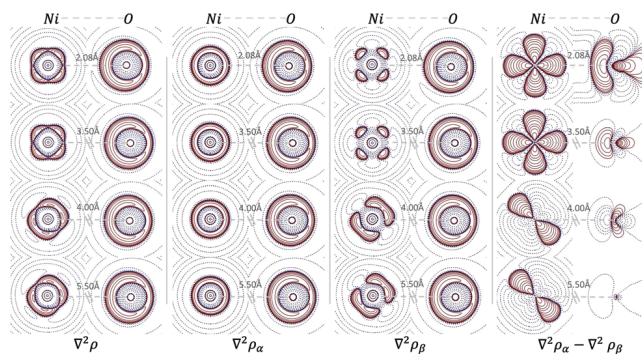


Fig. 7 Contours of the Laplacian of electron density and its spin components during the changes of metal–ligand distance in the  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  complex. Metal center on the left side and oxygen atom on the right side of each contour.

## Spin energetic interactions

To understand the energetic consequences of the spin shell interactions, we obtained the spin contributions to the atomic energies, using the interacting quantum atoms (IQA) energy partition scheme.<sup>41</sup> The IQA approach splits the molecular space into topological atoms, based on the gradient of electron density as QTAIM defines. Within the IQA scheme,  $E(A)$  is the full atomic energy of atom A, which is composed of two parts,  $E_{\text{intra}}(A)$ , the intra-atomic energy of atom A, and  $E_{\text{inter}}(A,B)$ , the interatomic interaction energy between atoms A and B (eqn (5)).  $E_{\text{intra}}(A)$  comprises the kinetic energy of the electrons ( $T(A)$ ), the electron–electron repulsive potential energy ( $V_{\text{ee}}(A,A)$ ) and the electron–nucleus attractive potential energy ( $V_{\text{ne}}(A,A)$ ) within the atom A.  $V_{\text{ee}}(A,A)$  includes the coulombic, exchange, and correlation effect that occurs between two electrons within the atomic basin.

$$E(A) = E_{\text{intra}}(A) + \frac{1}{2} \sum_{B \neq A} E_{\text{inter}}(A, B) \quad (5)$$

Ruiz *et al.* developed the spin partition of IQA energies,<sup>46</sup> based on the Mcweeny development described in eqn (1).<sup>28</sup> In this way,  $E_{\text{intra}}(A)$  can be split into spin components, giving  $\alpha$  and  $\beta$  intra-atomic energies ( $E_{\text{intra-}\alpha\alpha}(A)$  and  $E_{\text{intra-}\beta\beta}(A)$ ) plus a term related to repulsive potential energy due to the interaction of  $\alpha$  and  $\beta$  electrons,  $V_{\text{ee-}\alpha\beta}$ , as shown in eqn (6), whereas eqn (7), describe the composition of spin components of  $E_{\text{intra}}$ . From these equations, it is possible to recover the spin factors proposed by Linnett.  $V_{\text{ee-}\alpha\alpha}(A,A)$  and  $V_{\text{ee-}\beta\beta}(A,A)$  can be associated with the “spin correlation” and  $V_{\text{ee-}\alpha\beta}(A,A)$  with the “charge correlation”.

$$E_{\text{intra}}(A) = E_{\text{intra-}\alpha\alpha}(A) + E_{\text{intra-}\beta\beta}(A) + V_{\text{ee-}\alpha\beta}(A,A) \quad (6)$$

$$E_{\text{intra-}\alpha\alpha}(A) = T_{\alpha}(A) + \frac{1}{2}V_{\text{en-}\alpha}(A) + \frac{1}{2}V_{\text{ne-}\alpha}(A) + V_{\text{ee-}\alpha\alpha}(A, A)$$

$$E_{\text{intra-}\beta\beta}(A) = T_{\beta}(A) + \frac{1}{2}V_{\text{en-}\beta}(A) + \frac{1}{2}V_{\text{ne-}\beta}(A) + V_{\text{ee-}\beta\beta}(A, A) \quad (7)$$

The distortion of the valence shell is closely related with the IQA intra-atomic energy. To focus on this phenomenon, we decided to analyze the changes in the energetic properties

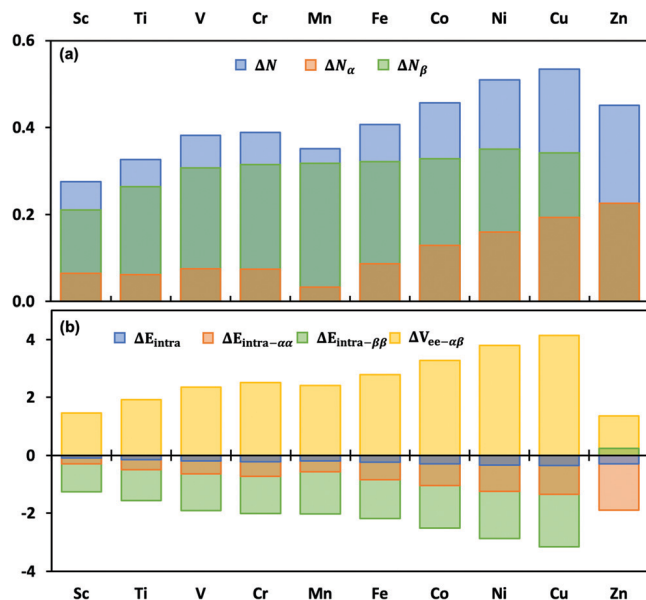


Fig. 8 (a) Atomic electron population changes associated with the formation of the hexa-aquo complexes, and (b) energetic contributions to the  $E_{\text{intra}}(\text{M})$  of the metal center in hexa-aquo complexes,  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

associated with the formation of the complexes, then we used the difference between the complex and the isolated species,  $\Delta P = P_{\text{complex}} - [P_{\text{M}^{2+}} + P_{6\text{H}_2\text{O}}]$ , where  $P$  is an energetic property. Fig. 8 shows the changes in  $E_{\text{intra}}(\text{A})$ , and its spin contributions, of the first row of the transition metals in the hexa-aquo complexes. In these molecules, the ligand to metal charge transfer provokes a destabilization of the ligand atoms, along with a stabilization of the metal center due to the reduction of the  $\alpha$  and  $\beta$  intra-atomic energies, in a more significant way than the  $\alpha$ - $\beta$  repulsion increases. The stabilization originates from the increment of the intra-atomic nuclear-electron interactions within the metal, with a more considerable attraction to the  $\beta$  electrons than to the  $\alpha$  ones, which is the reason why  $E_{\text{intra-}\beta\beta}(\text{A})$  present a greater stabilization. From Sc to Zn, it is possible to observe that  $E_{\text{intra}}(\text{M})$  decreases with the atomic number, whereas  $V_{\text{ee-}\alpha\beta}(\text{M})$  increases but always maintains these relationships  $|\Delta E_{\text{intra-}\alpha\alpha}(\text{M}) + \Delta E_{\text{intra-}\beta\beta}(\text{M})| > \Delta V_{\text{ee-}\alpha\beta}(\text{M})$  and  $\Delta E_{\text{intra-}\alpha\alpha}(\text{M}) > \Delta E_{\text{intra-}\beta\beta}(\text{M})$ . The question that arises at this point is how the polarization of the valence shell is related to the intra-atomic energy of the metal.

It is possible to trace the stabilization of the metal complexes in both spin components. The electron transfer from the ligand increases the nuclear-electron attractions within the metal along with an increment of the electron-electron repulsion. The  $\beta$  component values are always greater than the  $\alpha$  ones, as the atomic number of the metal center increases. The changes in kinetic energy play a key role in the weight of each spin component of total intra-atomic energy. Taking the examples of V and Ni complexes in Table 3,  $\Delta T_{\alpha}$  has a stabilizing role in the formation of  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , whereas its change stays close to zero in the formation of  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . On the other hand,  $\Delta T_{\beta}$  destabilizes the complex formation. Although the stabilization of the  $\beta$  component is greater than the  $\alpha$  one, the

Table 3 Spin components of  $E_{\text{intra}}$  for complexes  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  and  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Relative to the isolated metal atoms and the water molecule

	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$		$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	
	V	$6(\text{H}_2\text{O})$	Ni	$6(\text{H}_2\text{O})$
$\Delta E_{\text{intra-}\alpha\alpha}$	-0.64	-3.47	-1.24	-3.68
$\Delta T_{\alpha}$	-0.38	0.03	0.05	0.36
$\Delta V_{\text{ne-}\alpha}$	-1.15	-1.24	-2.69	-1.95
$\Delta V_{\text{ee-}\alpha\alpha}$	0.89	-2.25	1.40	-2.09
$\Delta E_{\text{intra-}\beta\beta}$	-1.91	-3.56	-2.88	-3.16
$\Delta T_{\beta}$	0.71	-0.08	0.41	-0.41
$\Delta V_{\text{ne-}\beta}$	-3.99	-1.16	-5.60	-0.22
$\Delta V_{\text{ee-}\beta\beta}$	1.38	-2.33	2.31	-2.54
$\Delta V_{\text{ee-}\alpha\beta}$	2.35	7.84	3.79	7.70

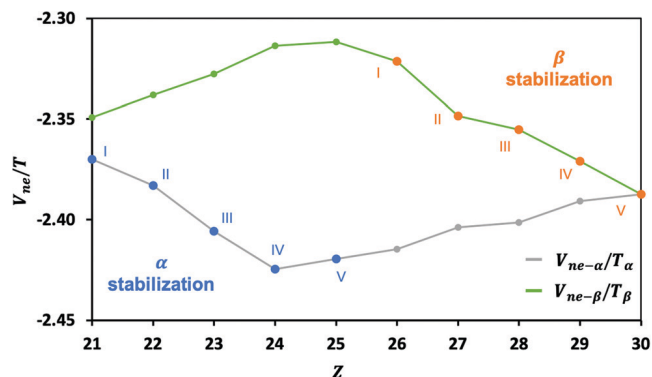


Fig. 9 Relationship between  $V_{\text{ne}}(\text{A,A})/T(\text{A})$  (absolute values) and atomic number,  $Z$ , of the metal center in  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  complexes. The  $\alpha$  and  $\beta$  components are shown as gray and green lines respectively. The numbers in each point correspond to the type of atomic graph presented by the metal center.

difference between both components is smaller in the case of the vanadium complex due to  $\Delta T_{\alpha}$ .

