



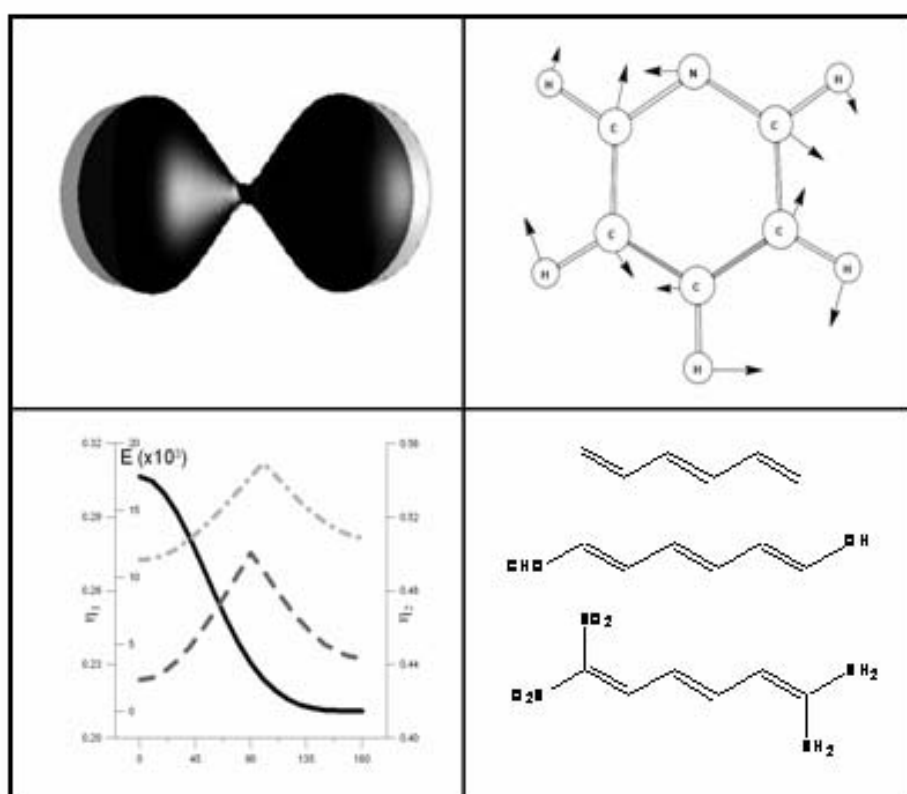
Universitat de Girona

DESENVOLUPAMENT, IMPLEMENTACIÓ I APLICACIÓ
DE NOVES METODOLOGIES PER A L'ESTUDI DE LA
REACTIVITAT QUÍMICA I DE LES PROPIETATS
ÒPTIQUES NO LINEALS

Miquel TORRENT SUCARRAT

ISBN: 84-689-0625-5
Dipòsit legal: GI-1142-2004

Desenvolupament, Implementació i Aplicació de Noves Metodologies per a l'Estudi de la Reactivitat Química i de les Propietats Òptiques No Lineals



Miquel Torrent Sucarrat

Institut de Química Computacional

Departament de Química

Universitat de Girona

Girona, abril de 2004

Miquel Solà i Puig, professor Catedràtic d'Universitat de l'àrea de Química Física de la Universitat de Girona, i Josep Maria Luis Luis, Doctor i professor A3TC de l'Àrea de Química Física de la Universitat de Girona, certifiquem que:

En Miquel Torrent Sucarrat, llicenciat en Química per la Universitat de Girona, ha realitzat sota la nostra direcció, en l'Institut de Química Computacional i en el Departament de Química de la Universitat de Girona, el treball d'investigació titulat:

“Desenvolupament, implementació i aplicació de noves metodologies per a l'estudi de la reactivitat química i de les propietats òptiques no lineals”

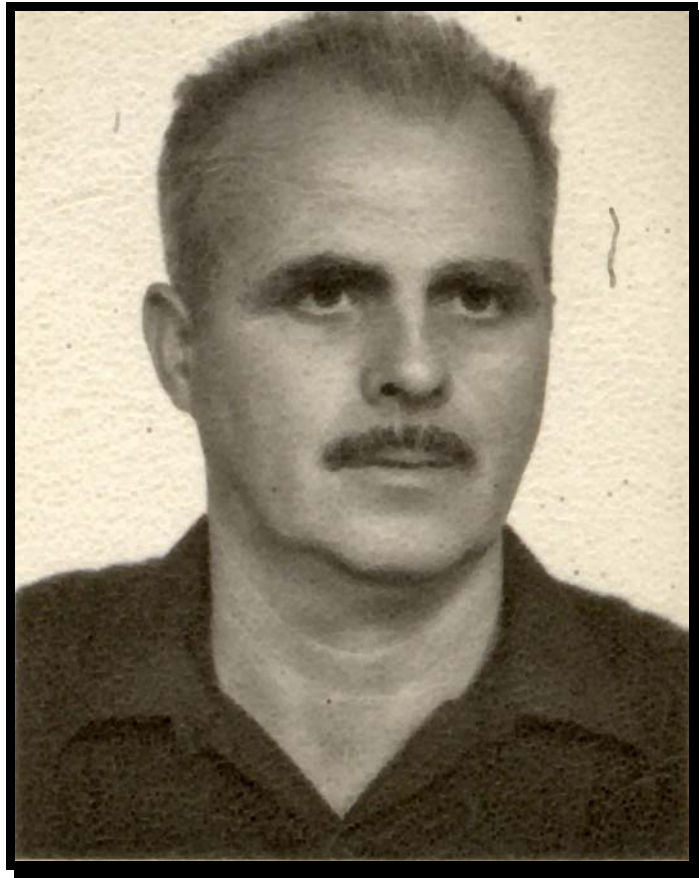
que es presenta en aquesta memòria per optar al grau de Doctor en Química.

I perquè consti a efectes legals, signem aquest certificat.

Girona, 15 de maig de 2003

Miquel Solà i Puig

Josep Maria Luis Luis



Dedicat als meus pares

i al meu avi

ÍNDEX

1) INTRODUCCIÓ.....	1
A) Índexs de reactivitat química en la teoria funcional de la densitat (DFT)	3
1) Teoremes de Hohenberg-Kohn	6
2) L'equació fonamental del canvi químic	8
3) Propietats globals	11
1. Potencial químic i electronegativitat	11
2. Duresa i blanesa ³⁴	12
3. Índex global d'electrofilia	13
4) Aplicació de les propietats globals.....	14
1. Principi d'igualació electronegativitats de Sanderson	14
2. Principi d'àcids i bases durs i tous	15
3. Principi de màxima duresa (MHP) i de mínima polaritzabilitat (MPP)	18
4. Electrofilia	20
5) Propietats Locals	21
1. Funció de Fukui	21
2. Blanesa i duresa local	24
3. Electrofilia local	25
6) Aplicació de les propietats locals	26
7) Kernels i respostes lineals	29
1. Kernel de blanesa i de duresa	29
2. Resposta lineal	32
8) Funcions de Fukui nuclears i les seves derivades	33
B) Propietats òptiques no lineals i la importància de la contribució vibracional.....	35
1) Materials i fenòmens òptics no lineals	38
1. Fenòmens NLO associats a les susceptibilitats de segon ordre	40
2. Fenòmens NLO associats a les susceptibilitats de tercer ordre	42
2) Càlcul teòric de les propietats òptiques no lineals	43
1. Càlcul teòric de les contribucions electròniques a les propietats elèctriques	44
i. Teoria de perturbacions dependent del temps	44

ii.	Càlcul de les propietats elèctriques com a derivades de l'energia.....	46
2.	Càlcul teòric de les contribucions vibracionals a les propietats elèctriques.....	50
i.	Mètode de Pertorbacions de Bishop i Kirtman.....	52
ii.	Contribucions vibracionals com a derivades de l'energia.....	56
3.	Coordenades vibracionals induïdes pel camp elèctric.....	63
3)	Propietats NLO en sistemes macroscòpics.....	67
1.	Mètode finit d'oligòmers.....	67
2.	Teoria de bandes.....	69
C)	Objectius.....	71
2)	PUBLICACIONS.....	73
A)	Global hardness evaluation using simplified models for the hardness kernel.....	75
B)	An assessment of a simple hardness kernel approximation for the calculation of the global hardness in a series of Lewis acids and bases.....	77
C)	Relations among several nuclear and electronic density functional reactivity indexes	79
D)	On the validity of the maximum hardness and minimum polarizability principles for non-totally symmetric vibrations.....	81
E)	Are the maximum hardness and minimum polarizability principles always obeyed in non-totally symmetric vibrations?.....	83
F)	Generalizing the Breakdown of the Maximum Hardness and Minimum Polarizabilities Principles for non-totally symmetric vibrations to non π -conjugated organic molecules.....	85
G)	Evaluation of the analogy between exceptions to the generalized maximum hardness principle for non-totally symmetric vibrations and the pseudo Jahn-Teller effect.....	87
H)	The hardness profile as a tool to detect spurious stationary points in the potential energy surface.....	89
I)	Initial convergence of the perturbation series expansion for vibrational nonlinear optical properties.....	91
J)	Basis set and electron correlation effects on ab initio electronic and vibrational nonlinear optical properties of conjugated organic molecules.....	93

K)	Basis set and electron correlation effects on initial convergence for vibrational nonlinear optical properties of conjugated organic molecules.....	95
L)	Errades dels articles.....	97
3)	RESUM I DISCUSSIÓ DELS RESULTATS	99
A)	Desenvolupament metodològic	101
B)	Incompliment del MHP i del MPP en vibracions asimètriques	108
C)	Els perfils de duresa com a indicador de punts estacionaris ficticis en el PES.....	116
D)	Càlcul acurat de les propietats NLO	119
4)	CONCLUSIONS.....	123
5)	referències	129

1) INTRODUCCIÓ

A) Índexs de reactivitat química en la teoria funcional de la densitat (DFT)

El mètode més característic de la mecànica quàntica per resoldre l'equació de Schrödinger és el Hartree-Fock.¹⁻⁴ En aquest mètode, la correlació electrònica deguda al forat de Coulomb (dos electrons amb diferent spin no poden estar en la mateixa posició de l'espai) no està introduïda explícitament. En canvi, el forat del Fermi (dos electrons amb mateix spin no poden estar en la mateixa posició de l'espai) sí que està ben descrit, atès que la funció d'ona està construïda a partir d'un determinant de Slater. Per tal de millorar la funció d'ona Hartree-Fock, cal introduir la correlació electrònica deguda al forat de Coulomb mitjançant diferents mètodes, anomenats mètodes post-Hartree-Fock.¹⁻⁴ La manera més senzilla d'aconseguir aquest objectiu és a partir de la teoria de pertorbacions (Møller-Plesset, MP); o bé introduint determinants addicionals promovent orbitals ocupats a desocupats (interacció de configuracions, CI).

El gran problema que presenten aquests mètodes post-Hartree-Fock: MP2, MP3, MP4, CISD, CCSD i CCSD(T) és el seu cost computacional, ja que escalen de l'ordre de N^5 , N^6 , N^7 , N^6 , N^6 i N^7 , respectivament, on N és el nombre de partícules. A més a més, presenten el problema afegit que en augmentar la precisió del mètode emprat és necessari utilitzar un conjunt de funcions de base més gran. En conseqüència, els únics mètodes que poden arribar assolir la *precisió química* per sistemes senzills són inimaginables d'aplicar a sistemes amb més de 1000 funcions de base, malgrat totes les millores computacionals que s'han realitzat aquests darrers anys.

El teorema de Hohenberg-Kohn,⁵ punt de partida de la teoria del funcional de la densitat (DFT),^{2-4,6} estableix que la funció d'ona de l'estat fonamental d'un sistema electrònic és un funcional de la densitat electrònica. Per tant, només és necessari conèixer la densitat per calcular totes les propietats d'un sistema. Com la densitat, $\rho(r)$, conté tota la informació del sistema, la reactivitat química es pot representar com a canvis de la $\rho(r)$.

L'espectroscopista Bright-Wilson el 1965 va dir que aquesta idea no era tant sorprenent com podria semblar inicialment : "well, the total electron density defines the number of electrons in

the system: the cusps in the density define the nuclear coordinates; the derivative of the density at the cusp defines the nuclear charge at that cusp and thus the configuration of the elements in the molecules; therefore, the system is fully defined".⁷

Els físics van ser els primers a aplicar la DFT per tal de simplificar la mecànica quàntica i estudiar l'estat sòlid. Aquesta simplificació consisteix en què la funció d'ona (Ψ) depèn de $3N$ coordenades espacials, mentre que la densitat només de 3. En canvi, presenta l'inconvenient que la fórmula matemàtica exacte que relaciona l'energia amb la densitat electrònica no és coneguda, i és necessari recórrer a expressions aproximades.⁶ Thomas,⁸ Fermi⁹ i Dirac¹⁰ van ser els primers en intentar d'expressar l'energia cinètica i potencial en funció de la densitat.

El fet que la DFT escali computacionalment de l'ordre de N^3 i que introdueixi potencialment tota la correlació electrònica a un nivell de cost computacional menor que els mètodes convencionals *ab initio* ha permès estudiar sistemes organometàl·lics i bioinorgànics de considerable mida.¹¹ És per això, que aquests darrers deu anys la DFT s'ha convertit en la metodologia més emprada en l'estudi de l'estat fonamental de les molècules de dimensió mitjana a gran.

El gran impacte de la química computacional s'ha traduït en la concessió del Premi Nobel de Química als professors Walter Kohn¹² i J. A. Pople.¹³ El primer per ser el pare fundador de la DFT, i el segon pel seu protagonisme en la implementació computacional dels mètodes *ab initio*.

Una altra branca important generada per la DFT ha estat la DFT conceptual.^{6,14,15} El seu principal fundador ha estat R. G. Parr⁶ i es basa en la idea que la densitat electrònica és l'eina fonamental per descriure els estats electrònics d'àtoms i de molècules. La DFT conceptual ha permès donar definició matemàtica a tota una sèrie de conceptes químics com l'electronegativitat i la duresa, els quals són àmpliament utilitzats en diferents branques de la química.

Una gran part de la química teòrica sobre reactivitat està basada en el concepte dels orbitals frontera de Fukui (FMO):¹⁶ l'orbital molecular desocupat de més baixa en energia (LUMO) i l'orbital molecular ocupat de més alta energia (HOMO). Les interaccions entre aquests orbitals

moltes vegades ens permeten obtenir una bona descripció de la reactivitat i l'estereoselectivitat de les reaccions. La teoria FMO diu que l'atac d'un electròfil en una molècula tindrà lloc on hi hagi més densitat del HOMO, mentre que l'atac d'un nucleòfil es produirà en la zona amb una major densitat del LUMO. Parr i col·laboradors van demostrar que la teoria d'orbitals frontera pot ser, en gran part, racionalitzada des de la DFT.⁶

En l'aplicació de la DFT a la reactivitat química s'han definit teòricament tot un conjunt d'índexs de reactivitat química (duresa, funcions de Fukui, electrofilia, ...). Conjuntament amb aquests índexs de reactivitat s'han definit i en alguns casos redefinit una sèrie de principis de reactivitat química com el principi d'àcids i bases durs i tous (HSAB),^{17,18} el principi d'igualació d'electronegativitats de Sanderson (EEP),¹⁹ el principi de màxima duresa (MHP)^{17,20} i el principi de mínima polaritzabilitat (MPP).²¹

El formalisme DFT conceptual és una eina molt útil per obtenir informació semiquantitativa sobre la reactivitat química i presenta l'avantatge addicional que malgrat que els seus índexs de reactivitat sorgeixen del formalisme DFT es poden utilitzar a qualsevol nivell de càlcul DFT o no DFT (semiempírics, HF o post-HF).

1) Teoremes de Hohenberg-Kohn

Teorema 1: "Qualsevol observable d'un estat fonamental no degenerat pot ser calculat, en principi de manera exacta, a partir de la densitat electrònica de l'estat fonamental; això vol dir que qualsevol observable es pot escriure com un funcional de la densitat electrònica de l'estat fonamental".⁵

Es pot demostrar per l'absurd que donada una densitat, el potencial extern $v(r)$ (és a dir, el potencial creat a una posició de l'espai pels nuclis més qualsevol altre camp extern, ja sigui elèctric o magnètic) queda totalment determinat, excepte per una constant additiva. Per tant, si la densitat determina el nombre d'electrons, a partir de $\int \rho(r) dr = N$, i $v(r)$ segons el primer teorema de Hohenberg-Kohn, la $\rho(r)$ també pot determinar el hamiltonià (excepte una constant additiva) i la funció d'ona de l'estat fonamental. Per extensió, totes les propietats observables de l'estat fonamental, incloent l'energia cinètica dels electrons, la repulsió coulòmbica entre electrons també poden ser expressades com funcionals de la densitat. Per exemple, en el cas de l'energia total d'un sistema:

$$E_v[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{Ne}[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] (+ V_{NN}) \quad , \quad (1)$$

on $T[\rho]$ és l'energia cinètica dels electrons, $V_{Ne}[\rho]$ l'energia potencial electró-nucli, $V_{ee}[\rho]$ és l'energia potencial electró-electró i V_{NN} l'energia potencial nucli-nucli. $T[\rho]$ i $V_{ee}[\rho]$ no depenen del potencial extern, sinó que es tracten de funcionals universals, i per tant, poden ser englobats dins del $F_{HK}[\rho(r)]$:

$$E_v[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] (+ V_{NN}) \quad . \quad (2)$$

La $\rho(r)$ cal que compleixi dues condicions: ser N -representable ($\int \rho(r) dr = N$) i v -representable (donada una $\rho(r)$ existeix un $v(r)$ que pot generar la densitat). La N -representabilitat d'una densitat és fàcil de comprovar. Més complicat és assegurar que la densitat

sigui ν -representable, fins el punt que s'han arribat a trobar casos de densitats de prova raonables que no es poden obtenir a partir de cap potencial extern.

Teorema 2: "La densitat electrònica d'un estat fonamental no degenerat pot ser calculada, en principi de forma exacta, determinant aquella densitat que minimitza l'energia de l'estat fonamental".⁵

Això es tradueix en el fet que una densitat de prova sempre donarà una energia superior a l'energia exacte per l'estat fonamental. La minimització del funcional de l'energia, $\delta E_v[\rho]=0$, dóna l'energia de l'estat fonamental. La funció d'ona a minimitzar es construeix utilitzant el mètode dels multiplicadors indeterminats de Lagrange i introduïnt la condició N -representabilitat, $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N = 0$:

$$\delta \left[E_v[\rho(\vec{r})] - \mu \left(\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right) \right] = 0 \quad , \quad (3)$$

on μ és el multiplicador indeterminat de Lagrange, el **potencial químic**. Si la derivada d'un funcional $F[\rho]$ es defineix de la següent manera:

$$\delta F = F[\rho(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r})] - F[\rho(\vec{r})] = \int \frac{\delta F}{\delta\rho(\vec{r})} \delta\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad , \quad (4)$$

s'obté:

$$\int \frac{\delta E_v[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} \delta\rho(\vec{r})d\vec{r} - \mu \int \delta\rho(\vec{r})d\vec{r} = 0 \quad , \quad (5)$$

on ajuntant termes, ens queda:

$$\int \left[\frac{\delta E_v[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} - \mu \right] \delta\rho(\vec{r})d\vec{r} = 0 \quad . \quad (6)$$

L'equació (6) ens proporciona la condició de minimització i permet obtenir el valor de μ en el mínim. Finalment, si s'introdueix l'equació (2) s'arriba a l'**equació fonamental de la DFT o equació d'Euler**:

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = v(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad . \quad (7)$$

2) L'equació fonamental del canvi químic

El col·lectiu canònic és aquell on l'hamiltonià d'un sistema només depèn del nombre d'electrons i del potencial extern, per tant, $E = E[N, v(r)]$. Si es fa una expansió del funcional de l'energia en sèrie de Taylor, però amb només els termes de primer ordre, s'arriba:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} dN + \int \left(\frac{\delta E}{\delta v(\vec{r})} \right)_N d v(\vec{r}) d\vec{r} + \dots \quad . \quad (8)$$

Però, també $E_v = E_v[\rho(r)]$:

$$dE = \int \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} \right)_{v(r)} \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \int \left(\frac{\delta E}{\delta v(\vec{r})} \right)_{\rho(r)} \delta v(\vec{r}) d\vec{r} + \dots \quad . \quad (9)$$

Per tant, si en l'equació (9) s'introdueix la relació de l'equació (7) i es té en compte que $N = \int \rho(r) dr$ i $dN = \int \delta \rho(r) dr$, s'obté:

$$dE = \mu dN + \int \left(\frac{\delta E}{\delta v(\vec{r})} \right)_{\rho(r)} \delta v(\vec{r}) d\vec{r} + \dots \quad . \quad (10)$$

Comparant les equacions (8) i (10):

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} \right)_{v(r)} \quad . \quad (11)$$

En l'equació (2) s'ha vist que el potencial electró-nucli és la única part de l'energia electrònica que depèn del potencial extern. Per tant, si s'estudia com canvia l'energia electrònica al canviar $v(r)$, mantenint la densitat constant, l'equació (2) queda:

$$dE = \int \delta v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad , \quad (12)$$

si s'estableix les mateixes condicions en l'equació (9):

$$dE = \int \left(\frac{\delta E}{\delta v(\vec{r})} \right)_{\rho(r)} \delta v(\vec{r}) d\vec{r} \quad , \quad (13)$$

comparant les equacions (12) i (13):

$$\rho(\vec{r}) = \left(\frac{\delta E}{\delta v(\vec{r})} \right)_{\rho(r)} \quad (14)$$

Substituint l'equació (14) en (10), s'arriba l'equació fonamental del canvi químic:

$$dE = \mu dN + \int \rho(\vec{r}) \delta v(\vec{r}) d\vec{r} + \dots \quad (15)$$

Finalment, comparant les equacions (15) i (8):

$$\rho(\vec{r}) = \left(\frac{\delta E}{\delta v(\vec{r})} \right)_N = \left(\frac{\delta E}{\delta v(\vec{r})} \right)_{\rho(r)} \quad (16)$$

Si en l'expansió de l'energia en sèrie Taylor de l'equació (8) s'introdueixen els termes de segon ordre:

$$dE = \mu dN + \int \rho(\vec{r}) \delta v(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} dN^2 + \frac{1}{2} \int \left(\frac{\delta^2 E}{\delta v(\vec{r}) \delta v(\vec{r}')} \right)_N \delta v(\vec{r}) \delta v(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' + \int \left(\frac{\delta^2 E}{\delta v(\vec{r}) \partial N} \right) \delta v(\vec{r}) dN d\vec{r} + \dots \quad (17)$$

i les funcions:

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (18)$$

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') = \left(\frac{\delta^2 E}{\delta v(\vec{r}) \delta v(\vec{r}')} \right)_N \quad (19)$$

$$f(\vec{r}) = \left(\frac{\delta^2 E}{\delta v(\vec{r}) \partial N} \right) = \left(\frac{\delta \mu}{\delta v(\vec{r})} \right)_N = \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (20)$$

on η és la **duresa**,²² $\chi(r, r')$ és la **funció de resposta lineal**²³ i $f(r)$ la **funció de Fukui**²⁴ s'obté:

$$dE = \mu dN + \int \rho(\vec{r}) \delta v(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \eta dN^2 + \frac{1}{2} \int \chi(\vec{r}, \vec{r}') \delta v(\vec{r}) \delta v(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' + \int f(\vec{r}) \delta v(\vec{r}) dN d\vec{r} + \dots \quad (21)$$

La Figura 1 presenta un resum de les derivades de l'energia electrònica realitzades dintre del col·lectiu canònic.

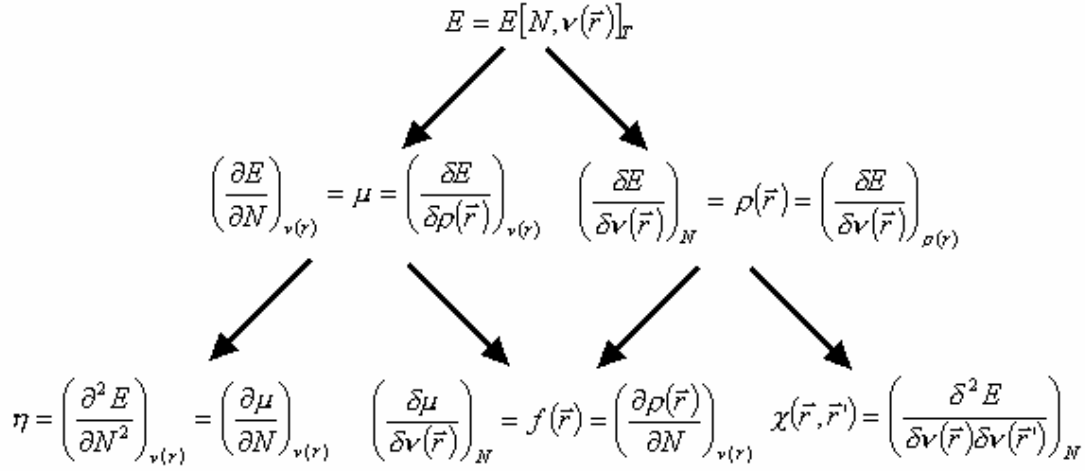


Figura 1: Esquema de les derivades de l'energia electrònica obtingudes dintre del col·lectiu canònic. Les fletxes cap a la dreta impliquen derivades respecte el potencial extern, mentre que les fletxes cap a l'esquerre corresponen a derivades respecte el nombre d'electrons.

Si aquest mateix esquema es torna a repetir, però ara aplicat al col·lectiu del gran potencial electrònic, en comptes del del col·lectiu canònic, s'obtenen les següents relacions:

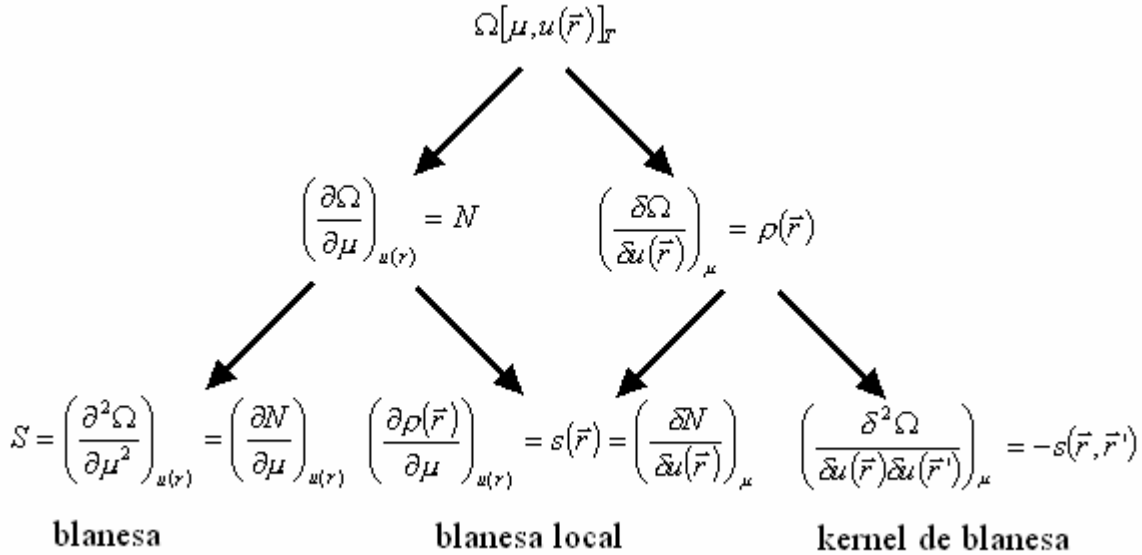


Figura 2: Esquema de les relacions que s'obtenen amb el gran potencial. Les fletxes cap a l'esquerre corresponen a derivades respecte el potencial químic, mentre que les fletxes cap a la dreta impliquen derivades respecte el potencial $u(r)$, el qual ve definit com $u(r) = v(r) - \mu$, on $v(r)$ és el potencial extern i μ és el potencial químic.

El gran potencial electrònic ve definit de la següent manera:²⁵

$$\Omega[\rho(\vec{r})] = \Omega[\mu, u(\vec{r})]_T = E[\rho(\vec{r})] - N\mu \quad , \quad (22)$$

A continuació s'estudiaran amb més detall tots aquests índexs de reactivitat, separant-los en tres grans grups: *globals*, característics de tota una molècula o sistema; *locals*, presenten un valor diferent en cada posició de l'espai [$g(r)$]; i els *no-locales*, funcions que depenen simultàniament de dues posicions de l'espai [$g(r,r')$]. Finalment, s'estudiaran les funcions de Fukui nuclears, les quals s'analitzaran apart al presentar unes característiques especials.

3) Propietats globals

1. Potencial químic i electronegativitat

En el marc de la DFT, el **potencial químic** (μ) es defineix com la primera derivada de l'energia electrònica respecte al nombre d'electrons amb el potencial extern constant:²⁶

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} , \quad (23)$$

on μ és definit negatiu i té el mateix significat físic que el potencial químic en la termodinàmica clàssica dels sistemes macroscòpics (mesura la tendència dels electrons a escapar-se d'un sistema considerat).²⁷ El gran inconvenient que presenta el càlcul de derivades de l'energia electrònica respecte al nombre d'electrons (potencial químic, duresa, funcions de Fukui, ...) és que l'energia no és una funció contínua amb el nombre d'electrons.^{28, 29} Si en l'expressió (23) es considera el potencial extern constant i s'utilitza l'aproximació de les diferències finites, s'obté:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} \cong \frac{\Delta E}{\Delta N} = \frac{E(N+1) - E(N-1)}{(N+1) - (N-1)} = \frac{(E(N) - A) - (E(N) + I)}{2} , \quad (24)$$

on A és l'afinitat electrònica [$E(N) - E(N+1)$] i I el potencial ionització [$E(N-1) - E(N)$]. Com el potencial extern té que mantenir-se constant, els valors de A i I són verticals, fet que implica arrencar o afegir electrons al sistema, però mantenint la mateixa geometria d'equilibri.

$$\mu \cong -\frac{(A+I)}{2} = -\chi_M , \quad (25)$$

on χ_M és l'electronegativitat de Mulliken.³⁰ L'electronegativitat (χ) és un vell concepte introduït per Pauling l'any 1932,^{31,32} que descriu la capacitat d'un àtom o molècula per atreure els

electrons. L'equació (25) es pot simplificar utilitzant el teorema de Koopmans,³³ que consisteix en assignar a l'afinitat electrònica i al potencial d'ionització les energies del LUMO i del HOMO canviades de signe, respectivament.

$$-\mu = \chi_M \cong \frac{(A+I)}{2} \cong -\frac{\varepsilon_{HOMO} + \varepsilon_{LUMO}}{2} . \quad (26)$$

2. Duresa i blanesa³⁴

Les primeres observacions que van portar al concepte de la duresa van ser realitzades per Berzelius, el qual va observar que alguns metalls en la naturalesa estaven en forma de sulfurs, mentre que altres es trobaven en forma d'òxids o de carbonats. El 1963, el professor R. G. Pearson va introduir en el món de la química el concepte d'àcids i de bases de Lewis durs i tous,^{35,36} però no va ser fins el 1983 en una estada sabàtica del professor R. G. Parr en el grup del professor R. G. Pearson quan es va definir matemàticament la duresa.²²

La **duresa** (η) és una mesura de la resistència d'un sistema a modificar la seva configuració electrònica.¹⁷ Dintre del formalisme DFT, la duresa pot ser definida com la segona derivada parcial de l'energia respecte al nombre total d'electrons del sistema amb el potencial extern constant:

$$\eta = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} . \quad (27)$$

Si en l'equació (27) s'aplica l'aproximació de les diferències finites:

$$\eta = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} \cong E(N+1) + E(N-1) - 2E(N) , \quad (28)$$

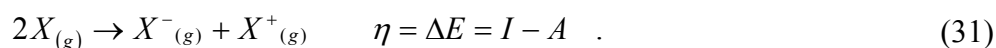
operant i introduint els conceptes de potencial d'ionització i d'afinitat electrònica:

$$\eta \cong E(N+1) + E(N-1) - 2E(N) = (E(N) - A) + (E(N) + I) - 2E(N) = I - A , \quad (29)$$

i finalment introduint el teorema de Koopmans:³³

$$\eta \cong I - A \cong \varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO} . \quad (30)$$

Experimentalment, la duresa es pot calcular a partir de l'increment d'energia de la reacció de desproporció:



Quan més gran sigui ΔE , més dura serà l'espècie considerada. Experimentalment, s'ha obtingut $\Delta E > 0$ per totes les espècies conegudes, el que implica que $\eta > 0$.

Aquests darrers anys, hi hagut una abundant investigació per tal de cercar maneres alternatives d'avaluar la duresa,³⁷⁻⁴⁴ entre les quals cal destacar la integració doble del kernel de duresa,⁴²⁻⁴⁴ que serà estudiada en més detall en les següents seccions.

La inversa de la duresa és la **blanesa** (S):¹⁷

$$S = \frac{1}{\eta} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{v(r)} \quad . \quad (32)$$

Diferents autors han estudiat la relació entre la blanesa i la polaritzabilitat (α), i empíricament s'ha trobat que $\alpha^{1/3}$ és una funció lineal de la blanesa.⁴⁵⁻⁴⁸

3. Índex global d'electrofilia

L'**índex global d'electrofilia** va ser proposat per R. G. Parr, Von Szentpaly i Liu i està associat al poder d'un lligand a captar electrons.⁴⁹ El concepte electrofilia prové de l'estabilització d'una interacció covalent feble. Suposant un sistema model d'un lligand electrofílic immers en un mar d'electrons lliures i establint les condicions de saturació del lligand, s'arriba que l'energia d'estabilització del sistema és igual a $-\mu^2/2\eta$. Per tant, l'equació (33) és una mesura de l'electrofilia del lligand.

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (33)$$

4) Aplicació de les propietats globals

1. Principi d'igualació electronegativitats de Sanderson

“Quan dos o més àtoms, els quals inicialment posseeixen electronegativitats diferents s’ajusten per formar un compost, les seves electronegativitats són reajustades a un mateix valor intermedi. Aquesta electronegativitat o potencial químic intermedi serà el resultat de la mitjana geomètrica de les electronegativitats o potencials químics inicials”¹⁹

$$\chi^* = \left(\prod_j^J \chi_j \right)^{1/J}, \quad (34)$$

on j corre per totes les electronegativitats dels J àtoms del principi de la reacció i χ^* és l’electronegativitat de la molècula al final de la reacció. Malgrat la importància d’aquest principi, no va ser fins el 1978 quan Donnelly i Parr van realitzar una demostració rigorosa d’aquest principi.⁵⁰

Quan un sistema i i un j s’acosten per reaccionar hi ha una certa transferència electrònica entre els dos. Si es considera que el potencial extern és constant per petits canvis de l’energia, l’expressió (15) ens queda de la següent manera:

$$\Delta E_i \cong \mu_i \Delta N_i \quad . \quad (35)$$

Definint la variació de l’energia al llarg d’una reacció com $\Delta E = \Delta E_i + \Delta E_j$, on $\Delta E_i = E_i(t_2) - E_i(t_1)$, on $t_2 > t_1$, i suposant que $\Delta N_i = -\Delta N_j = \Delta N > 0$, s’arriba:

$$\Delta E = (\mu_i - \mu_j) \Delta N \quad , \quad (36)$$

on es pot arribar a tota una sèrie de conclusions:

- Si $\chi_i > \chi_j$, llavors $|\mu_i| > |\mu_j|$, que es traduirà en un $\Delta E < 0$.
- Els sistemes i i j aniran evolucionant al llarg de la reacció i la seva evolució pot ser seguida per mitjà de ΔE . El sistema evolucionarà fins que els sistemes i i j arribin a la situació de productes (t_{final}), on a partir d’aquell moment tant $E_i(t)$ com $E_j(t)$ seran

constants. Això implica que $(\mu_i - \mu_j) = 0$, i com parlar de potencials químics és el mateix que parlar d'electronegativitats, s'arriba finalment al principi d'igualació de les electronegativitats de Sanderson.

Un altre aplicació important d'aquest principi ha estat el mètode d'igualació d'electronegativitats (EEM) introduït per Mortier i col·laboradors,⁵¹ el qual consisteix en expressar l'electronegativitat d'un àtom en una molècula com una combinació lineal de les càrregues dels àtoms de la molècula.⁵² El EEM ha permès redefinir altres propietats de la DFT conceptual com la duresa, la blanesa i les funcions de Fukui.⁵³

2. Principi d'àcids i bases durs i tous

Pearson en el seu article del *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533 (l'article tretzè més citat del JACS en els seus 125 anys d'història) va introduir en el món de la química els conceptes d'àcids durs i tous i de bases dures i toves, juntament amb el **principi d'àcids i bases durs i tous** (HSAB):

“ Àcids durs prefereixen coordinar-se amb bases dures, mentre que els àcids febles tendeixen a coordinar-se amb bases febles, tant des del punt de vista termodinàmic com cinètic “

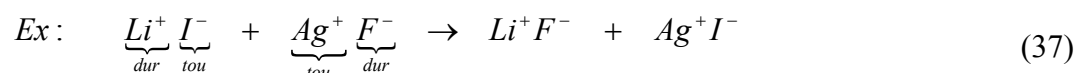
Base tova : Espècie donadora d'electrons fàcilment oxidable que presenta una elevada polaritzabilitat i una baixa electronegativitat. Exemples: I⁻, Br⁻ i H⁻.