The importance of this point is made clear by analyzing the ratio  $V_{\text{ne}}(\text{A,A})/T(\text{A})$  for each spin component, in which the systematic analysis is presented in Fig. 9. This figure shows how the  $\alpha$  and  $\beta$  components of the ratio  $V_{\text{ne}}(\text{A,A})/T(\text{A})$  values change as the atomic number of the metal center increase.  $T(\text{A})$  is a modulator that allows the comparison between the complexes with different transition elements. From  $Z = 21$  to  $Z = 30$ , the  $\alpha$  and  $\beta$   $V_{\text{ne}}(\text{A,A})/T(\text{A})$  values follow opposite trends, each one with two sections with opposing slopes. In both cases, the negative slopes are steeper than the positive ones, and they describe the stabilization of the metal center with the increase of the interaction between the nucleus and the  $\alpha$  electrons for  $Z = 21$ -25, or the  $\beta$  electrons for  $Z = 26$ -30. In this way, the stabilization of the metal center depends on the incomplete spin component as the distribution of critical points in the atomic graphs. It is possible to observe that each point in the negative slope section can be associated with an AG.

To support the aforementioned points, Fig. 10 shows the isosurfaces of  $\nabla^2 V_{\text{ne-}\alpha}(\text{A,A})/T_{\alpha}(\text{A})$  and  $\nabla^2 V_{\text{ne-}\beta}(\text{A,A})/T_{\beta}(\text{A})$  for  $\text{V}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  in hexa-aquo complexes. As in Fig. 5, the  $\alpha$  component gives the same feature as  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  for  $\text{V}^{2+}$  and  $\beta$  for  $\text{Ni}^{2+}$ , both have a Type III atomic graph (a cubic distribution). We have to say that  $\nabla^2 V_{\text{ne}}(\text{A,A})$  is the origin of this behavior, where it is

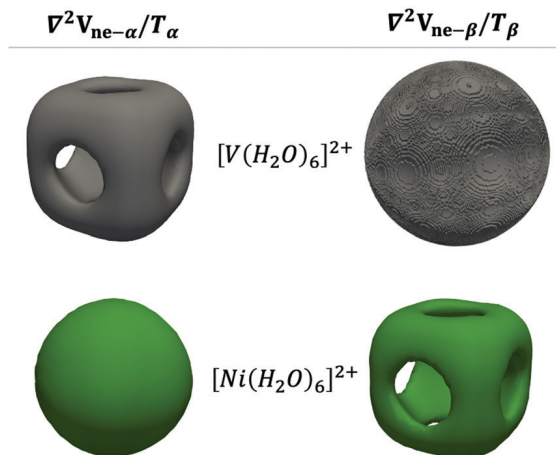


Fig. 10 Isosurfaces (0.001) of  $\nabla^2 V_{ne}(A,A)/T(A)$  for the  $\alpha$  and  $\beta$  spin components in the  $[V(H_2O)_6]^{2+}$  and  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  complexes.

possible to relate a charge concentration with the maxima of the nuclear–electron interactions. We already reported the possible isomorphism between  $\nabla^2 V_{ne}(\mathbf{r})$  and  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  in the explanation of the origin of the photo-induced geometrical change of copper(i) complexes.<sup>24</sup>

Using the metal–ligand approaching process again, it is possible to analyze the energetic changes that produce the stabilization of the metal complexes. The IQA approach at the MP2 level give us a qualitative picture of this process because the sum of the IQA atomic energy does not correspond to the molecular energy due to the Muller approximation of the two-electron density matrix.<sup>47,48</sup> Fig. 11 shows the evolution of changes in different components of the IQA energies for metal centers ( $V^{2+}$  and  $Ni^{2+}$ ) and the six water molecules. We focus our attention on the  $\Delta V_{ee-\alpha\beta(A,A)}$ , the spin versions of the intra-atomic energy,  $\Delta E_{intra-s}(A)$  (eqn (8)), the electron–nucleus attractive potential energy,  $\Delta V_{ne-s}(A,A)$  (eqn (9)) and the electron–electron repulsive potential energy,  $\Delta V_{ee-s}(A,A)$  (eqn (10)). As the ligands approach, there is an increase in the repulsion between the  $\alpha$  and  $\beta$  shells within the metal, due to the increase of the electron population transferred from the ligand. Regarding the evolution of  $\Delta E_{intra-s}(M)$  and  $\Delta V_{ne-s}(M,M)$ , both present similar behaviors, a gradual increase as the metal–ligand distance approaches equilibrium while  $\Delta V_{ee-s}(M,M)$  turns negative. The spin energies are the reflection of the competition between  $\alpha$  and  $\beta$  changes, in these cases, the greater changes of the  $\beta$  energy components are the common features for both metals. On the other hand, the  $\Delta E_{intra-s}(L)$  remains close to zero for the  $V^{2+}$  complex, or becomes slightly negative for the  $Ni^{2+}$  complex because the changes in  $\alpha$  and  $\beta$  shells are very similar. Something very important to notice is the distance where the changes happen.  $\Delta V_{ee-\alpha\beta}(M,M)$  begins to increase at SDT, whereas the effects within each spin shell occur at a shorter distance. These results show that the first stage of the process involves the repulsion between  $\alpha$  and  $\beta$  electrons. Then, in a second step, the stabilization of the metal results from the balance between the changes in the attractive and repulsive spin potential energies.

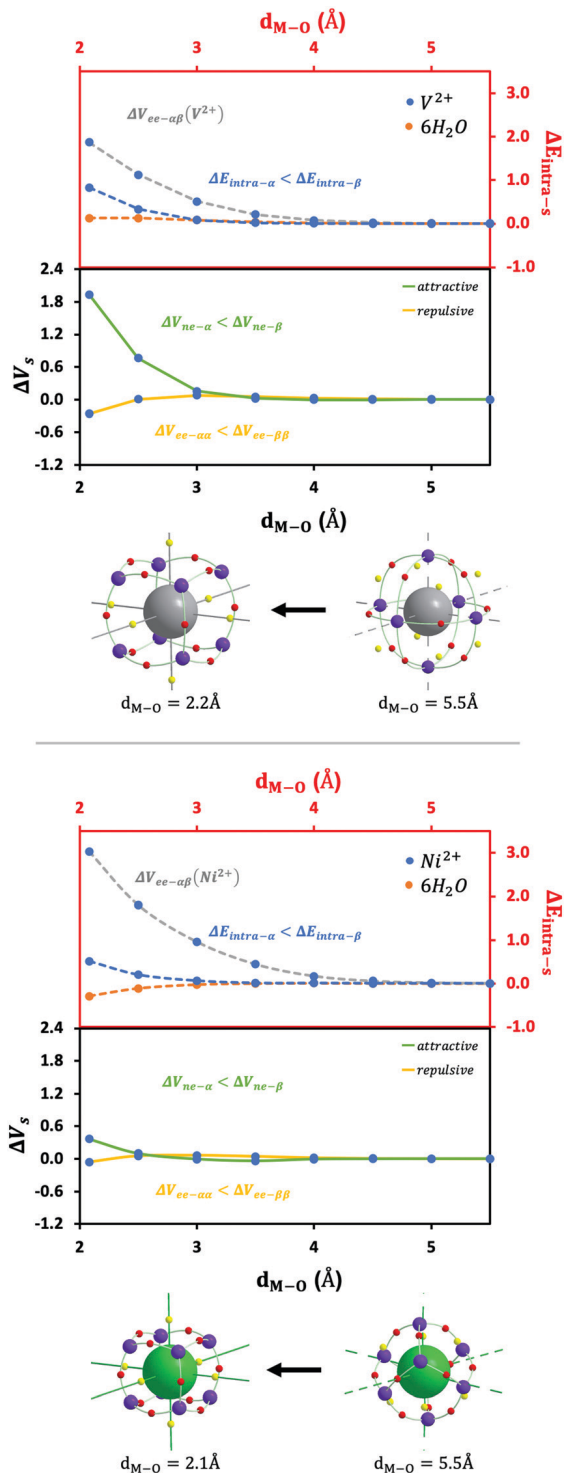


Fig. 11 Changes in spin intra-atomic energy,  $\Delta E_{intra-s}$ , the spin electron–nucleus attractive potential energy,  $\Delta V_{ne-s}(A,A)$ , and the spin electron–electron repulsive potential energy,  $\Delta V_{ee-s}(A,A)$ , as the metal–ligand distance decreases in complexes  $[V(H_2O)_6]^{2+}$  and  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ .

$$\Delta E_{intra-s}(A) = \Delta E_{intra-\alpha\alpha}(A) - \Delta E_{intra-\beta\beta}(A) \quad (8)$$

$$\Delta V_{ne-s}(A,A) = \Delta V_{ne-\alpha}(A,A) - \Delta V_{ne-\beta}(A,A) \quad (9)$$

$$\Delta V_{ee-s}(A,A) = \Delta V_{ee-\alpha\alpha}(A,A) - \Delta V_{ee-\beta\beta}(A,A) \quad (10)$$

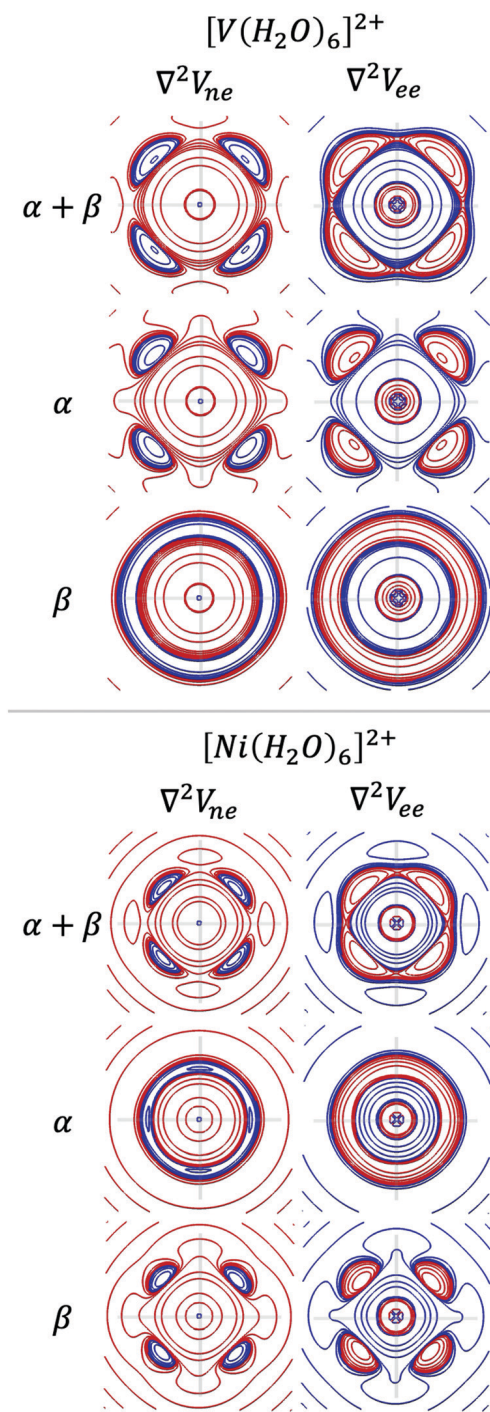


Fig. 12 Contours of  $\nabla^2 V_{ne}(\mathbf{r})$  and  $\nabla^2 V_{ee}(\mathbf{r})$  for total electron density and its spin components in  $[V(H_2O)_6]^{2+}$  and  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  complexes at the equatorial plane. Positive values in blue and negative values in red. Lines in gray represent the direction of the ligands.

Commonly, the chemical analyses focus on the electron–electron interactions to explain the structural phenomena, where one can think that the formation of the complex only depends on the increase in the electron–electron repulsion, which should be minimized as the Linnett–Gillespie model states. This kind of analysis underestimates the attractive side of this process, where an increase of the nucleus–electron

attraction must exceed any increment in repulsive interactions, to maintain the stability of the atom. The balance between attractive and repulsive interactions can also be traced to spin shells. In this context, Fig. 12 shows the Laplacian of the attractive and repulsive potential energies,  $\nabla^2 V_{ne}(\mathbf{r})$  and  $\nabla^2 V_{ee}(\mathbf{r})$ , respectively. The distribution of concentration regions of these fields is very similar to the contours for  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  in Fig. 7. The concentration regions in  $\Delta V_{ne}(\mathbf{r})$  are minimums in the Laplacian function while the  $\Delta V_{ee}(\mathbf{r})$  are maximums, due to the sign in the original scalar field. It is also possible to identify the valence shell in these energetic fields, where it is clear that the polarization of the electron density is accompanied by an increase of the nucleus–electron attraction and the electron–electron repulsion in the same regions, *i.e.*, when the electron density in the valence shell redistributes to regions where the nucleus–electron attraction is maximum, along with the corresponding increase in repulsive interactions between electrons. It is important to emphasize that the incomplete spin shell determines the concentration regions in the attractive and repulsive potential energies.

The mechanism involved in the interaction between  $\alpha$  and  $\beta$  shells is slightly different from that assumed by Linnett and Gillespie. Given a perturbation provoked by a ligand, in each spin shell the metal electron density redistributes to maximize the nuclear–electron interaction to compensate for the emergence of the electron–electron repulsion concentrations. Then, the spin shells interact through several catastrophe processes to produce the density and energetic feature of the metal valence shell.

## 4 Conclusions

In this paper, we started from the Linnett–Gillespie approach for the molecular geometry to study the spin components of the electron density and atomic energies. We focused our attention on the properties of the atomic graph, a topological object that summarises the charge concentration with a depletion in the spin valence shells of an atom in a molecule or a metal within a complex. We found that an atomic graph is the result of catastrophe processes between the  $\alpha$  and  $\beta$  components, where the local dominance of one spin shell over the other determines the final shape of the atomic graph and the disposition of the ligand in the coordination sphere. In this approach, it is possible to find the distance that determines the communication of the spin information between two chemical species. We also found that the separations between charge concentration in the valence shell of the metal, the shape of the atomic graph, is the product of the maximization of the nucleus–electron interactions in each spin shell to compensate the emergence of the electron–electron repulsion concentrations. Unlike the Linnett–Gillespie model, which stands only on the electron–electron repulsion, our approach also includes the attractive side of the process.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

The authors acknowledge CONACyT-México (Grants CB 220392 and 293294), and PAPIIT/DGAPA/UNAM (Grants IN202717, IN212520) for financial support, and DGTIC-UNAM (LANCAD-UNAM-DGTIC-194) for the computer time. We thank Prof. C. Matta for the suggestions to the manuscript.

## Notes and references

- J. Linnett, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 2643–2653.
- J. Linnett and A. Poe, *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 1033–1041.
- C. Mellish and J. Linnett, *Trans. Faraday Soc.*, 1954, **50**, 657–664.
- R. J. Gillespie, *Chem. Soc. Rev.*, 1992, **21**, 59–69.
- R. F. Bader, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **197**, 71–94.
- R. J. Gillespie, I. Bytheway, T.-H. Tang and R. F. Bader, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 3954–3963.
- R. F. Bader, R. J. Gillespie and P. J. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 7329–7336.
- P. J. MacDougall, M. B. Hall, R. F. Bader and J. R. Cheeseman, *Can. J. Chem.*, 1989, **67**, 1842–1846.
- R. Bader and G. Heard, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 8789–8798.
- W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, M. Tafipolsky, G. S. McGrady and E. Gullo, *Chem. – Eur. J.*, 2003, **9**, 6057–6070.
- J. Munárriz, M. Calatayud and J. Contreras-García, *Chem. – Eur. J.*, 2019, **25**, 10938–10945.
- I. Bytheway, R. J. Gillespie, T.-H. Tang and R. F. Bader, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 2407–2414.
- R. F. Bader, R. J. Gillespie and F. Martín, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **290**, 488–494.
- P. Popelier, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **197**, 169–189.
- K. Collard and G. G. Hall, *Int. J. Quantum Chem.*, 1977, **12**, 623–637.
- N. O. Malcolm and P. L. Popelier, *Faraday Discuss.*, 2003, **124**, 353–363.
- M. Kohout, A. Savin and H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**, 1928–1942.
- P. L. Popelier, J. Burke and N. O. Malcolm, *Int. J. Quantum Chem.*, 2003, **92**, 326–336.
- F. Cortés-Guzmán and R. F. Bader, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 633–662.
- P. Macchi and A. Sironi, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **238**, 383–412.
- N. O. Malcolm and P. L. Popelier, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 7638–7645.
- J. E. Barquera-Lozada, A. Obenhuber, C. Hauf and W. Scherer, *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 4304–4315.
- F. Cortés-Guzmán, R. M. Gómez, T. Rocha-Rinza, M. A. Sánchez-Obregón and J. M. Guevara-Vela, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 12924–12932.
- L. Gutiérrez-Arzaluz, D. I. Ramírez-Palma, L. G. Ramírez-Palma, J. E. Barquera-Lozada, J. Peon and F. Cortés-Guzmán, *Chem. – Eur. J.*, 2019, **25**, 775–784.
- P. Macchi, D. M. Proserpio and A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 13429–13435.
- R. F. Bader, A. Streitwieser, A. Neuhaus, K. E. Laidig and P. Speers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 4959–4965.
- S. Azami, *ChemPhysChem*, 2015, **16**, 3842–3845.
- R. McWeeny and Y. Mizuno, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 1961, **259**, 554–577.
- J. Cirujeda, J. Vidal-Gancedo, O. Jürgens, F. Mota, J. J. Novoa, C. Rovira and J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 11393–11405.
- A. Maki, R. Allendoerfer, J. Danner and R. Keys, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 4225–4231.
- W. Buma, E. Groenen, J. Schmidt and R. De Beer, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 6549–6565.
- M. Deutsch, B. Gillon, N. Claiser, J.-M. Gillet, C. Lecomte and M. Souhassou, *IUCrJ*, 2014, **1**, 194–199.
- G. Macetti, L. Lo Presti and C. Gatti, *J. Comput. Chem.*, 2018, **39**, 587–603.
- L. J. Giles, A. Grigoropoulos and R. K. Szilagyi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, 2677–2690.
- E. Ruiz, J. Cirera and S. Alvarez, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 2649–2660.
- J. Cano, E. Ruiz, S. Alvarez and M. Verdaguer, *Comments Inorg. Chem.*, 1998, **20**, 27–56.
- C. K. Jørgensen, *Structure and Bonding*, Springer, 1966, pp. 3–31.
- C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6158–6169.
- D. Rappoport and F. Furche, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 134105.
- C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 618.
- M. Blanco, A. Martín Pendás and E. Francisco, *J. Chem. Theory Comput.*, 2005, **1**, 1096–1109.
- P. Maxwell, Á. M. Pendás and P. L. Popelier, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 20986–21000.
- A. ToddKeith, AIMAll (Version 19.10.12), TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2019, aim.tkgristmill.com.
- C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6158–6170.
- C. A. Guido, E. Brémond, C. Adamo and P. Cortona, *J. Chem. Phys.*, 2013, **138**, 021104.
- I. Ruiz, E. Matito, F. J. Holgun-Gallego, E. Francisco, Á. M. Pendás and T. Rocha-Rinza, *Theor. Chem. Acc.*, 2016, **135**, 209.
- A. F. Silva and P. L. Popelier, *J. Mol. Model.*, 2018, **24**, 201.
- I. Cukrowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 10244–10260.
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar,