Base dura: Espècie donadora d'electrons difícilment oxidable que presenta una baixa polaritzabilitat i una baixa electronegativitat. Exemples: F⁻, OH⁻ i H₂O.

Àcid tou: Espècie acceptora d'electrons que posseeix una densitat de càrrega petita. Exemples: Rb⁺, Cu⁺ i Fe⁺.

Àcid dur: Espècie acceptora d'electrons que posseeix una densitat de càrrega important. Exemples: H⁺, Li⁺ i Fe³⁺.

Un exemple de reacció controlada pel principi HSAB pot ser :



Una de les aplicacions més interessants del HSAB en el món de la química orgànica ha estat les substitucions nucleofíliques,⁵⁴ tot i que aquest principi es pot aplicar en moltes altres branques de la química com els compostos de coordinació, interaccions solut amb solvent i catàlisis.¹⁷

El 1983, Parr i Pearson van demostrar teòricament el principi HSAB.²² En la formació d'una molècula diatòmica AB on el potencial extern es manté constant, el comportament dels potencials químics dels sistemes A i B es descriu per:

$$\mu = \mu^0 + \left(\frac{\partial \mu^0}{\partial N} \right)_{v(r)} \Delta N = \mu^0 + \eta^0 \Delta N, \quad (38)$$

$$\mu_A = \mu_A^0 + \eta_A^0 \Delta N_A \quad i \quad (39)$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + \eta_B^0 \Delta N_B, \quad (40)$$

on el superíndex 0 es refereix a les propietats abans de la formació de l'enllaç. En el cas de la molècula formada es té que $\mu_A = \mu_B$; per tant, igualant les equacions (39) i (40) i tenint en compte que $\Delta N_A = -\Delta N_B$, s'arriba a la següent conclusió:

$$\Delta N = \frac{\mu_B^0 - \mu_A^0}{\eta_B^0 + \eta_A^0}, \quad (41)$$

on B és l'espècie amb el potencial químic alt (base de Lewis) i A l'espècie amb el potencial químic baix (àcid de Lewis). Segons l'expressió (41), la diferència entre els dos potencials químics facilita la transferència electrònica, mentre que la suma de les dureses la inhibeix. Valors η baixos impliquen espècies força reactives (valors η grans signifiquen elevada estabilitat). L'increment d'energia d'aquest procés ve donat per:

$$\Delta E = \Delta E_A + \Delta E_B = \mu_A^0 \Delta N_A + \frac{1}{2} \eta_A^0 \Delta N_A^2 + \mu_B^0 \Delta N_B + \frac{1}{2} \eta_B^0 \Delta N_B^2, \quad (42)$$

si s'aplica la condició $\Delta N_A = -\Delta N_B$, i s'introdueix el resultat de l'equació (41), s'arriba:

$$\Delta E = \Delta N(\mu_A^0 - \mu_B^0) + \frac{1}{2} \Delta N^2 (\eta_A^0 + \eta_B^0) = -\frac{(\mu_B^0 - \mu_A^0)^2}{\eta_A^0 + \eta_B^0} + \frac{1}{2} \frac{(\mu_B^0 - \mu_A^0)^2}{(\eta_A^0 + \eta_B^0)^2} (\eta_A^0 + \eta_B^0) \quad , \quad (43)$$

i finalment,

$$\Delta E = -\frac{1}{2} \frac{(\mu_B^0 - \mu_A^0)^2}{\eta_A^0 + \eta_B^0} = -\frac{1}{2} \frac{(\Delta\mu)^2}{\eta_B^0 + \eta_A^0} = -\frac{1}{2} \frac{(\Delta\mu)^2 S_A^0 S_B^0}{S_A^0 + S_B^0} \quad , \quad (44)$$

Si es considera la interacció d'un àcid tou amb una base tova, $(\eta_A + \eta_B)$ presentarà un nombre petit i per un $\Delta\mu$ donat s'obtenen valors de ΔE estabilitzats importants. En canvi, si es té en compte la interacció d'un àcid dur amb una base dura per un $\Delta\mu$ donat el valor de $(\eta_A + \eta_B)$ és gran; i per tant, un valor ΔE no gaire estabilitzant, la qual cosa no casa amb l'experiència química. Aquest fet és degut a que falta considerar un segon efecte en la formació de l'enllaç químic. Mentre els àcids i bases tous tendeixen a formar enllaços covalents, els àcids i bases durs formen enllaços iònics i en l'equació (44) falta incloure la part d'estabilització electrostàtica, que en el cas d'àcid i base durs és molt important.⁵⁵

Si en l'equació (44) es minimitza ΔE respecte η_A o η_B considerant $\Delta\mu$ constant s'arriba a $\eta_A = \eta_B$; i per tant, al principi d'àcids i bases durs i tous. En la literatura existeixen altres demostracions més generals del principi HSAB.⁵⁶ A distàncies molt curtes la formació de la molècula AB pot ser considerada el resultat de dos processos successius:

- a) Una transferència de càrrega fins a tenir un potencial comú les dues espècies, seguint la mínima energia i mantenint el potencial extern constant (principi d'igualació d'electronegativitats de Sanderson). L'estabilització d'aquest procés ve donat per l'equació (44).
- b) Una reorganització de distribució de càrregues a temperatura i μ constant, seguint el principi de màxima duresa (vida infra). Maximitzant el valor de ΔE , fins que $\eta_A = \eta_B$. Seguint aquesta separació de l'energia d'interacció, Gázquez i Méndez van afegir a l'equació (44) l'estabilització degut aquest segon procés.⁵⁷

$$\Delta E_{AB} \cong -\frac{1}{2} \frac{(\Delta\mu)^2}{\eta_A^0 + \eta_B^0} - \frac{1}{2} \frac{\lambda}{S_A^0 + S_B^0} \quad , \quad (45)$$

on λ està relacionada amb el nombre d'electrons de valència que intervenen en la interacció AB.

3. Principi de màxima duresa (MHP) i de mínima polaritzabilitat (MPP)

“ En la naturalesa les molècules sempre tendeixen a un estat de màxima duresa “

El **principi de màxima duresa** va ser formulat per Pearson el 1987,⁵⁸ i quatre anys més tard Parr i Chattaraj el van demostrar teòricament.²¹ Aquesta demostració està basada en la combinació de la mecànica estadística amb la teoria del funcional de densitat. En aquesta demostració, cal que el potencial extern, el potencial químic i la temperatura siguin constants. La validesa d'aquesta demostració va ser qüestionada per Sebastian.⁵⁹ Finalment, Parr i col·laboradors^{60,61} van aportar noves evidències de la seva validesa.

Tenint en compte la relació inversa entre la duresa i la polaritzabilitat,⁴⁵⁻⁴⁸ Chattaraj i Sengupta van formular el **principi de mínima polaritzabilitat**.²¹

“ En la naturalesa les molècules sempre tendeixen a un estat de mínima polaritzabilitat “

L'aplicació d'aquests principis és molt limitada, ja que la restricció de la constància del potencial extern i del potencial químic és molt estricta, ja que en el món de la química la majoria de processos impliquen canvis de posició dels nuclis. Malgrat això, s'ha observat que la relaxació d'aquestes principis és possible i s'han aplicat satisfactòriament en l'estudi de vibracions moleculars,⁶²⁻⁶⁴ rotacions internes,⁶⁵ transferències protòniques⁶⁶ i diferent tipus de reaccions.⁶⁷ És important també destacar l'existència de processos químics, que incompleixen el MHP i el MPP, però en aquests casos l'incompliment sempre s'atribueix al fet que hi han grans variacions en el potencial químic i en el potencial extern.⁶⁸

El 1992, Pearson i Palke⁶² van fer un estudi molt interessant sobre l'aplicació del principi de màxima duresa en les vibracions simètriques i asimètriques. Van demostrar que en un mode asimètric tant la desviació positiva com la negativa generen unes configuracions que presenten els mateixos valors de duresa, potencial químic i potencial extern mitjà. Aquest fet es tradueix

que si Q representa una distorsió asimètrica, $(\delta\eta/\delta Q) = (\delta\mu/\delta Q) = (\delta v_{en}/\delta Q) = (\delta v_{nn}/\delta Q) = 0$ a la geometria d'equilibri, on v_{en} i v_{nn} són les energies potencials electró-nucli i nucli-nucli, respectivament.^{63,69} En canvi, en la geometria d'equilibri si es realitza una distorsió simètrica cap d'aquestes propietats presenta un màxim o mínim. Tot aquest raonament anterior és exactament aplicable per la polaritzabilitat i el MPP. Aquest comportament dispar entre les vibracions simètriques i les asimètriques es pot comprovar en la Figura 3. Si a la geometria d'equilibri s'expandeix el potencial electró-nucli, v_{en} , en funció d'un mode normal Q , s'obté:

$$v_{en} = v_{en}^0 + \left(\frac{\delta v_{en}}{\delta Q} \right) \Delta Q + \dots \quad , \quad (46)$$

si Q és asimètric s'obté que $(\delta v_{en}/\delta Q)=0$ i per petits desplaçaments d'un mode normal asimètric el potencial extern electró-nucli es pot considerar aproximadament constant. El mateix raonament es pot aplicar al potencial v_{nn} , al μ i al potencial extern. Finalment, es pot concloure que les vibracions asimètriques presenten les condicions més favorables per tal que el principi de màxima duresa es compleixi, ja que tant el potencial químic com el potencial extern són pràcticament constants. En canvi, en les vibracions simètriques tant μ , com v_{en} i v_{nn} no són constants, i per tant, la duresa canvia monòtonament.

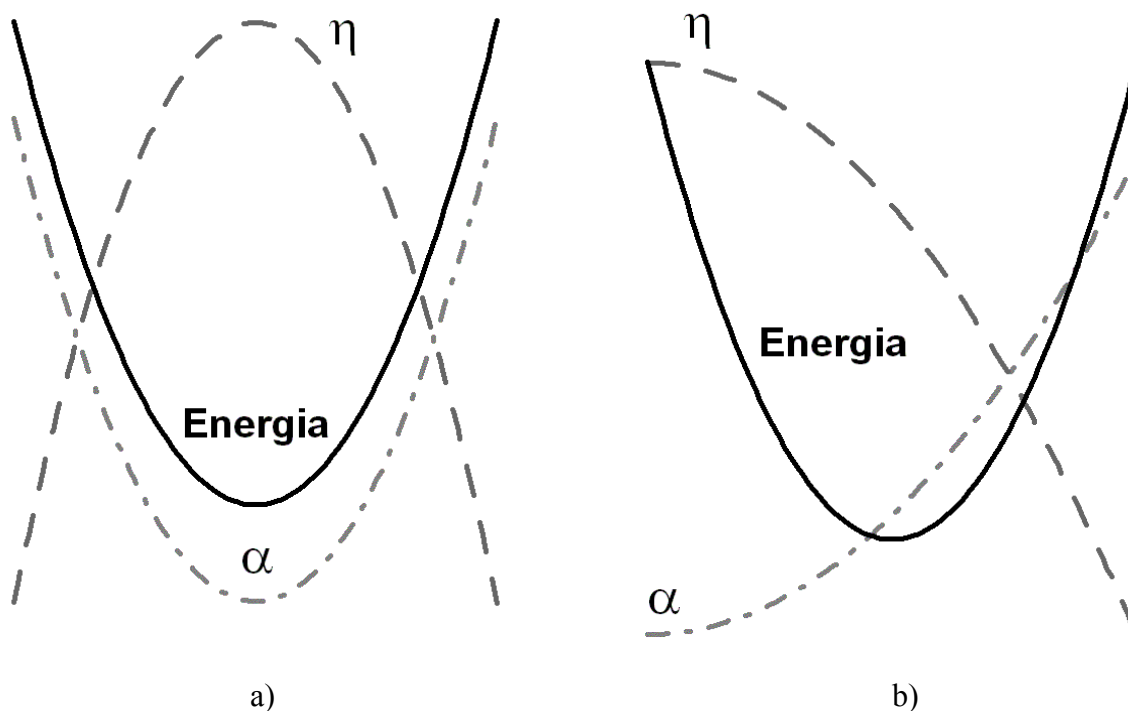


Figura 3: Esquema del perfils d'energia (E), duresa (η) i polaritzabilitat (α) en una: a) vibració asimètrica que compleix MHP i MPP; b) vibració simètrica.

4. Electrofilia

En analogia al principi de màxima duresa i de mínima polaritzabilitat, s'ha formulat el principi de mínima electrofilia.⁷⁰ A més a més, l'electrofilia s'ha utilitzat amb èxit per tal d'entendre la reactivitat i comportament de carbens,⁷¹ reaccions de cicloadició⁷² i les interaccions dels electròfils amb els solvents.⁷³

5) Propietats Locals

1. Funció de Fukui

La **funció de Fukui** és un índex de reactivitat que connecta els conceptes dels orbitals frontera de Fukui amb la DFT i va ser definida per Yang i Parr²⁴ com:

$$f(\vec{r}) = \left(\frac{\delta\mu}{\delta v(\vec{r})} \right)_N = \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v(r)} , \quad \int f(\vec{r}) d\vec{r} = 1 \quad . \quad (47)$$

La funció de Fukui descriu els canvis locals en la densitat electrònica d'un sistema, deguts a una pertorbació en el nombre total d'electrons; per tant, reflecteix el caràcter d'una molècula a acceptar o cedir electrons a un altra sistema. Per una molècula o un àtom, la derivada en l'equació (47) és discontinua amb el nombre d'electrons.²⁹ A causa d'això, Parr i Yang van crear tres definicions de les funcions de Fukui: $f^+(\vec{r})$, $f^-(\vec{r})$ i $f^0(\vec{r})$ corresponents als índexs de reactivitat que descriuen l'atac al sistema per part d'un nucleòfil, electròfil o radical:

$$f^+(\vec{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v(r)}^+ , \quad (48)$$

$$f^-(\vec{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v(r)}^- \quad i \quad (49)$$

$$f^0(\vec{r}) = \frac{1}{2} (f^+(\vec{r}) + f^-(\vec{r})) , \quad (50)$$

on els superíndexs +, - i 0 es refereixen a les derivades per la dreta, esquerra i central, respectivament. Si s'aplica a les equacions (48)-(50) la tècnica de les diferències finites emprada en el potencial químic i en la duresa, s'obté que les funcions de Fukui es poden avaluar a partir de diferències de densitats. Finalment, si també s'aplica la teoria dels orbitals frontera de Fukui,¹⁶ s'arriba:

$$f^+(\vec{r}) \cong \rho_{N+1}(\vec{r}) - \rho_N(\vec{r}) \cong \rho_{LUMO}(\vec{r}) , \quad (51)$$

$$f^-(\vec{r}) \cong \rho_N(\vec{r}) - \rho_{N-1}(\vec{r}) \cong \rho_{HOMO}(\vec{r}) \quad i \quad (52)$$

$$f^0(\vec{r}) \cong \frac{1}{2} [\rho_{N+1}(\vec{r}) - \rho_{N-1}(\vec{r})] \cong \frac{1}{2} [\rho_{HOMO}(\vec{r}) + \rho_{LUMO}(\vec{r})] . \quad (53)$$

Aquestes funcions de Fukui són definides de tal manera que la majoria dels punts tinguin valors més grans o iguals a 0 ($\rho_{N+1}(r) > \rho_N(r) > \rho_{N-1}(r)$).

$$f^+(\vec{r}) = \lim_{\Delta N \rightarrow 0} \frac{\rho_{N+\Delta N}(\vec{r}) - \rho_N(\vec{r})}{\Delta N} \quad (54)$$

Aquesta darrera afirmació seria certa en el límit $\Delta N \rightarrow 0$, però en la definició de les funcions de Fukui s'ha fet servir un $\Delta N=1$. Aquest considerable canvi en la distribució de la densitat electrònica pot donar lloc a una relaxació del corresponent anió, produint una disminució de la densitat electrònica en determinats punts, malgrat l'augment del nombre d'electrons en una unitat.

En l'atac d'un nucleòfil a un electròfil, si hi ha dos llocs susceptibles a ser atacats, el reactiu atacant preferirà acostar-se per on la funció de Fukui és màxima. Segons l'equació (47), un canvi del potencial extern on la funció de Fukui és màxima implica un canvi de potencial químic màxim. Segons l'equació (36), aquest fet que es tradueix en un increment d'energia més negatiu.

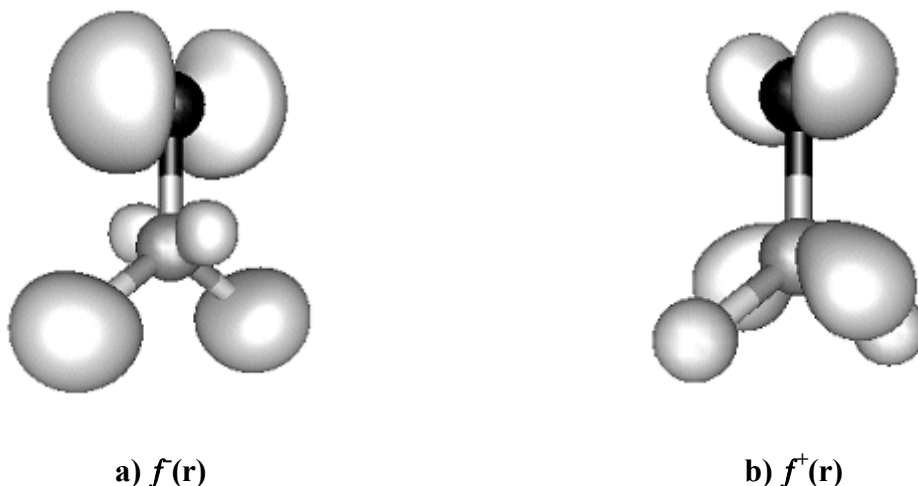


Figura 4: Representació B3LYP/6-31++G(d,p) de les isosuperfícies 0.01 a.u. de a) $f^-(\vec{r})$ i b) $f^+(\vec{r})$ del formaldèhid. Les funcions de Fukui s'han calculat a partir de l'aproximació de les diferències finites.

En la Figura 4, es pot observar les funcions de Fukui $f^-(\vec{r})$ i $f^+(\vec{r})$ del formaldèhid. Segons els paràgrafs anteriors, l'atac d'un electròfil al formaldèhid ve descrit per $f^-(\vec{r})$; i per tant, l'atac es produirà en el pla molecular sobre l'oxigen. En canvi, l'atac d'un nucleòfil ve

descriu per $f^+(\vec{r})$ i en el cas del formaldehid es produirà sobre el carboni perpendicularment al pla molecular.

S'han buscat formes alternatives de calcular les funcions de Fukui que evitin el calcular sistemes amb $N+1$ i $N-1$ electrons. Una d'aquestes alternatives consisteix en calcular les funcions de Fukui com una expansió de la densitat i de les seves derivades:⁷⁴

$$f(\vec{r}) = \frac{\rho(\vec{r})}{N} \left[1 + \alpha \Phi(\vec{r}, \rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r}), \nabla \rho^2(\vec{r}), \dots) \right] \quad , \quad (55)$$

on α és un paràmetre, el qual s'ha de determinar per cada cas particular. Altres autors han definit de maneres diferents les funcions de Fukui orbitalàries.⁷⁵

El 1986, Yang i Mortier van definir les **funcions de Fukui condensades** integrant les equacions (51)-(53) sobre les regions atòmiques:⁷⁶

$$f^+_k = q_k(N+1) - q_k(N) \quad , \quad (56)$$

$$f^-_k = q_k(N) - q_k(N-1) \quad i \quad (57)$$

$$f^0_k = \frac{1}{2} [q_k(N+1) - q_k(N-1)] \quad , \quad (58)$$

on $q_k(N)$, $q_k(N+1)$ i $q_k(N-1)$ són les càrregues de l'àtom k calculades en el sistema amb N , $N+1$ i $N-1$ electrons, respectivament. El gran problema que presenten aquestes equacions és que s'obtenen diferents valors de funcions de Fukui, en funció de les diferents definicions de les càrregues (Mulliken,⁷⁷ CHELPG,⁷⁸ NPA,⁷⁹ AIM,⁸⁰ Hirshel⁸¹); essent aquestes últimes les més utilitzades recentment.⁸² A més a més, s'ha estudiat àmpliament si els resultats negatius de les equacions (56), (57) i (58) tenen significat físic o són artificis dels mètodes. Roy^{82e), f), g)} ha atribuït aquest fet a la relaxació de la densitat del catió i a l'anió i a l'incorrecte partició de les càrregues.

Finalment, citar que s'han definit les funcions de Fukui de segon ordre, les quals donen informació complementària a les funcions de Fukui tradicionals de primer ordre. Mentre que les de primer ordre indiquen quina és la posició més favorable perquè un electró sigui afegit o tret;

les de segon ordre ens indiquen si aquest electró serà més o menys localitzat o deslocalitzat sobre la molècula.⁸³

2. Blanesa i duresa local

En Yang i Parr van definir el 1985 el concepte de la **blanesa local**.⁸⁴

$$s(\vec{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial \mu} \right)_{v(r)}, \quad (59)$$

aplicant la regla de la cadena, i tenint en compte les equacions (47) i (32) s'arriba a la següent conclusió:

$$s(\vec{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v(r)} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{v(r)} = f(\vec{r})S, \quad (60)$$

la qual cosa ens porta a la següent relació:

$$\int s(\vec{r})d\vec{r} = S \int f(\vec{r})d\vec{r} = S, \quad (61)$$

on S és la blanesa global. L'equació (60) mostra que $s(r)$ i $f(r)$ contenen la mateixa informació, però Geerlings va suggerir que la blanesa local al contenir la blanesa global del sistema podia ser una eina més útil per explicar la reactivitat intermolecular. Si s'aplica les equacions (56)-(58) a l'equació (60) s'obtenen les **blaneses locals condensades**:

$$s^+{}_k = [q_k(N+1) - q_k(N)]S, \quad (62)$$

$$s^-{}_k = [q_k(N) - q_k(N-1)]S \quad i \quad (63)$$

$$s^0{}_k = \frac{1}{2}[q_k(N+1) - q_k(N-1)]S. \quad (64)$$

De manera semblant a l'equació (45), Gázquez i Méndez van proposar un HSAB local,⁵⁷ que permetia avaluar l'energia d'interacció entre l'àtom k de la molècula A amb l'àtom j de la molècula B :

$$\Delta E_{Ak,Bj} \cong -\frac{(\Delta\mu)^2}{2} \frac{S_A f_{Ak} S_B f_{Bj}}{S_A f_{Ak} + S_B f_{Bj}} - \frac{1}{2} \frac{\lambda}{S_A f_{Ak} + S_B f_{Bj}} = -\frac{(\Delta\mu)^2}{2} \frac{S_{Ak} S_{Bj}}{S_{Ak} + S_{Bj}} - \frac{1}{2} \frac{\lambda}{S_{Ak} + S_{Bj}}. \quad (65)$$

Segons el HSAB local, si es tenen dues molècules que reaccionen, els àtoms que interaccionaran seran aquells que tinguin més similar entre sí la duresa o blanesa local.

La **duresa local**⁸⁵ es defineix de la següent manera:

$$\eta(\vec{r}) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho(\vec{r})} \right)_{v(r)} , \quad (66)$$

i presenta la propietat:

$$\eta = \int \eta(\vec{r}) g(\vec{r}) d\vec{r} , \quad (67)$$

on $g(r)$ és qualsevol funció normalitzada; és a dir, qualsevol funció que integri a 1, normalment s'utilitza $\rho(r)/N$, ρ_{HOMO} , ρ_{LUMO} , o les funcions de Fukui. La relació que uneix la duresa i la blanesa local és la següent:

$$\int \eta(\vec{r}) s(\vec{r}) d\vec{r} = 1 . \quad (68)$$

3. Electrofilia local

Chattaraj⁸⁶ va definir l'**electrofilia local** de la següent manera:

$$\omega_k^\alpha = \omega f_k^\alpha = \frac{\mu^2}{2\eta} f_k^\alpha , \quad (69)$$

on α pot ser +, -, o 0 i presenta el mateix significat que en les funcions de Fukui i k es refereix a l'àtom de la molècula estudiada. Segons els seus autors, l'electrofilia local és l'índex de reactivitat regioselectiu més útil de tots els anteriors (funcions de Fukui, blanesa local).

6) Aplicació de les propietats locals

Tots els índexs de reactivitat dels apartats anteriors normalment només s'apliquen als reactius aïllats; per tant, tota la informació que es pot obtenir d'ells és només rellevant al principi de la interacció. Això indica, que aquests índexs de reactivitat només són útils per reaccions en les quals l'estat de transició se sembli molt als reactants.¹⁵

En les reaccions on les funcions Fukui i la blanesa local descriuen incorrectament el procés químic, s'ha vist que un estudi d'aquests índexs al llarg de la reacció produeix una gran millora de la descripció del sistema.⁸⁷ L'inconvenient d'aquest fet és la pèrdua de l'estalvi computacional que implica poder predir la reactivitat amb només els reactius i sense haver de calcular els estats de transició.

El principi HSAB global i local es basa en diferenciar entre la interacció dura-dura i la tova-tova. Normalment, la interacció dura-dura s'associa a una naturalesa electrostàtica, mentre que la tova-tova a una covalent. És per això, que la bibliografia suggereix que les interaccions dura-dura estan més ben descrites per la duresa local, mentre que les interaccions tova-tova per la blanesa local.⁵⁵ A més a més, s'ha proposat la construcció d'un índex de reactivitat global $R(r)$ que presenta la següent forma:^{88b)}

$$R(\vec{r}) = A(\vec{r})\eta(\vec{r}) + B(\vec{r})s(\vec{r}) \quad , \quad (70)$$

on $A(r)$ i $B(r)$ són factors que depenen de la coordenada de reacció.

Les propietats locals descrites en l'apartat anterior s'han utilitzat àmpliament per estudiar tant la reactivitat com la regioselectivitat de diferents reaccions: substitucions electrofíliques (benzens substituïts,⁸⁸ protonacions,⁸⁹ enolats⁹⁰), substitucions nucleofíliques (compostos α,β -insaturats⁹¹), reaccions concertades (Diels-Alder,⁹² cicloaddicions 1,3-dipolars⁹³).

Com a exemple il·lustratiu del tipus d'estudi que es realitza amb aquests índexs de reactivitat, s'estudiarà la reacció de Diels-Alder de demanda normal d'electrons. Aquestes reaccions presenten un diè amb un grup que dóna electrons (-NH₂), mentre que el dienòfil conté un grup que retira electrons (-COOH).

En la Figura 5, es pot veure que de la interacció entre el diè i el dienòfil es poden generar dos possibles regioisòmers: l'orto (producte de control cinètic) i el meta (producte de control termodinàmic).

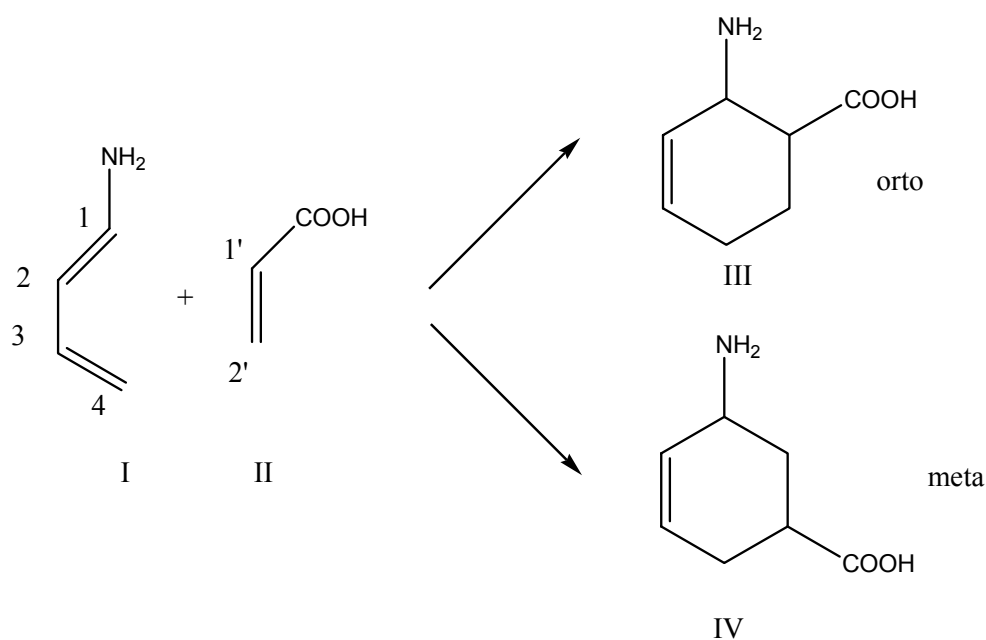


Figura 5: Esquema de la formació dels dos regioisòmers: orto (III) i meta (IV), resultants de la Diels-Alder entre I i II.

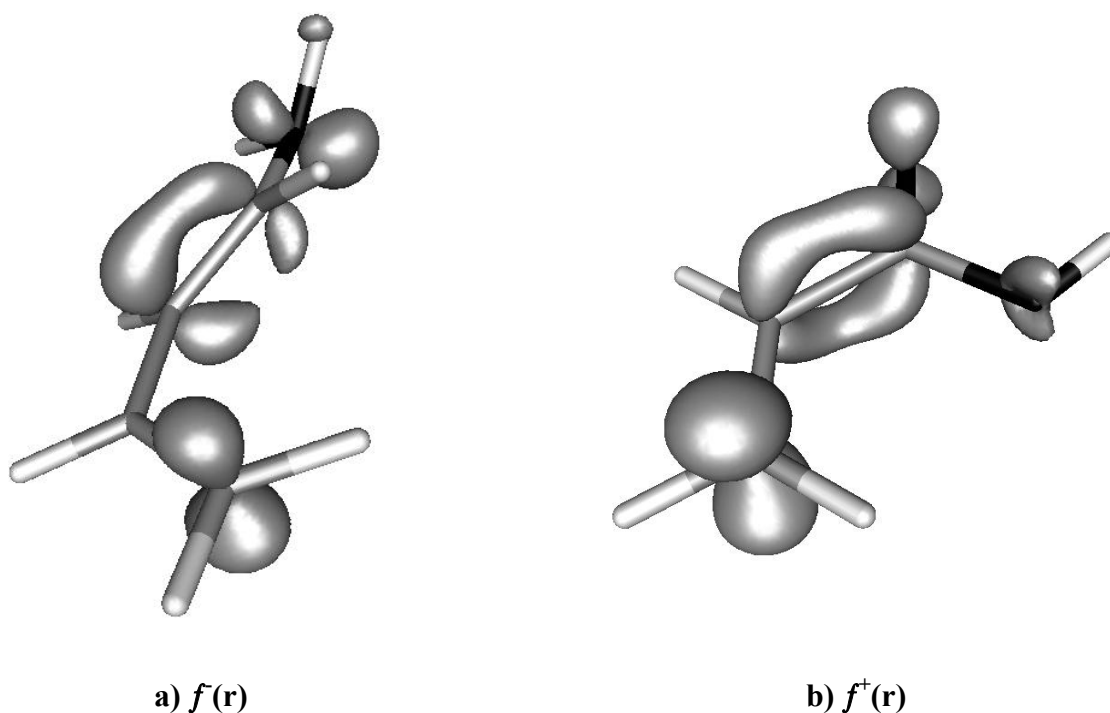


Figura 6: Representació B3LYP/6-311G(d,p) de les isosuperfícies 0.01 a.u. de a) $f^-(\vec{r})$ pel diè i b) $f^+(\vec{r})$ pel dienòfil.

En la Figura 6, es pot veure les funcions de Fukui del diè i del dienòfil. El diè com és ric en electrons la funció de Fukui que descriu la seva reactivitat és $f^-(\vec{r})$, mentre que en el dienòfil l'hi passa tot el contrari; i per tant, ve caracteritzat per $f^+(\vec{r})$.

En el diè, la funció de Fukui $f^-(\vec{r})$ és més important sobre el C4 que en el C1, la qual cosa queda corroborada amb les funcions de Fukui condensades $f^-(C1)=0.0676$ i $f^-(C4)=0.1318$ (tots els resultats presentats s'han realitzat a nivell B3LYP/6-311G(d,p) i per l'anàlisi de càrregues s'ha utilitzat les poblacions de Mulliken). En canvi, la funció de Fukui $f^+(\vec{r})$ del dienòfil és més important sobre el C2' que en el C1', $f^+(C1')=0.0616$ i $f^+(C2')=0.1921$.

Segons el HSAB local, els àtoms del diè i del dienòfil que interaccionaran seran aquells que tinguin més similar entre sí la blanesa local; per tant, es poden definir els següents indicadors de reactivitat:⁹¹

$$\Delta S_{orto} = (s_{C1}^- - s_{C1'}^+)^2 + (s_{C4}^- - s_{C2'}^+)^2 \quad i \quad (71)$$

$$\Delta S_{meta} = (s_{C1}^- - s_{C2'}^+)^2 + (s_{C4}^- - s_{C1'}^+)^2 \quad . \quad (72)$$

El S_{orto} obtingut és de 0.0509, mentre que S_{meta} és de 0.1240; per tant, aquest mètode prediu correctament que el procés afavorit és l'orto, ja que és el regioisòmer que presenta major similitud entre les blanques locals condensades dels àtoms que s'uneixen entre sí. A més a més, el primer terme de l'equació (71) és més gran que el segon; per tant, el procés és asincrònic i primer es formarà l'enllaç C4-C2' que el C1-C1'.⁹⁴

Finalment, dir que l'electrofilia local de manera similar a la blanesa local s'ha aplicat amb èxit en diferents tipus de reaccions, especialment cicloadicions.⁷²

7) Kernels i respostes lineals

Aquests índexs de reactivitat es caracteritzen per dependre al mateix temps de dues posicions de l'espai (r, r') .

1. Kernel de blanesa i de duresa

El **kernel de blanesa** o també anomenat kernel de transferència de càrrega es defineix (veure Figura 2):⁹⁵

$$s(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{\delta\rho(\vec{r})}{\delta u(\vec{r}')} = -\frac{\delta\rho(\vec{r}')}{\delta u(\vec{r})} \quad , \quad (73)$$

on $u(r')$:

$$u(\vec{r}') = \frac{\delta F[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r}')} = v(\vec{r}') - \mu \quad . \quad (74)$$

$F[\rho(r)]$ és el funcional universal de la densitat electrònica (veure equació (2)), $v(r')$ el potencial extern i μ el potencial químic. El kernel de blanesa integra la blanesa local i si es torna a integrar s'obté la blanesa global:

$$\iint s(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' = \int s(\vec{r}) d\vec{r} = S \quad . \quad (75)$$

En canvi, el **kernel de duresa** es defineix:

$$\eta(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{\delta u(\vec{r})}{\delta\rho(\vec{r}')} = \frac{\delta^2 F[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})\delta\rho(\vec{r}')} \quad , \quad (76)$$

el qual presenta la següent relació amb la blanesa local:

$$\int s(\vec{r}, \vec{r}'') \eta(\vec{r}'', \vec{r}') d\vec{r}'' = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad . \quad (77)$$

El kernel de duresa integra a la duresa local, però a diferència de l'equació (75) cal introduir una funció normalitzada; per tant, si s'integra dues vegades el producte del kernel de duresa per dues funcions normalitzades s'arriba a la duresa:⁴²⁻⁴⁴

$$\iint g(\vec{r}) \eta(\vec{r}, \vec{r}') g(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' = \int g(\vec{r}) \eta(\vec{r}) d\vec{r} = \eta \quad , \quad (78)$$

on $g(r)$ és qualsevol funció normalitzada com $\rho(r)/N$, ρ_{HOMO} , ρ_{LUMO} , o les funcions de Fukui, essent aquesta darrera la més acceptada.^{43,44} Com la duresa local a diferència de la blanesa local

no pot integrar-se a la duresa global sense incorporar la funció normalitzada s'ha definit la densitat de duresa:^{88b}

$$h(\vec{r}) = \eta(\vec{r})f(\vec{r}) \quad . \quad (79)$$

Si l'expressió matemàtica de $F[\rho(r)]$ fos coneguda exactament seria possible calcular $\eta(r, r')$, $\eta(r)$, η i S en principi de manera "exacte". En el marc de la DFT, $F[\rho(r)]$ es considera que conté el funcional clàssic de repulsió coulòmbica, el funcional de l'energia cinètica i el funcional de correlació-intercanvi:

$$F[\rho(\vec{r})] = J[\rho(\vec{r})] + T[\rho(\vec{r})] + W_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad , \quad (80)$$

on el funcional clàssic de repulsió coulòmbica té la forma:

$$J[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad , \quad (81)$$

si s'aplica l'aproximació de Thomas-Fermi pel funcional de l'energia cinètica:^{8,9}

$$T_{TF}[\rho(\vec{r})] = C_T \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad , \quad (82)$$

i la de correlació-intercanvi de Dirac:¹⁰

$$W_{XC}[\rho(\vec{r})] = -C_X \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad , \quad (83)$$

on $C_T = 3/10(3\pi^2)^{2/3}$ i $C_X = 3/4(3/\pi)^{1/3}$.

$$F[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + C_T \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - C_X \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad . \quad (84)$$

Per tal d'obtenir el kernel de duresa és necessari derivar dues vegades l'equació (84) per la densitat electrònica, però primer cal recordar com es definia la derivada d'un funcional:

$$\delta F = F[\rho(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r})] - F[\rho(\vec{r})] = \int \frac{\delta F}{\delta\rho(\vec{r})} \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad . \quad (85)$$

Si s'aplica l'equació (85) al funcional de l'energia cinètica de Thomas-Fermi, s'obté:

$$\delta T_{TF}[\rho(\vec{r})] = C_T \int (\rho(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}))^{5/3} d\vec{r} - C_T \int \rho(\vec{r})^{5/3} d\vec{r} = \int \frac{\delta T_{TF}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad , \quad (86)$$

si s'expressa $(\rho(r)+\delta\rho(r))^{5/3}$ com una sèrie de Taylor i s'agafen únicament els dos primers components de la sèrie de Taylor, l'equació (86) ens queda de la següent manera:

$$C_T \int \rho^{5/3} d\bar{r} + C_T \int \frac{5}{3} \rho(\bar{r})^{2/3} \delta\rho(\bar{r}) d\bar{r} - C_T \int \rho^{5/3} d\bar{r} = \int \frac{\delta T_{TF}[\rho(\bar{r})]}{\delta\rho(\bar{r})} \delta\rho(\bar{r}) d\bar{r} \quad ; \quad (87)$$

per tant, s'arriba a la següent conclusió:

$$\frac{\delta T_{TF}[\rho(\bar{r})]}{\delta\rho(\bar{r})} = \frac{5}{3} C_T \rho(\bar{r})^{2/3} \quad . \quad (88)$$

Si l'equació (88) es torna a derivar, però ara per $\delta\rho(r')$, s'obté:

$$\frac{\delta^2 T_{TF}[\rho(\bar{r})]}{\delta\rho(\bar{r})\delta\rho(\bar{r}')} = \frac{10}{9} C_T \rho(\bar{r})^{-1/3} \delta(\bar{r} - \bar{r}') \quad . \quad (89)$$

Si es repeteix el mateix pels altres dos funcionals:

$$\frac{\delta^2 W_{XC}[\rho(\bar{r})]}{\delta\rho(\bar{r})\delta\rho(\bar{r}')} = -\frac{4}{9} C_X \rho^{-2/3} \delta(\bar{r} - \bar{r}') \quad i \quad (90)$$

$$\frac{\delta^2 J[\rho(\bar{r})]}{\delta\rho(\bar{r})\delta\rho(\bar{r}')} = \frac{1}{|\bar{r} - \bar{r}'|} \quad . \quad (91)$$

Tenint en compte, els resultats de les equacions (89)-(91), el kernel de duresa ens queda de la següent manera:

$$\eta(\bar{r}, \bar{r}') = \frac{\delta^2 F[\rho(\bar{r})]}{\delta\rho(\bar{r})\delta\rho(\bar{r}')} \cong \frac{10}{9} C_T \rho(\bar{r})^{-1/3} \delta(\bar{r} - \bar{r}') - \frac{4}{9} C_X \rho(\bar{r})^{-2/3} \delta(\bar{r} - \bar{r}') + \frac{1}{|\bar{r} - \bar{r}'|} \quad . \quad (92)$$

Per tal d'obtenir la duresa local i la duresa global només cal aplicar l'equació (78). En aquest exemple, s'utilitza el cas més senzill de funció normalitzada $g(r)$, que és el de la densitat electrònica dividida pel nombre total electrons.

$$\frac{1}{N^2} \iint \rho(\bar{r}) \eta(\bar{r}, \bar{r}') \rho(\bar{r}') d\bar{r} d\bar{r}' = \frac{1}{N} \int \rho(\bar{r}) \eta(\bar{r}) \bar{r} dr = \eta \quad , \quad (93)$$

aplicant l'equació (78), s'obté:

$$\eta(\bar{r}) \cong \frac{1}{N} \left[\frac{10}{9} C_T \rho(\bar{r})^{2/3} - \frac{4}{9} C_X \rho(\bar{r})^{1/3} + \int \frac{\rho(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r}' \right] \quad i \quad (94)$$

$$\eta \cong \frac{1}{N^2} \left[\frac{10}{9} C_T \int \rho(\bar{r})^{5/3} d\bar{r} - \frac{4}{9} C_X \int \rho(\bar{r})^{4/3} d\bar{r} + \iint \frac{\rho(\bar{r})\rho(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r} d\bar{r}' \right]. \quad (95)$$

Els pocs intents que s'han realitzat d'intentar de calcular la duresa a partir dels kernels de duresa, els quals s'han realitzat exclusivament per àtoms, han arribat a la conclusió que en l'equació (95) el terme més important és el terme coulòmbic.^{44,98,99}

2. Resposta lineal

La **funció de resposta lineal** es defineix com:²³

$$\chi(\bar{r}, \bar{r}') = \left(\frac{\partial \rho(\bar{r})}{\partial v(\bar{r}')} \right)_N. \quad (96)$$

Berkowitz i Parr⁹⁵ van demostrar que existia una relació entre la resposta lineal i les funcions de blanesa local i el kernel de blanesa:

$$\chi(\bar{r}, \bar{r}') = -s(\bar{r}, \bar{r}') + f(\bar{r})s(\bar{r}') \quad (97)$$

Posteriorment, Senet⁹⁸ va demostrar la següent relació entre la resposta lineal i el kernel de duresa:

$$\int \chi(\bar{r}, \bar{r}') \eta(\bar{r}', \bar{r}'') = f(\bar{r}) - \delta(\bar{r} - \bar{r}'') \quad (98)$$

Finalment, comentar que hi han hagut diferents estudis sobre derivades d'ordre superior comentats en aquestes seccions realitzats principalment per Senet⁹⁸ i Fuentealba.⁹⁹

8) Funcions de Fukui nuclears i les seves derivades

Al llarg d'una reacció química, les molècules canvien el seu nombre d'electrons i el seu potencial extern $E[N, \nu(r)]$. Aquest fet implica modificacions en l'estructura electrònica, caracteritzats per la densitat electrònica $\rho(r)$, i en la geometria de la molècula, caracteritzats per les posicions dels nuclis $\{R_{\alpha}\}$. La funció de Fukui explica la resposta de la densitat electrònica al canviar el nombre d'electrons. En canvi, per descriure la resposta dels nuclis degut al canvis de N o $\nu(r)$ s'han creat tot un conjunt de nous d'índexs de reactivitat nuclear.¹⁰⁰⁻¹⁰² Cohen ha definit les **funcions de Fukui nuclears** (NFF) com el canvi de les forces en un nucli α , degut a un canvi en el nombre d'electrons a un potencial extern constant.¹⁰⁰

$$\phi_{\alpha} = \left(\frac{\partial \bar{F}_{\alpha}}{\partial N} \right)_{\nu(\bar{r})} \quad (99)$$

En analogia a les funcions de Fukui electròniques, és possible definir tres NFF corresponents a atacs nucleòfils, electròfils, o radicalaris:¹⁰³

$$\phi_{\alpha}^{+} = \left(\frac{\partial \bar{F}_{\alpha}}{\partial N} \right)_{\nu(\bar{r})}^{+} = \bar{F}_{\alpha}(N+1) - \bar{F}_{\alpha}(N) = -\bar{\nabla}_{\alpha} E(N+1) \quad (100)$$

$$\phi_{\alpha}^{-} = \left(\frac{\partial \bar{F}_{\alpha}}{\partial N} \right)_{\nu(\bar{r})}^{-} = \bar{F}_{\alpha}(N) - \bar{F}_{\alpha}(N-1) = \bar{\nabla}_{\alpha} E(N-1) \quad (101)$$

$$\phi_{\alpha}^{\circ} = \left(\frac{\partial \bar{F}_{\alpha}}{\partial N} \right)_{\nu(\bar{r})}^{\circ} = \frac{1}{2}(\bar{F}_{\alpha}(N+1) - \bar{F}_{\alpha}(N-1)) = \frac{1}{2}(\bar{\nabla}_{\alpha} E(N-1) - \bar{\nabla}_{\alpha} E(N+1)) \quad (102)$$

Les equacions (100) i (101) només seran vàlides si el sistema amb N electrons es troba a la geometria d'equilibri, $\bar{F}_{\alpha}(N) = 0$. Baekelandt¹⁰¹ va demostrar que les NFF poden ser interpretades com la derivada del potencial químic respecte a un desplaçament nuclear:

$$\phi_{\alpha} = \left(\frac{\partial \bar{F}_{\alpha}}{\partial N} \right)_{\nu(\bar{r})} = - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N \partial \bar{R}_{\alpha}} \right) = - \left(\frac{\delta \mu}{\delta \bar{R}_{\alpha}} \right)_N \quad (103)$$

i va establir una relació que connecta la funció de Fukui electrònica amb la nuclear:

$$\int f(\vec{r})\Delta v(\vec{r})d\vec{r} = -\sum_{\alpha}\phi_{\alpha}d\bar{R}_{\alpha} \quad . \quad (104)$$

Si s'avalua la derivada per la dreta, esquerre i central de l'Eq. (103), s'obté:

$$\phi_{\alpha}^{+} = -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N\delta\bar{R}_{\alpha}}\right)^{+} \cong \left(\frac{\delta A}{\delta\bar{R}_{\alpha}}\right)_N \cong -\left(\frac{\delta\epsilon_{LUMO}}{\delta\bar{R}_{\alpha}}\right)_N, \quad (105)$$

$$\phi_{\alpha}^{-} = -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N\delta\bar{R}_{\alpha}}\right)^{-} \cong \left(\frac{\delta I}{\delta\bar{R}_{\alpha}}\right)_N \cong -\left(\frac{\delta\epsilon_{HOMO}}{\delta\bar{R}_{\alpha}}\right)_N \quad \text{i} \quad (106)$$

$$\phi_{\alpha}^0 = -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N\delta\bar{R}_{\alpha}}\right)^0 \cong \left(\frac{\delta\mu_2}{\delta\bar{R}_{\alpha}}\right)_N \cong \left(\frac{\delta\mu_1}{\delta\bar{R}_{\alpha}}\right)_N, \quad (107)$$

en les equacions (105) i (106) s'ha utilitzat el teorema de Koopmans,³³ mentre que en l'equació (107) μ_2 és el potencial químic calculat amb el potencial d'ionització i l'afinitat electrònica, i μ_1 és el potencial químic calculat amb l'aproximació de Koopmans. De manera similar a la relació entre la funció de Fukui i la blanesa local, Cohen va definir la **blanesa nuclear**:¹⁰⁰

$$\sigma_{\alpha} = \left(\frac{\partial\bar{F}_{\alpha}}{\partial\mu}\right)_{v(\vec{r})} = \left(\frac{\partial\bar{F}_{\alpha}}{\partial N}\right)_{v(\vec{r})}\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{v(\vec{r})} = \phi_{\alpha}S \quad . \quad (108)$$

Ordon i Komorowski han definit la **rigidesa nuclear** com la segona derivada de F_{α} respecte el nombre d'electrons:¹⁰²

$$G_{\alpha} = \left(\frac{\partial\phi_{\alpha}}{\partial N}\right)_{v(\vec{r})} = \left(\frac{\partial^2\bar{F}_{\alpha}}{\partial N^2}\right)_{v(\vec{r})} = -\left(\frac{\partial^2}{\partial N^2}\left(\frac{\partial E}{\partial\bar{R}_{\alpha}}\right)_N\right)_{v(\vec{r})} = -\left(\frac{\partial\eta}{\partial\bar{R}_{\alpha}}\right)_N \quad . \quad (109)$$

Finalment, mencionar que s'han definit derivades ordre superior de les funcions de Fukui nuclears.¹⁰⁴

B) Propietats òptiques no lineals i la importància de la contribució vibracional.

Els fenòmens òptics que estem acostumats a veure són processos independents de la intensitat de la llum i formen l'òptica lineal. En canvi, l'òptica no lineal (NLO)^{105,106} estudia els fenòmens resultants de la modificació de les propietats òptiques d'un sistema en funció de la intensitat de la llum. La dependència de les propietats òptiques amb la intensitat del camp no apareix fins a elevades intensitats de radiacions. L'única font lluminosa capaç de proporcionar una radiació de tan alta intensitat com per modificar les propietats òptiques d'un sistema és el làser.¹⁰⁷

La primera evidència de què la interacció entre la radiació electromagnètica i la matèria pot ser no lineal va ser descoberta per John Kerr l'any 1875, quan va observar que l'índex de refracció d'un material sota un camp elèctric estàtic depenia quadràticament de la intensitat del camp elèctric aplicat.¹⁰⁸ Poc després de la invenció del làser l'any 1961, Franken va observar la generació d'una ona de freqüència doble (SHG) al creuar un cristall de quars amb la llum d'un làser.¹⁰⁹ A mitjans dels anys 70, l'arribada de la fibra òptica al món de les telecomunicacions va causar una explosió en la recerca dins el camp de l'òptica no lineal, que ha donat com a resultat importants avenços en el marc de les comunicacions, i en l'emmagatzematge i recuperació d'informació.¹¹⁰

La llum és una ona electromagnètica que consta d'un camp elèctric i d'un camp magnètic perpendiculars entre ells que oscil·len de manera sinusoidal. L'efecte que produeix el camp magnètic de les ones de llum sobre les partícules és molt més petit que l'efecte produït pel camp elèctric; i per tant, es pot negligir.

Els materials estan formats per un conjunt de partícules carregades: electrons i nuclis. Quan s'aplica un camp elèctric sobre un material, els nuclis es desplacen en la direcció del camp, mentre que els electrons es desplacen en sentit contrari. En els materials conductors, els electrons

de valència es poden moure lliurement a través del material, i en conseqüència, quan s'aplica un camp elèctric es forma un flux de corrent elèctric. En canvi, en els materials dielèctrics es pot considerar que totes les càrregues estan unides entre si amb enllaços elàstics. Per tant, quan s'aplica un camp elèctric sobre un material dielèctric els nuclis i els electrons es desplacen lleugerament de la seva posició original donant com a resultat un conjunt de moments dipolars induïts. Els moments dipolars induïts no són constants, sinó que depenen de la intensitat del camp elèctric.

Quan s'irradia amb camps elèctrics de baixa intensitat, el moment dipolar induït és directament proporcional a la intensitat del camp aplicat, de manera que es produeix un fenomen òptic lineal. Si aquest oscil·la amb una freqüència ω :

$$\mu_a = \mu_a^0 + \alpha_{ab}^0(\omega)F_b(\omega) \quad , \quad (110)$$

on a i b es refereixen a qualsevol dels eixos cartesianes x , y i z . En l'equació (110) s'ha utilitzat la nomenclatura Einstein; i per tant, quan en un producte hi ha la presència d'un índex repetit implica l'existència d'un sumatori extern. μ_a^0 és el moment dipolar intrínsec de la molècula, $\alpha_{ab}^0(\omega)$ el tensor de la polaritzabilitat lineal i $F_b(\omega)$ la intensitat del camp elèctric. El superíndex 0 indica que aquestes propietats són avaluades a intensitat del camp elèctric igual a zero.

Quan s'utilitza llum d'alta intensitat procedent d'un làser, el camp elèctric extern que actua sobre les molècules és comparable als camps elèctrics interns, fet que provoca la dependència del moment dipolar amb el camp elèctric no sigui lineal. En aquest cas, el moment dipolar induït a nivell microscòpic es pot expandir com una sèrie de potències en F :

$$\begin{aligned} \mu_a = & \mu_a^0 + \alpha_{ab}^0(-\omega_\sigma; \omega_1)F_b(\omega_1) + \frac{1}{2}K^{(2)}\beta_{abc}^0(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2)F_b(\omega_1)F_c(\omega_2) \\ & + \frac{1}{6}K^{(3)}\gamma_{abcd}^0(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3)F_b(\omega_1)F_c(\omega_2)F_d(\omega_3) + \dots \quad , \end{aligned} \quad (111)$$

on a , b , c i d es refereixen a qualsevol dels eixos cartesianes x , y i z ; α_{ab}^0 és la polaritzabilitat lineal i β_{abc}^0 i γ_{abcd}^0 són les hiperpolaritzabilitats de primer i segon ordre. Els factors $K^{(n)}$ són necessaris per assegurar que els diferents processos NLO convergeixin cap el mateix valor estàtic. La

frequència ω_σ ve donada per la suma canviada de signe de les freqüències situades a la dreta del punt i coma. Finalment, dir que β i γ són els responsables dels efectes òptics no lineals de segon i tercer ordre, respectivament.

En els cristalls o fases condensades es treballa amb moments dipolars induïts per unitat de volum (polarització induïda), en comptes de moments dipolars induïts moleculars. L'expressió que s'obté és anàloga a l'equació (111), però α , β i γ són substituïdes per $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ i $\chi^{(3)}$, respectivament. $\chi^{(1)}$ és la susceptibilitat lineal del material, mentre que $\chi^{(2)}$ i $\chi^{(3)}$ són les susceptibilitats no lineals de segon i tercer ordre. De manera semblant als seus corresponents coeficients microscòpics, $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ i $\chi^{(3)}$ són tensors de 9, 27 i 81 components, però on es pot aplicar la simetria de Kleinman; és a dir, que aquests tensors són invariants respecte qualsevol permutació dels seus subíndexs.

A continuació es descriurà els compostos que presenten elevades propietats NLO i els fenòmens NLO més coneguts. Després, es presentaran diferents metodologies per avaluar teòricament les contribucions electròniques i vibracionals de les propietats NLO, però centrant-nos especialment en la part vibracional. Finalment, s'acabarà amb una breu introducció als darrers avenços realitzats per tal de passar de l'estudi de sistemes microscòpics a sistemes macroscòpics, tant utilitzant la DFT com la simetria translacional dels sistemes infinits.

1) Materials i fenòmens òptics no lineals

Els materials utilitzats en els primers experiments basats en l'òptica no lineal van ser compostos inorgànics com el cristall de quars, el LiNbO_3 , el BaTiO_3 i els materials semiconductors. No obstant, aquests materials presenten els inconvenients de presentar llargs temps de resposta i alts costos de fabricació i d'absorbir en la zona del visible. Per aquestes raons, recentment s'han centrat els esforços en els materials orgànics, la síntesis dels quals normalment és més fàcil i barata. A més a més, tenen els avantatges de resistir radiacions d'intensitat molt altes i presentar elevades propietats NLO en un ampli rang de freqüències.¹¹¹

Un dels sistemes orgànics més estudiat per les seves elevades respostes NLO i la seva gran versatilitat sintètica és el poliè de tipus "push-pull". Aquests poliens estan constituïts per un fragment donador (D) i un altre acceptor (A) d'electrons units covalentment per mitjà d'un espaiador, el qual conté un sistema d'electrons π deslocalitzat. La cerca de nous materials per augmentar les hiperpolaritzabilitats moleculars es centra en la cerca de nous grups D/A i en l'augment de la longitud del sistema espaiador π electrònic. Els grups donadors d'electrons més freqüents són els grups nitro, carbonil, sulfona, etc. En canvi, els acceptors poden ser amines substituïdes, ful·lerens, anells de 1,3-ditiol, o fins i tot metalls de transició que degut a la seva gran varietat d'estats d'oxidació es poden convertir en centres fortament D/A d'electrons. Finalment, com a espaiadors π electrònics es pot utilitzar etilens, acetilens, anells de benzè substituïts, bifenils, tiofens, furans o pirans.¹¹²

En els poliens amb grups D/A s'ha observat que les propietats NLO estan estretament relacionades amb el grau de deslocalització electrònica al llarg de la cadena de l'espaiador. Aquest grau de separació de càrregues depèn de l'estructura química del compost a estudiar. Basant-se en aquest fet, Marder¹¹³ va proposar un mètode per predir les propietats NLO a partir de l'alternança en la longitud d'enllaç (BLA), definida com la mitjana de la diferència entre enllaços C-C adjacents en la cadena poliènica. En aquest mètode es considera que la funció d'ona de l'estat fonamental està composta per la combinació lineal de dues estructures

ressonants: una forma neutra, anomenada l'estat "valence bond" (VB) i una forma de càrregues separades, anomenat l'estat "charge-transfer" (CT), veure Figura 7. En els polièns substituïts amb grups D/A febles, la forma neutra domina la funció d'ona de l'estat fonamental, per tant, la molècula presenta un alt grau de BLA, i s'anomenen molècules tipus VB. Amb grups D/A més forts, augmenta la contribució de la forma ressonant de càrregues separades, decreix el grau de BLA, i s'anomenen molècules tipus VB-CT. Finalment, si la forma ressonant de càrregues separades domina la funció d'estat fonamental, la molècula adquireix un BLA negatiu, i s'anomenen molècules tipus CT. Els estudis teòrics han posat de manifest que valors de BLA propers a 0 Å (molècules tipus VB-CT) són els que presenten unes propietats NLO més elevades.

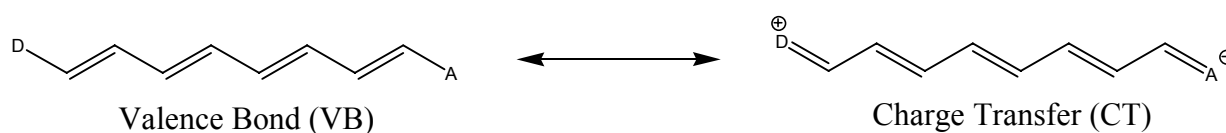


Figura 7: Esquema de les dues estructures ressonants energèticament més favorables que pot presentar un poliè substituït amb grups D/A.

Les susceptibilitats de segon i tercer ordre ($\chi^{(2)}$ i $\chi^{(3)}$) estan relacionades amb fenòmens en els quals es produeixen sumes o restes de freqüències òptiques. Les freqüències iguals a zero corresponen al cas particular en què el camp elèctric que interacciona amb la matèria és estàtic. Les susceptibilitats de segon ordre dels materials que presenten simetria centrosimètrica són sempre zero; i per tant, els processos òptics no lineals descrits per aquestes susceptibilitats no tenen lloc. En aquests materials només es donen els fenòmens òptics no lineals que depenen de les susceptibilitats de tercer ordre. La majoria de les mesures experimentals de les propietats NLO moleculars es porten a terme en fase gasosa o líquida. Ambdues fases són isotròpiques i, per tant, aquests experiments només proporcionen els components escalars dels tensors de les propietats NLO.

1. Fenòmens NLO associats a les susceptibilitats de segon ordre

La generació del segon harmònic $\chi^{(2)}(-2\omega_1; \omega_1, \omega_1)$ (SHG)¹⁰⁹ es produeix quan llum d'alta intensitat amb una sola freqüència incideix en el medi. En aquest procés es genera una radiació amb una freqüència que és just el doble de la freqüència del camp incident. La generació del segon harmònic s'utilitza rutinàriament per convertir radiació làser infraroja en radiació visible.

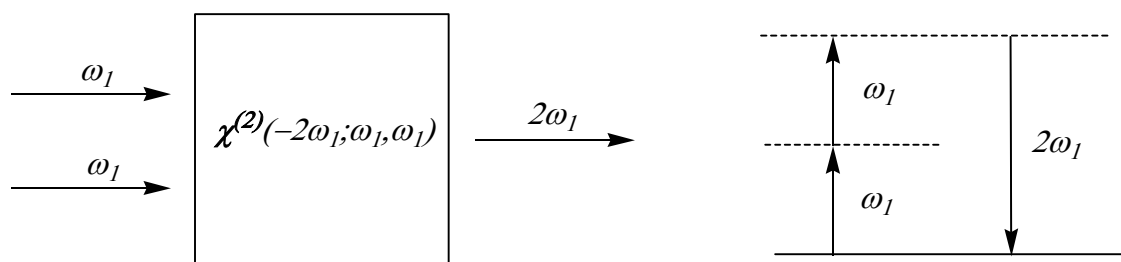


Figura 8: Esquema de la generació del segon harmònic (SHG).

El fenomen SHG també pot ser interpretat com un procés d'intercanvi de fotons. Segons la Figura 8, dos fotons de freqüència ω_1 són destruïts mentre es genera un fotó de freqüència $2\omega_1$. La línia contínua representa l'estat fonamental del sistema químic, mentre que les línies discontinües representen estats virtuals, els quals no són estats excitats de la molècula, sinó que es poden interpretar com a combinacions d'estats de la molècula i un o més fotons de la radiació. Quan un d'aquests estats virtuals coincideix es troba molt proper a un estat excitat molecular s'obté un procés òptic ressonant, en cas contrari s'arriba a un procés òptic no ressonant. Els processos òptics ressonants presenten unes susceptibilitats molt més grans, però una velocitat de resposta molt més lenta.

Quan la radiació incident té dues freqüències diferents, es produeixen molts altres efectes. L'efecte Pockels $\chi^{(2)}(-\omega_1; \omega_1, 0)$ és el cas més senzill, que es dona quan el medi rep ones de llum de freqüència ω_1 i alhora està sotmès a un camp elèctric estàtic extern. L'efecte Pockels és un dels pocs efectes òptics no lineals que no requereix llum d'intensitat molt elevada per ser observats. És per aquesta raó, que va poder ser descobert el 1893, quasi 70 anys abans de la invenció del làser.

La generació de la suma de freqüències $\chi^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2)$ és similar a la generació del segon harmònic amb la diferència que la radiació incident ara presenta dues freqüències diferents. Aquest fenomen s'utilitza per a produir llum làser ultraviolada de freqüència modulable a partir de dues radiacions de llum làser.

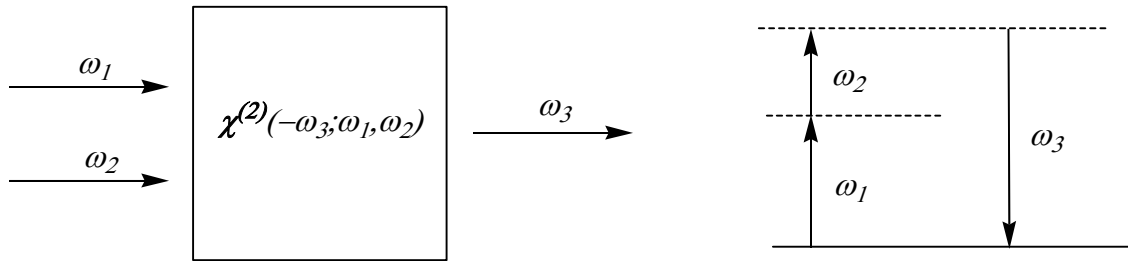


Figura 9: Esquema de la generació de suma de freqüències.

En la generació de la diferència de freqüències $\chi^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, -\omega_2)$ per cada freqüència incident ω_1 que interacciona amb la matèria es generen dos fotons de freqüències més petites ω_2 i ω_3 . La desestabilització de l'estat virtual creat pel fotó ω_1 ve estimulada per la presència del camp ω_2 . Aquest procés també es coneix com ampliació paramètrica, atès que la radiació incident més baixa energèticament, ω_2 , queda amplificada.

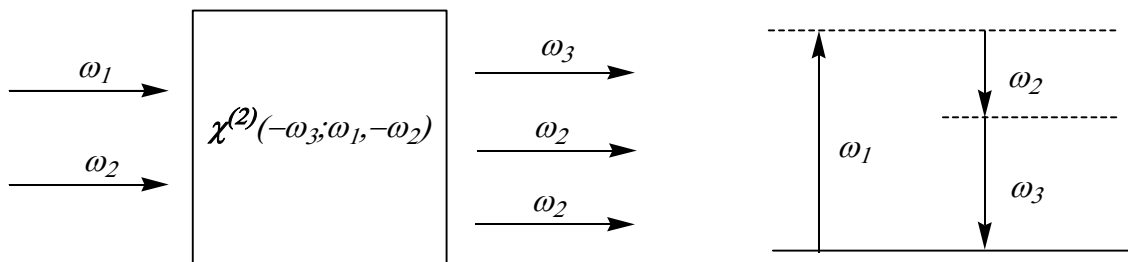


Figura 10: Esquema de la generació de diferència de freqüències.

2. Fenòmens NLO associats a les susceptibilitats de tercer ordre

Hi ha una extensa varietat d'efectes NLO relacionats amb les susceptibilitats de tercer ordre.

En la Figura 11 es pot veure un esquema de la generació del tercer harmònic $\chi^{(3)}(-3\omega_1; \omega_1, \omega_1, \omega_1)$ (THG) on tres fotons ω_1 es combinen per generar un fotó de freqüència $3\omega_1$.¹¹⁴

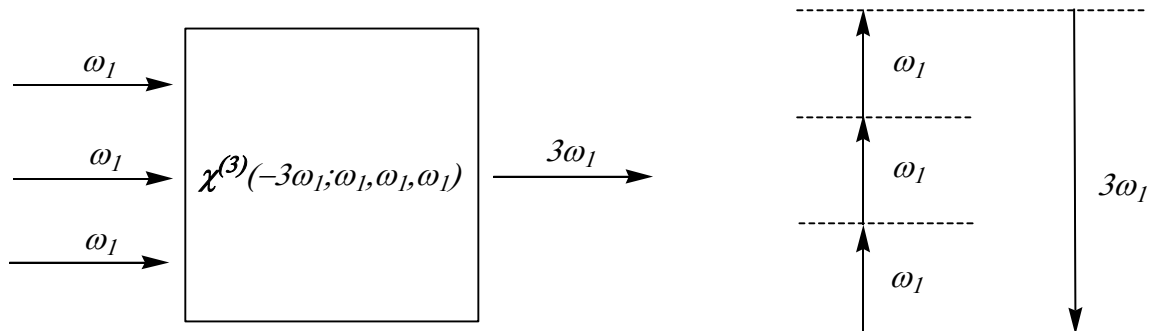


Figura 11: Esquema de la generació del tercer harmònic.

Altres efectes NLO molt coneguts relacionats amb $\chi^{(3)}$ són : l'efecte Kerr o efecte electroòptic quadràtic $\chi^{(3)}(-\omega_1; \omega_1, 0, 0)$ (OKE),¹⁰⁸ la generació del segon harmònic induït per un camp elèctric estàtic $\chi^{(3)}(-2\omega_1; \omega_1, \omega_1, 0)$ (dc-SHG o ESHG)¹¹⁵ i l'índex de refracció dependent de la intensitat $\chi^{(3)}(-\omega_1; \omega_1, -\omega_1, \omega_1)$ (IDRI).¹¹⁶

2) Càlcul teòric de les propietats òptiques no lineals

Un estudi purament mecano-quàntic de la interacció entre la llum i la matèria requereix tractar tant les molècules com la llum amb la mecànica quàntica. Malgrat això, l'aproximació més utilitzada consisteix en descriure la molècula amb els mètodes de la mecànica quàntica, i tractar la llum clàssicament considerant-la com una ona electromagnètica formada per un camp elèctric i un camp magnètic oscil·lants. Aquest tractament de les propietats òptiques s'anomena semiclàssic, ja que utilitza tant la mecànica quàntica com la mecànica clàssica. En aquest model semiclàssic es considera negligible la interacció entre el camp magnètic i la matèria, i per tant, les propietats NLO són iguals a les propietats elèctriques no lineals dels sistemes químics. Tenint en compte aquests fets, el hamiltonià total d'un sistema sotmès a una radiació es pot escriure com la suma del hamiltonià no pertorbat \hat{H}^0 i d'una perturbació \hat{H}^1 :

$$\hat{H}(\text{semiclàssic}) = \hat{H}^0(\text{mecànica quàntica}) + \hat{H}^1(\text{mecànica clàssica}) = \hat{H}^0 - \boldsymbol{\mu}\mathbf{F} \quad (112)$$

Quan un sistema químic està sotmès a un camp elèctric, el núvol electrònic es modifica, la geometria d'equilibri canvia i el moviment vibracional i rotacional es pertorba. Tots aquests canvis són l'origen de les contribucions electròniques, vibracionals i rotacionals a les propietats elèctriques.

$$\mathbf{P}^{\text{total}} = \mathbf{P}^{\text{elec}} + \mathbf{P}^{\text{vib}} + \mathbf{P}^{\text{rot}} \quad (113)$$

on \mathbf{P} representa la propietat estudiada, que tant pot ser $\boldsymbol{\mu}$, $\boldsymbol{\alpha}$, $\boldsymbol{\beta}$, com $\boldsymbol{\gamma}$. Malgrat l'existència d'aquestes tres contribucions, antigament només es considerava la contribució electrònica a les propietats elèctriques assumint que les contribucions vibracionals eren negligibles, ja que la massa dels nuclis és molt més gran que la massa dels electrons. Actualment, s'ha demostrat tant teòricament com experimentalment que la contribució vibracional no només no és negligible, sinó que pot arribar a ser, fins i tot, més gran que la contribució electrònica.¹¹⁷⁻¹²⁸ Per contra, els estudis que han considerat la contribució rotacional a les propietats elèctriques mostren que aquesta contribució si que és negligible respecte a les altres dues.¹²⁹

Totes les metodologies emprades per estudiar les propietats NLO discutides en aquest secció utilitzen l'aproximació de Born-Oppenheimer. Els pocs estudis teòrics de les propietats elèctriques no Born-Oppenheimer han demostrat la validesa d'aquesta aproximació.¹³⁰

Quan en l'equació (112) s'aplica un camp elèctric estàtic s'obtenen les propietats elèctriques no lineals estàtiques, \mathbf{P}^0 . Per altra banda, si el camp aplicat és un camp oscil·lant s'obtenen les propietats NLO dinàmiques, \mathbf{P}^ω .