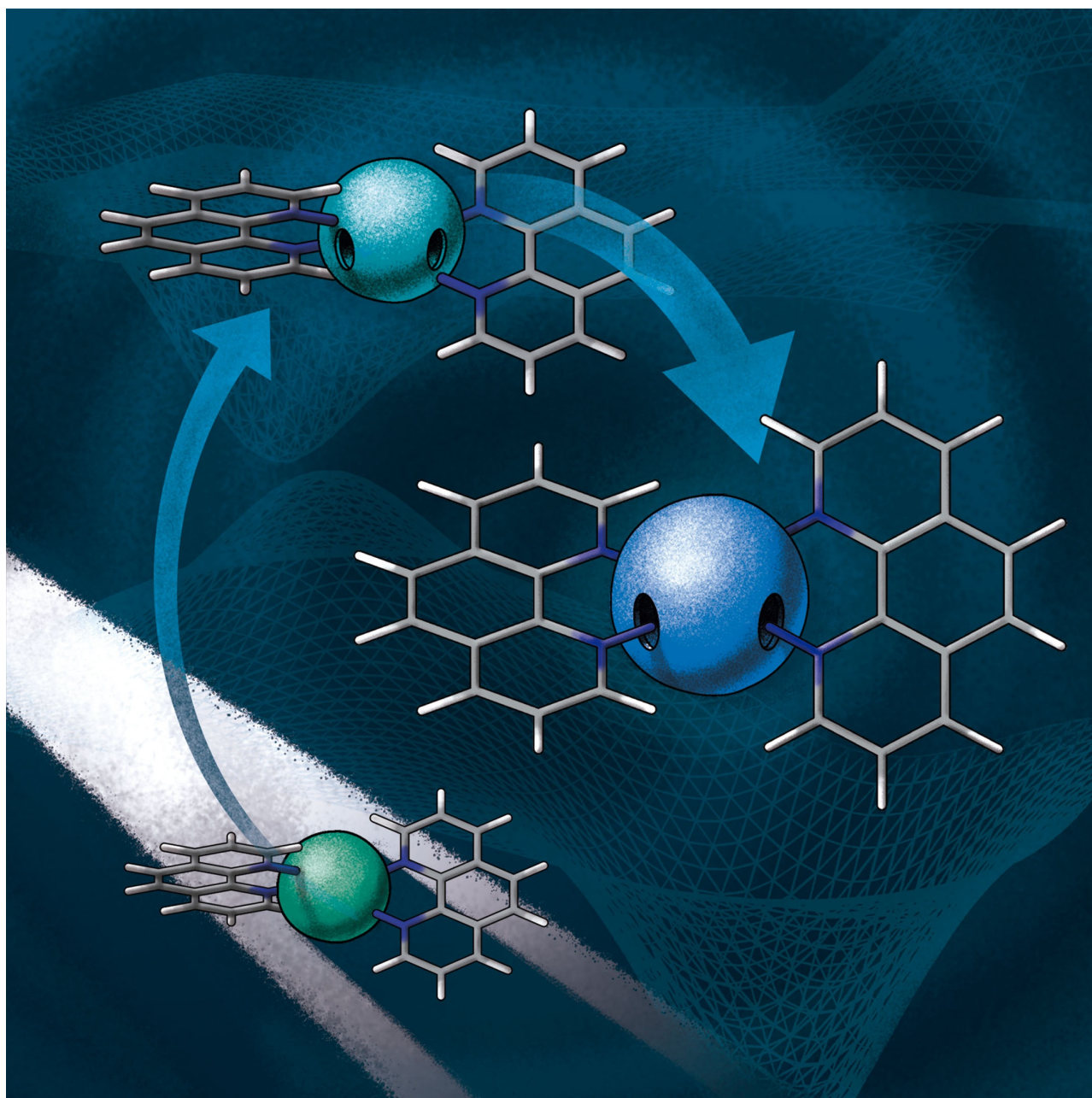


- J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman and D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision C.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- 50 T. Lu and F. Chen, *J. Comput. Chem.*, 2012, **33**, 580–592.
- 51 J. Ahrens, B. Geveci and C. Law, *The visualization handbook*, 2005, vol. 717.
- 52 U. Ayachit, *The paraview guide: a parallel visualization application*, Kitware, Inc., 2015.
- 53 B. Kallies and R. Meier, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 3101–3112.
- 54 H. Tachikawa, T. Ichikawa and H. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 982–987.
- 55 R. Aakesson, L. G. Pettersson, M. Sandstroem and U. Wahlgren, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 8691–8704.
- 56 R. Aakesson, L. G. Pettersson, M. Sandstroem, P. E. Siegbahn and U. Wahlgren, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 10773–10779.
- 57 F. P. Rotzinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 6760–6766.
- 58 V. L. Lignères and E. A. Carter, *Handbook of materials modeling*, Springer, 2005, pp. 137–148.
- 59 L. J. Farrugia and C. Evans, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 8834–8848.
- 60 A. Grisafi, A. Fabrizio, B. Meyer, D. M. Wilkins, C. Corminboeuf and M. Ceriotti, *ACS Cent. Sci.*, 2018, **5**, 57–64.
- 61 A. Fabrizio, A. Grisafi, B. Meyer, M. Ceriotti and C. Corminboeuf, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 9424–9432.
- 62 R. F. Bader, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 893–928.
- 63 R. F. Bader, T. T. Nguyen-Dang and Y. Tal, *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**, 4316–4329.

Photochemistry | *Hot Paper* |

## Origin of the Photoinduced Geometrical Change of Copper(I) Complexes from the Quantum Chemical Topology View

Luis Gutiérrez-Arzaluz<sup>†</sup>, David Ignacio Ramírez-Palma<sup>†</sup>, Lillian G. Ramírez-Palma,  
José Enrique Barquera-Lozada, Jorge Peon, and Fernando Cortés-Guzmán<sup>\*[a]</sup>



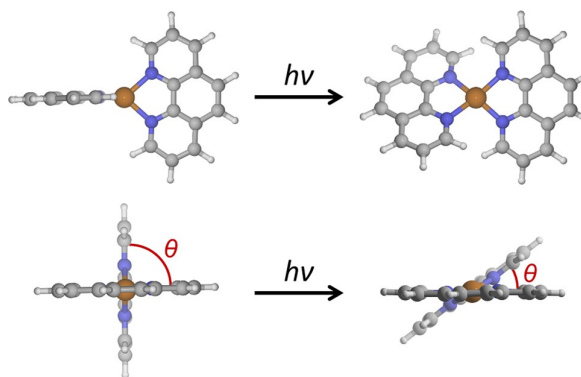
**Abstract:** Copper(I) complexes (CICs) are of great interest due to their applications as redox mediators and molecular switches. CICs present drastic geometrical change in their excited states, which interferes with their luminescence properties. The photophysical process has been extensively studied by several time-resolved methods to gain an understanding of the dynamics and mechanism of the torsion, which has been explained in terms of a Jahn–Teller effect. Here, we propose an alternative explanation for the photoinduced structural change of CICs, based on electron density redistribution. After photoexcitation of a CIC ( $S_0 \rightarrow S_1$ ), a metal-to-ligand charge transfer stabilizes the ligand and destabilizes the metal. A subsequent electron transfer, through an intersystem crossing process, followed by an internal conversion ( $S_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_1$ ), intensifies the energetic differences be-

tween the metal and ligand within the complex. The energy profile of each state is the result of the balance between metal and ligand energy changes. The loss of electrons originates an increase in the attractive potential energy within the copper basin, which is not compensated by the associated reduction of the repulsive atomic potential. To counterbalance the atomic destabilization, the valence shell of the copper center is polarized (defined by  $\nabla^2\rho(r)$  and  $\nabla^2V_{ne}(r)$ ) during the deactivation path. This polarization increases the magnitude of the intra-atomic nuclear–electron interactions within the copper atom and provokes the flattening of the structure to obtain the geometry with the maximum interaction between the charge depletions of the metal and the charge concentrations of the ligand.

## Introduction

The photophysical and -chemical properties of copper(I) complexes (CICs) with bis-dimine ligands, such as 1,10-phenanthroline (phen) and its 2,9-disubstituted derivatives, have been of great interest due to the drastic geometrical change observed after excitation and relaxation.<sup>[1]</sup> These copper complexes are being studied because of their applications as redox mediators<sup>[2,3]</sup> and hole-transport materials in dye-sensitized solar cells,<sup>[4]</sup> and, due to their structural distortion, can be applied in the design of molecular switches.<sup>[5–9]</sup>

CICs present a  $D_{2d}$  tetrahedral geometry in the ground state, in which the ligands show a perpendicular conformation. Chemical oxidation of the metal center provokes a geometrical change from the tetrahedral to a square-planar geometry with a lower  $D_2$  symmetry, which is the preferred arrangement by copper(II) compounds.<sup>[10–13]</sup> During a vertical photoexcitation of a CIC, a reversible and partial charge transfer from the metal center to the aromatic ligands is observed,<sup>[14]</sup> and a later structural relaxation within the excited-state potential surfaces produces a flattening of the geometry to one that closely resembles the structure of copper(II) complexes,<sup>[2,3,15–17]</sup> as shown in Figure 1. This geometrical distortion would be expected to produce a fast nonradiative decay from the excited states that limits their lifetimes.<sup>[17,18]</sup> The  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$  complex presents no detectable emission even at 77 K; substituents at the 2- and 9-positions of phenanthroline have been shown to be necessary for luminescence.<sup>[2,3,10,19]</sup> The luminescence of  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$  (dmp = 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline) is ob-



**Figure 1.** Photoinduced CIC flattening. The dihedral angle between the phenanthroline rings scanned in this work is indicated.

served after excitation to the metal-to-ligand charge transfer visible band at room temperature in dichloromethane.<sup>[20]</sup> Emission quenching of the excited state of unsubstituted complexes occurs in protic polar solvents, and has been explained in terms of an exciplex model, associated with the formation of a five-coordinate adduct in the excited state that decays very rapidly,<sup>[21–23]</sup> whereas ligand substitution protects the metal center from interaction with the solvent molecules in the excited state and allows the luminescence phenomenon. But also, the substituents affect the torsional motion of the complex, reducing the spin–orbit coupling and therefore the mixing of the singlet and triplet states, thereby increasing the lifetime of the excited states.<sup>[24,25]</sup>

Several time-resolved methods have been applied to gain an understanding of the dynamics and mechanism of the photochemical and -physical processes of copper(I) complexes, including picosecond time-correlated single photon counting,<sup>[19]</sup> femtosecond fluorescence up-conversion,<sup>[3,24,26]</sup> and femtosecond transient absorption spectroscopy.<sup>[2,19,20,27,28]</sup> For  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ , the time-resolved spectroscopy measurements showed sub-picosecond flattening dynamics. Excitation leading to upper excited states ( $S_2$ ) exhibits a 47 fs internal conversion

[a] L. Gutiérrez-Arzaluz,\* D. I. Ramírez-Palma,\* L. G. Ramírez-Palma, Prof. Dr. J. E. Barquera-Lozada, Prof. Dr. J. Peon, Prof. Dr. F. Cortés-Guzmán Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México Ciudad de México, 04510 (México)  
E-mail: fercor@unam.mx

[\*] These authors contributed equally to the work.

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under:  
<https://doi.org/10.1002/chem.201804596>.

to the  $S_1$  state.<sup>[29]</sup> The flattening motion then takes place on the  $S_1$  energy surface with a 200 fs time constant.<sup>[11]</sup> Finally, the planar geometry lives 1.8 ps.<sup>[12]</sup> The deactivation process involves another internal conversion to the  $S_0$  state or an intersystem crossing (ISC) leading to the  $T_1$  state, which can return to the ground state by a second intersystem crossing.<sup>[29]</sup> The ultrafast dynamics exhibited by bis-phenanthroline copper(I) complexes are strongly influenced by substituents at the 2- and 9-positions of the ligand.<sup>[2,3]</sup> Time-resolved fluorescence techniques indicate that a rearrangement of these substituents also contributes to the flattening motion time constant.<sup>[29]</sup> These findings show the complexity of excited-state dynamics in copper(I) complexes. The results also suggest that the flattening motion and intersystem crossing are not concerted phenomena. The ISC between  $S_1$  and a triplet state occurs just after the pseudo-planar conformation is reached.<sup>[2,29]</sup>

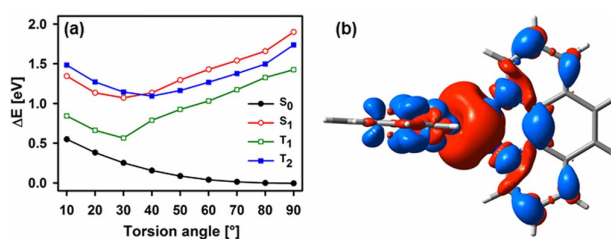
The driving force of the photoinduced structural change of  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$  is usually explained in terms of the molecular orbital approach to the Jahn–Teller effect, which is a geometric distortion that reduces the symmetry and energy of a metal complex. This effect is observed after a charge transfer from the d orbitals of the metal to the LUMO of the ligands, which produces a degenerate electronic state and thus a structural change. However, the origin of the photoinduced geometrical change cannot be fully understood by molecular orbital changes. When the molecular orbitals of the whole metal–ligand system are considered, the electronic state of the excited state is actually not degenerate<sup>[10]</sup> and the molecular orbital change is similar for both the ground and first excited state, however, in the  $S_0$  state, it is associated with a barrier, whereas in  $S_1$ , a minimum is observed. The aim of this paper is to present an alternative explanation for the photoinduced structural change of CICs on the basis of quantum chemical topology.<sup>[30,31]</sup> Our explanation is based on the electron density redistribution during the electronic photoexcitation of bis-phenanthroline Cu<sup>I</sup> complexes. After the photoexcitation, the metal-to-ligand charge transfer stabilizes the ligand and destabilizes the metal, originated by the reduction of the attractive potential energy within the copper basin. To counterbalance the atomic destabilization, the valence shell of the copper center is polarized during the deactivation path, which provokes the flattening of the structure to obtain the geometry with the maximum interaction between the charge depletions in the metal and the charge concentrations in the ligand.