1. Càlcul teòric de les contribucions electròniques a les propietats elèctriques

La contribució electrònica a les propietats NLO es deguda a la variació de la densitat electrònica d'un sistema químic deguda a la presència d'un camp elèctric extern. Existeixen dues maneres per calcular les propietats NLO electròniques: la primera es basa en la teoria de pertorbacions, i la segona consisteix en calcular les propietats elèctriques com a derivades de l'energia total de la molècula respecte al camp elèctric.

i. Teoria de pertorbacions dependent del temps

Quan un sistema químic està sota la influència d'un camp elèctric del tipus $\mathbf{F} = \mathbf{F}^0 + \mathbf{F}^\omega \cos(\omega t)$, a l'operador hamiltonià no pertorbat l'operador dependent del temps s'ha d'afegir el hamiltonià associat al camp elèctric dinàmic:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}^0 + \hat{H}^1(t) = \hat{H}^0 - \boldsymbol{\mu}\mathbf{F}(t) = \hat{H}^0 - \boldsymbol{\mu}(\mathbf{F}^0 + \mathbf{F}^\omega \cos \omega t) \quad . \quad (114)$$

Aquest hamiltonià implica l'aplicació de la teoria de pertorbacions dependent del temps, la qual té com a punt de partida l'equació de Schrödinger dependent del temps:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(x,t) \quad . \quad (115)$$

La funció d'ona pertorbada dependent del temps es pot expressar com a combinació lineal de les funcions d'ona que són funcions pròpies de l'operador no pertorbat \hat{H}^0 :

$$\Psi(x,t) = \sum_n \Psi_n(x,t) = \sum_n a_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(x) \quad . \quad (116)$$

Substituint les equacions (116) i (114) en l'equació de Schrödinger dependent del temps, desenvolupant la teoria de pertorbacions i suposant que es parteix de l'estat estacionari i s'arriba a la següent conclusió:

$$a_k(t) = \delta_{ik} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle \psi_k | H^1(t) | \psi_i \rangle e^{-i(E_k - E_i)t/\hbar} dt \quad (117)$$

Un cop coneguda la funció d'ona pertorbada dependent del temps, ja es pot calcular el valor esperat de l'operador moment dipolar utilitzant l'integral següent:

$$\langle \mu \rangle = \langle \Psi(x, t) | \mu | \Psi(x, t) \rangle \quad (118)$$

Combinant les equacions (117) i (118) s'obté:

$$\langle \mu \rangle = \mu^0 + \frac{1}{\hbar} P \sum_{n \neq 0} \left[\frac{\langle \psi_0 | \mu | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \mu | \psi_0 \rangle}{\omega_n - \omega} \right] (F^0 + F^\omega \cos \omega t) + \dots \quad (119)$$

on $\omega_n = (E_n - E_0)/\hbar$, i P indica un sumatori sobre la permutació de totes les parelles formades pels operadors moment dipolar i les freqüències òptiques. Per exemple, en l'equació (122) P representa les 24 permutacions de les parelles (ω_σ/μ_a) , (ω_1/μ_b) , (ω_2/μ_c) i (ω_3/μ_d) . Comparant l'equació (119) amb la (111), es dedueix les fórmules de suma sobre estats (SOS) de la teoria de pertorbacions dependent del temps realitzada per Orr i Ward.¹³¹

$$\alpha_{ab}^{elec}(\omega_\sigma, \omega_1) = \frac{1}{\hbar} P \sum_{n \neq 0} \left[\frac{\langle \psi_0 | \mu_a | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \mu_b | \psi_0 \rangle}{\omega_n - \omega_\sigma} \right] \quad (120)$$

$$\beta_{abc}^{elec}(\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = \frac{1}{\hbar^2} P \sum_{m, n \neq 0, 0} \left[\frac{\langle \psi_0 | \mu_a | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \mu_c | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \mu_b | \psi_0 \rangle}{(\omega_m - \omega_\sigma)(\omega_n - \omega_1)} \right] i \quad (121)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{abcd}^{elec}(\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) &= \frac{1}{\hbar^3} P \sum_{m, n, p \neq 0, 0, 0} \left[\frac{\langle \psi_0 | \mu_a | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \mu_c | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \mu_d | \psi_p \rangle \langle \psi_p | \mu_b | \psi_0 \rangle}{(\omega_m - \omega_\sigma)(\omega_n - \omega_1 - \omega_2)(\omega_p - \omega_1)} \right] \\ &+ \frac{1}{\hbar^3} P \sum_{m, n \neq 0, 0} \left[\frac{\langle \psi_0 | \mu_a | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \mu_c | \psi_0 \rangle \langle \psi_0 | \mu_d | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \mu_b | \psi_0 \rangle}{(\omega_m - \omega_\sigma)(\omega_n - \omega_1)(\omega_n - \omega_2)} \right] \quad (122) \end{aligned}$$

La formulació SOS és especialment convenient, ja que un cop les funcions d'ona associades a l'estat fonamental i als estats excitats són coneguts, es pot calcular qualsevol propietat elèctrica

a qualsevol freqüència òptica. El problema és el nombre de funcions d'ona associades als estats excitats esdevé enorme, fins i tot, per sistemes químics petits.¹²⁰

ii. Càlcul de les propietats elèctriques com a derivades de l'energia

Una altra forma de calcular α , β i γ electròniques és calcular analíticament o numèricament la derivada de l'energia o del moment dipolar respecte el camp elèctric. L'equació (111) es pot escriure d'una forma més compacta:

$$\mu(\mathbf{F}) = \mu^0 + \alpha\mathbf{F} + \frac{1}{2!}\beta\mathbf{F}^2 + \frac{1}{3!}\gamma\mathbf{F}^3 + \dots \quad (123)$$

De manera anàloga, l'energia d'un sistema químic sota un camp elèctric estàtic i uniforme es pot expandir com a una sèrie de Taylor respecte la intensitat del camp elèctric:

$$E = E_0 + \left(\frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}}\right)\mathbf{F} + \frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}^2}\right)\mathbf{F}^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}^3}\right)\mathbf{F}^3 + \frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^4 E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}^4}\right)\mathbf{F}^4 + \dots \quad (124)$$

El moment dipolar es defineix com la derivada de l'energia electrònica respecte el camp elèctric canviat de signe. Sabent això, i comparant les equacions (123) i (124) es pot arribar a les següents igualtats:

$$\alpha = \left(\frac{\partial \mu(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}}\right) = -\left(\frac{\partial^2 E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}^2}\right) \quad (125)$$

$$\beta = \left(\frac{\partial \alpha(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}}\right) = \left(\frac{\partial^2 \mu(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}^2}\right) = -\left(\frac{\partial^3 E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}^3}\right) \quad (126)$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial \beta(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}}\right) = \left(\frac{\partial^2 \alpha(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}^2}\right) = \left(\frac{\partial^3 \mu(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}^3}\right) = -\left(\frac{\partial^4 E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}^4}\right) \quad (127)$$

Per un camp elèctric estàtic, aquestes derivades es poden calcular tant analíticament com per diferències finites (FF). Si enlloc d'un camp elèctric estàtic s'aplica un camp dinàmic, α , β i γ es poden calcular analíticament tant amb el mètode Hartree-Fock dependent del temps (TDHF)¹³² com amb el mètode dels propagadors o de resposta lineal.¹³³ Les equacions (120)-(122) també es poden obtenir tant utilitzant TDHF, com amb el propagador de polarització més senzill, conegut com el "Random Phase Approximation". El gran avantatge del mètode dels propagadors és que

permet calcular les propietats directament sense haver de construir tots els estats excitats explícitament, evitant d'aquesta manera la suma sobre estats (SOS). Els grups dels professors Ågren i Jørgensen han desenvolupat l'aplicació del mètode propagador de polarització en mètodes multiconfigurals (MSCF),¹³⁴ coupled-cluster (CC)¹³⁵ i full-CI.¹³⁶

El mètode FF implica el càlcul de l'energia del sistema químic a diferents intensitats del camp elèctric, però mantenint la geometria del sistema fixa, ja que només s'ha de permetre la relaxació de la densitat electrònica. Per exemple, μ , α , β i γ estàtiques es poden calcular a partir de l'energia electrònica de la manera següent:

$$\mu_z^{elec} = -\frac{E(F_z) - E(-F_z)}{2F_z}, \quad (128)$$

$$\alpha_{zz}^{elec}(0;0) = -\frac{E(F_z) + E(-F_z) - 2E(0)}{F_z^2}, \quad (129)$$

$$\beta_{zzz}^{elec}(0;0,0) = -\frac{E(2F_z) - 2E(F_z) + 2E(-F_z) - E(-2F_z)}{2F_z^3} \quad i \quad (130)$$

$$\gamma_{zzz}^{elec}(0;0,0,0) = -\frac{E(2F_z) - 4E(F_z) + 6E(0) - 4E(-F_z) + E(-2F_z)}{F_z^4}, \quad (131)$$

on F_z és la intensitat del camp elèctric i z la direcció del camp elèctric. En la derivació numèrica és molt important triar l'amplitud de camp elèctric òptima. Si l'amplitud és massa gran es troben contaminacions procedents de derivades d'ordre superior en el resultat obtingut. Al contrari, si l'amplitud és massa petita decreix el nombre de xifres significatives del resultat de la derivada. Per tant, el principal problema del procediment de FF és la imprecisió numèrica i el fet que s'han de realitzar uns quants càlculs per només obtenir un component del tensor associat a les propietats elèctriques. Normalment s'utilitzen diferents intensitats del camp elèctric (per exemple: ± 0.0004 , ± 0.0008 , ± 0.0016 , ± 0.0032 i ± 0.0064 a.u.) i s'analitza en quin interval és més estable la derivada numèrica.

Entre els diferents procediments matemàtics per millorar la precisió numèrica i disminuir la contaminació de les derivades d'ordre superior en les propietats NLO, el mètode de Romberg¹³⁷ ha resultat especialment efectiu.¹³⁸ Aquest mètode utilitza la informació de la derivada calculada

amb un camp més intens per corregir la derivada calculada amb un camp menys intens, construint d'aquesta manera l'anomenat triangle de Romberg. En el cas que els camps utilitzats en l'avaluació de les derivades respecte F_z siguin productes de 2 (per exemple: ± 0.0004 , ± 0.0008 , ± 0.0016 , ± 0.0032 i ± 0.0064 a.u.), el triangle de Romberg es construeix de la següent manera:

$$P(k, p) = \frac{4^p P(k, p-1) - P(k+1, p-1)}{4^p - 1}, \quad (132)$$

on k i p són els elements de les files i columnes de la matriu de Romberg P i $p=0$ conté els valors de les derivades en els diferents intervals que es vol corregir. Un cop construïda la matriu P s'escull el valor amb la derivada més convergida.

En la Taula I hi ha els resultats de calcular μ_z^{elec} , $\alpha_{zz}^{elec}(0;0)$, $\beta_{zzz}^{elec}(0;0,0)$ i $\gamma_{zzz}^{elec}(0;0,0,0)$ de la molècula 1-formil-6-hidroxihexà-1,3,5-triè a nivell HF/6-311+G(d) utilitzant el mètode de les diferències finites. Tots els càlculs puntuals han estat realitzats a la geometria d'equilibri del sistema sense camp elèctric. A la dreta de la Taula I hi ha les diferències entre les derivades resultants d'una mateixa columna del triangle de Romberg. El valor més petit del triangle de diferències indica la derivada més convergida. Es pot veure que a mesura que s'aplica el mètode de Romberg; és a dir, passar de $p=n-1$ a $p=n$, les derivades van convergint. El valors de les derivades més convergides són indicades en negreta, els quals comparats amb els resultats analítics mostren la gran utilitat del mètode de Romberg.

La tècnica de les diferències finites pel càlcul de propietats elèctriques dinàmiques només es pot aplicar quan algun dels camps elèctrics implicats és estàtic. En aquests casos, les propietats elèctriques on intervenen camps elèctrics oscil·lants s'han de calcular analíticament, les quals poden ser derivades numèricament respecte als camps elèctrics estàtics per obtenir la propietat NLO dinàmica global. Per exemple, $\beta_{zzz}^{elec}(-\omega; \omega, 0)$ es pot calcular com a diferències finites de $\alpha_{zz}^{elec}(-\omega; \omega)$.

Taula I: μ_z^{elec} , $\alpha_{zz}^{elec}(0;0)$, $\beta_{zzz}^{elec}(0;0,0)$ i $\gamma_{zzz}^{elec}(0;0,0,0)$ calculats utilitzant el mètode FF de 1-formil-6-hidroxihexà-1,3,5-triè a nivell HF/6-311+G(d).

Camp	Energies	μ_z^{elec}	p=0 ^a	p=1 ^f	p=2 ^f	p=3 ^f	p=4 ^f	P(k,0)-P(k+1,0)	P(k,1)-P(k+1,1)	P(k,2)-P(k+1,2)	P(k,3)-P(k+1,3)
0.0000	-419.494617041	k=1	2.53183908	2.53179341	2.53179342	2.53179342	2.53179342	1.37x10 ⁻⁴	-9.61x10 ⁻⁸	-4.66x10 ⁻⁹	-4.75x10 ⁻⁹
0.0004	-419.495646853	k=2	2.53197610	2.53179331	2.53179341	2.53179341		5.48x10 ⁻⁴	-1.47x10 ⁻⁶	1.11x10 ⁻⁹	
0.0008	-419.496710931	k=3	2.53252446	2.53179185	2.53179341			2.20x10 ⁻³	-2.35x10 ⁻⁵		
0.0016	-419.498942358	k=4	2.53472230	2.53176833				8.86x10 ⁻³			
0.0032	-419.503821870	k=5	2.54358420								
0.0064	-419.515280596	$\alpha_{zz}^{elec}(0;0)$	p=0 ^b	p=1 ^f	p=2 ^f	p=3 ^f	p=4 ^f	P(k,0)-P(k+1,0)	P(k,1)-P(k+1,1)	P(k,2)-P(k+1,2)	P(k,3)-P(k+1,3)
-0.0004	-419.493621382	k=1	213.461575	213.459115	213.459115	213.459115	213.459115	7.38x10 ⁻³	-6.02x10 ⁻⁶	-2.86x10 ⁻⁶	-2.87 x10 ⁻⁶
-0.0008	-419.492659770	k=2	213.468956	213.459109	213.459112	213.459112		2.95x10 ⁻²	-5.35x10 ⁻⁵	-2.02x10 ⁻⁶	
-0.0016	-419.490838279	k=3	213.498499	213.459055	213.459110			1.18x10 ⁻¹	-8.26x10 ⁻⁴		
-0.0032	-419.487599647	k=4	213.616830	213.458229				4.76x10 ⁻¹			
-0.0064	-419.482722719	k=5	214.092631								
		$\beta_{zzz}^{elec}(0;0,0)$	p=0 ^c	p=1 ^f	p=2 ^f	p=3 ^f		P(k,0)-P(k+1,0)	P(k,1)-P(k+1,1)	P(k,2)-P(k+1,2)	
		k=1	1712.7189	1712.4184	1712.4148	1712.4138		0.9014	0.0546	0.0584	
	Analític	k=2	1713.6202	1712.4730	1712.4732			3.4419	-0.0033		
	μ_z^{elec}	k=3	1717.0621	1712.4697				13.7773			
	$\alpha_{zz}^{elec}(0;0)$	k=4	1730.8394								
	$\beta_{zzz}^{elec}(0;0,0)$	$\gamma_{zzz}^{elec}(0;0,0,0)$	p=0 ^d	p=1 ^f	p=2 ^f	p=3 ^f		P(k,0)-P(k+1,0)	P(k,1)-P(k+1,1)	P(k,2)-P(k+1,2)	
		k=1	184519.07	184478.59	184473.38	184472.07		121.43	78.14	82.53	
		k=2	184640.50	184556.73	184555.91			251.30	12.36		
		k=3	184891.80	184569.09				968.14			
		k=4	185859.94								

a) μ_z^{elec} calculat a partir de l'equació (128). b) $\alpha_{zz}^{elec}(0;0)$ calculada a partir de l'equació (129). c) $\beta_{zzz}^{elec}(0;0,0)$ calculada a partir de l'equació (130). d)

$\gamma_{zzz}^{elec}(0;0,0,0)$ calculada a partir de l'equació (131). f) $P(k,p)$ calculada a partir de l'equació (132).

2. Càlcul teòric de les contribucions vibracionals a les propietats elèctriques

La contribució vibracional té en compte la distorsió que provoca el camp elèctric a la geometria d'equilibri i a l'energia vibracional. Com es pot veure en la Figura 12, la introducció d'un camp elèctric a la molècula de LiH no només canvia la posició del mínim de la superfície d'energia potencial, sinó també la forma de la superfície, i per tant, els seus estats vibracionals.

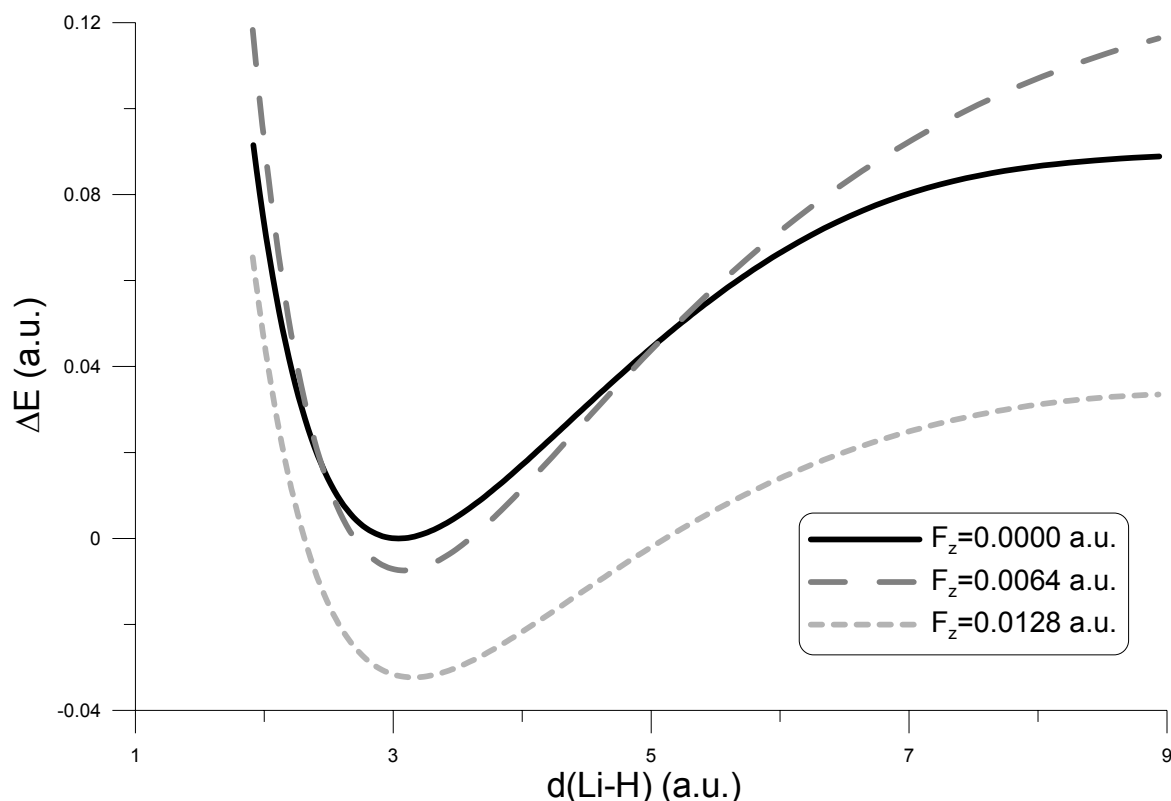


Figura 12: Superfícies d'energia potencial (PES) MP2/aug-cc-pVTZ de l'hidrur de liti a camp zero i aplicant dos camps elèctrics externs de 0.0064 i 0.0128 a.u. L'eix d'ordenades és l'energia relativa respecte al mínim del PES sense camp elèctric.

De manera similar a les contribucions electròniques, la contribució vibracional es pot calcular utilitzant el mètode de pertorbacions o bé fent derivades respecte el camp elèctric. El mètode de pertorbacions aplicat a sistemes amb freqüències no ressonats va ser desenvolupat per Bishop i Kirtman (BK).¹³⁹ En el formalisme BK, la contribució vibracional es pot dividir en la contribució vibracional mitjana de punt zero (\mathbf{P}^{zpv0}) i la purament vibracional (\mathbf{P}^v):

$$\mathbf{P}^{vib} = \mathbf{P}^{zpv0} + \mathbf{P}^v \quad , \quad (133)$$

on P^{zpv} es defineix com la diferència entre el valor esperat de la propietat en l'estat vibracional fonamental i el valor de la propietat electrònica avaluada a la geometria d'equilibri, mentre que P^v conté la resta d'efectes vibracionals. El principal problema del mètode BK és el càlcul de les derivades d'alt ordre, les quals resulten computacionalment prohibitives d'avaluar per molècules orgàniques mitjanes utilitzant mètodes *ab initio* acurats.

Existeix un mètode alternatiu basat en el càlcul de les contribucions vibracionals com a derivades de l'energia,¹⁴⁰⁻¹⁴⁹ que consisteix en calcular la contribució vibracional en funció dels canvis de les contribucions P^{elec} i P^{zpv} generats pel camp elèctric estàtic extern. En aquest segon mètode, la contribució vibracional es pot dividir dos termes:

$$P^{vib} = P^{nr} + P^{curv} = P^{nr} + P^{zpv} + P^{c-zpv} \quad , \quad (134)$$

on P^{nr} es defineix com la contribució de la relaxació nuclear i P^{curv} com de la curvatura. En aquest mètode es permet reoptimitzar la geometria d'equilibri del sistema quan es calcula la seva energia potencial en presència del camp elèctric extern. Per tant, les derivades de l'energia potencial respecte al camp elèctric generen a la vegada la contribució electrònica i la relaxació nuclear de les propietats elèctriques. Per obtenir P^{nr} només s'ha de restar P^{elec} al resultat obtingut.¹⁴⁵ Si es fa el mateix, però ara en comptes de fer les derivades respecte l'energia potencial es fan respecte l'energia ZPVA s'obté la contribució de curvatura (P^{curv}). La contribució curvatura menys ZPVA (P^{c-zpv}) s'obté restant la contribució P^{zpv} a la P^{curv} .¹⁴⁷

L'avantatge d'aquest mètode és que permet calcular les derivades necessàries per avaluar P^{nr} i P^{c-zpv} tant analíticament com numèricament. Les expressions analítiques són idèntiques a les expressions derivades per BK; i per tant, presenten els mateixos avantatges i inconvenients. Però el mètode de camp finit permet evitar el càlcul de les derivades d'alt ordre, les quals són el principal coll d'ampolla del càlcul analític de la contribució vibracionals a les NLO. Un altre avantatge d'aquest mètode alternatiu és que permet ordenar els diferents termes de les (hiper)polaritzabilitats vibracionals en funció d'una interpretació física del seu origen, a diferència del tractament BK, el qual utilitza un criteri purament matemàtic. Finalment, el mètode FF presenta el valor afegit, que dedueix les expressions dels termes d'alt ordre de les

(hiper)polaritzabilitats vibracionals d'una manera molt senzilla i sistemàtica, al contrari del mètode de pertorbacions BK.

i. Mètode de Pertorbacions de Bishop i Kirtman

Les fórmules de suma sobre estats són el punt de partida del mètode de pertorbacions BK.¹³⁹ Per motius de simplicitat només es treballarà amb la polaritzabilitat, però la deducció de les fórmules de la primera i la segona hiperbolaritzabilitats és anàloga. Si en l'equació (120) s'utilitzen les funcions d'ona i les energies completes, en comptes de l'electrònica, s'obté la polaritzabilitat total.

$$\alpha_{ab}^{total}(\omega_{\sigma}; \omega_1) = \frac{1}{\hbar} P \sum_{N \neq 0} \left[\frac{\langle \Psi_0 | \mu_a | \Psi_N \rangle \langle \Psi_N | \mu_b | \Psi_0 \rangle}{\omega_N - \omega_{\sigma}} \right] . \quad (135)$$

Si s'utilitza l'aproximació de Born-Oppenheimer i es menysprea la component rotacional, l'equació (135) es pot escriure de la següent forma:

$$\alpha_{ab}^{total}(\omega_{\sigma}; \omega_1) = \frac{1}{\hbar} P \sum_{n, \nu \neq 0, 0} \left[\frac{\langle \psi_0 \phi_0 | \mu_a | \psi_n \phi_{\nu} \rangle \langle \psi_n \phi_{\nu} | \mu_b | \psi_0 \phi_0 \rangle}{\omega_{n\nu} - \omega_{\sigma}} \right] , \quad (136)$$

on ψ_n i ϕ_{ν} corresponen, respectivament, a les funcions d'ona de l'estat electrònic n i vibracional ν . El sumatori de l'equació (136) es pot dividir en dues parts en funció dels valors de n . Quan n és diferent de l'estat fonamental s'arriba a la contribució vibracional mitjana de punt zero més la contribució electrònica. En canvi, quan n correspon a l'estat fonamental electrònic 0, s'obté la contribució purament vibracional.

Contribució vibracional mitjana de punt zero

Quan n és diferent de l'estat fonamental, l'equació (136) es pot escriure com:

$$\alpha_{ab}^{zpv+elec}(\omega_{\sigma}; \omega_1) = \frac{1}{\hbar} P \sum_{n \neq 0, \nu} \left[\frac{\langle \psi_0 \phi_0 | \mu_a | \psi_n \phi_{\nu} \rangle \langle \psi_n \phi_{\nu} | \mu_b | \psi_0 \phi_0 \rangle}{\omega_{n\nu} - \omega_{\sigma}} \right] . \quad (137)$$

Si es té en compte que la diferència energètica entre estats vibracionals és molt més petita que la diferència d'energia entre estats electrònics, ω_{nv} es pot simplificar a ω_n i el sumatori de ν pot entrar dins del numerador.

$$\alpha_{ab}^{znpva+elec}(\omega_\sigma; \omega_1) = \frac{1}{\hbar} P \sum_{n \neq 0} \left[\frac{\langle \psi_0 \phi_0 | \mu_a | \psi_n \rangle \sum_\nu |\phi_\nu\rangle \langle \phi_\nu| \langle \psi_n | \mu_b | \psi_0 \phi_0 \rangle}{\omega_n - \omega_\sigma} \right] . \quad (138)$$

Com ϕ_ν és un conjunt de base completa, es pot utilitzar la resolució de la identitat:

$$\sum_\nu |\phi_\nu\rangle \langle \phi_\nu| = 1 \quad , \quad (139)$$

per tant, l'equació (138) queda simplificada a:

$$\alpha_{ab}^{znpva+elec}(\omega_\sigma; \omega_1) = \langle \phi_0 | \frac{1}{\hbar} P \sum_{n \neq 0} \left[\frac{\langle \psi_0 | \mu_a | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \mu_b | \psi_0 \rangle}{\omega_n - \omega_\sigma} \right] | \phi_0 \rangle = \langle \phi_0 | \alpha_{ab}^{elec}(\mathbf{Q}) | \phi_0 \rangle . \quad (140)$$

L'operador dins d'aquesta integral no és res més que la polaritzabilitat electrònica del sistema (equació (120)). Per tant, l'equació (140) és el valor esperat de la polaritzabilitat electrònica a l'estat vibracional fonamental. La contribució vibracional mitjana de punt zero (ZPVA) es defineix com la diferència entre el valor esperat de la polaritzabilitat en l'estat vibracional fonamental i la contribució electrònica avaluada a la geometria d'equilibri.

$$\alpha_{ab}^{znpva}(\omega_\sigma; \omega_1) = \langle \phi_0 | \alpha_{ab}^{elec}(\mathbf{Q}) | \phi_0 \rangle - \alpha_{ab}^{elec}(\mathbf{Q}_{eq}) \quad , \quad (141)$$

on \mathbf{Q} representa la geometria de la molècula, i \mathbf{Q}_{eq} la geometria d'equilibri a l'estat fonamental.

Per simplificar l'avaluació de l'integral donada per l'equació (140), s'expandeix la polaritzabilitat electrònica com una sèrie de potències respecte a les coordenades normals al voltant de la geometria d'equilibri.

$$\alpha_{ab}^{elec}(\mathbf{Q}) = \alpha_{ab}^{elec}(\mathbf{Q}_{eq}) + \sum_i^{3N-6} \left(\frac{\partial \alpha_{ab}^{elec}}{\partial Q_i} \right)_{Q_i=Q_{eq}} Q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ab}^{elec}}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_{Q_i=Q_{eq}} Q_i Q_j + \dots \quad , \quad (142)$$

on els termes quadràtic i d'ordre superior són els que donen l'anharmonicitat elèctrica a

$\alpha_{ab}^{znpva}(\omega_\sigma; \omega_1)$. L'equació (141) ens queda de la següent manera:

$$\alpha_{ab}^{zpv} = \sum_i^{3N-6} \left(\frac{\partial \alpha_{ab}^{elec}}{\partial Q_i} \right)_{Q_i=Q_{eq}} \langle \phi_0 | Q_i | \phi_0 \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ab}^{elec}}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_{Q_i=Q_{eq}} \langle \phi_0 | Q_i Q_j | \phi_0 \rangle + \dots \quad (143)$$

La funció d'ona vibracional ϕ_0 de l'equació (143) s'obté de resoldre l'equació de Schrödinger vibracional en un pou d'energia potencial anharmònic utilitzant la teoria de perturbacions:

$$E = E^0 + \frac{1}{2} \sum_i^{3N-6} \omega_i^2 Q_i^2 + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k}^{3N-6} F_{ijk} Q_i Q_j Q_k + \dots \quad (144)$$

on els termes cúbic i d'ordre superior són l'origen de l'anharmonicitat mecànica a la contribució ZPVA. Utilitzant la nomenclatura BK, la contribució de ZPVA per la propietat $\mathbf{P}(\boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta} \text{ i } \boldsymbol{\gamma})$ pot ser escrita com:

$$\mathbf{P}^{zpv} = \sum_{n,m} [\mathbf{P}]^{n,m} \quad (145)$$

on n indica el grau d'anharmonicitat elèctrica i m el grau d'anharmonicitat mecànica. Per exemple, en el cas de només incloure l'anharmonicitat elèctrica i mecànica de primer ordre s'obté:

$$\mathbf{P}^{ZPVA} = [\mathbf{P}]^{1,0} + [\mathbf{P}]^{0,1} = \frac{\hbar}{4} \sum_i^{3N-6} \frac{(\partial^2 \mathbf{P} / \partial Q_i^2)}{\omega_i} - \frac{\hbar}{4} \sum_i^{3N-6} \left(\sum_j^{3N-6} \frac{F_{ijj}}{\omega_j} \right) \frac{\partial \mathbf{P} / \partial Q_i}{\omega_i^2} \quad (146)$$

Contribució purament vibracional

La contribució purament vibracional a la polaritzabilitat es pot escriure de la següent manera:

$$\alpha_{ab}^v(\omega_\sigma; \omega_1) = \frac{1}{\hbar} P \sum_\nu \left[\frac{\langle \phi_0 | \mu_a^{elec}(\mathbf{Q}) | \phi_\nu \rangle \langle \phi_\nu | \mu_b^{elec}(\mathbf{Q}) | \phi_0 \rangle}{\omega_\nu - \omega_\sigma} \right] \quad (147)$$

on $\mu_a^{elec}(\mathbf{Q}) = \langle \phi_0 | \mu_a | \phi_0 \rangle$. Seguint la nomenclatura BK, l'equació (147) es pot escriure com:

$$\alpha^v(\omega_\sigma; \omega_1) = [\boldsymbol{\mu}^2] \quad (148)$$

i la primera i segona hiperpolaritzabilitats com :

$$\beta^v(\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = [\boldsymbol{\mu}\boldsymbol{\alpha}] + [\boldsymbol{\mu}^3] \quad (149)$$

$$\gamma^v(\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = [\boldsymbol{\alpha}^2] + [\boldsymbol{\mu}\boldsymbol{\beta}] + [\boldsymbol{\mu}^2\boldsymbol{\alpha}] + [\boldsymbol{\mu}^4] \quad (150)$$

Per exemple el terme $[\mu\alpha]$ ve donat per l'expressió:

$$[\mu\alpha] = \frac{1}{2\hbar} P \sum_{\nu} \left[\frac{\langle \phi_0 | \mu_a^{elec}(\mathbf{Q}) | \phi_{\nu} \rangle \langle \phi_{\nu} | \alpha_b^{elec}(\mathbf{Q}) | \phi_0 \rangle}{(\omega_{\nu} + \omega_{\sigma})(\omega_{\nu} - \omega_{\sigma})} \right] . \quad (151)$$

Per poder calcular les expressions (148)-(150) cal aplicar les mateixes condicions que s'han aplicat en l'apartat anterior. Per tant, és necessari expandir la propietat P electrònica (μ , α , β i γ) com una sèrie de potències respecte a les coordenades normals al voltant de la geometria d'equilibri i resoldre l'equació de Schrödinger vibracional en un pou d'energia potencial anharmònic utilitzant la teoria de perturbacions. Això fa que tots els termes de les equacions (148)-(150) es puguin expressar com la suma de diferents contribucions anharmòniques mecàniques i elèctriques. Només s'han deduït les expressions fins a termes d'ordre II, ja que la deducció de termes de més alt ordre resulta una tasca faraònica.

$$\alpha^{\nu}(\omega_{\sigma}; \omega_1) = [\mu^2]^0 + [\mu^2]^I , \quad (152)$$

$$\beta^{\nu}(\omega_{\sigma}; \omega_1, \omega_2) = [\mu\alpha]^0 + [\mu^3]^I + [\mu\alpha]^II \quad i \quad (153)$$

$$\gamma^{\nu}(\omega_{\sigma}; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = [\alpha^2]^0 + [\mu\beta]^0 + [\mu^2\alpha]^I + [\alpha^2]^II + [\mu\beta]^II + [\mu^4]^II , \quad (154)$$

on s'ha utilitzat les abreviacions $[]^0 = []^{0,0}$, $[]^I = []^{1,0} + []^{0,1}$ i $[]^{II} = []^{2,0} + []^{1,1} + []^{0,2}$.

Com en el cas de la contribució de ZPVA, els diferents termes de les contribucions purament vibracionals depenen de les derivades de l'energia potencial i de les contribucions electròniques respecte a les coordenades normals. Per exemple, la contribució purament vibracional a la polaritzabilitat lineal ve donada per:

$$[\mu^2]^0 = \frac{1}{2} P \sum_i^{3N-6} \frac{(\partial \mu_a^{elec} / \partial Q_i)(\partial \mu_b^{elec} / \partial Q_i)}{(\omega_i + \omega_{\sigma})(\omega_i - \omega_1)} . \quad (155)$$

Pels primers termes anharmònics d'aquestes contribucions és necessari avaluar les constants de forces cúbiques i les segones derivades d'aquestes propietats. A més a més, si es té en compte que són sumatoris que corren pels modes normals, això fa que el mètode BK sigui extremadament car d'avaluar. Finalment, dir que el mètode BK al ser basat en la teoria de perturbacions presenta el problema afegit que l'expansió pot arribar a divergir. Això succeeix en

les propietats NLO de sistemes anharmònics i amb interaccions febles com els dímers de l'àcid fluorhídric^{150,151} i de l'aigua.¹⁵⁰

ii. Contribucions vibracionals com a derivades de l'energia

Com en el cas de la contribució electrònica, les derivades que generen les contribucions de relaxació nuclear i de curvatura es poden calcular tant analíticament com per diferències finites.