The topological analysis of the electron density and its Laplacian is ideal for the description of metal–ligand interactions.<sup>[32]</sup> There are plenty of examples in which the local and integrated properties of both scalar fields have been used to explain the structure and reactivity of metal complexes.<sup>[32–35]</sup> The Laplacian of electron density presents a shell structure of charge concentrations and depletions. This field is very useful for analyzing the structure of the coordination sphere, giving information that can be condensed in the atomic graph, which is the set of critical points and gradient paths of the Laplacian of electron density around an atomic core.<sup>[36]</sup> An atomic graph allows identification of the valence shell charge concentration (VSCC) and depletion of the metal and thus its nucleophilic

(basic) and electrophilic (acid) sites. It also defines functional groups in a molecule.<sup>[35]</sup> In the ground state, the evolution of the atomic graph has been studied to understand donor–acceptor interactions,<sup>[37]</sup> conformational changes,<sup>[38]</sup> and reaction mechanisms.<sup>[39]</sup> However, the evolution of  $\nabla^2\rho(r)$  and its topology in the excited states of metal complexes has not been reported as far as we know. The topological analysis of electron density allows for direct comparisons between the ground and excited states and permits the isolation of specific effects that determine the energetic landscape. Several groups have reported the results of quantum chemical topology studies of the photophysical and -chemical processes of organic systems, describing the electron density redistribution during excitation as a driving force for excited-state dynamics.<sup>[40–45]</sup>

## Results and Discussion

The flattening motion was explored by scanning the dihedral angle between both phenanthroline ligands of  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$  from 90 to 10° (see Figure 1) in four different electronic states,  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $T_1$ , and  $T_2$ . For all states, partial optimizations were performed along the torsion coordinate. Figure 2a depicts the po-



**Figure 2.** a) Potential energy curves for  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$  in the  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $T_1$ , and  $T_2$  electronic states and b) density difference envelope for the electronic excitation of  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$  (red =  $-0.008$  a.u., blue =  $+0.008$  a.u.).

tential energy curves of the four different electronic states of the  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$  complex. The ground state exhibits a barrier of 0.55 eV at 10° associated with the planar conformation. The surfaces of the three excited states present maxima at 10 and 90° and minima at 31, 30, and 39° for  $S_1$ ,  $T_1$ , and  $T_2$ , respectively. The energy differences for the  $S_0 \rightarrow S_1$ ,  $S_0 \rightarrow T_2$ , and  $S_0 \rightarrow T_1$  vertical transitions are 1.98, 1.74, and 1.43 eV, respectively. The first transition energy ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) agrees with the previously reported experimental values (570 nm, 2.13 eV), with an error of 7%.<sup>[3]</sup> The electronic transitions involve excitations from the HOMO and HOMO–1, both localized on the copper center, to the LUMO and LUMO+1, both delocalized within the aromatic ligands (see Table S2 in the Supporting Information). For the excitation to the  $S_1$  state, two transitions are observed, HOMO–1  $\rightarrow$  LUMO (71.7%) and HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1 (27.6%). For the excitation to the  $T_2$  and  $T_1$  states, just one transition participates, HOMO–1  $\rightarrow$  LUMO+1 and HOMO  $\rightarrow$  LUMO, respectively. Figure 2b presents the density difference envelope associated with the vertical excitation from  $S_0$  to  $S_1$ , in which a significant decrease in the electron density around the copper atom is observed along with an increase on some sites of the ligands.

From Figure 1 a, it is possible to define a deactivation pathway from the vertical excitation state to the ground state that involves triplet states, which suggests the occurrence of an intersystem crossing (ISC) favored by the copper atom.<sup>[46,47]</sup> After being promoted to the  $S_1$  state, the system evolves along the  $S_1$  surface with a change of geometry until a point between  $40^\circ$  and  $30^\circ$ , at which an ISC occurs between the  $S_1$  and  $T_2$  states. Subsequently, the  $T_2$  state undergoes an internal conversion to the  $T_1$  state, which presents a minimum with a dihedral angle between the ligands of  $30^\circ$ , from which the system deactivates to  $S_0$ .

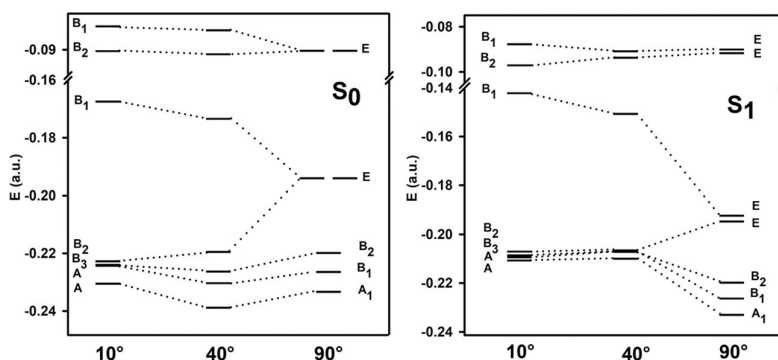
Further inspection of the molecular orbitals during the excitation and relaxation processes, shown in Figure 3, reveals a change involving the orbital order, in accord with the expected geometrical change. At  $90^\circ$ , the initial  $D_{2d}$  orbital distribution is characteristic of a tetrahedral copper(I) complex, then, as the angle between the phenanthroline ligands decreases, the symmetry changes to  $D_2$ , which is congruent with a planar copper(II) complex. In the ground state, the flattening of the complex reduces the symmetry, with the loss of degeneracy of the E molecular orbitals, to  $B_1$  and  $B_2$ , with an energy difference of 1.54 eV at  $40^\circ$ , and the stabilization of  $B_2$  is larger than the destabilization of  $B_1$ , by 0.09 eV. The same process is observed for the  $S_1$  state, from  $90$  to  $40^\circ$ , at which the splitting energy is 1.76 eV and  $B_1$  is less stable than  $B_2$  by 1.03 eV. The destabilization of  $B_1$  is larger in  $S_1$  than in  $S_0$ . The molecular orbital change is similar for both the ground and first excited states, however, in  $S_0$ , it is associated with a barrier, whereas in  $S_1$ , a minimum is observed. An orbital analysis can explain the geometry change but cannot predict that this change will occur or identify what triggers that change upon light irradiation. The origin of the photoinduced geometrical change cannot be fully understood just by the loss of symmetry of the molecular orbital.

To gain more insight into the origin of the photoinduced geometrical change of this copper(I) complex, we performed a topological study of the electron density in the ground and excited states by using the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM).<sup>[30]</sup> In this way, the molecular ground and excited states energies can be split into atomic or group contributions that are useful for understanding the role of each one in the photophysical process. Figure 4 depicts the changes in the

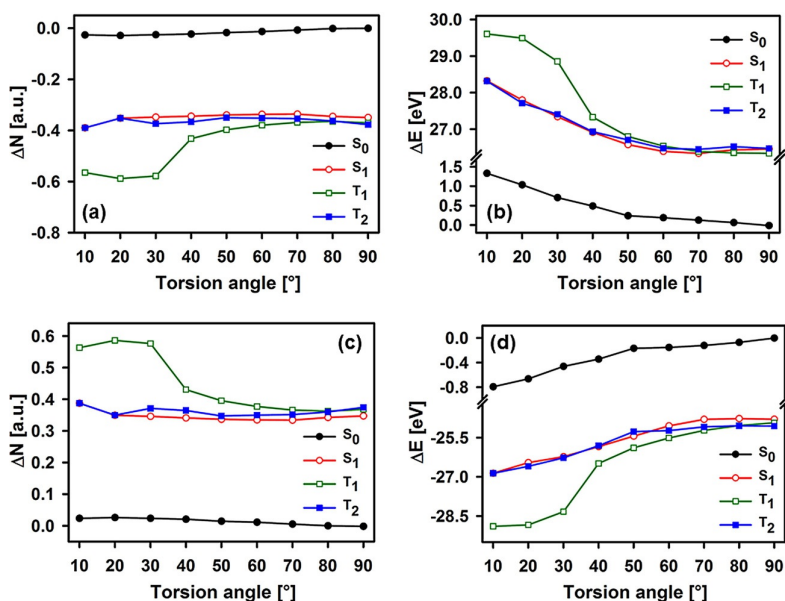
atomic populations and atomic energies of the copper atom and ligands during the conformational evolution in the four states. In general, the energy profile for each state is the product of the balance between the response of the metal and the ligand to the charge transfer originated by the torsion or photoexcitation. In the ground state, torsion provokes a destabilization of the metal center that is partially compensated by a small stabilization of the ligands, due to a small amount of charge transfer from the metal to the ligand.  $S_0$  presents a barrier of 0.55 eV associated with a charge transfer of  $0.03e^-$ , due to the destabilization of the copper atom (1.34 eV) and the stabilization of the ligands ( $-0.79$  eV). The vertical excitation to the  $S_1$  state produces an electron transfer of  $0.35e^-$  (Figure 4 a,c) and an increase in the molecular energy of 1.98 eV, of which 26.47 eV corresponds to the metal center, compensated by the ligands by  $-24.59$  eV (Figure 4 b,d). There are 0.1 eV of difference between molecular and integrated group energies due to numerical error. There is a second charge transfer of  $0.21e^-$  when the  $T_2$  state undergoes an internal conversion to the  $T_1$  state ( $\Delta N$  change between  $40$  and  $30^\circ$  in Figure 4 a,c), which produces a further destabilization of the metal atom of 1.45 eV, balanced by the ligand by  $-2.06$  eV. Each electron transfer decreases the dihedral angle between the ligands, the first one from  $90$  to  $40^\circ$ , and the second one to  $30^\circ$ . Tables S3–S6 in the Supporting Information present the energy and population changes for the metal center and the ligands in each state. The dominant contribution to the evolution of the excited state energy profiles is the change in the copper energy, whereas the role of the ligand is to modulate the destabilization of the system. From  $90$  to  $40^\circ$ , the stabilizing contribution of the ligand is greater than for the rest of the dihedral angles, and a maximum at  $40^\circ$ , around which the minima of the  $S_1$ ,  $T_2$ , and  $T_1$  states are observed.