Mètode analític

L'any 1993, Martí i Bishop¹⁴² van desenvolupar un mètode basat en l'expansió de l'energia potencial d'una molècula diatòmica sotmesa a un camp elèctric com una doble sèrie de potències respecte al camp elèctric i a les coordenades normals.¹⁴³ Posteriorment, aquest mètode ha estat ampliat per tal de poder ser aplicat a molècules poliatòmiques.¹⁴⁴

$$V(\mathbf{Q}, \mathbf{F}) = \sum_{n=0}^{N'} \sum_{i_1=1}^{3N-6} \cdots \sum_{i_n=1}^{3N-6} \sum_{m=0}^M \sum_{j_1=1}^{x,y,z} \cdots \sum_{j_m=1}^{x,y,z} a_{nm}^{i_1 \cdots i_n j_1 \cdots j_m} Q_{i_1} \cdots Q_{i_n} F_{j_1} \cdots F_{j_m} \quad , \quad (156)$$

on $a_{nm}^{i_1 \cdots i_n j_1 \cdots j_m}$ es defineix de la següent manera:

$$a_{nm}^{i_1 \cdots i_n j_1 \cdots j_m} = \frac{1}{n!m!} \left(\frac{\partial^{(n+m)} V(\mathbf{Q}, \mathbf{F})}{\partial Q_{i_1} \cdots \partial Q_{i_n} \partial F_{j_1} \cdots \partial F_{j_m}} \right)_{\mathbf{Q}=\mathbf{Q}_{eq}, \mathbf{F}=0} \quad , \quad (157)$$

on n és l'ordre de la derivada respecte als modes normals i m és l'ordre de la derivada respecte al camp elèctric. Tenint en compte aquesta nomenclatura algunes de les propietats ja vistes es poden expressar de la següent manera:

$$\mu_a^{elec} = -a_{01}^a, \quad \alpha_{ab}^{elec} = -2a_{02}^{ab}, \quad \beta_{abc}^{elec} = -6a_{03}^{abc}, \quad F_{ij} = 2a_{20}^{ij} \quad i \quad F_{ijk} = 6a_{30}^{ijk} \quad . \quad (158)$$

Per tal de poder calcular analíticament la relaxació nuclear, el que es fa és aplicar les condicions de punt estacionari a l'equació (156); és a dir, $(\partial V(\mathbf{Q}, \mathbf{F})/\partial Q_i) = 0$. Resolent un sistema de $3N-6$ equacions amb $3N-6$ incògnites s'arriba a una expressió de les coordenades del sistema dependent del camp elèctric aplicat.

$$Q_i(\mathbf{F}) = -\sum_a^{xyz} q_1^{ia} F_a - \sum_{ab}^{xyz} \left[q_2^{iab} - \sum_{j=1}^{3N-6} \frac{a_{21}^{ija}}{a_{20}^{ii}} q_1^{jb} + \sum_{j,k=1}^{3N-6} \frac{3a_{30}^{ijk}}{2a_{20}^{ii}} q_1^{ja} q_1^{kb} \right] F_a F_b + \dots \quad (159)$$

on

$$q_1^{ia} = \left(\frac{\partial Q_i^F}{\partial F_a} \right)_{\mathbf{F}=0} = \frac{a_{11}^{ia}}{2a_{20}^{ii}} \quad i \quad q_2^{iab} = \frac{a_{12}^{iab}}{2a_{20}^{ii}} \quad (160)$$

Els valors de $Q_i(\mathbf{F})$ ens donen la geometria de la molècula aplicant un camp \mathbf{F} . Si s'introdueix

l'equació (159) dins l'equació (156), s'obté l'equació analítica de $V(\mathbf{F})$:

$$V(\mathbf{F}) = a_{00} + \sum_a^{xyz} a_{01}^a F_a - \sum_{ab}^{xyz} \left[a_{02}^{ab} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} a_{11}^{ia} q_1^{ib} \right] F_a F_b + \sum_{abc}^{xyz} \left[a_{03}^{abc} - \sum_{i=1}^{3N-6} a_{12}^{iab} q_1^{ic} \right. \\ \left. + \sum_{i,j=1}^{3N-6} a_{21}^{ija} q_1^{ib} q_1^{jc} + \sum_{i,j,k=1}^{3N-6} a_{30}^{ijk} q_1^{ia} q_1^{jb} q_1^{kc} \right] F_a F_b F_c + \dots \quad (161)$$

Si es deriva l'equació (161) respecte al camp elèctric s'obté l'expressió analítica per $\mu(\mathbf{F})$, la qual es pot expressar en la direcció a com una sèrie de Taylor de la següent manera:

$$\mu_a^{elec}(\mathbf{F}) = \mu_a^{elec}(0) + a_{ab}^{1,elec} F_b + \frac{1}{2} b_{abc}^{1,elec} F_b F_c + \frac{1}{6} g_{abcd}^{1,elec} F_b F_c F_d + \dots \quad (162)$$

on $\mu_a^{elec}(\mathbf{F})$ és el moment dipolar electrònic calculat amb un camp elèctric \mathbf{F} i amb la geometria optimitzada aplicant un camp \mathbf{F} . Les derivades de l'energia potencial respecte al camp elèctric generen la suma de la contribució electrònica (\mathbf{P}^{elec}) i de la relaxació nuclear (\mathbf{P}^{nr}) a les propietats NLO.^{140,141} Per tant, els termes de l'equació (162) es poden expressar de la següent manera:

$$a_{ab}^{1,elec} = \left(\frac{\partial \mu_a^{elec}(\mathbf{F})}{\partial F_b} \right)_{\mathbf{F}=0} = \alpha_{ab}^{elec}(0;0) + \alpha_{ab}^{nr}(0;0) = \alpha_{ab}^{elec}(0;0) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} P_{ab} a_{11}^{ia} q_1^{ib} \quad (163)$$

$$b_{abc}^{1,elec} = \left(\frac{\partial^2 \mu_a^{elec}(\mathbf{F})}{\partial F_b \partial F_c} \right)_{\mathbf{F}=0} = \beta_{abc}^{elec}(0;0,0) + \beta_{abc}^{nr}(0;0,0) = \beta_{abc}^{elec}(0;0,0) + \sum_{i=1}^{3N-6} P_{abc} a_{12}^{iab} q_1^{ic} \\ - \sum_{i,j=1}^{3N-6} P_{abc} a_{21}^{ija} q_1^{ib} q_1^{jc} + \sum_{i,j,k=1}^{3N-6} P_{abc} a_{30}^{ijk} q_1^{ia} q_1^{jb} q_1^{kc} \quad i \quad (164)$$

$$g_{abcd}^{1,elec} = \left(\frac{\partial^3 \mu_a^{elec}(\mathbf{F})}{\partial F_b \partial F_c \partial F_d} \right)_{\mathbf{F}=0} = \gamma_{abcd}^{elec}(0;0,0,0) + \gamma_{abcd}^{nr}(0;0,0,0) \quad (165)$$

on P_{abc} representa la suma per totes les permutacions dels índexs a, b i c . Per l'equació estesa de l'equació (165), mirar les referències 144 o 145. Si es compara les expressions resultants de

l'expansió de la sèrie de Taylor $\mu_a^{elec}(\mathbf{F})$ amb les expressions resultants del mètode de pertorbacions BK, s'arriben a les següents conclusions:

$$\alpha_{ab}^{nr}(0;0) = [\mu^2]_{\omega=0}^0, \quad (166)$$

$$\beta_{abc}^{nr}(0;0,0) = [\mu\alpha]_{\omega=0}^0 + [\mu^3]_{\omega=0}^I \quad i \quad (167)$$

$$\gamma_{abcd}^{nr}(0;0,0,0) = [\alpha^2]_{\omega=0}^0 + [\mu\beta]_{\omega=0}^0 + [\mu^2\alpha]_{\omega=0}^I + [\mu^4]_{\omega=0}^{II} \quad . \quad (168)$$

Bishop, Hasan i Kirtman (BHK)¹⁴⁶ van aplicar el mateix procediment de l'equació (162), però ara expandint en sèrie de Taylor $\alpha_{ab}^{elec}(\mathbf{F})$ i $\beta_{abc}^{elec}(\mathbf{F})$.

$$\alpha_{ab}^{elec}(\mathbf{F}) = \alpha_{ab}^{elec}(0) + b_{abc}^{2,elec} F_c + \frac{1}{2} g_{abcd}^{2,elec} F_c F_d + \dots \quad i \quad (169)$$

$$\beta_{abc}^{elec}(\mathbf{F}) = \beta_{abc}^{elec}(0) + g_{abcd}^{3,elec} F_d + \dots \quad . \quad (170)$$

Les equacions exteses (169) i (170) es van comparar amb els resultats del mètode BK, i es van donar compte que aquests termes es podien expressar de la següent manera:

$$b_{abc}^{2,elec} = \left(\frac{\partial \alpha_{ab}^{elec}(\mathbf{F})}{\partial F_c} \right)_{\mathbf{F}=0} = \beta_{abc}^{elec}(0;0,0) + \beta_{abc}^{nr}(-\omega; \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty} \quad , \quad (171)$$

$$g_{abcd}^{2,elec} = \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ab}^{elec}(\mathbf{F})}{\partial F_c \partial F_d} \right)_{\mathbf{F}=0} = \gamma_{abcd}^{elec}(0;0,0,0) + \gamma_{abcd}^{nr}(-\omega; \omega, 0, 0)_{\omega \rightarrow \infty} \quad i \quad (172)$$

$$g_{abcd}^{3,elec} = \left(\frac{\partial \beta_{abc}^{elec}(\mathbf{F})}{\partial F_c} \right)_{\mathbf{F}=0} = \gamma_{abcd}^{elec}(0;0,0,0) + \gamma_{abcd}^{nr}(-2\omega; \omega, \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty} \quad , \quad (173)$$

on $\omega \rightarrow \infty$ es refereix al límit de freqüència infinita. Bishop i Dalskov¹⁵² van mostrar que les (hiper)polaritzabilitats obtingudes a freqüència infinita són una molt bona aproximació a les obtingudes amb les freqüències usals dels làsers. La contribució de relaxació nuclear a freqüència infinita expressada en nomenclatura BK (les equacions desenvolupades es poden trobar en la referència 145) presenta la següent notació:

$$\beta_{abc}^{nr}(-\omega; \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty} = [\mu\alpha]_{\omega \rightarrow \infty}^0 \quad , \quad (174)$$

$$\gamma_{abcd}^{nr}(-\omega; \omega, 0, 0)_{\omega \rightarrow \infty} = [\alpha^2]_{\omega \rightarrow \infty}^0 + [\mu\beta]_{\omega \rightarrow \infty}^0 + [\mu^2\alpha]_{\omega \rightarrow \infty}^I \quad i \quad (175)$$

$$\gamma_{abcd}^{nr}(-2\omega; \omega, \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty} = [\mu\beta]_{\omega \rightarrow \infty}^0 \quad . \quad (176)$$

El mètode Bishop-Luis-Kirtman (BLK) utilitza el mètode BHK, però ara en comptes d'expandir en sèrie de Taylor les propietats electròniques s'expandeix les propietats ZPVA, obtenint d'aquesta manera les propietats C-ZPVA.¹⁴⁷

$$\mu_a^{zpv}(\mathbf{F}) = \mu_a^{zpv}(0) + a_{ab}^{1,zpv} F_b + \frac{1}{2} b_{abc}^{1,zpv} F_b F_c + \frac{1}{6} g_{abcd}^{1,zpv} F_b F_c F_d + \dots \quad , \quad (177)$$

$$\alpha_{ab}^{zpv}(\mathbf{F}) = \alpha_{ab}^{zpv}(0) + b_{abc}^{2,zpv} F_c + \frac{1}{2} g_{abcd}^{2,zpv} F_c F_d + \dots \quad i \quad (178)$$

$$\beta_{abc}^{zpv}(\mathbf{F}) = \beta_{abc}^{zpv}(0) + g_{abcd}^{3,zpv} F_d + \dots \quad , \quad (179)$$

on els termes de les equacions (177)-(179) es poden expressar de la següent manera:

$$a_{ab}^{1,zpv} = \left(\frac{\partial \mu_a^{zpv}(\mathbf{F})}{\partial F_b} \right)_{\mathbf{F}=0} = \alpha_{ab}^{zpv}(0;0) + \alpha_{ab}^{c-zpv}(0;0) \quad , \quad (180)$$

$$b_{abc}^{1,zpv} = \left(\frac{\partial^2 \mu_a^{zpv}(\mathbf{F})}{\partial F_b \partial F_c} \right)_{\mathbf{F}=0} = \beta_{abc}^{zpv}(0;0,0) + \beta_{abc}^{c-zpv}(0;0,0) \quad , \quad (181)$$

$$g_{abcd}^{1,zpv} = \left(\frac{\partial^3 \mu_a^{zpv}(\mathbf{F})}{\partial F_b \partial F_c \partial F_d} \right)_{\mathbf{F}=0} = \gamma_{abcd}^{zpv}(0;0,0,0) + \gamma_{abcd}^{c-zpv}(0;0,0,0) \quad , \quad (182)$$

$$b_{abc}^{2,zpv} = \left(\frac{\partial \alpha_{ab}^{zpv}(\mathbf{F})}{\partial F_c} \right)_{\mathbf{F}=0} = \beta_{abc}^{zpv}(0;0,0) + \beta_{abc}^{c-zpv}(-\omega; \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty} \quad , \quad (183)$$

$$g_{abcd}^{2,zpv} = \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ab}^{zpv}(\mathbf{F})}{\partial F_c \partial F_d} \right)_{\mathbf{F}=0} = \gamma_{abcd}^{zpv}(0;0,0,0) + \gamma_{abcd}^{c-zpv}(-\omega; \omega, 0, 0)_{\omega \rightarrow \infty} \quad i \quad (184)$$

$$g_{abcd}^{3,zpv} = \left(\frac{\partial \beta_{abc}^{zpv}(\mathbf{F})}{\partial F_d} \right)_{\mathbf{F}=0} = \gamma_{abcd}^{zpv}(0;0,0,0) + \gamma_{abcd}^{c-zpv}(-2\omega; \omega, \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty} \quad . \quad (185)$$

Aquestes expressions de les contribucions C-ZPVA estàtiques i dinàmiques a freqüència infinita es poden expressar en la nomenclatura BK de la següent manera:

$$\alpha_{ab}^{c-zpv}(0;0) = [\mu^2]_{\omega=0}^{II} \quad , \quad (186)$$

$$\beta_{abc}^{c-zpv}(0;0,0) = [\mu\alpha]_{\omega=0}^{II} + [\mu^3]_{\omega=0}^{III} \quad , \quad (187)$$

$$\gamma_{abcd}^{c-zpv}(0;0,0,0) = [\alpha^2]_{\omega=0}^{II} + [\mu\beta]_{\omega=0}^{II} + [\mu^2\alpha]_{\omega=0}^{III} + [\mu^4]_{\omega=0}^{IV} \quad , \quad (188)$$

$$\beta_{abc}^{c-zpva}(-\omega; \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty} = [\mu\alpha]_{\omega \rightarrow \infty}^{II} \quad , \quad (189)$$

$$\gamma_{abcd}^{c-zpva}(-\omega; \omega, 0, 0)_{\omega \rightarrow \infty} = [\alpha^2]_{\omega \rightarrow \infty}^{III} + [\mu\beta]_{\omega \rightarrow \infty}^{II} + [\mu^2\alpha]_{\omega \rightarrow \infty}^{III} \quad i \quad (190)$$

$$\gamma_{abcd}^{c-zpva}(-2\omega; \omega, \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty} = [\mu\beta]_{\omega \rightarrow \infty}^{II} \quad . \quad (191)$$

Mètode del camp finit

En la Taula II hi ha $\alpha_{zz}^{nr}(0;0)$, $\beta_{zzz}^{nr}(0;0,0)$ i $\gamma_{zzzz}^{nr}(0;0,0,0)$ de l'1-formil-6-hidroxihexà-1,3,5-triè a nivell HF/6-311+G(d) calculats utilitzant el mètode de diferències finites. Per calcular amb el mètode de camp finit la contribució P^{nr} és necessari obtenir les geometries optimitzades a diferents intensitats del camp elèctric. Aquestes optimitzacions han estat realitzades de tal manera que satisfacin les condicions Eckart,^{153,154} és a dir, que la molècula no es reorienti respecte la direcció del camp elèctric al llarg de l'optimització. $a_{zz}^{1,elec}$, $b_{zzz}^{1,elec}$ i $g_{zzzz}^{1,elec}$ han estat calculats com la primera, segona i tercera derivades numèriques del moment dipolar (veure les equacions (163)-(165)). Per obtenir $\alpha_{zz}^{nr}(0;0)$, $\beta_{zzz}^{nr}(0;0,0)$ i $\gamma_{zzzz}^{nr}(0;0,0,0)$ només cal restar respectivament a $a_{zz}^{1,elec}$, $b_{zzz}^{1,elec}$ i $g_{zzzz}^{1,elec}$ els valors de $\alpha_{zz}^{elec}(0;0)$, $\beta_{zzz}^{elec}(0;0,0)$ i $\gamma_{zzzz}^{elec}(0;0,0,0)$.

Per obtenir $\beta_{zzz}^{nr}(-\omega; \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty}$ i $\gamma_{zzzz}^{nr}(-\omega; \omega, 0, 0)_{\omega \rightarrow \infty}$ per mitjà del mètode del camp finit només cal repetir el mateix de la Taula II, però substituint $\mu_z^{elec}(\mathbf{F})$ per $\alpha_{zz}^{elec}(\mathbf{F})$ (veure les equacions (171) i (172)). En canvi, per calcular el $\gamma_{zzzz}^{nr}(-2\omega; \omega, \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty}$ s'ha de substituir en la Taula II $\mu_z^{elec}(\mathbf{F})$ per $\beta_{zzz}^{elec}(\mathbf{F})$ (veure l'equació (173)).

Les contribucions C-ZPVA estàtiques; és a dir, $\alpha_{zz}^{c-zpva}(0;0)$, $\beta_{zzz}^{c-zpva}(0;0,0)$ i $\gamma_{zzzz}^{c-zpva}(0;0,0,0)$, es calculen repetint el mateix procediment de la Taula II, però substituint $\mu_z^{elec}(\mathbf{F})$ per $\mu_z^{zpva}(\mathbf{F})$ (veure les equacions (180)-(182)). Per calcular les contribucions C-ZPVA dinàmiques $\beta_{zzz}^{c-zpva}(-\omega; \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty}$ i $\gamma_{zzzz}^{c-zpva}(-\omega; \omega, 0, 0)_{\omega \rightarrow \infty}$ s'ha de substituir $\mu_z^{elec}(\mathbf{F})$ per $\alpha_{zz}^{zpva}(\mathbf{F})$ (veure les equacions (183)-(184)). Finalment, per avaluar $\gamma_{zzzz}^{c-zpva}(-2\omega; \omega, \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty}$ s'ha de substituir $\mu_z^{elec}(\mathbf{F})$ per $\beta_{zzz}^{zpva}(\mathbf{F})$ (veure equació (185)). Tenint en compte aquests resultats,

sembla lògic dividir l'estudi de la convergència de P^{vib} en dues series diferents, la suma de les quals dóna la propietat total:

$$(A) \quad P^{elec}, \quad [P^{zvp\alpha}]^I, \quad [P^{zvp\alpha}]^{III}, \dots$$

$$(B) \quad P^{nr}, \quad [P^{c-zvp\alpha}]^I, \quad [P^{c-zvp\alpha}]^{III}, \dots$$

La correcció II per $P^{zvp\alpha}$ i $P^{c-zvp\alpha}$ no apareix perquè per teoria de pertorbacions aquesta contribució és igual a zero. Com ja s'ha vist, els components de la sèrie (B) sempre es poden calcular com a derivades de les contribucions de la sèrie (A). L'estudi i avaluació d'aquestes dues sèries per diferents compostos orgànics susceptibles de presentar elevades propietats NLO ha estat un dels objectius d'aquesta tesi.

Taula II: $\alpha_{zz}^{nr}(0;0)$, $\beta_{zzz}^{nr}(0;0,0)$ i $\gamma_{zzzz}^{nr}(0;0,0,0)$ de l'1-formil-6-hidroxihexà-1,3,5-triè a nivell HF/6-311+G(d) calculats utilitzant el mètode de diferències finites.

Camp	$\mu_z^{elec}(\mathbf{F})$	$a_{zz}^{1,elec}$	$\mathbf{p=0^a}$	$\mathbf{p=1^d}$	$\mathbf{p=2^d}$	$\mathbf{p=3^d}$	$\mathbf{p=4^d}$	$\mathbf{P(k,0)-P(k+1,0)}$	$\mathbf{P(k,1)-P(k+1,1)}$	$\mathbf{P(k,2)-P(k+1,2)}$	$\mathbf{P(k,3)-P(k+1,3)}$
0.0000	2,53179341	k=1	255.937388	255.911656	255.912098	255.912211	255.912239	$7,72 \times 10^{-2}$	$-6,63 \times 10^{-3}$	$-7,07 \times 10^{-3}$	$-7,29 \times 10^{-3}$
0.0004	2,63466829	k=2	256.014581	255.905025	255.905024	255.904918		$3,29 \times 10^{-1}$	$2,19 \times 10^{-5}$	$6,68 \times 10^{-3}$	
0.0008	2,73860210	k=3	256.343250	255.905047	255.911699			$1,31 \times 10^0$	$-9,98 \times 10^{-2}$		
0.0016	2,94995322	k=4	257.657859	255.805258				$5,56 \times 10^0$			
0.0032	3,38880546	k=5	263.215662								
0.0064	4,35420804	$b_{zzz}^{1,elec}$	$\mathbf{p=0^b}$	$\mathbf{p=1^d}$	$\mathbf{p=2^d}$	$\mathbf{p=3^d}$	$\mathbf{p=4^d}$	$\mathbf{P(k,0)-P(k+1,0)}$	$\mathbf{P(k,1)-P(k+1,1)}$	$\mathbf{P(k,2)-P(k+1,2)}$	$\mathbf{P(k,3)-P(k+1,3)}$
-0.0004	2,42991838	k=1	6.249×10^3	6.252×10^3	6.253×10^3	6.253×10^3	6.253×10^3	$-8,36 \times 10^0$	$-1,70 \times 10^1$	$-1,77 \times 10^1$	$-1,79 \times 10^1$
-0.0008	2,32897877	k=2	6.241×10^3	6.235×10^3	6.235×10^3	6.235×10^3		$1,76 \times 10^1$	$-6,79 \times 10^0$	$-6,84 \times 10^0$	
-0.0016	2,12965482	k=3	6.258×10^3	6.228×10^3	6.228×10^3			$9,07 \times 10^1$	$-6,11 \times 10^0$		
-0.0032	1,73979516	k=4	6.349×10^3	6.222×10^3				$3,81 \times 10^2$			
-0.0064	0,98504756	k=5	6.730×10^3								
		$g_{zzzz}^{1,elec}$	$\mathbf{p=0^c}$	$\mathbf{p=1^d}$	$\mathbf{p=2^d}$	$\mathbf{p=3^d}$		$\mathbf{P(k,0)-P(k+1,0)}$	$\mathbf{P(k,1)-P(k+1,1)}$	$\mathbf{P(k,2)-P(k+1,2)}$	
		k=1	9.649×10^5	9.442×10^5	9.387×10^5	9.372×10^5		$6,22 \times 10^4$	$8,29 \times 10^4$	$8,97 \times 10^4$	
	Analític	k=2	1.027×10^6	1.027×10^6	1.028×10^6			$-5,13 \times 10^1$	$-1,96 \times 10^4$		
$\alpha_{zz}^{elec}(0;0)$	213.459113	k=3	1.027×10^6	1.008×10^6				$5,85 \times 10^4$			
$\beta_{zzz}^{elec}(0;0,0)$	1.712×10^3	k=4	1.086×10^6								
$\gamma_{zzz}^{elec}(0;0,0,0)$	1.846×10^6										
			$\alpha_{zz}^{nr}(0;0)$	42.4459	$\beta_{zzz}^{nr}(0;0,0)$	4.515×10^3	$\gamma_{zzz}^{nr}(0;0,0,0)$	8.425×10^5			

a) $a_{zz}^{1,elec}$ calculat a partir de l'equació (163). b) $b_{zzz}^{1,elec}$ calculat a partir de l'equació (164). c) $g_{zzzz}^{1,elec}$ calculat a partir de l'equació (165). d) $P(k,p)$ calculat a partir de l'equació (132).

3. *Coordenades vibracionals induïdes pel camp elèctric*

El gran problema que presenten tant els mètodes analítics de les derivades de l'energia com la teoria de perturbacions BK és que són extremadament cars. Aquest inconvenient s'ha reduït amb la definició de les coordenades induïdes pel camp elèctric (FICs),¹⁵⁵⁻¹⁵⁹ les quals han permès una reducció molt important del cost computacional del càlcul de les contribucions vibracionals a les propietats NLO. L'avantatge de les FICs radica en què un petit nombre d'aquestes coordenades és suficient per poder reproduir els resultats obtinguts amb tots els graus vibracionals de la molècula. A més, s'ha de destacar que el nombre de FICs necessàries per calcular una determinada P^{vib} és independent del nombre d'àtoms de la molècula. Un dels objectius d'aquesta tesi ha estat utilitzar les FICs juntament amb els mètodes BHK i BLK per realitzar els càlculs més acurats realitzats fins aquest moment de les contribucions vibracionals a les NLO de molècules orgàniques de mida mitjana. Les FICs també s'han utilitzat per calcular propietats NLO dinàmiques,¹⁵⁸ magnètiques i que afecten simultàniament tant a un camp magnètic com a un camp elèctric.¹⁵⁹

Torii i col·laboradors¹⁶⁰ van definir els modes portadors de la intensitat, els quals van ser els precedents a les FICs. Aquests autors van demostrar que amb només tres modes vibracionals pots arribar obtenir tota la informació necessària per calcular la intensitat IR. Paral·lelament, Luis i Kirtman van definir les FICs numèriques¹⁵⁵ i analítiques.^{156,157} Aquestes coordenades estan associades al canvi de geometria de la molècula produït per un camp elèctric; i per tant, es defineixen a partir de la primera i la segona derivada de la geometria d'equilibri de la molècula respecte el camp elèctric. Per obtenir les expressions analítiques és necessari utilitzar l'equació (159), la qual representa com canvia les coordenades al introduir un camp elèctric:

$$\chi_1^a = - \sum_{i=1}^{3N-6} q_1^{ia} Q_i \quad i \quad (192)$$

$$\chi_2^{ab} = - \sum_{i=1}^{3N-6} \left[q_2^{iab} - \sum_{j=1}^{3N-6} \frac{a_{21}^{ija}}{a_{20}^{ii}} q_1^{jb} + \sum_{j,k=1}^{3N-6} \frac{3a_{30}^{ijk}}{2a_{20}^{ii}} q_1^{ja} q_1^{kb} \right] Q_i \quad . \quad (193)$$

El segon terme de l'equació (193) conté l'anharmonicitat elèctrica, mentre que el tercer contempla l'anharmonicitat mecànica. La segona FIC harmònica ($\chi_{2,har}^{ab}$) es defineix com el primer terme de l'equació (193):

$$\chi_{2,har}^{ab} = - \sum_{i=1}^{3N-6} q_2^{iab} Q_i \quad . \quad (194)$$

L'equació (162) també es pot escriure de la següent manera:

$$\begin{aligned} \mu_a^{elec}(\mathbf{F}) = & \mu_a^{elec}(0) + \sum_b^{x,y,z} \left[\frac{\partial \mu_a}{\partial F_b} + \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\partial \mu_a}{\partial Q_i} \frac{\partial Q_i^F}{\partial F_b} \right] F_b + \frac{1}{2} \sum_{bc}^{x,y,z} \left[\frac{\partial^2 \mu_a}{\partial F_b \partial F_c} \right. \\ & \left. + \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial Q_i} \frac{\partial^2 Q_i^F}{\partial F_b \partial F_c} + 2 \frac{\partial^2 \mu_a}{\partial Q_i \partial F_b} \frac{\partial Q_i^F}{\partial F_c} \right) + \sum_{i,j=1}^{3N-6} \frac{\partial^2 \mu_a}{\partial Q_i \partial Q_j} \frac{\partial Q_i^F}{\partial F_b} \frac{\partial Q_j^F}{\partial F_c} \right] F_b F_c + \dots \quad , \end{aligned} \quad (195)$$

on podem comprovar que:

$$\alpha_{ab}^{nr}(0;0) = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\partial \mu_a}{\partial Q_i} \frac{\partial Q_i^F}{\partial F_b} \quad i \quad (196)$$

$$\beta_{abc}^{nr}(0;0,0) = \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial Q_i} \frac{\partial^2 Q_i^F}{\partial F_b \partial F_c} + 2 \frac{\partial^2 \mu_a}{\partial Q_i \partial F_b} \frac{\partial Q_i^F}{\partial F_c} \right) + \sum_{i,j=1}^{3N-6} \frac{\partial^2 \mu_a}{\partial Q_i \partial Q_j} \frac{\partial Q_i^F}{\partial F_b} \frac{\partial Q_j^F}{\partial F_c} \quad . \quad (197)$$

A continuació es demostrarà com es poden expressar aquestes equacions en funció de les FICs.¹⁵⁶ Per simplificar, només es demostrarà per $\alpha_{ab}^{nr}(0;0)$ i en el cas longitudinal ($a=b$), ja que pels altres casos a considerar el procediment a utilitzar és molt similar. El primer pas es definir unes coordenades vibracionals $\{\chi_i\}$ ortogonals, les quals estan relacionades amb les coordenades vibracionals per una transformació unitària:

$$\chi_i = \sum_{j=1}^{3N-6} M_{ij} Q_j \quad , \quad (198)$$

on \mathbf{M} és la matriu de canvi de coordenades ortogonal. El valor de χ_i en la geometria d'equilibri dependent d'un camp elèctric ve donat per:

$$\chi_i^F = \sum_{j=1}^{3N-6} M_{ij} Q_j^F \quad . \quad (199)$$

Si es deriva l'equació (198) respecte a una coordenada normal Q_j s'obté:

$$\frac{\partial \chi_i}{\partial Q_j} = M_{ij} \quad . \quad (200)$$

Utilitzant la regla de la cadena en l'equació (196) per introduir $\{\chi_j\}$ i el resultat de l'equació (200), s'arriba:

$$\alpha_{aa}^{nr}(0;0) = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\partial \mu_a}{\partial Q_i} \frac{\partial Q_i^F}{\partial F_a} = \sum_{i,j=1}^{3N-6} \frac{\partial \mu_a}{\partial \chi_j} \frac{\partial \chi_j}{\partial Q_i} \frac{\partial Q_i^F}{\partial F_a} = \sum_{i,j=1}^{3N-6} \frac{\partial \mu_a}{\partial \chi_j} \frac{\partial Q_i^F}{\partial F_a} M_{ji} \quad . \quad (201)$$

Comparant les equacions (192) i (198), i tenint en compte que en aquest cas es defineix χ_1 com χ_1^a , és fàcil veure que $-q_1^{ia} = M_{1i}$, i a partir de l'equació (160) es pot establir la següent relació:

$$\frac{\partial Q_i^F}{\partial F_a} = -q_1^{ia} = M_{1i} \quad , \quad (202)$$

i com la matriu \mathbf{M} és ortogonal, l'equació (201) ens queda:

$$\alpha_{aa}^{nr}(0;0) = \sum_{i,j=1}^{3N-6} \frac{\partial \mu_a}{\partial \chi_j} \frac{\partial Q_i^F}{\partial F_a} M_{ji} = \sum_{i,j=1}^{3N-6} \frac{\partial \mu_a}{\partial \chi_j} M_{1i} M_{ji} = \frac{\partial \mu_a}{\partial \chi_1} \sum_{i=1}^{3N-6} M_{1i}^2 \quad . \quad (203)$$

Si es realitza la derivada de l'equació (199) respecte a un camp elèctric i es recorda el resultat de l'equació (202):

$$\frac{\partial \chi_1^F}{\partial F_a} = \sum_{i=1}^{3N-6} M_{1i} \frac{\partial Q_i^F}{\partial F_a} = \sum_{i=1}^{3N-6} M_{1i} M_{1i} = \sum_{i=1}^{3N-6} M_{1i}^2 \quad , \quad (204)$$

finalment l'equació (203) queda:

$$\alpha_{aa}^{nr}(0;0) = \frac{\partial \mu_a}{\partial \chi_1} \sum_{i=1}^{3N-6} M_{1i}^2 = \frac{\partial \mu_a}{\partial \chi_1} \frac{\partial \chi_1^F}{\partial F_a} \quad . \quad (205)$$

Per tant, es pot concloure que una sola coordenada χ_1 conté tota la informació necessària per calcular $\alpha_{aa}^{nr}(0;0)$. Aquest fet, tot i que inicialment sembla un abaratiment del cost computacional en realitat és fals, ja que si es recorda l'equació (192) per calcular χ_1 es necessari també $3N-6$ coordenades. El gran avantatge computacional de les FICs apareix en altres contribucions com per exemple en $\beta_{aaa}^{nr}(0;0,0)$:

$$\beta_{aaa}^{nr}(0;0,0) = 3 \frac{\partial \alpha_{aa}}{\partial \chi_1} \frac{\partial \chi_1^F}{\partial F_a} + 3 \frac{\partial^2 \mu_a}{\partial \chi_1^2} \left(\frac{\partial \chi_1^F}{\partial F_a} \right)^2 - \frac{\partial^3 V}{\partial \chi_1^3} \left(\frac{\partial \chi_1^F}{\partial F_a} \right)^3 \quad . \quad (206)$$

Si es compara l'expressió (206) amb l'expressió clàssica de $\beta^{nr}(0;0,0)$:

$$\beta_{aaa}^{nr}(0;0,0) = 3 \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\partial \alpha_{aa}}{\partial Q_i} \frac{\partial Q_i^F}{\partial F_a} + 3 \sum_{i,j=1}^{3N-6} \frac{\partial^2 \mu_a}{\partial Q_i \partial Q_j} \frac{\partial Q_i^F}{\partial F_a} \frac{\partial Q_j^F}{\partial F_a} - \sum_{i,j,k=1}^{3N-6} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_i \partial Q_j \partial Q_k} \frac{\partial Q_i^F}{\partial F_a} \frac{\partial Q_j^F}{\partial F_a} \frac{\partial Q_k^F}{\partial F_a}, \quad (207)$$

es pot veure la gran utilitat de les FICs. En lloc de calcular les $(3N-6)$, $(3N-6)^2$ i $(3N-6)^3$ primeres, segones i terceres derivades de α , μ i V , respectivament, de l'equació (207) amb les FICs només s'ha de calcular una única derivada de cada una de les propietats. Totes les contribucions de relaxació nuclear estàtiques i de freqüència infinita es poden escriure com a funcions analítiques que només depenen de χ_1^a i de $\chi_{2,har}^{ab}$; excepte en el cas de $\gamma_{aaaa}^{nr}(0;0,0)$ on és necessari χ_2^{ab} .

El llistat de les equacions de les equacions analítiques per calcular les propietats estàtiques i dinàmiques a freqüència infinita de α , β i γ per qualsevol direcció dels tensor es troben resumides en la referència 160.

Les FICs també poden abaratir el càlcul computacional de la contribució ZPVA.¹⁵⁷ Si es recorda l'equació (146) escrita d'una forma lleugerament diferent:

$$[\mathbf{P}^{ZPVA}]^I = [\mathbf{P}]^{1,0} + [\mathbf{P}]^{0,1} = \frac{\hbar}{4} \sum_i^{3N-6} \frac{1}{\omega_i} \frac{\partial^n F_{ii}}{\partial F^n} - \frac{\hbar}{4} \sum_i^{3N-6} \left(\sum_j^{3N-6} \frac{1}{\omega_j} \frac{\partial F_{jj}}{\partial Q_i} \right) \frac{1}{\omega_i^2} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial Q_i}, \quad (208)$$

i la definició de les FICs:

$$\chi_{n,har} = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{\omega_i^2} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial Q_i} Q_i = \sum_{i=1}^{3N-6} M_{ni} Q_i, \quad (209)$$

on n és igual a 1 per μ , 2 per α , 3 per β i 4 per γ . Si en l'equació (208) s'utilitza la regla de la cadena per realitzar el canvi de coordenades i s'aplica el mateix raonament realitzat per $\alpha_{aa}^{nr}(0;0)$

s'arriba que la part mecànica de \mathbf{P}^{ZPVA} es pot simplificar de la següent manera:

$$[\mathbf{P}^{ZPVA}]^I = [\mathbf{P}]^{1,0} + [\mathbf{P}]^{0,1} = \frac{\hbar}{4} \sum_i^{3N-6} \frac{1}{\omega_i} \frac{\partial^n F_{ii}}{\partial F^n} - \frac{\hbar}{4} \left(\sum_j^{3N-6} \frac{1}{\omega_j} \frac{\partial F_{jj}}{\partial \chi_{n,har}} \right) \frac{1}{\omega_{n,har}^2} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \chi_{n,har}}, \quad (210)$$

on $\omega_{n,har}^2 = \left(\partial^2 V / \partial \chi_{n,har}^2 \right)_{Q=Q_{eq}}$. Per tant, el càlcul de $[\mathbf{P}^{ZPVA}]^I$ només requereix l'avaluació de la

primera derivada de \mathbf{P} respecte al FIC, en comptes de les $3N-6$ derivades respecte tot el conjunt de les coordenades normals.

3) Propietats NLO en sistemes macroscòpics

Hi ha bàsicament dues maneres d'apropar-nos teòricament a les propietats NLO de l'estat sòlid, les quals presenten avantatges i desavantatges que es complementen entre si. La primera és el mètode finit d'oligòmers¹¹⁹ que consisteix en calcular primerament el monòmer, després el dímer, després el trímer i d'aquesta manera, fins que la propietat estudiada convergeixi o que el cost computacional sigui tan car que sigui impossible de calcular. Finalment, amb les dades obtingudes pels diferents oligòmers es fa una extrapolaració d'aquesta propietat al polímer infinit. En canvi, la segona manera consisteix en explotar la simetria translacional dels sistemes infinits per mitjà de l'anomenada teoria de bandes o mètode dels orbitals cristall.^{162,163}

1. Mètode finit d'oligòmers

El gran problema d'aquest procediment és que la convergència pot ser molt lenta i la forma correcta d'extrapolar a vegades és difícil de realitzar. En canvi, ens permet fàcilment analitzar els efectes dels diferents nivells de teoria utilitzant programes i codis estàndards de química quàntica. La gran majoria dels càlculs realitzats fins aquest moment de polímers lineals s'han realitzat per mitjà d'aquesta metodologia.¹⁶⁴ Les respostes no lineals respecte al camp elèctric normalment són propietats que convergeixen lentament respecte a l'augment de la longitud de la cadena per la majoria dels polímers d'interès. És per aquest fet, que l'aplicació del mètodes DFT pel càlcul de les propietats NLO pot ser un avenç molt important.

Per molècules petites s'ha vist que alguns funcionals permeten obtenir valors de polaritzabilitat d'exactitud comparable als mètodes post-Hartree-Fock.¹⁶⁵ En canvi, per la primera i la segona hiperpolaritzabilitats la situació no és molt satisfactòria. Els resultats DFT normalment sobreestimen els valors obtinguts amb nivells de càlcul acurats, fins el punt que els resultats DFT poden arribar ser fins i tot pitjors que els resultats Hartree-Fock.¹⁶⁶ Aquesta sobreestimació de les hiperpolaritzabilitats pot ser dramàtica quan es tracta de sistemes especialment extensos com els polímers^{167,168} tal com es mostra en la Figura 13.