To understand the origin of the destabilization of the metal center, we analyzed the changes in the contributions of the potential energies within the metal and the ligands. The potential atomic energy consists of two contributions, the attractive potential,  $V_a$  (the nuclear–electron attraction,  $V_{ne}$ ), and the repulsive potential,  $V_r$  (the electron–electron,  $V_{ee}$  plus the nuclear–nuclear,  $V_{nn}$  repulsions), as described by Equation (1).

$$V(A) = V_a(A) + V_r(A) = V_{ne}(A) + V_{ee}(A) + V_{nn}(A) \quad (1)$$



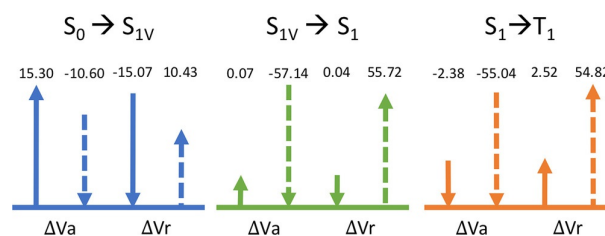
**Figure 3.** Evolution of the molecular orbitals of  $S_0$  and  $S_1$ . The dihedral angle between both the phenanthroline ligands was scanned from  $10$  to  $90^\circ$ .



**Figure 4.** a) Atomic population and b) atomic energy changes for the copper atom, and c) group population and d) group energy changes for the phenanthroline ligands in the  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $T_1$ , and  $T_2$  electronic states during the conformational evolution.

Bader and co-workers used the potential energy partition to gain an understanding of the rotation and inversion barriers of small molecules.<sup>[48]</sup> They found that these barriers have two possible origins, which are determined by the balance between the relative changes in the attractive and repulsive potentials: 1) An increase in the molecular energy because of an increase in  $V_a$  and a smaller decrease in  $V_r$ , and 2) the barrier is produced by a decrease in  $V_a$  accompanied by an even larger increase in  $V_r$ . Based on this analysis, Bader and co-workers concluded that the former explains the rotation of ethane, and the latter describes the inversion of ammonia.

The changes in the atomic energy after photoexcitation can also be explained based on the balance between attractive and repulsive potential energies, as presented in Figure 5. A vertical excitation, associated with the electron transfer ( $0.35e^-$ ) from the metal to the ligands, provokes a large increment (15.30 a.u.) in the attractive potential,  $V_a(\text{Cu})$ , along with a reduction ( $-15.07$  a.u.) of the repulsive potential,  $V_r(\text{Cu})$ , that cannot compensate the destabilization originated by the reduction of the nuclear–electron interactions within the copper basin. This behavior is opposite to that of the ligands, which present a large decrease in  $V_a(\text{phen})$  ( $-10.60$  a.u.) and an increase in  $V_r(\text{phen})$  (10.43 a.u.). After the vertical excitation, the geometrical relaxation in  $S_1$  has a great impact on the ligand potentials, reducing  $V_a(\text{phen})$  and increasing  $V_r(\text{phen})$  by  $-57.14$  and  $55.72$  a.u., respectively, but the changes in the copper atom potentials are insignificant. The ISC between  $S_1$  and  $T_2$  does not modify the potential values, but the internal conversion to  $T_1$  provokes a large reduction of  $V_a(\text{phen})$  and a small lowering of  $V_a(\text{Cu})$ . Based on these results, it is possible to say that the photoinduced electron transfer during the vertical excitation to  $S_1$  provokes a reduction of the nuclear–electron interactions within the copper atom, whereas the minima

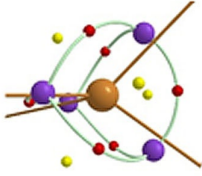
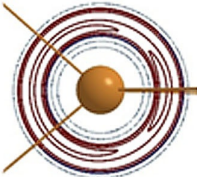
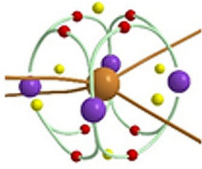
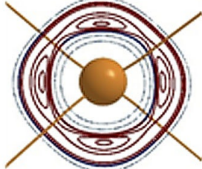
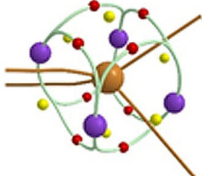
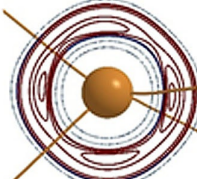
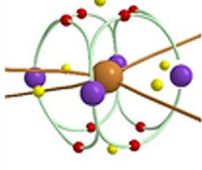
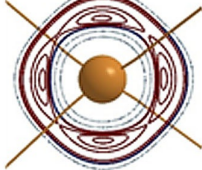
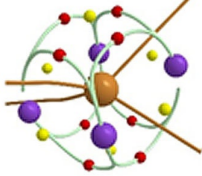
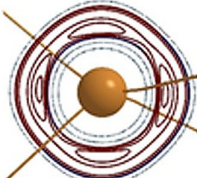
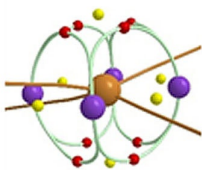
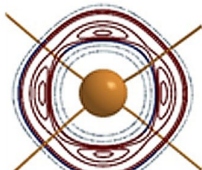
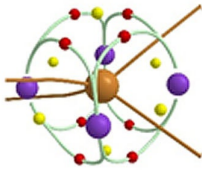
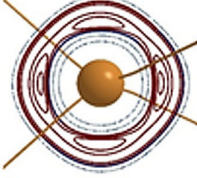
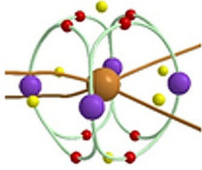
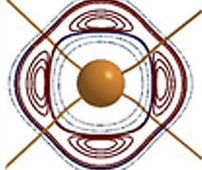
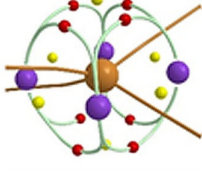
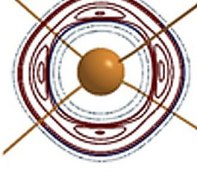
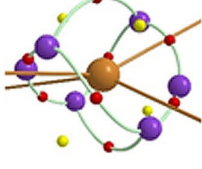
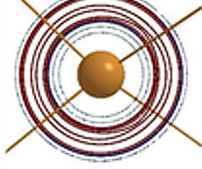


**Figure 5.** Evolution of the potential energy components of copper (solid arrow) and the ligands (dashed arrow) in atomic units. Initial values in the  $S_0$  state for the copper atom:  $V_a = -4725.9173$  a.u. and  $V_r = 1448.3045$  a.u.; for the ligands:  $V_a = -8023.2916$  a.u. and  $V_r = 5753.9880$  a.u.

of each excited state potential energy surface is produced through an increase in the same interaction within the ligands.

To avoid further destabilization, as the metal-to-ligand electron transfer increases, the valence shell of the copper atom is polarized to maximize  $V_a(\text{Cu})$ . To understand this process, the polarization of the valence shell was analyzed. The scalar field that shows the polarization of the valence shell is the Laplacian of electron density,  $\nabla^2\rho$ , which locates the sites at which the density is locally concentrated (CC) or locally depleted (CD), and this information is condensed in the atomic graph. The atomic graphs of the copper atom can reveal the pattern of polarization of the electron density during the photophysical process. Each atomic graph is characterized by the set of its elements  $[V, E, F, S]$ , in which  $V$  is the number of vertices, which correspond to the  $(3, +3)$  critical points (CPs),  $E$  is the number of edges, corresponding to the  $(3, +1)$  CPs,  $F$  is the number of faces, corresponding to the  $(3, -1)$  CPs, and  $S$  is the symmetry of the graph. For any polyhedron, the atomic graph must satisfy the Euler relationship,  $V - E + F = 2$ . The  $(3, +3)$  and  $(3, -1)$  critical points correspond to charge concentrations (CCs) and

Table 1. Evolution of the atomic graph after vertical excitation and relaxation.<sup>[a,b]</sup>

Electronic state / Torsion angle [°]	$\overline{\nabla^2 \rho(r)_{CC}}$	$\overline{\nabla^2 \rho(r)_{CD}}$	$\overline{\rho(r)}$ at BCP <sub>Cu-N</sub>	$\overline{\nabla^2 \rho(r)}$ at BCP <sub>Cu-N</sub>	Electronic state / Torsion angle [°]	$\overline{\nabla^2 \rho(r)_{CC}}$	$\overline{\nabla^2 \rho(r)_{CD}}$	$\overline{\rho(r)}$ at BCP <sub>Cu-N</sub>	$\overline{\nabla^2 \rho(r)}$ at BCP <sub>Cu-N</sub>
S <sub>0</sub> / 90	-70.60	-57.96	0.07	0.31	S <sub>1</sub> / 50	-85.89	-44.97	0.08	0.28
									
S <sub>1</sub> / 90	-87.50	-42.85	0.08	0.29	S <sub>1</sub> / 40	-86.76	-44.11	0.08	0.28
									
S <sub>1</sub> / 80	-86.41	-44.17	0.08	0.29	T <sub>2</sub> / 40	-86.63	-45.73	0.08	0.28
									
S <sub>1</sub> / 70	-85.71	-44.92	0.08	0.29	T <sub>1</sub> / 30	-105.14	-29.72	0.09	0.34
									
S <sub>1</sub> / 60	-85.40	-45.40	0.08	0.29	S <sub>0</sub> / 30	-69.28	-59.07	0.08	0.31
									

[a] All the atomic graphs have the set of critical points [4, 8, 6, D<sub>4h</sub>], excluding the atomic graphs for the S<sub>0</sub> electronic state at 90 and 30°, which have the sets of critical points [4, 6, 4, T<sub>d</sub>] and [6, 8, 4, C<sub>1</sub>], respectively. [b] Charge concentration points, saddle points, and charge depletion points are shown in purple, red, and yellow, respectively.

depletions (CDs), respectively.<sup>[36]</sup> Table 1 displays the contour maps and atomic graphs of the metal center in the four different states. A system without polarization presents a spherical distribution of the valence shell, such as an isolated atom or a transition metal with a full d shell; polarization appears upon

interaction with ligands or upon electronic excitation. Cu<sup>I</sup> in the ground state, a d<sup>10</sup> metal center, presents an almost spherical VSCC (the difference between the average of  $\overline{\nabla^2 \rho_{CC}}$  and  $\overline{\nabla^2 \rho_{CD}}$  is 12.65 a.u.) with the ligands in a tetrahedral configuration and the CC of the metal in the direction of the ligands. In