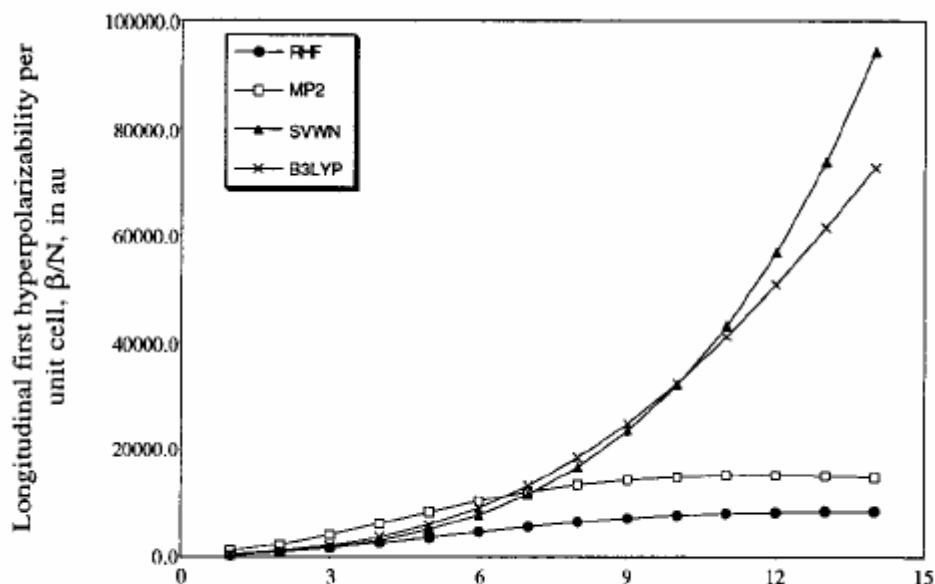


Figura 13: Evolució de la primera hiperpolaritzabilitat per unitat de cel·la $\beta_L(N)/N$ de $\text{NH}_2\text{-(CH=CH)}_N\text{-NO}_2$, on N és el nombre d'unitats CH=CH (geometries a nivell MP2/6-31G i propietats avaluades amb la base 6-31G).¹⁶⁷

Quan s'aplica un camp elèctric a un polímer o a una cadena d'àtoms es produeix una redistribució de càrreges induïdes al llarg de la cadena. La polarització és una propietat no local i és el resultat d'un efecte cooperatiu, que no pot ser calculat de forma acurada per l'aproximació local de la densitat (LDA).¹⁶⁹ El grup de Snijders¹⁷⁰ ha aplicat la teoria DFT dependent del temps utilitzant el funcional Vignale-Kohn¹⁷¹ per tal d'introduir els efectes ultra no locals i poder calcular les polaritzabilitats dels polímers. Els resultats obtinguts milloren significativament les polaritzabilitats LDA dels polímers, però la millora en el cas de les cadenes d'hidrògens és molt poc important. Posteriorment, Yang i col·laboradors¹⁷² han solucionat el problema de la cadena d'hidrògens utilitzant un mètode d'intercanvi exacte, el qual consisteix en obtenir un potencial efectiu optimitzat. Aquest potencial es construeix com la suma d'un potencial estàtic i d'una combinació lineal de funcions de base les quals s'optimitzen pel cas considerat.

2. *Teoria de bandes*

Aquest model a diferència de l'anterior evita el problema de l'extrapolació, però presenta l'inconvenient del tractament de les interaccions coulòmbiques entre cel·les. Aquest fet és especialment important en el cas del potencial no localitzat, produït quan s'aplica un camp elèctric no uniforme. D'acord amb el teorema de Bloch, en absència d'un camp elèctric, els orbitals de Bloch $\phi_{nk}(\vec{r})$ es poden expressar de la següent manera:

$$\phi_{nk}(\vec{r}) = e^{ikz} u_{nk}(\vec{r}) \quad , \quad (211)$$

on $u_{nk}(\vec{r})$ és la funció que dona la periodicitat del polímer, z és la direcció del polímer lineal, n és l'ordre de la cel·la que ens trobem i finalment k és el quasi-moment, el qual varia constantment des de $-\pi/a$ a $+\pi/a$ en la primera zona de Brillouin, on a és la translació elemental. Els orbitals de Bloch es poden escriure com una combinació lineal d'orbitals atòmics.

Hi ha dues bàsicament metodologies diferents per estudiar les propietats NLO en sistemes infinits. En la teoria de Otto, Gu i Ladik (OGL)¹⁷³ es proposa que el potencial escalar de la interacció entre el camp elèctric i el polímer es separi en dues parts, una periòdica i una altra no periòdica. En canvi, en la teoria de Genkin i Mednis (GM)¹⁷⁴ el potencial escalar és substituït per un vector potencial, $A(t)$ en la direcció de la cadena del polímer. Aplicant un camp elèctric, els orbitals de Bloch amb la teoria GM presenten la següent forma:

$$\psi_n^\kappa(\vec{r}) = e^{ikz} u_{nk}(\vec{r}) \quad \text{i} \quad k = \kappa + \frac{e}{c} A(t) \quad , \quad (212)$$

on e és la càrrega de l'electró i finalment c és la velocitat de la llum. Per tal que el hamiltonià electrònic sigui invariant respecte a la translació, l'operador cinètic ($\hat{p}^2 / 2m$) es substituït per $[\hat{p} + (e/c)A(t)]^2 / 2m$. L'equació Hartree-Fock dependent del temps en la base GM ve donada per la substitució de la base $\varphi_n^\kappa(\vec{r})$ en l'equació de Schrödinger dependent del temps:

$$\left(\hat{F} - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi_n^\kappa(\vec{r}) = \sum_{\mu} \varepsilon_{\mu n} \psi_{\mu}^\kappa(\vec{r}) \quad . \quad (213)$$

Per resoldre l'equació (213) és necessari resoldre les equacions “coupled perturbed Hartree-Fock” per sistemes periòdics aplicant un camp elèctric. Kirtman, Long Gu i Bishop van realitzar la deducció i la implementació d'aquestes equacions.¹⁷⁵ Finalment, per obtenir les equacions de la polaritzabilitat i les hiperpolaritzabilitats s'ha de realitzar un procediment similar a l'equació (118); és a dir, avaluar el valor esperat del moment dipolar.

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \langle \varphi(x, t) | \boldsymbol{\mu} | \varphi(x, t) \rangle \quad . \quad (214)$$

Les dificultats dels sistemes periòdics fan impossible substituir simplement μ_z per ez , de tal manera que és necessari un altre cop introduir l'aproximació del vector potencial de GM. Finalment, s'arriba a una expressió que si es compara respecte l'equació (115) permet obtenir les diferents expressions per calcular α , β i γ .¹⁷⁵⁻¹⁷⁷

C) Objectius

- 1) Cerca de maneres alternatives de calcular la duresa química d'una manera més precisa que el càlcul numèric de la segona derivada de l'energia respecte el nombre d'electrons.
- 2) Estudiar la possible utilitat dels kernels de duresa com a mesura de la duresa d'un sistema químic.
- 3) Desenvolupament d'una expansió de l'energia funcional en termes del nombre d'electrons, N , i de les coordenades normals, $\{Q_k\}$, dintre del col·lectiu canònic per tal d'establir tot un conjunt de nous índexs de reactivitat i les seves relacions amb índexs de reactivitat ja existents.
- 4) Estudiar la validesa del MHP i del MPP en les vibracions asimètriques. Analitzar el tipus de molècules i modes que incompleixen aquests principis, per tal d'establir en quines condicions són vàlids aquests principis.
- 5) Desenvolupar unes metodologies que ens permetin analitzar quines són les distorsions asimètriques que provoquen un major incompliment del MHP i del MPP, per tal d'establir la naturalesa i incompliment d'aquests principis.
- 6) Analitzar la relació entre l'incompliment del MHP i l'acoblament pseudo-Jahn-Teller.
- 7) Buscar noves aplicacions del MHP en el món de la química teòrica.
- 8) Analitzar per primera vegada la importància de les contribucions electròniques, NR, ZPVA i C-ZPVA de les propietats NLO per molècules π conjugades de mida mitjana.
- 9) Saber quin nivell de correlació electrònica i de base de càlcul són necessaris per tal d'obtenir resultats semiquantitatius en l'avaluació de les propietats NLO.
- 10) Estudiar la convergència de les sèries (A) i (B) de les diferents contribucions de les propietats NLO.

2) PUBLICACIONES

A) Global hardness evaluation using simplified models for the hardness kernel

Miquel Torrent-Sucarrat, Miquel Duran i Miquel Solà

J. Phys. Chem. A **2002**, *106*, 4632-4638

B) An assessment of a simple hardness kernel approximation for the calculation of the global hardness in a series of Lewis acids and bases

Miquel Torrent-Sucarrat, Josep Maria Luis, Miquel Duran i Miquel Solà

(acceptat V Girona proceedings)

C) Relations among several nuclear and electronic density functional reactivity indexes

Miquel Torrent-Sucarrat, Josep M. Luis, Miquel Duran, Alejandro Toro-Labbé i Miquel Solà.

J. Chem. Phys. **2003**, *119*, 9393-9400

D) On the validity of the maximum hardness and minimum polarizability principles for non-totally symmetric vibrations

Miquel Torrent-Sucarrat, Josep M. Luis, Miquel Duran i Miquel Solà

J. Am. Chem. Soc. **2001**, *123*, 7951-7952

E) Are the maximum hardness and minimum polarizability principles always obeyed in non-totally symmetric vibrations?

Miquel Torrent-Sucarrat, Josep Maria Luis, Miquel Duran i Miquel Solà

J. Chem. Phys. **2002**, *117*, 10561-10570

F) Generalizing the Breakdown of the Maximum Hardness and Minimum Polarizabilities Principles for non-totally symmetric vibrations to non π -conjugated organic molecules

Miquel Torrent-Sucarrat, Lluís Blancafort, Miquel Duran, Josep M. Luis i Miquel Solà

(enviat al *J. Chem. Phys.*)

G) Evaluation of the analogy between exceptions to the generalized maximum hardness principle for non-totally symmetric vibrations and the pseudo Jahn-Teller effect

Lluís Blancafort, Miquel Torrent-Sucarrat, Josep M. Luis, Miquel Duran i Miquel Solà

J. Phys. Chem. A **2003**, *107*, 7337-7339

H) The hardness profile as a tool to detect spurious stationary points in the potential energy surface

Miquel Torrent-Sucarrat, Josep M. Luis, Miquel Duran i Miquel Solà

(acceptat *J. Chem. Phys.*)

I) **Initial convergence of the perturbation series expansion for vibrational nonlinear optical properties**

Miquel Torrent-Sucarrat, Miquel Solà, Miquel Duran, Josep M. Luis i Bernard Kirtman

J. Chem. Phys. **2002**, *116*, 5363-5373

J) Basis set and electron correlation effects on ab initio electronic and vibrational nonlinear optical properties of conjugated organic molecules

Miquel Torrent-Sucarrat, Miquel Solà, Miquel Duran, Josep M. Luis i Bernard Kirtman.

J. Chem. Phys. **2003**, *118*, 711-718

K) Basis set and electron correlation effects on initial convergence for vibrational nonlinear optical properties of conjugated organic molecules

Miquel Torrent-Sucarrat, Miquel Solà, Miquel Duran, Josep M. Luis i Bernard Kirtman

J. Chem. Phys. **2004**, *120*, 6346-6355

L) Errades dels articles

- En la secció 4.C l'equació (25) té que ser:

$$\begin{aligned} \Delta U = & \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v\{Q_k\}} \Delta N + \sum_{k=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial U}{\partial Q_k} \right)_N \Delta Q_k + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v\{Q_k\}} \Delta N^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial Q_k^2} \right)_N \Delta Q_k^2 + \sum_{k=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N \partial Q_k} \right) \Delta Q_k \Delta N \quad , \end{aligned} \quad (25)$$

- En la secció 4.E la Taula II els grup puntuals del ciclobutadiè triplet no són E_{2U} , sinó E_U .
- En la secció 4.K en la pàgina 234 té que ser “On the contrary, $\left| [\alpha^{zpv\alpha}]^I / \alpha^t \right|$ and $\left| \alpha^{(c-zpv\alpha)(1)} / \alpha^t \right|$ for molecule II are both” en comptes de “On the contrary, $\left| [\alpha^{zpv\alpha}]^I / \alpha^t \right|$ and $\left| [\alpha^{zpv\alpha}]^I / \alpha^t \right|$ for molecule II are both”.

3) RESUM I DISCUSSIÓ DELS RESULTATS

A) Desenvolupament metodològic

Un dels objectius d'aquesta tesis ha consistit en el desenvolupament metodològic dins del marc de la teoria del funcional de la densitat conceptual. S'han centrat els esforços en la cerca de vies alternatives per determinar la duresa química d'una manera més precisa que la utilitzada habitualment, que està basada en el càlcul numèric de la derivada segona de l'energia respecte al nombre d'electrons. Per tal d'assolir aquest objectiu s'ha treballat amb models simplificats dels kernels de duresa. Per exemple, l'equació (92) es pot simplificar de la següent manera:

$$\eta(\bar{r}, \bar{r}') \cong \frac{1}{|\bar{r} - \bar{r}'|} + g(\bar{r})\delta(\bar{r} - \bar{r}') \quad , \quad (215)$$

on si es considera que el terme coulòmbic és el terme dominant:

$$\eta(\bar{r}, \bar{r}') \cong \frac{1}{|\bar{r} - \bar{r}'|} \quad . \quad (216)$$

Segons les equacions (216) i (78), es pot calcular la duresa global com:

$$\eta \cong \iint f(\bar{r}) \frac{1}{|\bar{r} - \bar{r}'|} f(\bar{r}') d(\bar{r}) d(\bar{r}') \quad . \quad (217)$$

Parr i col·laboradors van utilitzar aquesta expressió per calcular la duresa dels primers 54 àtoms de la taula periòdica.⁴⁴ Finalment, l'equació (216) encara es pot simplificar a:^{47,178}

$$\eta(\bar{r}, \bar{r}') \cong \delta(\bar{r} - \bar{r}') \quad , \quad (218)$$

la qual genera la següent expressió per la duresa global:

$$\eta \cong \int f(\bar{r})^2 d(\bar{r}) \quad . \quad (219)$$

En el camp de la semblança quàntica, les equacions (217) i (219) també es poden interpretar com a mesures d'autosemblança molecular quàntica de les funcions de Fukui. Les mesures d'autosemblança molecular quàntica¹⁷⁹ venen definides per la següent expressió:

$$Z_{A,A}(\Theta) = \iint \rho_A(\bar{r}) \Theta(\bar{r}, \bar{r}') \rho_A(\bar{r}') d\bar{r} d\bar{r}' \quad , \quad (220)$$

on $\Theta(r, r')$ és un operador definit positiu que depèn de les coordenades de dos electrons. Quan aquest operador és una delta de Dirac, $\delta(r-r')$, s'obtenen les mesures d'autosemblança de recobriment, mentre que si és $1/|r-r'|$ s'aconsegueixen les mesures d'autosemblança

coulombianes.¹⁸⁰ S'ha mostrat que tant les mesures d'autosemblança coulombianes com les de recobriment són uns perfectes indicadors de la concentració de càrrega.¹⁸¹ En la Figura (14), es pot veure que en una sèrie isoelectrònica (metà, amoníac, aigua, àcid fluorhídric i neó) si disminuïm el volum de la molècula, l'autosemblança augmenta. Per tant, es pot concloure que com major sigui la mesura d'autosemblança major serà la densitat de càrrega.

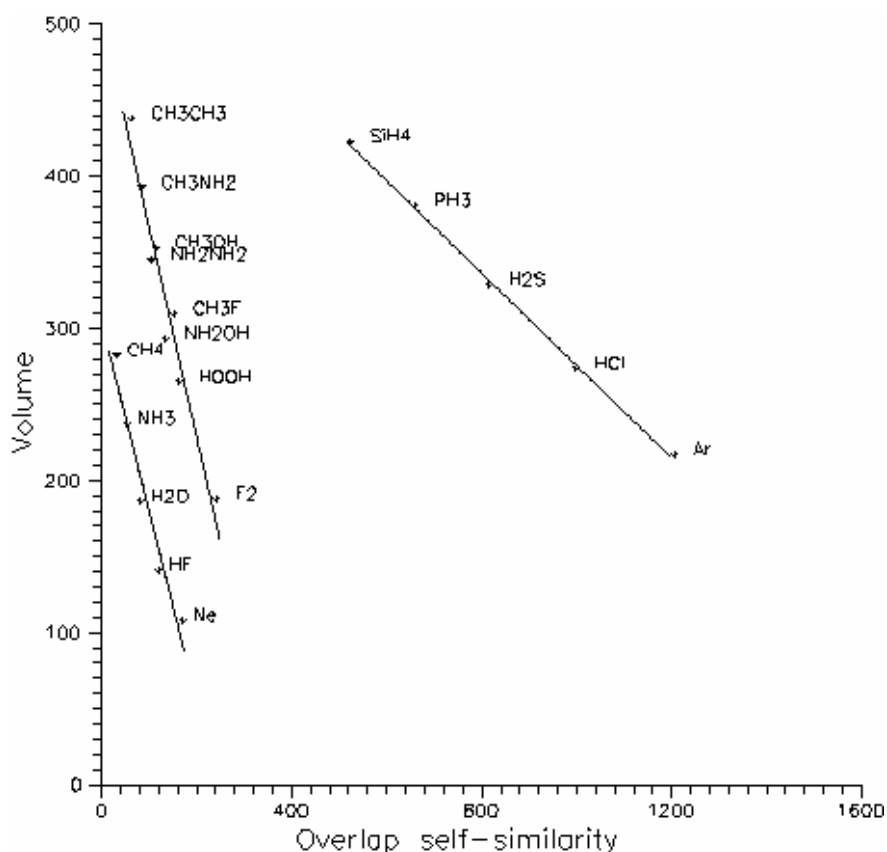


Figura 14: Representació del volum vs. mesura autosemblança de recobriment per tres sèries de molècules isoelectròniques: del Ne al CH₄, de l'Ar al SiH₄ i del F₂ al CH₃CH₃.¹⁸¹

Les mesures de semblança de les funcions de Fukui ens indiquen si aquestes funcions es troben més o menys concentrades. Una mesura d'autosemblança gran implica que la diferència de densitats que representa la funció de Fukui es troba a prop del nucli. Això significa que es tracta d'una espècie dura, ja que aquesta molècula no té gaire apetència ni a captar ni a cedir electrons. En canvi, si aquest increment es troba lluny del nucli es tracta d'una espècie tova. Aquests fets queden il·lustrats en la Figura (15), on es representen els dibuixos de la funció de

Fukui f^0 dels ions fluorur i clorur i dels cations liti, sodi i potassi. En la Figura (15) es pot veure que aquelles espècies que són més toves (Cl^- i K^+) presenten una funció de Fukui f^0 més difosa.

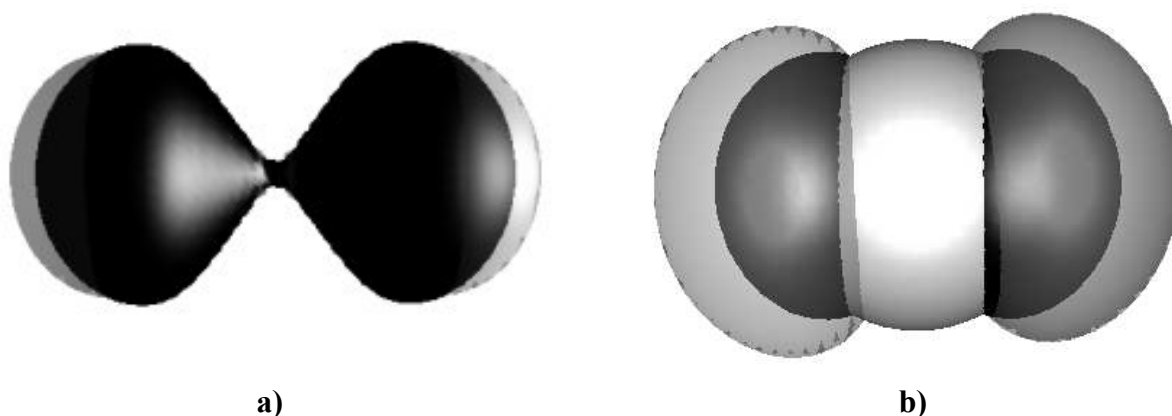


Figura 15: Representació de l'isosuperfície 0.1 en unitats atòmiques de la funció de Fukui f^0 calculades a nivell MP2/6-31++G(d,p) dels anions a) F^- (negre) i Cl^- (gris) i dels cations b) Li^+ (gris clar), Na^+ (negre) i K^+ (gris fosc).

Per tant, es pot escriure que:

$$\eta \propto Z_{f,f}(\Theta) = \iint f(\vec{r})\Theta(\vec{r},\vec{r}')f(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}' \quad (221)$$

En la secció 2.A es presenta un estudi de 18 bases de Lewis,¹⁸² on s'ha calculat la duresa a partir de les equacions (29), (30) i (221), utilitzant tant l'operador delta de Dirac com l'operador coulombià. En aquest treball s'han estudiat espècies nucleofíliques, i per tant, en l'equació (221), s'han utilitzant les funcions de Fukui f^- i f^0 , en detriment de f^+ que serveix per caracteritzar el comportament d'espècies electrofíliques. S'ha analitzat la duresa de sis maneres diferents i s'han realitzat els càlculs a tres nivells metodològics (B3LYP, MP2 i QCISD), per tal de saber quin nivell de càlcul és necessari per tal d'obtenir resultats acurats.

Els resultats mostren que l'aproximació més senzilla del kernel de duresa, la delta de Dirac, dona millors resultats que els mètodes tradicionals ($I-A$ i $\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}$), i que l'aproximació, en principi més acurada, de l'operador coulombià. Aquest fet és força sorprenent si es té en compte que el kernel definit com una delta de Dirac presenta la inconsistència que la blanesa global no es pot definir (veure apèndix 4.A). Respecte al nivell de càlcul, els resultats més propers als

experimentals es van obtenir amb MP2, malgrat que no hi ha grans diferències entre les tres metodologies emprades.

Aquests bons resultats ens van animar a estudiar bases de Lewis aniòniques i àcids de Lewis neutres i catiónics (veure secció 2.B).¹⁸³ Aplicant els coneixements obtinguts en l'investigació anterior, es va utilitzar directament les mesures d'autosemblança de recobriment a nivell de càlcul MP2/6-31++G**.

Per les espècies aniòniques resulta molt complicat obtenir afinitats electròniques experimentals, ja que en una espècie carregada negativament és molt difícil afegir-hi un altre electró. És per això, que l'única manera possible de classificar aquestes molècules és a partir de la intuïció química i dels càlculs teòrics.

Com es pot veure en la Taula 4 de la secció 2.B, les mesures d'autosemblança de recobriment donen resultats excel·lents, especialment amb f^- que és l'única metodologia que coincideix amb la intuïció química i també l'única que prediu l'anió hidrur com l'espècie més tova de tot el conjunt de molècules estudiades. Amb la mesura d'autosemblança de recobriment f^0 també s'obtenen resultats molt bons, mentre que amb f^+ , tal com es podia esperar, els resultats obtinguts són totalment il·lògics.

En el cas dels cations, els resultats de les mesures d'autosemblança de recobriment de les funcions de Fukui són bons, però aquest cop els mètodes tradicionals resulten millors. Els resultats obtinguts amb la funció de Fukui f^+ són extremadament dolents, la qual cosa ens hauria d'estranyar donat que les molècules estudiades són àcids, i per tant, la seva reactivitat hauria de venir governada per atacs nucleofílics i descrita per f^+ . La qüestió és que s'està estudiant la duresa, la qual és una mesura de la dificultat de deformar el núvol electrònic tant afegint (f^+) com traient electrons (f^-). Per tant, segons això, la manera de calcular la duresa de forma més correcta i coherent és la utilització de f^0 . A més a més, des d'un punt de vista matemàtic resulta més correcte, perquè la funció de Fukui no és res més que una derivada

parcial, i sempre la derivada central és més acurada que la derivada únicament per la dreta o per l'esquerre.

En el marc del desenvolupament metodològic també s'ha derivat un conjunt de relacions entre coneguts descriptors de reactivitat del funcional de la densitat (veure secció 2.C).¹⁸⁴ L'origen d'aquestes noves relacions és la comparació d'una expansió de l'energia funcional en termes del nombre d'electrons, N , i de les coordenades normals, $\{Q_k\}$, dintre del col·lectiu canònic amb l'expansió de l'energia respecte al nombre d'electrons, N , i al potencial extern, $v(\vec{r})$. La superfície d'energia potencial (PES) es pot expressar com la suma de l'energia electrònica i de la repulsió nuclear:

$$U[N, v] = E[N, v] + V_{nn}[v] \quad . \quad (222)$$

Una expansió en sèrie de Taylor del PES respecte a $v_0(\vec{r})$ i N , però només introduint els termes d'ordre quadràtic, i tenint en compte, que el terme de repulsió nuclear és independent de N , presenta la següent expressió:

$$\begin{aligned} \Delta U = \mu \Delta N + \int \rho(\vec{r}) \Delta v(\vec{r}) d\vec{r} + \int \left(\frac{\delta V_{nn}}{\delta v(\vec{r})} \right)_N \Delta v(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \eta \Delta N^2 + \frac{1}{2} \iint \chi(\vec{r}, \vec{r}') \Delta v(\vec{r}) \Delta v(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \\ + \frac{1}{2} \iint \left(\frac{\delta^2 V_{nn}}{\delta v(\vec{r}) \delta v(\vec{r}')} \right)_N \Delta v(\vec{r}) \Delta v(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' + \Delta N \int f(\vec{r}) \Delta v(\vec{r}) d\vec{r} \quad , \end{aligned} \quad (223)$$

on s'han utilitzat les relacions de les equacions (11), (14), (18) i (20). Sense presència d'un camp extern, el potencial extern només depèn de la posició relativa dels nuclis. Aquesta posició relativa dels nuclis es pot especificar amb un conjunt de $3N-6$ (o $3N-5$ per les molècules lineals) coordenades, essent la més natural les coordenades normals, $\{Q_k\}$. Si es realitza el mateix que l'equació (223), però ara aplicat a $U = U[N, \{Q_k\}]$:

$$\begin{aligned} \Delta U = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v\{Q_k\}} \Delta N + \sum_{k=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial U}{\partial Q_k} \right)_N \Delta Q_k + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v\{Q_k\}} \Delta N^2 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial Q_k^2} \right)_N \Delta Q_k^2 \\ + \sum_{k=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N \partial Q_k} \right) \Delta Q_k \Delta N \quad , \end{aligned} \quad (224)$$

on ΔQ_k és el desplaçament del mode k des de la posició d'equilibri. Si l'estat de referència està en la geometria d'equilibri la suma del segon i del tercer terme de l'equació (223) i el segon terme de l'equació (224) són igual a zero. Tenint en compte aquest fet, es pot deduir la següent relació:

$$\left(\frac{\delta E}{\delta v(\vec{r})} \right)_N = - \left(\frac{\delta V_{nn}}{\delta v(\vec{r})} \right)_N . \quad (225)$$

Segons l'equació (225) una modificació en l'energia electrònica degut a un canvi en el $v(\vec{r})$ produeix un canvi negatiu en l'energia de repulsió nuclear, la qual cosa és una mostra més del "Principi químic quàntic de Chatelier".¹⁸⁵ Segons aquest principi, una modificació en l'energia electrònica produeix un canvi en l'energia nuclear aproximadament del mateix valor però de sentit contrari, de tal manera que l'energia total (electrònica + nuclear) queda aproximadament constant. Si en l'equació (224) s'introdueix les expressions (11), (18), (103) i $(\partial^2 U / \partial Q_k^2)_N = \lambda_k$ s'arriba a:

$$\Delta U = \mu \Delta N + \frac{1}{2} \eta \Delta N^2 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k \Delta Q_k^2 - \Delta N \sum_{k=1}^{3N-6} \phi_k \Delta Q_k , \quad (226)$$

on λ_k és la constant de força del mode k . Comparant les equacions (223) i (226), s'obtenen les relacions (227) i (228). L'equació (227) s'obté de la comparació dels termes dependents de ΔN :

$$\int f(\vec{r}) \Delta v(\vec{r}) d\vec{r} = - \sum_{k=1}^{3N-6} \phi_k \Delta Q_k . \quad (227)$$

Aquesta igualtat ja va ser derivada per Baekeland¹⁰¹ partint de la definició de les funcions de Fukui nuclear i utilitzant la regla de la cadena per expressar la derivada del potencial químic electrònic respecte el potencial extern. Però en aquesta tesi, s'ha comprovat per primera vegada numèricament la validesa d'aquesta relació (veure la Taula II i la Figura 1 de la secció 2.C). En canvi, comparant els termes independents de ΔN s'obté:

$$\frac{1}{2} \iint X(\vec{r}, \vec{r}') \Delta v(\vec{r}) \Delta v(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' + \frac{1}{2} \iint \chi(\vec{r}, \vec{r}') \Delta v(\vec{r}) \Delta v(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k \Delta Q_k^2 , \quad (228)$$

on s'ha definit la funció resposta lineal nuclear de la següent manera:

$$X(\vec{r}, \vec{r}') = \left(\frac{\delta^2 V_{mn}}{\delta v(\vec{r}) \delta v(\vec{r}')} \right)_N . \quad (229)$$

Si el procediment utilitzat en les equacions (223) i (224) es torna a repetir, però ara substituint l'energia de la superfície potencial, $U = U[N, \{Q_k\}]$, per l'energia electrònica, $E = E[N, \{Q_k\}]$, s'arriba a una equació equivalent a la (228):

$$\frac{1}{2} \iint \chi(\vec{r}, \vec{r}') \Delta v(\vec{r}) \Delta v(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k \Delta Q_k^2 - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \sum_{l=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 V_{mn}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_N \Delta Q_k \Delta Q_l . \quad (230)$$

Comparant les equacions (228) i (230) es pot arribar a obtenir una expressió que permet avaluar la integral associada a la resposta lineal nuclear:

$$\frac{1}{2} \iint X(\vec{r}, \vec{r}') \Delta v(\vec{r}) \Delta v(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \sum_{l=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 V_{mn}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_N \Delta Q_k \Delta Q_l . \quad (231)$$

B) Incompliment del MHP i del MPP en vibracions asimètriques

Com s'ha comentat en l'apartat 1.E.c, els principis de màxima duresa i de mínima polaritzabilitat són especialment vàlids en les vibracions asimètriques, ja que tant el potencial químic com el potencial extern es mantenen pràcticament constants.⁶²⁻⁶⁴ Un dels objectius d'aquesta tesi ha estat mostrar per primera vegada exemples de vibracions asimètriques que no compleixen el MHP i el MPP.¹⁸⁶⁻¹⁸⁹

La idea original de l'existència de molècules on els seus modes vibracionals poden incomplir el MPP es basa en els canvis de la polaritzabilitat d'un sistema aromàtic al llarg dels seus modes normals. La polaritzabilitat és un indicador de la facilitat de deformar la distribució de càrrega electrònica d'una molècula sota la influència d'un camp elèctric extern. Una distorsió vibracional asimètrica en el benzè pot provocar una disminució de la deslocalització de la densitat electrònica π , i conseqüentment, una localització de la càrrega en els enllaços π i una disminució de la polaritzabilitat. Segons això, certs modes vibracionals asimètrics (els que localitzen els enllaços π) incompliran el MPP. En canvi, l'incompliment del MHP es pot entendre com aquelles vibracions asimètriques que produeixen un augment de la diferència HOMO-LUMO.

Així en la molècula de benzè s'han trobat dos modes B_{2U} que incompleixen el MHP i el MPP.¹⁸⁷ Mirant la Figura 16 i 17, es pot veure que al llarg d'aquestes distorsions es produeix una estabilització de l'energia de l'HOMO. L'estabilització de la interacció enllaçant dels dos àtoms que s'apropen és més gran que la desestabilització creada pels dos àtoms que s'allunyen. En canvi, l'energia del LUMO aproximadament és manté constant. L'incompliment del MHP en aquests modes normals B_{2U} podria ser degut a una variació molt important del potencial químic o del potencial extern respecte a la geometria d'equilibri. Però, s'ha comprovat que modes normals de la mateixa molècula que compleixen el MHP presenten variacions del potencial químic que són més grans que aquests dos modes B_{2U} . Tots aquests fets també han estat analitzats per la piridina i s'han arribat a conclusions similars.¹⁸⁶

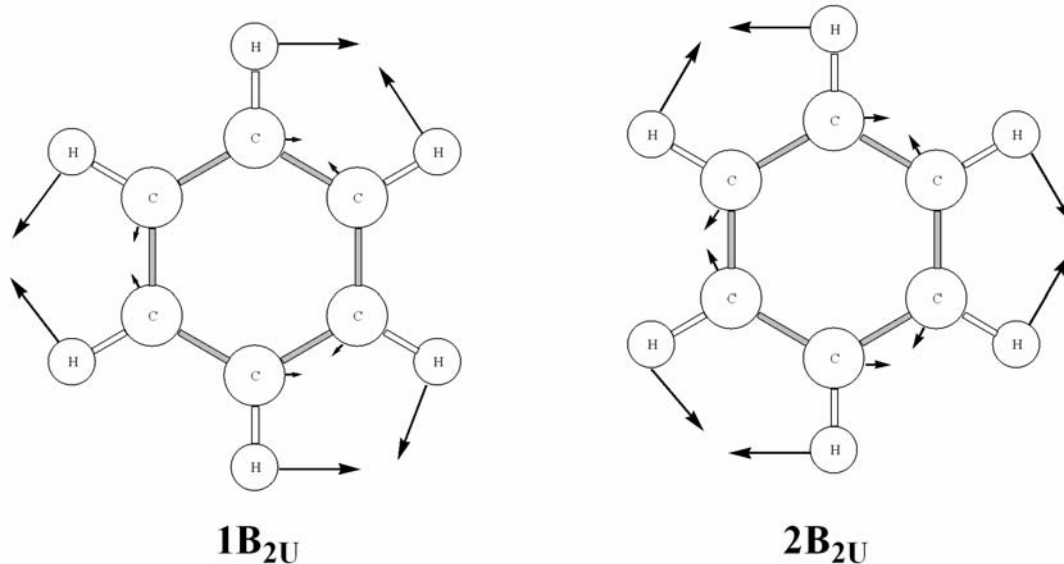


Figura 16: Representació dels dos modes vibracionals B_{2U} del benzè que incompleixen el MHP i el MPP. Els desplaçaments han estat calculats a nivell HF/6-31G.

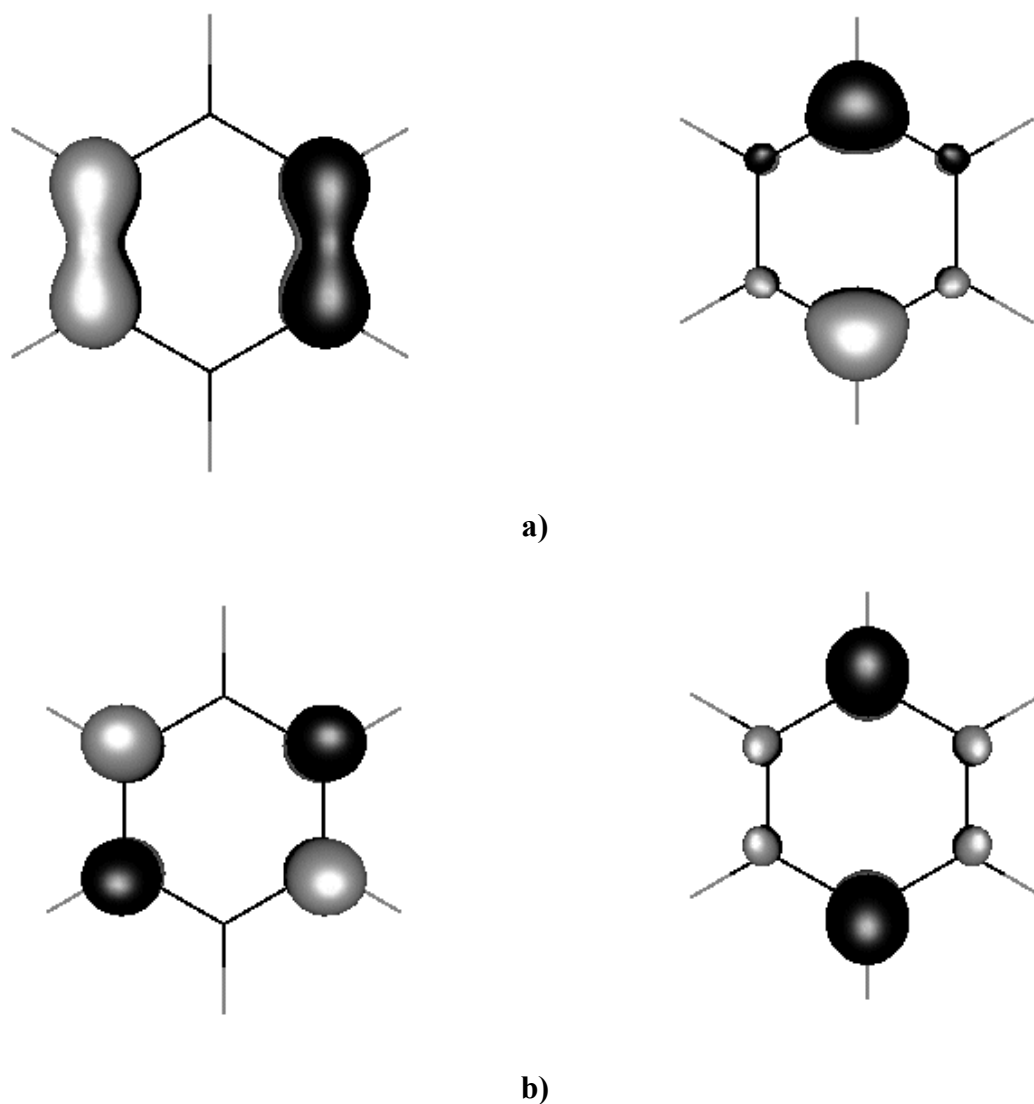


Figura 17: Representació de les isosuperfícies B3LYP/6-311G(d,p) 0.1 (negre) i -0.1 (gris) pels orbitals degenerats a) de l'HOMO i b) del LUMO del benzè.