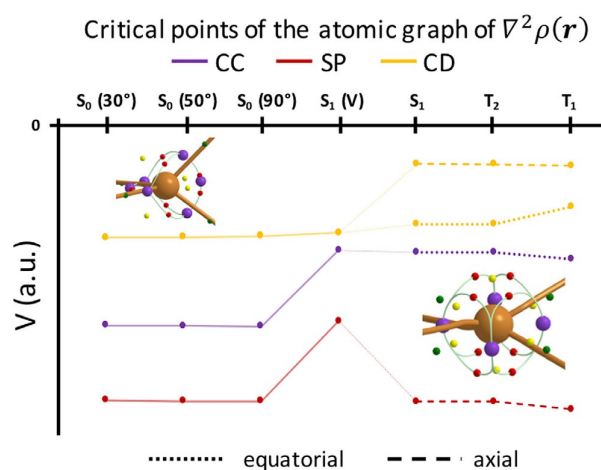
this case, the metal–ligand interaction is mainly ionic without bond directionality and with a tetrahedral geometry, which is the best configuration of four atoms around a spherical distribution, in accord with Gillespie's rules.<sup>[49,50]</sup> In this case, the atomic graph is characterized by the critical point set [4, 6, 4] with  $T_d$  symmetry. Vertical excitation provokes a polarization of the VSCC with the charge concentration oriented between the ligands, which means a rotation and a change in the atomic graph from [4, 6, 4,  $T_d$ ] to [4, 8, 6,  $D_{4h}$ ]. This change in the atomic graphs can be explained by the catastrophe theory,<sup>[30]</sup> in which two pairs of critical points appear by a bifurcation mechanism.<sup>[51]</sup>

In this process, the difference between the charge concentrations and depletions at the VSCC increases during the deactivation process. This difference is around 12.65, 44.66, and 75.42 a.u. in the  $S_0$  ( $90^\circ$ ),  $S_1$  ( $90^\circ$ ), and  $T_1$  ( $30^\circ$ ) states, respectively. It is interesting that, regardless of the state, the sum of the values of the charge concentrations and depletions at the VSCC remains almost constant, with an average value of 130.8 a.u.

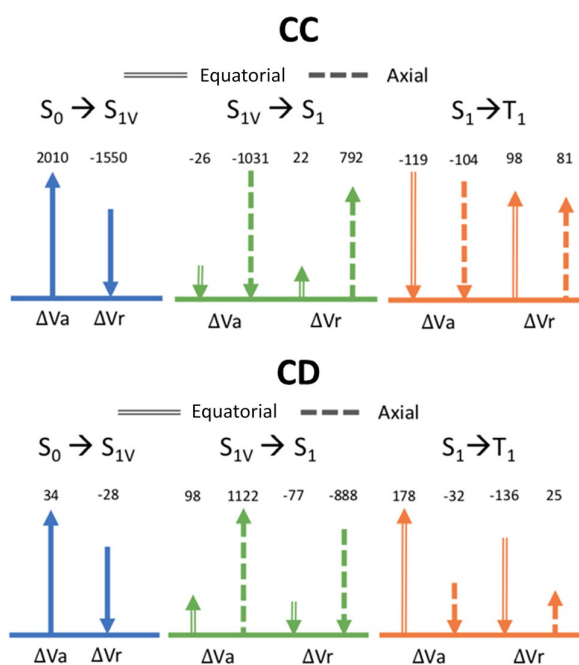
The process of geometric relaxation in the excited states leads to the flattening of the molecule to maximize the equatorial interaction between the charge depletion in the valence shell of the metal center and the nonbonded charge concentration on the nitrogen atoms of the ligands. The most important change is observed at the minimum of the  $T_1$  excited state, at which the charge concentration and depletion reach their extreme values,  $-105.14$  and  $-29.72$  a.u., respectively, and the contour maps show the maximum polarization with the largest metal–ligand interaction with a directionality like that observed in  $\text{Cu}^{\text{II}}$  complexes. At this point, we found the shortest Cu–N distance and the  $\rho_{\text{bcp}}$  and  $\delta(\text{Cu},\text{N})$ <sup>[30,52,53]</sup> maxima (see Tables S9–S11 in the Supporting Information). The polarization is lost after deactivation to the  $S_0$  state.

The values of the potential energy, and its attractive and repulsive components at the critical points of  $\nabla^2\rho$ , in the atomic graphs provide useful information for proposing the quantum topological basis of the Jahn–Teller effect, as shown in Figure 6. The potential energy at the charge concentrations (CCs) associated with the (3,+3) and (3,+1) critical points increases after photoexcitation and remains at that level during the deactivation process. On the other hand, the charge depletions (CDs) related to the (3,−1) and (3,−3) critical points fork into two groups, axial and equatorial, with the axial charge depletions increasing the potential energy more strongly than the equatorial charge depletions.

The valence shell undergoes significant changes in its potential energy during the excitation and deactivation processes, as shown in Figure 7. The latter originate regions of larger nuclear–electron attraction in which CC is observed, and zones with lower attraction associated with CD. Upon vertical excitation, the main change occurs in the CC, in which the increase in  $V_a$  exceeds the decrease in  $V_r$ , because of the reduction of the electron population in the VSCC of the copper atom. On the other hand, the values of both the potential energy components in the CD show no significant change. During the relaxation from  $S_{1V}$  to  $S_1$ , it is possible to distinguish two sets of criti-



**Figure 6.** Evolution of the potential energy values at the  $\nabla^2\rho$  critical points within the atomic graph of the copper atom. Purple = charge concentration (CC) points, red = saddle points (SP), and yellow = charge depletion (CD) points. Reference:  $S_0$  ( $90^\circ$ ); Left: torsion in the ground state; Right: vertical excitation  $S_{1V}$  and relaxed excited states. After the vertical excitation, it is possible to separate the critical points into two types, axial (dashed line) and equatorial (dotted line) points.



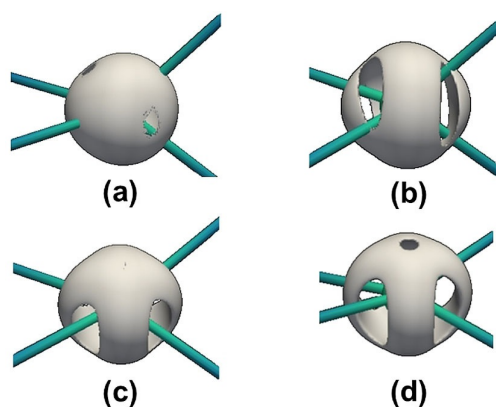
**Figure 7.** Evolution of the values of the potential energy components at charge concentrations (CC) and depletions (CD) in the atomic graph of copper atoms in atomic units. After the vertical excitation, both CC and CD split into two sets, axial (dashed arrows) and equatorial (double-line arrows). Initial values in the  $S_0$  state for the CC:  $V_a = -7171.9115$  a.u. and  $V_r = 5527.8914$  a.u.; and for CD:  $V_a = -2388.6173$  a.u. and  $V_r = 1886.5204$  a.u.

cal points, equatorial and axial, with opposite behavior of the  $V_r$  and  $V_a$  values in the CC and CD. Both the axial and equatorial CCs present a reduction of  $V_a$  that partially restores the excitation effect, whereas in the CD the increment in  $V_a$  continues,



mostly for the axial critical points. Finally, for the ISC step, in the CC, the reduction of  $V_a$  is larger than the increment in  $V_r$ , whereas the more important change in the CD is the decrement of  $V_a$  in the axial direction. In this last case, these modifications in the equatorial region allow complete flattening of the complex.

Finally, we searched for stronger evidence that the origin of photoinduced geometrical distortion of copper(I) complexes is the change in the electron–nuclear potential density. We found that the Laplacian of this component of the potential density,  $\nabla^2 V_{ne}$ , can also describe the polarization of the VSCC during the photophysical process and can support our concept. Figure 8 depicts envelope maps of  $\nabla^2 V_{ne}$  around the copper core in the four states. For  $S_0$ , the concentration of  $V_{ne}$  is distributed as a spherical envelope with small depletions located opposite the Cu–N bonds. After photoexcitation and the first metal-to-ligand charge transfer ( $S_{1v}$ ), each depletion increases in size to include the closest Cu–N bond path. Geometrical relaxation ( $S_1$ ) places the bond paths at the center of each  $\nabla^2 V_{ne}$  depletion, and the second electron transfer ( $T_2$ ) produces axial depletions.



**Figure 8.** Isosurfaces of the Laplacian of the attractive potential energy,  $\nabla^2 V_{ne}$ , at a)  $S_0$ , b)  $S_{1v}$ , c)  $S_1$ , and d)  $T_2$ . The isovalue for every envelope map is 1300 a.u.

The redistribution of the attractive potential density allows the donor–acceptor interactions associated with the ligand–metal bonds to be defined based on electron–nuclear interactions. In the coordination sphere of an electron-deficient metal center, the configuration of the ligands depends on the location of the depletions of  $V_{ne}$  in the metal VSCC, which are directed toward the concentration of  $V_{ne}$  on the valence shell of the donor atoms of the ligands. In this way, it is possible to say that the  $\nabla^2 V_{ne}$  is homomorphic to  $\nabla^2 \rho$ , at least for  $\nabla^2 \rho < 0$ , due to the dominant role of the potential energy density in those regions, and thus the maximization of the electron–nuclear interactions is the driving force behind the polarization of electron density described by  $\nabla^2 \rho$ .

## Conclusions

In this paper we have proposed an alternative explanation for the photoinduced structural change of a copper(I) complex during the deactivation process following photoexcitation based on electron and electron–nuclear potential density redistributions. After vertical excitation, from  $S_0$  to  $S_1$ , the system relaxes until an intersystem crossing point with  $T_2$ . Subsequently,  $T_2$  undergoes an internal conversion to  $T_1$ , from which the system deactivates to  $S_0$ . During this process, geometry relaxation produces a rotation of the molecule from  $D_{2d}$  to  $D_2$  symmetry. The electronic excitation provokes two charge transfers from the metal to the ligands ( $S_0 \rightarrow S_1$  and  $T_2 \rightarrow T_1$ ) that destabilizes the donor (copper atom) and stabilizes the acceptor (ligands). The energetic balance of the components of the complex determines the energy profile of each excited state, in which the minima present a larger contribution of the energy of the ligand. The destabilization of the metal originates in the reduction of the attractive potential energy within the copper basin, which is not compensated by the associated reduction of the repulsive atomic potential. To counterbalance the atomic destabilization, the valence shell of the copper center is polarized during the deactivation process to increase the magnitude of the intra-atomic nuclear–electron potential. The polarization causes flattening of the structure to maximize the interaction between the charge depletion sites of the metal and the charge concentration regions of the ligand. The quantum topological origin of the Jahn–Teller effect forks into two groups, axial and equatorial, with the axial charge depletions increasing the potential energy more strongly than the equatorial charge depletions. These conclusions are also supported by the redistribution of the attractive potential energy density, and its Laplacian provides an intuitive way to understand the Jahn–Teller effect.