Un anàlisi detallat de l'incompliment del MHP i del MPP per diferents mètodes de càlcul i diferents bases mostren que aquests resultats són extremadament sensibles a la metodologia emprada. Per solucionar aquest problema, s'ha desenvolupat un procediment que està basat en la diagonalització de la hessiana de la polaritzabilitat i de la duresa respecte les coordenades vibracionals asimètriques. A més a més, aquest procediment permet calcular les distorsions moleculars que produeixen un major compliment i incompliment del MHP i del MPP. Inicialment, aquest procediment només es va aplicar a la polaritzabilitat.¹⁸⁷ Per exemple, en la Figura 18 es pot veure el resultat d'aquesta diagonalització pel cas de la molècula del benzè. Abans de la diagonalització els dos modes de la Figura 16 incomplien el MHP, però després de la diagonalització només incomplia el $1B_{2U}'$ ($0.762 \cdot 1B_{2U} + 0.648 \cdot 2B_{2U}$). Com es pot veure en la Figura 18, la distorsió que produeix un major incompliment del MHP es deguda a un moviment BLA dels carbonis. Els resultats obtinguts amb aquestes noves distorsions obtingudes després de la diagonalització de la hessiana de la polaritzabilitat són clarament més independents del mètode i de la base emprada que els càlculs realitzats amb els modes normals.

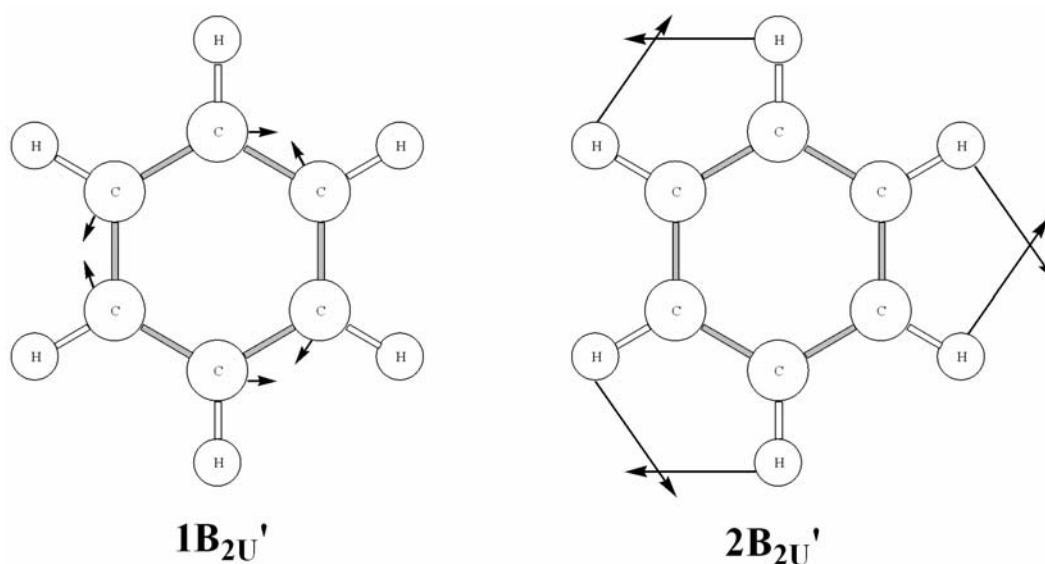


Figura 18: Representació de les dues distorsions moleculars B_{2U} resultants de la diagonalització de la hessiana de la polaritzabilitat respecte les coordenades vibracionals asimètriques. Els desplaçaments han estat calculats a nivell HF/6-31G.

Aquest mètode s'ha aplicat per tot un conjunt de molècules que presenten sistemes π -conjugats, i per tant, sistemes susceptibles d'incomplir el MPP. L'anàlisi d'aquests resultats ha

permès establir un conjunt de regles empíriques basades en la simetria molecular i en el dibuix del moviment BLA de la molècula, que permeten discernir sense la realització de cap càlcul previ si una molècula presentarà o no un mode vibracional que incomplirà el MPP.¹⁸⁷

- **Regla A:** La molècula ha de presentar un moviment BLA.
- **Regla B:** Dibuixar el moviment BLA.
 - Si tots els moviments BLA pertanyen a la representació irreduïble totalment simètrica, tots els modes vibracionals asimètrics compliran el MPP.
 - Si un o més moviments BLA no pertanyen a la representació irreduïble totalment simètrica, algun dels modes vibracionals asimètrics incomplirà el MPP.

L'aplicació d'aquestes regles es pot veure en la Figura 19. La pirazina (D_{2h}), la pirimidina (C_{2v}) i el naftalè (D_{2h}) presenten almenys un moviment BLA que no pertany a la representació irreduïble totalment simètrica; i per tant, algun dels seus modes vibracionals incomplirà el MPP. En canvi, la piridazina (C_{2v}) i el benzociclobutadiè (D_{2h}) tots els moviments BLA que es poden dibuixar pertanyen a la representació irreduïble totalment simètrica; i per tant, compliran el MPP.

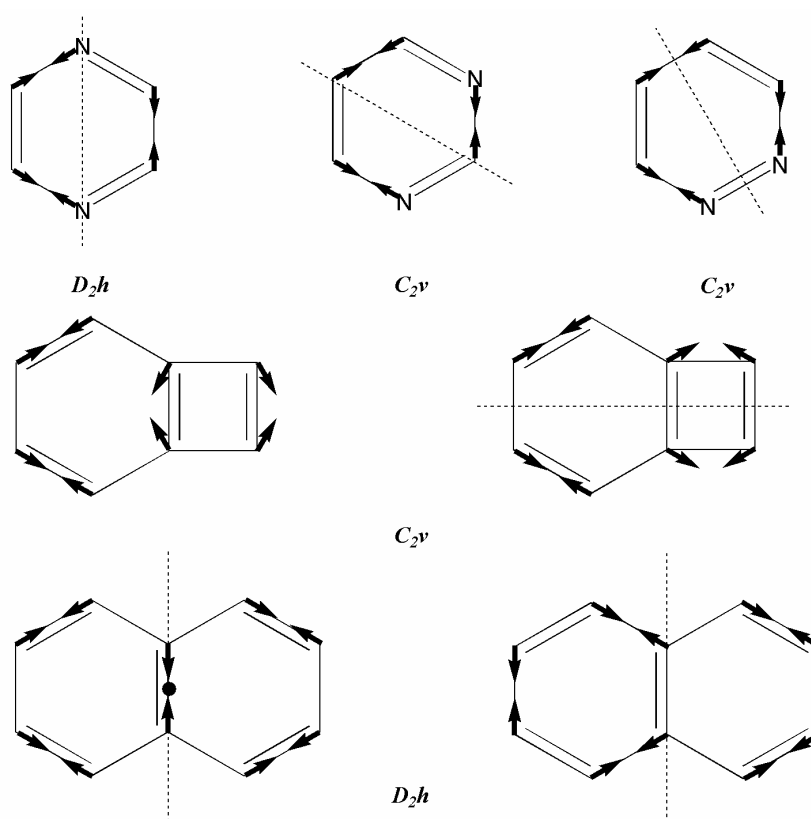


Figura 19: Esquema dels diferents modes BLA que es poden dibuixar per la pirazina, la pirimidina, la piridazina, el benzociclobutadiè i el naftalè.

A més a més, s'ha trobat que molècules inorgàniques (diborà, Al_4^{2-} i LiAl_4^-) i complexos amb interaccions febles com els ponts hidrògens (el trímer i el tetràmer de l'àcid fluorhídric) també poden presentar distorsions asimètriques que incompleixen els principis del MHP i del MPP.¹⁸⁹

Posteriorment, s'ha implementat el mètode de diagonalització de la hessiana de la duresa respecte les coordenades vibracionals asimètriques.¹⁸⁹ S'ha pogut comprovar que no necessàriament les distorsions que provoquen un major incompliment de la duresa tenen que ser les mateixes que incompleixen la polaritzabilitat. Per exemple, el trímer d'àcid fluorhídric presenta una distorsió asimètrica que incompleix el MPP i cap que incompleixi el MHP. D'altra banda, totes les distorsions asimètriques del ciclohexà en forma de cadira obeeixen el MPP, quan en canvi presenten distorsions que no segueixen el MHP (veure Taula 1 i 3 de la secció 2.F). Aquest fet no resulta tant sorprenent si s'analitza l'equació de la polaritzabilitat i la seva relació amb la duresa. Si es recorda l'equació (120) en el cas de la polaritzabilitat isotròpica estàtica i es realitzen les aproximacions: i) assumir que les energies dels estats excitats es poden aproximar a les energies orbitalàries:¹⁹⁰

$$\alpha = \frac{1}{3\hbar} \sum_{n \neq 0} \left[\frac{\langle \psi_0 | \mu | \psi_n \rangle^2}{\omega_n} \right] \propto \sum_{i=1}^H \sum_{j=L}^N \frac{1}{\epsilon_j - \epsilon_i} ; \quad (232)$$

ii) si es considera que el terme $\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}$ és el terme més important en el sumatori de l'equació (232) s'arriba a l'expressió de la blanesa, i per tant, a la duresa:

$$\alpha \propto \sum_{i=1}^H \sum_{j=L}^N \frac{1}{\epsilon_j - \epsilon_i} \approx \frac{1}{\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}} = S = \frac{1}{\eta} . \quad (233)$$

En la Taula 2 de la secció 2.F es pot veure la gran diversitat de compliments i incompliments del MPP en funció de l'aproximació utilitzada per avaluar la polaritzabilitat. Però el comportament dispar entre la polaritzabilitat i la duresa no és tant estrany si és té en compte les rigoroses aproximacions necessàries per relacionar les dues propietats.

El mètode de la diagonalització de la hessiana de la polaritzabilitat ha resultat especialment útil per detectar l'existència de certes molècules que presenten distorsions asimètriques post-

diagonalització que incompleixen el MPP, quan en canvi tots els seus modes normals pre-diagonalització obeeixen el principi (veure la Taula 1 de la secció 2.F el cas de la borazina i del trimer d'àcid fluorhídric). Aquest mateix fet, s'ha repetit en la diagonalització de la hessiana de la duresa; és a dir, abans de la diagonalització tots els modes normals obeeixen el MHP, i un cop aplicat la diagonalització apareixen les distorsions que provoquen un incompliment del MHP (veure la Taula 3 de la secció 2.F els casos del ciclobutà i del biciclo[1.1.0]butà).

L'any 1992, Pearson ja va comentar la possible relació entre el MHP i l'efecte pseudo Jahn-Teller (PJT),⁶² tot i que mai s'ha comprovat numèricament. Per tant, un dels objectius d'aquesta tesi ha estat estudiar si l'efecte PJT pot ser la raó de l'incompliment del MHP en modes vibracionals asimètrics.¹⁸⁸ L'efecte PJT és formula com la variació de l'energia potencial de l'estat fonamental per un desplaçament nuclear, $E_0(Q)$, utilitzant la teoria de pertorbacions de segon ordre:¹⁹¹

$$E_0(Q) = E_0(Q_0) + Q \langle \Psi_0 | \frac{\partial U}{\partial Q} | \Psi_0 \rangle + \frac{Q^2}{2} \langle \Psi_0 | \frac{\partial^2 U}{\partial Q^2} | \Psi_0 \rangle + \sum_k \frac{\left[Q \langle \Psi_0 | \frac{\partial U}{\partial Q} | \Psi_k \rangle \right]^2}{E_0 - E_k} + \dots, \quad (234)$$

on Q representa el desplaçament nuclear i U és l'energia electró-nucli i nucli-nucli (es considera que l'energia cinètica i electró-electró no canvia al llarg de la distorsió Q). Si la funció de l'estat fonamental, Ψ_0 , és no degenerada, el terme lineal de l'equació (234) a la geometria d'equilibri és igual a zero. L'equació (234) es pot escriure de forma més compacte:

$$E_0(Q) = E_0 + f_{00}Q^2 + f_{0k}Q^2 + \dots, \quad (235)$$

on la suma dels termes f_{00} i f_{0k} és la constant de força. Pearson assumeix que el primer terme, f_{00} , sempre és positiu. En canvi, el segon terme sempre és negatiu, perquè l'energia de l'estat fonamental és sempre menor que la dels estats excitats. Aquest segon terme, f_{0k} , és el terme PJT, ja que correspon a un descens de l'energia de l'estat fonamental per l'acoblament electrònic de dos estats no degenerats (si fossin degenerats seria l'efecte Jahn-Teller normal). En general, aquest acoblament només es dóna entre dos estats pròxims en energia; per exemple, l'estat fonamental i el primer excitat.

El terme f_{0k} és diferent de zero per totes les distorsions de la mateixa simetria que el producte $\Psi_0\Psi_k$. Com més gran sigui en valor absolut f_{0k} , és a dir, com més efecte PJT hi hagi, la superfície de l'estat fonamental serà més plana, ja que la constant de força cada cop serà menor. Si en les equacions (234) i (235) es treballa amb el primer estat excitat, $E_1(Q)$, en comptes de l'estat fonamental, ara la constant f_{1k} és positiva (suposant que l'acoblament entre l'estat fonamental i el primer estat excitat és més important que el primer estat excitat amb la resta d'estats excitats); i per tant, la superfície del primer estat excitat és més tancada, ja que hi ha un augment de la constant de força.

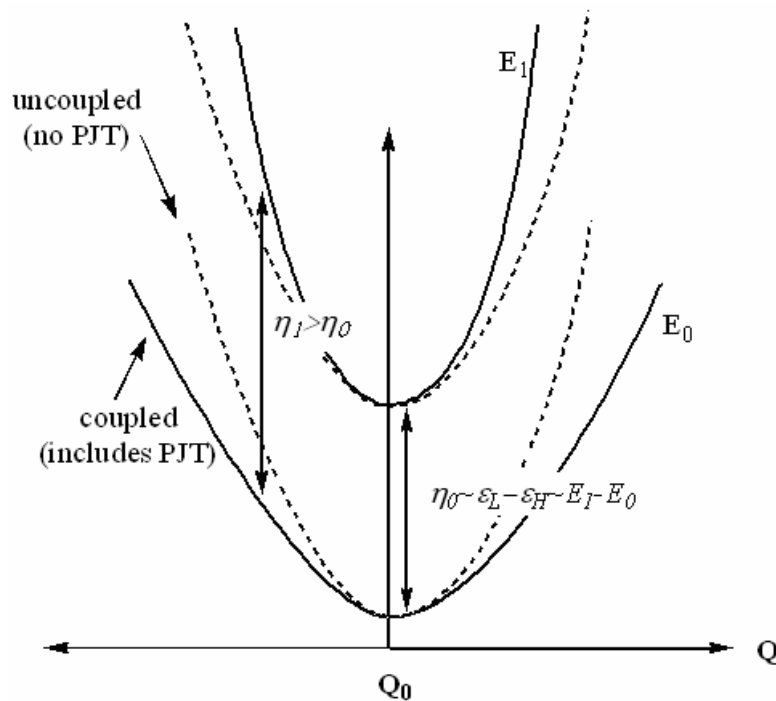


Figura 20: Efecte PJT entre Ψ_0 i Ψ_k al llarg d'una vibració asimètrica Q . La línia trencada representa les superfícies d'energia potencial sense l'efecte PJT, mentre que la línia sòlida les PES normals; és a dir, la PES incloent PJT.

Si se suposa que la diferència entre l'energia de l'estat fonamental i el primer estat excitat és el gap HOMO-LUMO, es pot veure en la Figura 20, que mentre que les PES sense PJT compleixen el MHP (línies puntejades); en canvi, les PES amb PJT incompleixen el MHP (línies sòlides). Perquè això sigui cert, és necessari que el primer estat excitat sigui principalment degut a l'excitació de l'HOMO al LUMO, i que les geometries i les constants de força acoblades

de l'estat fonamental i del primer estat excitat siguin similars. És per això, que només un apreciable efecte PJT pot provocar un trencament del MHP en una vibració asimètrica.

Comparant el càlcul de freqüències a nivell CASSCF normal amb un càlcul de freqüències d'una funció d'ona de simetria restringida (eliminant tots els Ψ_k que tinguin la mateixa simetria que Ψ_0) ha permès avaluar l'efecte PJT en els diferents modes normals.¹⁹² Aquest procediment s'ha realitzat per la piridina, pirazina, pirimidina i piridazina i s'ha vist que aquells modes vibracionals que presenten un major efecte PJT són aquells que incompleixen el MHP.

C) Els perfils de duresa com a indicador de punts estacionaris ficticis en el PES

El coneixement de la superfície d'energia potencial (PES) ha estat essencial en el món de la química teòrica per tal de discutir tant la reactivitat química com l'estructura i l'espectroscòpia molecular. Aquests darrers anys, s'han produït grans millores en les tècniques computacionals per tal de localitzar els punts estacionaris de la PES,^{2,3} tot i que en alguns casos això implica molts esforços per tal de reproduir els resultats experimentals. El nombre i la naturalesa dels punts estacionaris de la PES poden sofrir canvis radicals modificant el nivell de càlcul utilitzat,¹⁹³ de tal manera que en alguns casos per estar segurs de la seva naturalesa cal anar a nivells de càlcul molt elevats.

S'ha escollit tot un conjunt de canvis conformacionals intramoleculars (H_2O_2 , B_2F_4 i Si_2C) i intermoleculars ($\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl}$ i $\text{HCCH}\cdots\text{O}_3$) problemàtics des del punt de vista de presència de punts estacionaris erronis. En tots aquests sistemes, s'ha estudiat el perfil de duresa i de l'energia i s'ha observat que els perfils de duresa són més independents de la base i del mètode utilitzats que no pas els d'energia. A més a més, els perfils de duresa sempre indiquen el nombre correcte de punts estacionaris de la PES (veure secció 2.H).¹⁹⁴

La superfície d'energia potencial de la rotació interna del H_2O_2 presenta un mínim al voltant de 120° i dos estats de transició a 0° i 180° .^{193a), k), l)} En la Figura 21 a) i b) es pot veure el perfil d'energia a nivell B3LYP/6-31G i B3LYP/6-311++G(3df,3pd), respectivament. El PES a nivell B3LYP/6-311++G(3df,3pd) està ben descrit; és a dir, presenta un mínim d'energia i dos estats de transició. En canvi, el PES a B3LYP/6-31G només presenta un mínim a 180° i un màxim a 0° .

En la Figura 21 a) i b) s'observa que els perfils de duresa són pràcticament independents de la base i presenten l'existència de tres punts estacionaris. Com la rotació interna del H_2O_2 segueix el MHP,^{64b)} el màxim de duresa equival a un mínim d'energia i els mínims de duresa equivalen a màxims d'energia. L'existència dels punts estacionaris de 0° i 180° es poden predir únicament per regles de simetria. En canvi, aquest no és el cas del punt estacionari de 110° , que a

nivell B3LYP/6-31G només es detectat pel perfil de duresa. Cal notar que normalment la posició del punt estacionari de l'energia no té perquè coincidir exactament amb la posició del punt estacionari de la duresa.

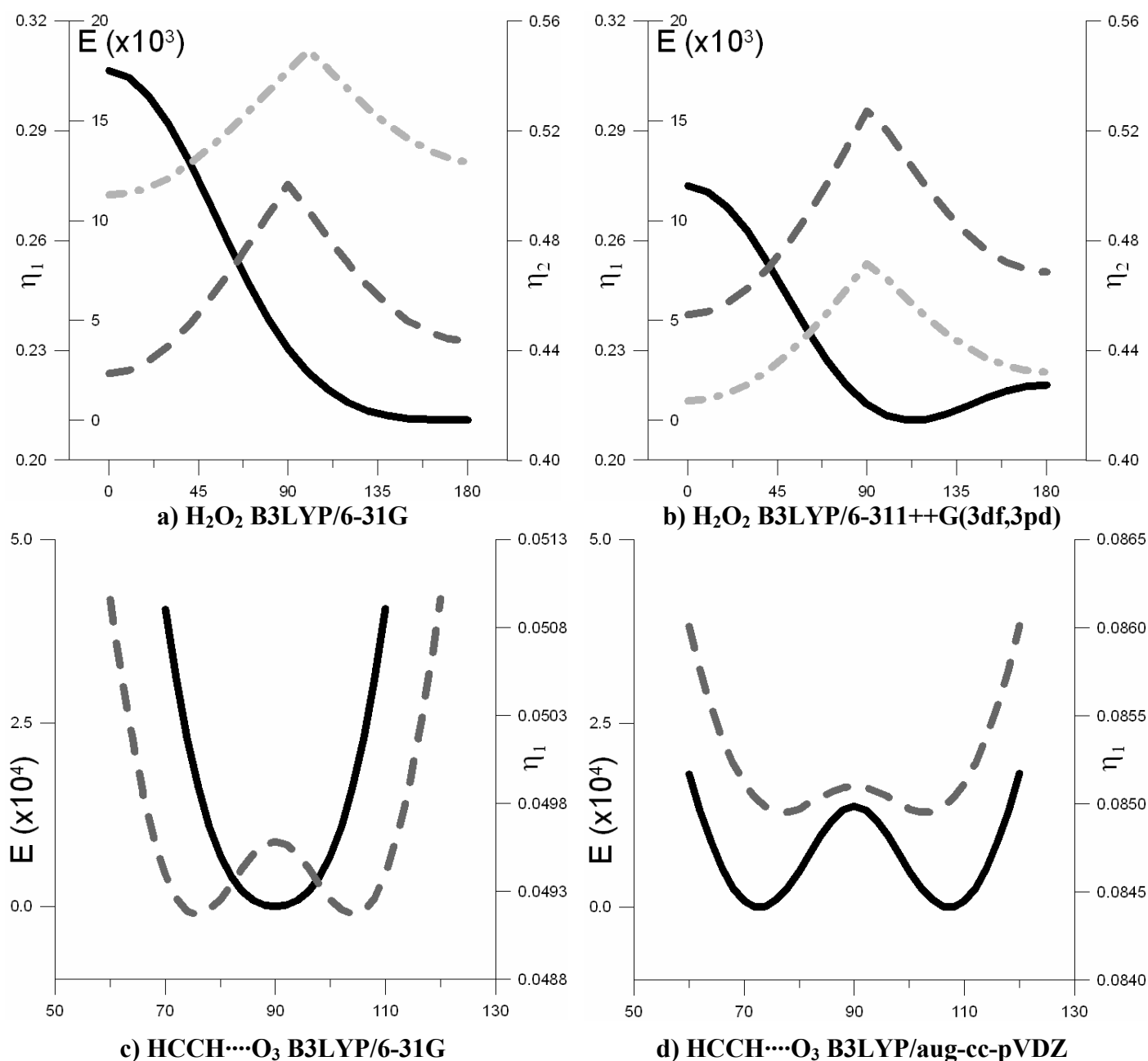


Figura 21: Perfils de l'energia relativa (línia sòlida) i de la duresa ($I-A$ línia trencada i $\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO}$ línia puntejada) calculats per la rotació interna del H_2O_2 i de l'angle $\angle\text{HOX}$ (veure Figura 1 de la secció 2.H) del complex $\text{HCCH}\cdots\text{O}_3$.

La PES al llarg de l'angle $\angle\text{HOX}$ (veure Figura 1 de la secció 2.H) del complex $\text{HCCH}\cdots\text{O}_3$ presenta un estat de transició a simetria C_{2v} i dos mínims d'energia de simetria C_s equivalents entre si.^{193h), i)} En la Figura 21 c) i d) es pot veure el perfil d'energia a nivell B3LYP/6-31G i

B3LYP/aug-cc-pVDZ. La base més petita descriu malament la PES a diferència de la base gran. En canvi, el perfil de duresa és independent del mètode de càlcul i indica l'existència de tres punts estacionaris. Com es pot veure aquest procés incompleix el MHP. Aquest fet no representa un gran problema, ja que en la literatura s'han trobat molts casos d'incompliment del MHP.⁶⁸ Però en tots aquests casos sempre s'ha trobat un punt estacionari de duresa a prop del punt estacionari de l'energia, que és un màxim o mínim de duresa dependent de si la reacció segueix o incompleix el MHP.

Per tant, segons aquests resultats es pot concloure que l'existència d'una diferència entre el nombre de punts estacionaris del perfil d'energia i de duresa, pot ser indicatiu que el perfil d'energia no és correcte. Aquest fet pot ser especialment útil per validar perfils d'energia de sistemes que degut al seu tamany no poden ser tractats amb mètodes *ab initio* més acurats. Finalment, indicar que aquest mateix estudi també s'ha realitzat per la polaritzabilitat i s'ha trobat que els seus perfils són molt més dependents del mètode i de la base utilitzats que els perfils de la duresa i de l'energia.

D) Càlcul acurat de les propietats NLO

Un dels objectius d'aquesta tesi ha estat estudiar quina és la metodologia necessària per tal d'obtenir teòricament i de forma precisa les propietats NLO. Per tal d'aconseguir aquest objectiu, s'ha d'avaluar quines contribucions són les més importants per calcular la propietat global i conèixer fins a quin nivell de càlcul s'ha d'arribar per obtenir resultats fiables.

Com a primer pas, es van estudiar set sistemes π conjugats de mida mitjana de diferents característiques (VB, CT i VB-CT i apolars), i es van calcular les seves contribucions electròniques, de relaxació nuclear, ZPVA i C-ZPVA.¹⁹⁵ Els sistemes es van estudiar tant a nivell HF com a MP2, utilitzant la base 6-31G. Gràcies a les FICS, juntament amb els mètodes BHK i BLK s'ha pogut avaluar per primera vegada les components ZPVA i C-ZPVA per sistemes orgànics de mida mitjana. Els resultats obtinguts mostren que les contribucions de NR i de C-ZPVA poden arribar a ser més importants que la contribució electrònica. Aquest fet és especialment significatiu per la primera i la segona hiperpolaritzabilitats. Per exemple, en la molècula 1,1-diamina-6,6-dinitrohexà-1,3,5-triè a nivell MP2/6-31G la $\gamma_{zzzz}^{elec}(0;0,0,0)$ és 7.15×10^4 , quan la $\gamma_{zzzz}^{nr}(0;0,0,0)$ i la $\gamma_{zzzz}^{c-zpva(I)}(0;0,0,0)$ són 8.4×10^6 i 2.1×10^6 , respectivament. En canvi, la contribució ZPVA sempre és més petita que l'electrònica, però pot arribar a ser no menyspreable; per exemple, en la molècula anterior $\gamma_{zzzz}^{zpva(I)}(0;0,0,0)$ és -4.8×10^4 .

Un altre objectiu d'aquesta tesi ha estat l'estudi de la convergència de \mathbf{P}^{vib} en les dues series comentades en la secció anterior, la suma de les quals dona la propietat total:

$$(A) \quad \mathbf{P}^{elec}, \quad [\mathbf{P}^{zypa}]^I, \quad [\mathbf{P}^{zypa}]^{III}, \dots$$

$$(B) \quad \mathbf{P}^{nr}, \quad [\mathbf{P}^{c-zypa}]^I, \quad [\mathbf{P}^{c-zypa}]^{III}, \dots$$

S'ha observat que la sèrie (A) està inicialment convergida; és a dir, que $\mathbf{P}^{elec} > \mathbf{P}^{zypa}$, tot i que \mathbf{P}^{zypa} en alguns casos pot arribar ser del mateix ordre de magnitud que \mathbf{P}^{elec} . El comportament de la sèrie (B) és més dispar i s'ha de diferenciar entre les propietats dinàmiques i les estàtiques. La sèrie (B) per propietats dinàmiques es pot considerar aproximadament convergida, mentre que per les propietats estàtiques s'han trobat casos en els quals $\mathbf{P}^{(c-zypa)(I)} > \mathbf{P}^{nr}$; per exemple, el

cas de la molècula 1-amina-6-nitrohexà-1,3,5-triè a nivell MP2/6-31G $\gamma_{zzzz}^{nr}(0;0,0,0)$ és 2.54×10^6 , mentre que $\gamma_{zzzz}^{c-zpva(l)}(0;0,0,0)$ és 4.4×10^7 .

Estudis previs realitzats amb molècules orgàniques van arribar a la conclusió que el nivell MP2/6-31G era suficientment acurat per obtenir resultats semiquantitatius de les contribucions electròniques i de relaxació nuclear.^{149,196,197} Però els resultats d'aquest tesi,¹⁹⁵ mostren que la introducció de la correlació electrònica a les propietats NLO pot implicar un canvi molt important del resultat obtingut. Per exemple, en la molècula anterior els valors de $\gamma_{zzzz}^{elec}(0;0,0,0)$ a nivell HF/6-31G i MP2/6-31G són -2.36×10^5 i 7.15×10^4 , respectivament. Aquests resultats ens van fer dubtar de la validesa del nivell MP2/6-31G com a mètode sistemàtic d'avaluació de les propietats NLO. És per això, que es van escollir tres sistemes representatius dels set estudiats en el projecte anterior i es van analitzar la contribució electrònica i la relaxació nuclear a nivells HF, MP2, QCISD i CCSD, utilitzant bases des de 6-31G fins a 6-311++G(3df,3pd).¹⁹⁸ El cost computacional d'utilitzar nivells acurats de correlació electrònica com el QCISD i el CCSD fan prohibitius l'estudi de les contribucions ZPVA i C-ZPVA a les propietats NLO, ja que aquestes propietats requereixen el càlcul de les hessianes amb camp elèctric. Per tant, aquest estudi només es va investigar les contribucions electròniques i la NR utilitzant el mètode de les diferències finites de BHK.

En aquests mateixos estudis,¹⁹⁸⁻¹⁹⁹ es va observar que la base 6-31+G(d), a diferència de la 6-31G, era suficientment flexible per tal d'obtenir resultats semiquantitatius de P^{elec} i P^{nr} . Aquest fet queda constatat en la molècula 1,3,5-hexatriè a nivell MP2, ja que amb la base 6-31G $\gamma_{zzzz}^{nr}(0;0,0,0)$ és igual a 3.85×10^4 , mentre amb les bases 6-31+G(d) i 6-311++G(2d,2p) s'obté 7.24×10^4 i 7.68×10^4 , respectivament. Referent a la correlació electrònica, s'ha mostrat que el mètode MP2, tot i que conté una fracció important de la correlació electrònica comparat amb QCISD i CCSD, no és suficient i és necessari recórrer a mètodes superiors. Per exemple, en el cas del 1,3,5-hexatriè $\gamma_{zzzz}^{elec}(0;0,0,0)$ a nivells HF, MP2, QCISD i CCSD utilitzant la base 6-31+G(d) presenta els valors 9.10×10^4 , 2.15×10^5 , 1.51×10^5 i 1.59×10^5 , respectivament.

Evidentment, falta corroborar la validesa del mètode QCISD com a mètode semiquantitatiu, ja que en aquest estudi s'ha obviat l'efecte de les excitacions triples. En canvi, per la relació P^{nr}/P^{elec} la teoria de perturbacions de segon ordre sí que resulta suficientment acurada per obtenir resultats semiquantitatius.

Els avenços computacionals han permès completar els anteriors dos treballs calculant les contribucions ZPVA i C-ZPVA per les tres molècules escollides a nivells HF, MP2 i QCISD utilitzant bases des de la 6-31G fins a la 6-311++G(2df,2pd).¹⁹⁹ Aquest estudi, ha permès complementar i corroborar algunes de les conclusions anteriorment citades. Per exemple; s'ha vist que les contribucions P^{zpva} i P^{c-zpva} són molt més sensibles al canvi de base que les P^{elec} i P^{nr} , tot i que també s'ha vist que la base 6-31+G(d) dóna generalment bons resultats. També s'ha vist que la teoria de perturbacions de segon ordre introdueix una fracció important de la correlació electrònica, i per tant, es pot considerar que MP2 dóna resultats mitjanament raonables. Finalment, dir que les conclusions comentades al principi d'aquesta secció respecte a la convergència de les sèries (A) i (B) continuen essent certes, malgrat la millora del mètode de càlcul. És a dir, s'ha observat que les sèries (A) i (B) per propietats dinàmiques es poden considerar aproximadament convergides. En canvi, s'han trobat casos en què la sèrie (B) per propietats estàtiques divergeix. Aquest comportament dispar entre les propietats dinàmiques i les estàtiques es pot atribuir als termes més anarmònics de les propietats vibracionals, els quals tendeixen a zero quan la freqüència òptica del camp elèctric augmenta (en el límit es té l'aproximació de la freqüència infinita). Per tant, es pot concloure que la metodologia existent per avaluar les propietats vibracionals NLO és insuficient per descriure tota l'anharmonicitat del sistema i és necessari desenvolupar mètodes alternatius que solucionin aquest problema. En aquests moments s'està treballant en aquest problema, utilitzant la teoria VSCF (vibrational self-consistent field).²⁰⁰

4) CONCLUSIONS

- 1) S'ha observat que models senzills de kernels de duresa poden ser utilitzats per calcular dureses relatives.
- 2) L'aproximació de la Delta de Dirac com a kernel de duresa ha permès reproduir la intuïció química i els resultats experimentals tant d'àcids com de bases de Lewis. Aquests resultats han estat especialment interessants en els casos on les maneres tradicionals de calcular la duresa fallen i on la intuïció química és la única eina disponible, ja que els valors experimentals no són possibles d'obtenir.
- 3) De les tres funcions de Fukui que es poden utilitzar per avaluar l'equació (78) s'ha vist que $f^0(\vec{r})$ és la més útil, ja que a diferència de les altres dues és la única que conté a la vegada l'efecte de treure i afegir electrons al sistema.
- 4) S'ha realitzat una expansió de l'energia funcional en termes del nombre d'electrons i de les coordenades normals dintre del col·lectiu canònic. La comparació d'aquesta expansió amb l'expansió de l'energia basada en el nombre d'electrons i del potencial extern ha donat lloc a un conjunt de relacions entre coneguts descriptors de reactivitat derivats de la teoria del funcional de la densitat.
- 5) S'ha demostrat d'una manera alternativa la relació entre les funcions de Fukui electròniques i nuclears. A més a més, s'ha comprovat numèricament per primera vegada la validesa d'aquesta relació.
- 6) S'ha definit la connexió entre les derivades de l'energia electrònica i l'energia de repulsió nuclear respecte al potencial extern, la qual ofereix una demostració del "Principi químic quàntic de Chatelier".
- 7) S'ha definit la funció de la resposta lineal nuclear i la seva relació amb la funció de resposta lineal electrònica.
- 8) S'ha mostrat per primera vegada exemples de vibracions asimètriques que no compleixen el MHP i el MPP.

- 9) S'ha vist la gran diversitat de molècules (orgàniques, inorgàniques i agregats per interaccions de ponts d'hidrogen) que presenten distorsions asimètriques que incompleixen el MHP i el MPP.
- 10) S'han desenvolupat dos mètodes basats en la diagonalització de la hessiana de la polaritzabilitat i de la duresa respecte les coordenades normals vibracionals asimètriques, que han permès analitzar quines són les distorsions que provoquen un major incompliment del MHP i del MPP.
- 11) S'ha establert un conjunt de regles empíriques que permeten discernir sense la realització de cap càlcul previ si una molècula orgànica π -conjugada presentarà o no un mode vibracional que incomplirà el MPP.
- 12) S'ha observat el comportament dispar entre la polaritzabilitat i la duresa, i s'ha analitzat les raons d'aquest fet.
- 13) Per distorsions asimètriques que presenten un elevat efecte d'acoblament pseudo-Jahn-Teller, s'ha vist que és la raó de l'incompliment del MHP.
- 14) Per una sèrie de reaccions problemàtiques en la descripció de la superfície d'energia potencial, els perfils de duresa s'han mostrat més independents del mètode de càlcul i de la base utilitzada que l'energia electrònica. A més a més, els perfils de duresa en tots els casos sempre han indicat el nombre de punts estacionaris de la PES correcte.
- 15) La gran estabilitat dels perfils de duresa pot ser utilitzada com a indicatiu de la presència de punts estacionaris ficticis en el PES en els processos químics on el nombre de punts estacionaris de la duresa i de l'energia no coincideixen. La representació dels perfils de duresa pot ser una eina útil per validar els perfils d'energia per aquells sistemes que degut al seu tamany no poden ser tractats amb mètodes *ab initio* més acurats.
- 16) Per un conjunt de molècules π conjugades s'ha trobat que les contribucions de relaxació nuclear i de C-ZPVA a les propietats NLO poden arribar ser més importants que la contribució electrònica. Aquest fet és especialment important per la primera i la segona hiperpolaritzabilitats. En canvi, la contribució ZPVA és sempre més petita que

l'electrònica, però pot arribar a ser no menyspreable per calcular de forma acurada la propietat total.