## Computational Details

To understand the photophysics of  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ , DFT and time-dependent DFT (TD-DFT) calculations were performed. TD-DFT methods have been widely used to study these kinds of systems, giving good agreement with experimental data<sup>[10]</sup> by describing correctly the charge-transfer phenomenon and the excited state flattening distortions.<sup>[54–57]</sup> This motion was explored by scanning the dihedral angle between both the phenanthroline rings from 90 to 10° in four different electronic states,  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $T_1$ , and  $T_2$ . For all states, partial optimizations were performed along the torsion coordinate. We selected  $\tau\text{HCTH-hyb}$  as the functional<sup>[58]</sup> and cc-pVTZ as the basis set,<sup>[59]</sup> and acetonitrile was considered as the continuum in the SMD model.<sup>[60,61]</sup> The  $\tau\text{HCTH-hyb}$  functional has previously been demonstrated to properly reproduce excited state properties such as absorption and emission energies as well as the description of triplet states.<sup>[62]</sup> Other DFT functionals, such as CAM-B3LYP,  $\omega\text{B97XD}$ , and PBE0, do not reproduce metal-to-ligand charge transfer in the excited states of copper complexes. Electronic structure calculations were performed by using the Gaussian 09 software package.<sup>[63]</sup> For all structures, the local and integrated properties of the electron density and its Laplacian were obtained by using the AIMAll package.<sup>[64]</sup> Specifically, integrated properties such as the electronic population ( $N$ ) and atomic energy ( $E$ ) were calculated by

using Equations (2) and (3), with the atomic regions ( $\Omega$ ) determined on the basis of the topological features of the gradient of the electron density.<sup>[65]</sup> The atomic energies ( $E$ ) were obtained by considering the virial ratio and the virial of the forces over the nuclei ( $W$ ) and the Kohn–Sham non-interacting kinetic energy ( $T_s$ ).<sup>[66]</sup>

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(r) dr \quad (2)$$

$$E(\Omega) \approx \frac{E - W}{T_s} T_s(\Omega) + W(\Omega) = \left(1 - \frac{V - W}{T_s}\right) T_s(\Omega) + W(\Omega) \quad (3)$$

The  $V_{ne}$  3D grids generated with AIMAll were used to calculate the Laplacian of  $V_{ne}$  ( $\nabla^2 V_{ne}$ ).  $\nabla^2 V_{ne}$  was calculated numerically with a python script and pypython, as implemented in Paraview 4.2.<sup>[67,68]</sup> The  $V_{ne}$  grid spacing used for this purpose was 0.02 a.u.

## Acknowledgements

The authors acknowledge CONACyT-México (Grants CB 220392 and Fronteras de la Ciencia 179) and PAPIIT/DGAPA/UNAM (Grant IN202717) for financial support, and DGTIC-UNAM (LANCAD-UNAM-DGTIC-194 and LANCAD-UNAM-DGTIC-210) for computer time. We thank Prof. Tomás Rocha-Rinza for his valuable comments on this manuscript.

## Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

**Keywords:** charge transfer · copper · electronic structure · photochemistry · quantum chemical topology

- [1] A. Laviecombato, M. Cantuel, Y. Leydet, G. Jonusauskas, D. Bassani, N. McClenaghan, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2572–2584.
- [2] L. Hua, M. Iwamura, S. Takeuchi, T. Tahara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 2067–2077.
- [3] M. Iwamura, S. Takeuchi, T. Tahara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4143–4154.
- [4] Y. Saygili, M. Söderberg, N. Pellet, F. Giordano, Y. Cao, A. B. Muñoz-García, S. M. Zakeeruddin, N. Vlachopoulos, M. Pavone, G. Boschloo, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15087–15096.
- [5] D. B. Rorabacher, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 651–697.
- [6] Y. Wang, F. Teng, Z. Xu, L. Qian, T. Zhang, D. Liu, *Prog. Nat. Sci.* **2004**, *14*, 746–752.
- [7] H. Nishihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 407–428.
- [8] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348–3391; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3484–3530.
- [9] O. Sato, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 692–700.
- [10] M. Iwamura, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5248–5256.
- [11] M. Ruthkosky, F. N. Castellano, G. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6406–6412.
- [12] M. Schmittle, C. Michel, S.-X. Liu, D. Schildbach, D. Fenske, *Eur J Inorg Chem.* **2001**, 1155–1166.
- [13] M. W. Mara, K. A. Fransted, L. X. Chen, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *282*–283, 2–18.
- [14] N. Armaroli, G. Accorsi, F. Cardinali, A. Listorti, in *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I* (Eds.: V. Balzani, S. Campagna), Springer, Heidelberg, **2007**, pp. 69–115.
- [15] J. J. McGarvey, S. E. J. Bell, J. N. Bechara, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4325–4327.
- [16] J. J. McGarvey, S. E. J. Bell, K. C. Gordon, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4003–4006.
- [17] M. T. Miller, P. K. Gantzel, T. B. Karpishin, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2285–2290.
- [18] J. A. Treadway, B. Loeb, R. Lopez, P. A. Anderson, F. R. Keene, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2242–2246.
- [19] A. K. Ichinaga, J. R. Kirchhoff, D. R. McMillin, C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J. P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4290–4292.
- [20] M. W. Blaskie, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3519–3522.
- [21] D. R. McMillin, J. R. Kirchhoff, K. V. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *64*, 83–92.
- [22] D. R. Crane, J. DiBenedetto, C. E. A. Palmer, D. R. McMillin, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3698–3700.
- [23] E. M. Stacy, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 393–396.
- [24] T. J. Penfold, S. Karlsson, G. Capano, F. A. Lima, J. Rittmann, M. Reinhard, M. H. Rittmann-Frank, O. Braem, E. Baranoff, R. Abela, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 4591–4601.
- [25] T. J. Penfold, E. Gindensperger, C. Daniel, C. M. Marian, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 6975–7025.
- [26] S. Garakyaraghi, P. Koutnik, F. N. Castellano, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 16662–16668.
- [27] S. Garakyaraghi, E. O. Danilov, C. E. McCusker, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 3181–3193.
- [28] G. B. Shaw, C. D. Grant, H. Shirota, E. W. C. Jr, G. J. Meyer, L. X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2147–2160.
- [29] M. Iwamura, S. Takeuchi, T. Tahara, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 782–791.
- [30] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [31] P. L. A. Popelier, in *The Chemical Bond II* (Ed.: D. M. P. Mingos), Springer, Cham, **2016**, pp. 71–117.
- [32] P. Macchi, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238*–239, 383–412.
- [33] R. F. W. Bader, R. J. Gillespie, F. Martin, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *290*, 488–494.
- [34] P. J. MacDougall, M. B. Hall, R. F. W. Bader, J. R. Cheeseman, *Can J Chem.* **1989**, *67*, 1842–1846.
- [35] P. L. A. Popelier, J. Burke, N. O. J. Malcolm, *Int. J. Quantum Chem.* **2003**, *92*, 326–336.
- [36] P. Popelier, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 169–189.
- [37] F. Cortes-Guzman, R. Bader, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 633–662.
- [38] N. O. J. Malcolm, P. L. A. Popelier, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 7638–7645.
- [39] F. Cortés-Guzmán, R. M. Gómez, T. Rocha-Rinza, M. A. Sánchez-Obrigón, J. M. Guevara-Vela, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 12924–12932.
- [40] J. Jara-Cortés, J. M. Guevara-Vela, Á. Martín Pendás, J. Hernández-Trujillo, *J. Comput. Chem.* **2017**, *38*, 957–970.
- [41] D. Ferro-Costas, A. M. Pendás, L. González, R. A. Mosquera, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 9249–9258.
- [42] L. A. Terrabuio, R. L. A. Haiduke, C. F. Matta, *Chem. Phys. Lett.* **2016**, *655*–656, 96–102.
- [43] L. Gutiérrez-Arzaluz, T. Rocha-Rinza, F. Cortés-Guzmán, *Comput. Theor. Chem.* **2015**, *1053*, 214–219.
- [44] L. Gutiérrez-Arzaluz, F. Cortés-Guzmán, T. Rocha-Rinza, J. Peón, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 31608–31612.
- [45] L. Gutiérrez-Arzaluz, D. Ramírez-Palma, F. Buitrón-Cabrera, T. Rocha-Rinza, F. Cortés-Guzmán, J. Peon, *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *683*, 425–430.
- [46] M. Chergui, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 801–808.
- [47] O. Elbjerrami, M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary, *Res. Chem. Intermed.* **2011**, *37*, 691–703.
- [48] R. F. W. Bader, J. R. Cheeseman, K. E. Laidig, K. B. Wiberg, C. Breneman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6530–6536.
- [49] R. J. Gillespie, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 59.
- [50] R. J. Gillespie, P. L. A. Popelier, *Topics in Inorganic Chemistry* **2001**, *8*, 268.
- [51] R. F. W. Bader, T. T. Nguyen-Dang, Y. Tal, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 4316–4329.
- [52] R. F. W. Bader, A. Streitwieser, A. Neuhaus, K. E. Laidig, P. Speers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4959–4965.
- [53] X. Fradera, M. A. Austen, R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 304–314.

- [54] G. Capano, U. Rothlisberger, I. Tavernelli, T. J. Penfold, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 7026–7037.
- [55] G. Capano, T. J. Penfold, M. Chergui, I. Tavernelli, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 19590–19600.
- [56] S. Xu, J. Wang, F. Zhao, H. Xia, Y. Wang, *J. Mol. Model.* **2015**, *21*, 313.
- [57] A. Agena, S. Iuchi, M. Higashi, *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *679*, 60–65.
- [58] A. D. Boese, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 9559–9569.
- [59] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [60] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 4538–4543.
- [61] M. Caricato, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 044116.
- [62] D. Jacquemin, E. A. Perpète, I. Ciofini, C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 1532–1537.
- [63] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc. Wallingford CT, USA, **2009**.
- [64] T. A. Keith, AIMAll, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, **2017**.
- [65] R. F. W. Bader, *Theor. Chim. Acta* **2001**, *105*, 276–283.
- [66] E. I. Sánchez-Flores, R. Chávez-Calvillo, T. A. Keith, G. Cuevas, T. Rocha-Rinza, F. Cortés-Guzmán, *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 820–828.
- [67] U. Ayachit, The ParaView Guide: A Parallel Visualization Application, Kitware, Inc., USA, **2015**.
- [68] J. Ahrens, B. Geveci, C. Law, in *Visualization Handbook*, Elsevier, **2005**, p.984.

---

Manuscript received: September 7, 2018  
 Revised manuscript received: November 2, 2018  
 Accepted manuscript online: November 6, 2018  
 Version of record online: December 11, 2018