17) S'ha mostrat que la base 6-31G no és suficientment flexible per tal d'obtenir resultats ni semiquantitatiu ni qualitatiu de les propietats NLO. D'altra banda, s'ha vist que la 6-31+G(d) pot ser un nivell de càlcul suficient per obtenir resultats semiquantitius. Aquest fet és especialment cert per les contribucions electròniques i de relaxació nuclear, ja que les altres dues contribucions restants (ZPVA i C-ZPVA) normalment són més sensibles al canvi de base.

18) La introducció de la correlació electrònica a les propietats NLO pot resultar un fet molt important. Malgrat que el mètode MP2 conté una fracció important de la correlació electrònica, és necessari recórrer a mètodes superiors per tal d'obtenir resultats semiquantitius. En canvi, per la relació P^{nr}/P^{elec} la teoria de pertorbacions de segon ordre sí que resulta suficientment acurada per obtenir resultats semiquantitius.

19) S'ha observat que la sèrie (A) és inicialment convergent; és a dir, que $P^{elec} > P^{pva}$.

20) S'ha mostrat que la sèrie (B) per propietats dinàmiques es pot considerar aproximadament convergida. En canvi, per les propietats estàtiques s'han trobat casos en els quals $P^{(c-zpva)(l)} > P^{nr}$.

5) REFERÈNCIES

1. Szabo, A.; Ostlund, N. S. In *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, Inc.: New York, 1982.
2. Jensen, F. In *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, New York, 1998.
3. Cramer, C. J. In *Essentials of Computational Chemistry*, Wiley, New York, 2003.
4. Roos, B. O.; Widmark P. In *European Summerschool in Quantum Chemistry Book I, II, and III*, Lund University: Lund, 2000.
5. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864.
6. Parr, R. G.; Yang, W. In *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
7. Bright-Wilson, E. In *Structural Chemistry and Biology*, conference 1968.
8. Thomas, L. H. *Proc. Chambridge Philos Soc.* **1927**, *23*, 542.
9. Fermi, E. *Z. Phys.* **1928**, *48*, 73.
10. Dirac, P. A. M. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1930**, *26*, 376.
11. Torrent, M.; Solà, M.; Frenking, G. *Chem. Rev. (Washington, D. C.)* **2000**, *100*, 439.
12. Kohn, W. *Rev. Mod. Phys.* **1999**, *71*, 1253 (Nobel Lecture).
13. Pople, J. A. *Rev. Mod. Phys.* **1999**, *71*, 1267 (Nobel Lecture).
14. Chermette, H. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 129.
15. Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. *Chem. Rev. (Washington, D. C.)* **2003**, *103*, 1793.
16. a) Fukui, K.; Yonezawa, T.; Shingu, H. *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 722. b) Fukui, K.; Yonezawa, T.; Nagata, C.; Shingu, H. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1433.
17. Pearson, R. G. In *Chemical Hardness: Applications from Molecules to Solids*; Wiley-VCH: Weinheim, 1997.
18. a) Pearson, R.G. *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 981. b) Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 267.

19. a) Sanderson, R. T. *Science* **1951**, *114*, 670. b) Sanderson, R. T. In *Chemical Bonds and Bond Energy*, Academic Press: New York, 1976.
20. Parr, R. G.; Chattaraj, P. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1854.
21. Chattaraj, P. K.; Sengupta, S. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16126.
22. Parr, R. G.; Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512.
23. Stott, M. J.; Zaremba, E. *Phys. Rev. A* **1980**, *21*, 12.
24. Parr, R. G.; Yang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4049.
25. Parr, R. G.; Gázquez, J. L. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3939.
26. Parr, R. G.; Donnelly, R. A.; Levy, M.; Palke, W. E. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 3801.
27. Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974.
28. Nguyen-Dang, T. T.; Bader, R. F. W.; Essén, H. *Int. J. Quantum Chem.* **1982**, *22*, 1049.
29. Perdew, J. P.; Parr, R. G.; Levy, M.; Balduz, J. L. Jr. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 1691.
30. Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 782.
31. Pauling, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3570.
32. Pauling, L. In *The Nature of the Chemical Bond*; Cornell University Press: New York, 1960.
33. Koopmans, T. *Physica (Utrecht)* **1934**, *1*, 104.
34. Segons la Unitat de Suport Lingüístic del Servei de Llengües Modernes de la Universitat de Dret (UdG), la traducció de “softness” en català en el sentit contrari de “hardness” és blanesa.
35. Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
36. Pearson, R. G. *Science* **1966**, *151*, 172.
37. Balawender, R.; Komorowski, L. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 5203.
38. Mineva, T.; Sicilia, E.; Russo, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9053.
39. Cioslowski, J.; Martinov, M. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 366.
40. Nalewajski, R. F. In *Chemical Hardness*; Sen, K. D., Ed.; Structure and Bonding 80; Springer-Verlag: Berlin, 1993; p. 194.

41. Baekelandt, B. G.; Mortier, W. J.; Schoonheydt, R. A. In *Chemical Hardness*; Sen, K. D., Ed.; Structure and Bonding 80; Springer-Verlag: Berlin, 1993; p. 187.
42. Ghosh, S. K. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *172*, 77.
43. Chattaraj, P. K.; Cedillo, A.; Parr, R. G. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 7645.
44. Liu, S.; De Proft, F.; Parr, R. G. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6991.
45. Komorowski, L. *Chem. Phys.* **1987**, *114*, 55.
46. de Giambiagi, M. S.; Giambiagi, M. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 288, 273.
47. Vela, A.; Gázquez, J. L. *J Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1490.
48. Ghanty, T. K.; Ghosh, S. K. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4951.
49. a) Parr, R. G.; Von Szentpaly, L.; Liu, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1922. b) Von Szentpaly, L. *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, *76*, 222.
50. Donnelly, R. A.; Parr, R. G. *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 4431.
51. a) Mortier, W. J.; Van Genechten, K.; Gasteiger, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 829. b) Mortier, W. J.; Ghosh, S. K.; Shankar, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4315. c) Van Genechten, K. A.; Mortier, W. J.; Geerlings, P. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 5063. d) Mortier, W. J. In *Electronegativity*; Sen, K. D.; Jørgenson, C. K., Eds.; Structure and Bonding 66; Springer-Verlag: Berlin, 1987; p. 125.
52. a) Bultinck, P.; Langenaeker, W.; Lahorte, P.; De Proft, F.; Geerlings, P.; Van Alsenoy, C.; Tollenaere, J. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7887. b) Bultinck, P.; Langenaeker, W.; Lahorte, P.; De Proft, F.; Geerlings, P.; Waroquier, M; Tollenaere, J. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7895.
53. Bultinck, P.; Carbó-Dorca, R. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *364*, 357.
54. Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1827.
55. a) Chattaraj, P. K. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 511. b) Chattaraj, P. K.; Gómez, B.; Chamorro, E.; Santos, J.; Fuentealba, P. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8815.
56. Chattaraj, P. K.; Lee, H.; Parr, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1855.

57. a) Méndez, F.; Gázquez, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9298. b) Gázquez, J. L.; Méndez, F. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4591. c) Pal, S.; Chandrakumar, K. R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4145. d) Chandrakumar, K. R. S.; Pal, S. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 5737. e) Chandrakumar, K. R. S.; Pal, S. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11775. f) Chandrakumar, K. R. S.; Pal, S. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5755.
58. Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 561.
59. a) Sebastian, K. L. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 40. (b) Sebastian, K. L. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *236*, 621.
60. Liu, G. H.; Parr, R. G. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 5578.
61. Ayers, P. W.; Parr, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2010.
62. Pearson, R. G.; Palke, W. E. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3283.
63. Makov, G. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9337.
64. Pal, S.; Vaval, N.; Roy, R. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4404. b) Chattaraj, P. K.; Fuentealba, P.; Jaque, P.; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9307.
65. a) Cárdenas-Jirón, G. I.; Lahsen, J.; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 5325. b) Cárdenas-Jirón, G. I.; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12730. c) Cárdenas-Jirón, G. I.; Gutiérrez-Oliva, S.; Melin, J.; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4621. d) Cárdenas-Jirón, G. I.; Toro-Labbé, A. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1997**, *390*, 79. e) Gutiérrez-Oliva, S.; Letelier, J. R.; Toro-Labbé, A. *Mol. Phys.* **1999**, *96*, 61. f) Uchimaru, T.; Chandra, A. K.; Kawahara, S.; Matsumura, K.; Tsuzuki, S.; Mikami, M. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 1343. g) Parthasarathi, R.; Padmanabhan, J.; Subramanina, V.; Maiti, B.; Chattaraj, P. K. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 10346. h) Cadet, J.; Grand, A.; Morell, C.; Letelier, J. R.; Moncada, J. L.; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5334. i) Chattaraj, P. K.; Gutiérrez-Oliva, S.; Jaque, P.; Toro-Labbé, A. *Molecular Physics* **2003**, *101*, 2841. j) Gutiérrez-Oliva, S.; Toro-Labbé, A. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *383*, 435.
66. Jaque, P.; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 995.

67. a) Datta, D. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2409. b) Kar, T.; Scheiner, S. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8121. c) Chattaraj, P. K.; Cedillo, A.; Parr, R. G.; Arnett, E. M. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4707. d) Ghanty, T. K.; Ghosh, S. K. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12295. e) Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4398. f) Pérez, P.; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1557. g) Chattaraj, P. K.; Fuentealba, P.; Gómez, B.; Contreras, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 348. h) Hohm, U. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 8418. i) Jaque, P.; Toro-Labbé, A. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 3208. j) Ghanty, T. K.; Ghosh, S. K. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 4200.
68. a) Sicilia, E.; Russo, N.; Mineva, T. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 442. b) Kar, T.; Scheiner, S.; Sannigrahi, A. B. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5967. c) Solà, M.; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 8847. d) Nguyen, L. T.; Le, T. N.; De Proft, F.; Chandra, A. K.; Langenaeker, W.; Nguyen, M. T.; Geerlings, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5992. e) Gómez, B.; Chattaraj, P. K.; Chamorro, E.; Contreras, R.; Fuentealba, P. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11227. f) Gómez, B.; Fuentealba, P.; Contreras, R. *Theor. Chem. Acc.* **2003**, *110*, 421. g) Nguyen, L. T.; De Proft, F.; Nguyen, M. T.; Geerlings, P. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4316.
69. Chandra, A. K.; Uchimaru, T. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3578.
70. Chamorro, E.; Chattaraj, P. K.; Fuentealba, P. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7068.
71. a) Cases, M.; Frenking, G.; Duran, M.; Solà, M. *Organometallics* **2002**, *21*, 4182. b) Pérez, P. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 522.
72. a) Domingo, L. R.; Aurell, J.; Pérez, P.; Contreras, R. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6871. b) Domingo, L. R.; Arnó, M.; Contreras, R.; Pérez, P. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 952. c) Domingo, L. R.; Aurell, J.; Pérez, P.; Contreras, R. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3884. d) Domingo, L. R.; Andrés, J. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8662.
73. a) Pérez, P.; Toro-Labbé, A.; Contreras, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5527. b) Aparicio, F.; Contreras, R.; Galván, M.; Cedillo, A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 10098.

74. a) Chattaraj, P. K.; Cedillo, A.; Parr, R. G. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 10621. b) Pacios, L. F. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *276*, 381. c) Pacios, L. F.; Gómez, P. C. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 488.
75. a) Michalak, A.; De Proft, F.; Geerlings, P.; Nalewajski, R. F. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 762. b) Contreras, R.; Fuentealba, P.; Galván, M.; Pérez, P. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *304*, 405. c) Bulat, F. A.; Chamorro, E.; Fuentealba, P.; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 342.
76. Yang, W.; Mortier, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5708.
77. Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.
78. Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 361.
79. Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
80. Bader, R. F. W. *In Atoms in Molecules: a Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford, 1990.
81. Hirshfeld, F. L. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129.
82. a) Cioslowski, J.; Martinov, M.; Mixon, S. T. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10948. b) De Proft, F.; Martin, J. M. L.; Geerlings, P. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 400. c) Arulmozhiraja, S.; Kolandaivel, P. *Mol. Phys.* **1997**, *90*, 55. d) Gilardoni, F.; Weber, J.; Chermette, H.; Ward, T. R. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3607. e) Roy, R. K.; Pal, S.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8236. f) Roy, R. K.; Hirao, K.; Pal, S. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 1372. g) Roy, R. K.; Hirao, K.; Krishnamurty, S.; Pal, S. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 2901.
83. Fradera, X.; Solà, M. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 439.
84. Yang, W.; Parr, R. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1985**, *82*, 6723.
85. Berkowitz, M.; Ghosh, S. K.; Parr, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6811.
86. Chattaraj, P. K.; Maiti, B.; Sarkar, U. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4973.
87. Roy, R. K. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 397.

88. a) Langenaeker, W.; Demel, K.; Geerlings, P. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1991**, *234*, 329. b) Langenaeker, W.; De Proft, F.; Geerlings, P. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6424.
89. a) Russo, N.; Toscano, M.; Grand, A.; Mineva, T. *J. Phys. Chem.* **2000**, *104*, 4017. b) Tishchenko, O.; Pham-Tran, N. N.; Kryachko, E. S.; Nguyen, M. T. *J. Phys. Chem.* **2001**, *105*, 8709. c) Pérez, P.; Contreras, R. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *293*, 239. d) Romero, M. de L.; Méndez, F. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5874.
90. a) Pérez, P.; Contreras, R.; Aizmán, A. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 236. b) Damoun, S.; Van de Woude, G.; Choho, K.; Geerlings, P. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7861. c) Roy, R. K.; Tajima, N.; Hirao, K. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 2117.
91. a) Langenaeker, W.; Demel, K.; Geerlings, P. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1992**, *259*, 317. b) Langenaeker, W.; De Proft, F.; Geerlings, P. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5944. c) Raspoet, G.; Nguyen, M. T.; McGanaghy, M.; Hegarty, A. F. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6867.
92. Damoun, S.; Van de Woude, G.; Méndez, F.; Geerlings, P. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 886.
93. a) Chandra, A. K.; Nguyen, M. T. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6181. b) Ponti, A.; Molteni, G. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5252. c) Nguyen, L. T.; De Proft, F.; Chandra, A. K.; Uchimari, T.; Nguyen, M. T.; Geerlings, P. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6091.
94. Houk, K. N.; Li, Y.; Evanseck, J. T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 682.
95. Berkowitz, M.; Parr, R. G. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2544.
96. Senet, P. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *275*, 527.
97. Ghanty, T. K.; Ghosh, S. K. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 9197.
98. a) Senet, P. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6471. b) Senet, P. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 2516.
99. a) Fuentealba, P.; Parr, R. G. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 5559. b) Fuentealba, P.; Cedillo, M. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 9807. c) Chamorro, E.; Contreras, R.; Fuentealba, P. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10861.

100. a) Cohen, M. H.; Ganduglia-Pirovano, M. V.; Kudrnovský, J. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 8988. b) Cohen, M. H.; Ganduglia-Pirovano M. V.; Kudrnovský, J. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 3543.
101. Baekelandt, B. G. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 4664.
102. Ordon, P.; Komorowski, L. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *292*, 22.
103. De Proft, F.; Liu, S.; Geerlings, P. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 7549.
104. Chamorro, E.; Contreras, R.; Fuentealba, P. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 6822.
105. Butcher, P. N.; Cotter, D. In *The Elements of Nonlinear Optics*, Night, P. L.; Firth, W. J., Ed.; Cambridge Studies in Modern Optics 9, Cambridge University Press: Cambridge, 1990.
106. Boyd, R. W. In *Nonlinear Optics*, Academic Press: Boston, 1993.
107. Maiman, T. H. *Nature* **1960**, *187*, 493.
108. Kerr, J. *Philos. Mag.* **1875**, *50*, 337.
109. Franken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, C. W.; Weinreich, G. *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *7*, 118.
110. Saleh, B. E. A.; Teich, M. C. In *Fundamentals of Photonics*, Wiley: New York, 1991.
111. a) Chemla, D. S.; Zyss, J. In *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic: New York, 1987; Vols. 1 and 2. b) Messier, J.; Kajzar, F.; Ulrich, D., In *Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers*, NATO-ARW Series, Kluwer: Dordrecht, 1989; Vol. 162.
112. de la Torre, G.; Sánchez, L.; Martín, N. *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim.* **2002**, *98*, 5.
113. a) Marder, S. R.; Beratan D. *Science* **1991**, *252*, 103. b) Marder, S. R.; Perry, J. W.; Bourhill, G.; Gorman, C. B.; Tiemann, B. G.; Mansour, K. *Science* **1993**, *261*, 186. c) Marder, S. R.; Gorman, C. B.; Meyers, F.; Perry, J. W.; Bourhill, G.; Brédas, J. L. *Science* **1994**, *265*, 632. d) Meyers, F.; Marder, S. R.; Pierce, B.; Brédas, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10703.
114. Terhune, R. W.; Maker, P. D.; Savage, C. M. *Phys. Rev. Lett.* **1962**, *8*, 404.
115. Levine, B. F.; Bethea, C. G. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 2666.

116. Williams, W. E.; Soileau, M. J.; Van Stryland, E. W. *Opt. Commun.* **1984**, *50*, 256.
117. Bishop, D. M. *Adv. Chem. Phys.* **1998**, *104*, 1.
118. Kirtman, B.; Champagne, B. *Int. Rev. Chem. Phys.* **1997**, *16*, 389.
119. Champagne, B.; Kirtman, B. In *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials*, Nalwa, H. S. Ed.; Academic Press: San Diego, 2001 Vol. 9, Chap. 2, p. 63.
120. Bishop, D. M.; Norman, P. In *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials*, Nalwa, H. S. Ed.; Academic Press: San Diego, 2001 Vol. 9, Chap. 2, p. 1.
121. Magnoni, M. C.; Mondini, P.; Del Zoppo, M.; Castiglioni, C.; Zerbi, G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, *8*, 1765.
122. Millefiori, S.; Alparone, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2495.
123. Avramopoulos, A.; Ingamells, V. E.; Papadopoulos, M. G.; Sadlej, A. J. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3935.
124. Champagne, B.; Spassova, M.; Jadin, J.-B.; Kirtman, B. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 198.
125. Reis, H.; Papadopoulos, M. G.; Avramopoulos, A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3907.
126. Jug, K.; Chiodo, S.; Calaminici, P.; Avramopoulos, A.; Papadopoulos, M. G. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4172.
127. Acebal, P.; Blaya, S.; Carretero, L. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *382*, 489.
128. Alparone, A.; Millefiori, A.; Millefiori, S. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2003**, *640*, 123.
129. a) Ingamells, V. E.; Papadopoulos, M. G.; Handy, N. C.; Willetts, A. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1845. b) Raynes, W. T.; Lazzeretti, P.; Zanasi, R. *Mol. Phys.* **1988**, *64*, 1061. c) Russell, A. J.; Spackman, M. A. *Mol. Phys.* **1996**, *88*, 1109.
130. a) Bishop, D. M.; Solunac, S. A. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 1986. b) Adamowicz, L.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1986**, *86*, 4988. c) Cafiero, M.; Adamowicz, L. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 33002. d) Cafiero, M.; Adamowicz, L. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 5557. e) Cafiero, M.; Adamowicz, L.; Duran, M.; Luis, J. M. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2003**, *2-3*, 113. f) Cafiero, M.; Adamowicz, L.; Luis, J. M. en viat.

131. Orr, B. J.; Ward, J. F. *Mol. Phys.* **1971**, *20*, 513.
132. Olsen, J.; Jørgensen, P. In *Time Dependent Response Theory with applications to Self-Consistent Field and Multiconfigurational Self-Consistent Field Wave Functions in Modern Electronic Structure Theory*, Yarcony, D. R. Ed., World Scientific: Singapore, 1995, Vol. 2, Chap. 13.
133. a) Oddershede, J. *Adv. Chem. Phys.* **1987**, *69*, 201. b) Oddershede, J.; Sabin, J. R. *Int. J. Quantum Chem.* **1991**, *39*, 371.
134. a) Olsen, J.; Jørgensen, P. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 3235. b) Jørgensen, P.; Jensen, H. J. Aa.; Olsen, J. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 3654. c) Hettema, H.; Jensen, H. J. Aa.; Jørgensen, P.; Olsen, J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 1174. d) Jonsson, D.; Norman, P.; Ågren H. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6401.
135. a) Koch, H.; Jørgensen, P. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 3333. b) Hättig, C.; Jørgensen, P. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 2762. c) Christiansen, O.; Gauss, J.; Stanton, J. F. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *292*, 437.
136. Larsen, H.; Olsen, J.; Hättig, C.; Jørgensen, P.; Christiansen, O.; Gauss, J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 1917.
137. Davis, P. J.; Rabinowitz, P. In *Numerical Integration*, Blaisell, London, 1967.
138. Jacquemin, D.; Champagne, B.; André, J. M. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *65*, 679.
139. a) Bishop, D. M.; Kirtman, B. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 2646. b) Bishop, D. M.; Kirtman, B. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 5255. c) Bishop, D. M.; Luis, J. M.; Kirtman, B. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 10013.
140. a) Martí, J.; Andrés, J. L.; Bertrán, J.; Duran, M. *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 625. b) Andrés, J. L.; Bertran, J.; Duran M.; Martí, J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2803. c) Andrés, J. L.; Bertran, J.; Duran M.; Martí, J. *Int. J. Quantum Chem.* **1994**, *52*, 9.
141. a) Cohen, M. J.; Willetts, A.; Amos, R. D.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 4467. b) Papadopoulos, M. G.; Willetts, A.; Handy, N. C.; Buchkingam, A. D. *Mol. Phys.*

- 1995, 85, 1193. c) Papadopoulos, M. G.; Willetts, A.; Handy, N. C.; Underhill, A. E. *Mol. Phys.* **1996**, 88, 1063.
142. Martí J.; Bishop, D. M. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 3860.
143. a) Luis, J. M.; Martí, J.; Duran M.; Andrés, J. L. *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 7573. b) Luis, J. M.; Martí, J.; Duran M.; Andrés, J. L. *Chem. Phys.* **1997**, 217, 29.
144. Luis, J. M.; Duran, M.; Andrés, J. L. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 1501.
145. Luis, J. M.; Martí, J.; Duran M.; Andrés, J. L.; Kirtman, B. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 4123.
146. Bishop, D. M.; Hasan, M.; Kirtman, B.; *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 4157.
147. Bishop, D. M.; Luis, J.M.; Kirtman, B. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 10013.
148. Champagne, B.; Luis, J. M.; Duran, M.; Andrés, J. L.; Kirtman, B. *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 1011.
149. Jacquemin, D.; Champagne, B.; Perpète, E. A.; Luis, J. M.; Kirtman, B. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 9748.
150. Eckart, U.; Sadlej, A. J. *Mol. Phys.* **2001**, 99, 735.
151. Bishop, D. M.; Pipin, J.; Kirtman, B. *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 6778.
152. Bishop, D. M.; Dalskov, E. K. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 1004.
153. Eckart, C. *Phys. Rev.* **1935**, 47, 552.
154. Polo, S. R. *J. Chem. Phys.*, **1956**, 24, 1133.
155. Luis, J. M.; Duran, M.; Andrés, J. L.; Champagne, B.; Kirtman, B. *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 875.
156. Luis, J. M.; Duran, M.; Champagne, B.; Kirtman, B. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 5203.
157. Luis, J. M.; Duran, M.; Champagne, B.; Kirtman, B. *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, 80, 471.
158. Luis, J. M.; Duran, M.; Kirtman, B. *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 4473.
159. Kirtman, B.; Champagne, B.; Luis, J. M. *J. Comp. Chem.* **2000**, 21, 1572.
160. Torii, H.; Ueno, Y.; Sakamoto, A.; Tasumi, M. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 5557.

161. Torrent-Sucarrat, M.; Solà, M.; Duran, M.; Luis, J. M.; Kirtman, B. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 5363.
162. Pisani, C. In *Quantum-Mechanical Ab-Initio Calculations of the Properties of Crystalline Materials*, Lecture Notes in Chemistry, Springer-Verlag: Berlín-Heidelberg-New York, 1996.
163. Bagus, P. S.; Illas, F. In *The Surface Chemical Bond*, Schleyer, P. v. R.; Allinger, N. L.; Clark, T.; Gasteiger, J.; Kollman, P. A.; Schaefer III, H. F.; Schreiner, P. R., Ed., Encyclopedia of Computational Chemistry, John Wiley & Sons: Chichester, 1998.
164. a) Jacquemin, D.; Champagne, B.; Kirtman, B. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5076. b) Jacquemin, D.; Perpète, E. A.; Champagne, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 432. c) Jacquemin, D.; Champagne, B.; André, J. M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3980. d) Jacquemin, D.; Lambert, C.; Perpète, E. A. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1009. e) Jacquemin, D. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 500. f) Botek, E.; Champagne, B.; Turki, M.; André, J. M. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2042.
165. a) Schipper, P. R. T.; Gritsenko, O. V.; van Gisbergen, S. J. A.; Baerends E. J. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 1344. b) Grüning, M.; Gritsenko, O. V.; van Gisbergen, S. J. A.; Baerends E. J. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 9591.
166. a) van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Baerends E. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 10657. b) Cohen, A. J.; Handy, N. C.; Tozer, D. J. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *307*, 265.
167. Champagne, B.; Perpète, E. A.; Jacquemin, D.; van Gisbergen, S. J. A.; Baerends E. J.; Soubra-Ghaoui, C.; Robins, K. A.; Kirtman, B. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4755.
168. Champagne, B.; Perpète, E. A.; van Gisbergen, S. J. A.; Baerends E. J.; Snijders, J. G.; Soubra-Ghaoui, C.; Robins, K. A.; Kirtman, B. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 10489.
169. van Gisbergen, S. J. A.; Schipper, P. R. T.; Gritsenko, O. V.; Baerends E. J.; Snijders, J. G.; Champagne, B.; Kirtman, B. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 694.

170. a) van Faassen, M.; de Boeij, P. L.; van Leeuwen, R.; Berger, J. A.; Snijders, J. G. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 186401. b) van Faassen, M.; de Boeij, P. L.; van Leeuwen, R.; Berger, J. A.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 1044.
171. Vignale, G.; Kohn, W. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 2037.
172. Mori-Sánchez, P.; Wu, Q.; Yang, W. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11001.
173. Otto, P.; Gu, F. L.; Ladik, J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 2717.
174. Genkin, V. N.; Mednis, P. M. *Sov. Phys. JETP* **1968**, *27*, 609.
175. Kirtman, B.; Gu, F. L.; Bishop, D. M. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 1294.
176. Bishop, D. M.; Gu, F. L.; Kirtman, B. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 7633.
177. Gu, F. L.; Aoki, Y.; Bishop, D. M. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 385.
178. a) Gázquez, J. L.; Vela, A. *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1988**, *22*, 71. b) Gázquez, J. L.; Cedillo, A.; Vela, A. In *Condensed Matter Theories*; Keller, J., Ed., Vol. IV, Plenum: New York, 1989, pp. 163-167.
179. a) Solà, M.; Mestres, J.; Carbó, R.; Duran, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5909. b) Solà, M.; Mestres, J.; Duran, M.; Carbó, R. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1994**, *34*, 1047. c) Solà, M.; Mestres, J.; Carbó, R.; Duran, M. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 636. d) Mestres, J.; Solà, M.; Carbó, R.; Luque, F. J.; Orozco, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 606. e) Poater, J.; Duran, M.; Solà, M. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 1666. f) Gallegos, A.; Robert, D.; Gironés, X.; Carbó-Dorca, R. *J. Comput. Aided Mol. Desing* **2001**, *15*, 67. g) Gironés, X.; Gallegos, A.; Carbó-Dorca, R. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2000**, *40*, 1400. h) Robert, D.; Amat, L.; Carbó-Dorca, R. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1999**, *39*, 333.
180. a) Carbó, R.; Arnau, M.; Leyda, L. *Int. J. Quantum Chem.* **1980**, *17*, 1185. b) Besalú, E.; Carbó, R.; Mestres, J.; Solà, M. *Top. Curr. Chem.* **1995**, *173*, 31.
181. Solà, M.; Mestres, J.; Oliva, J. M.; Duran, M.; Carbó, R. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *58*, 361.
182. Torrent-Sucarrat, M.; Duran, M.; Solà, M. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 4632.

183. Torrent-Sucarrat, M.; Luis, J. M.; Duran, M.; Solà, M. acceptat en V Girona Seminar Proceedings.
184. Torrent-Sucarrat, M.; Luis, J. M.; Duran, M.; Toro-Labbé, A.; Solà, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 9393.
185. a) Mezey, P. G. *Int. J. Quantum Chem.* **1984**, *25*, 853. b) Mezey, P. G. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *47*, 70.
186. Torrent-Sucarrat, M.; Luis, J. M.; Duran, M.; Solà, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7951.
187. Torrent-Sucarrat, M.; Luis, J. M.; Duran, M.; Solà, M. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 10561.
188. Blancafort, Ll.; Torrent-Sucarrat, M.; Luis, J. M.; Duran, M.; Solà, M. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7337.
189. Torrent-Sucarrat, M.; Blancafort, Ll.; Duran, M.; Luis, J. M.; Solà, M. enviat al *J. Chem. Phys.*
190. Koch, K.; Holthausen, M. C. In *Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000. See p. 183.
191. Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4947.
192. Bearpark, M. J.; Blancafort, L.; Robb, M. A. *Mol. Phys.* **2002**, *100*, 1735, i les cites referides en aquest article.
193. a) Cremer, D. *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 4440. b) Cremer, D. *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 4456. c) Li, Z.-H.; Fan, K.-N. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6659. d) Grev, R. S.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1984**, *82*, 4126. e) Szczesniak, M. M.; Scheiner, S; Bouteiller Y. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 5024. f) Re, S.; Osamura, Y.; Suzuki, Y.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 973. g) Kisiel, Z.; Pietrewicz, B. A.; Fowler, P. W.; Legon, A. C.; Steiner, E. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6970. h) Turi, L.; Dannenberg, J. J. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7899. i) Salvador, P.; Simon, S.; Duran, M.; Dannenberg, J. J. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5666. j) Salvador, P.; Fradera, X.; Duran, M. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*,

10106. k) Flaud, J.-M.; Camy-Peyret, C.; Johns, J. W. C.; Carli, B. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1504. l) Tommunphean, S.; Parasuk, V.; Karpfen, A. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 438. m) Nielsen, I. M. B.; Allen, W. D.; Császár, A. G.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 1195. n) Shen, M.; Xie, Y.; Schaefer III, H. F.; Deakyne, C. A. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 3379. o) Wang, X.-B.; Yang, X.; Wang, L.-S.; Nicholas, J. B. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 561. p) Ma, N. L.; Wong, S. S.; Paddon-Row, M. N.; Li, W.-K. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 189. q) Tsuzuki, S.; Uchimaru, T.; Mikami, M.; Tanabe, K. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 2169. r) Valeev, E. F.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 7197. s) Giesen, D. J.; Phillips, J. A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4009. t) Fiacco, D. L.; Leopold, K. R. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2808. u) Simon, S.; Duran, M.; Dannenberg, J. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 11024.
194. Torrent-Sucarrat, M.; Luis, J. M.; Duran, M.; Solà, M. acceptat al *J. Chem. Phys.*
195. Torrent-Sucarrat, M.; Solà, M.; Duran, M.; Luis, J. M.; Kirtman, B. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 5363.
196. Jacquemin, D.; Champagne, B.; Hättig, C. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 327.
197. Champagne, B. Élaboration de méthodes de chimie quantique pour l'évaluation des hyperpolarisabilités vibrationnelles – Conséquences pour l'optique non linéaire (PUN, Namur, 2001) pp. 68,69.
198. Torrent-Sucarrat, M.; Solà, M.; Duran, M.; Luis, J. M.; Kirtman, B. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 711.
199. Torrent-Sucarrat, M.; Solà, M.; Duran, M.; Luis, J. M.; Kirtman, B. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6346.
200. a) Chaban, G. M.; Jung, J. O.; Gerber, R. B. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 1823. b) Matsunaga, N.; Chaban, G. M.; Gerber, R. B. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 3541. c) Gerber, R. B.; Brauer, B.; Gregurick, S. K.; Chaban, G. M. *PhysChemCom* **2002**, *5*, 142.

Agraïments

Anem per la part més important de la tesi, tenint en compte, que si es valorés per índex d'impacte seria la part més llegida, cosa que no vol dir forçosament que sigui la part més interessant :-D. En primer lloc, i el més important, vull agrair de tot cor el suport i l'estimació que sempre he rebut per part dels meus pares, sense els quals no hauria aconseguit la meitat de les coses que he fet, ni seria el qui sóc.

A continuació, evidentment vénen els meus dos directors de tesis en Miquel i en Josep Maria. En Miquel probablement és el principal causant que en aquests moments estigui escrivint una tesi doctoral en Química Física. Gràcies a les seves classes magistrals va aconseguir com a molts dels meus companys de despatx que m'enamorés del món de la química teòrica. També l'hi haig d'agrair el seu incondicional suport i l'immensa paciència que ha tingut amb un servidor. Respecte en Josep Maria, les paraules de gratitud són del mateix ordre de magnitud, gràcies pel nombre infinit d'hores que hem passat discutint sobre la feina i altres temes, i espero que en aquests quatre anys no només haver guanyat un director de tesi, sinó també un amic. Ha estat un immens plaer treballar amb tot dos i espero que sigui recíproc ¿? ¿? Moltes gràcies!!!!

Tampoc no podia faltar, el pare fundador del grup M4 en Miquel Duran. Gràcies als seus consells i al seu bon criteri han permès que el grup M4 sigui en aquests moments un grup de gent tan maca i ben avinguda i l'enveja científica de l'UdG :-).

Tampoc no puc oblidar-me d'en Bernie, col·laborador a la distància i responsable de bona part de la feina que ha resultat aquesta tesi, moltes gràcies per la teva visió crítica i pels teus comentaris.

Ara toca els companys de despatx 166 i despatxos veïns, ja ho he dit més d'una vegada, però no em cansaré mai de dir-ho: "he tingut la meravellosa sort de que cada cop que he avançat en aquest caminet anomenat vida m'he anat trobat cada cop amb gent més meravellosa (alguna que altra persona amb algun defectillo de res, però sense importància :-D :-D), sou fantàstics i no canviu mai !!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!".

Ara toca el torn dels experimentals, companys de fatigues i gràcies als quals fan aquesta vida quotidiana en la facultat no és ni tant monòtona ni tant avorrida. Gràcies per totes les experiències compartides (cafès, dinars, sopars i sortides), us recordaré sempre !!!!!!!!!!!

Donar també les gràcies a l'Anglada, perquè malgrat les condicions especials que ens vam conèixer he après moltíssimes coses d'ell, i espero haver també guanyat un amic :-D

També és necessari agrair la gran hospitalarietat mostrada tant per l'Alejandro i el seu grup en l'estada que vaig fer a Chile, com la mostrada per en Bernie i la Tybie per acollir-me a casa seva, muchas gracias !!!!! and thanks a lot !!!!!!! Evidentment, també agrair a l'IQC la gran generositat que sempre ha demostrat per tal de tenir vacances pagades en congressos i estades varies.

També és important recordar als "apañeros" del curs Interuniversitari de Química Teòrica i Computacional amb els quals vaig passar un mes excepcional a València, als companys del European SummerSchool in Quantum Chemistry 2001 (unes excepcionals vacances on evidentment vaig aprendre molt :-D), i sense oblidar a tota la gent que vaig conèixer en el congrés de DFT 2003.

Finalment, només afegir un parells de comentaris, no sé si el doctorat m'obrirà les portes a un gran món professional ¿? ¿?, però el que sí que ningú em podrà retreure mai és que han estat 4 anys meravellosos, on he put fer coses que realment m'agraden, tot i que en certs moments no tot és divertit (per exemple, escriure aquesta tesi :-P) i m'ha permès conèixer un munt de gent meravellosa, viatjar, etc... En resum, tot un conjunt d'experiències, els quals m'han fet pensar durant moltes hores (i no necessàriament sobre problemes matemàtics) i que m'han permès madurar i convertir-me en una millor persona, almenys això espero ¿? ¿? :-D :-D Ja està !!