



Universitat de Girona

DESENVOLUPAMENT COMPUTACIONAL DE LA SEMBLANÇA MOLECULAR QUÀNTICA

Pere CONSTANS NIERGA

ISBN: 84-8458-151-9

Dipòsit legal: GI-478-2002

<http://hdl.handle.net/10803/7936>

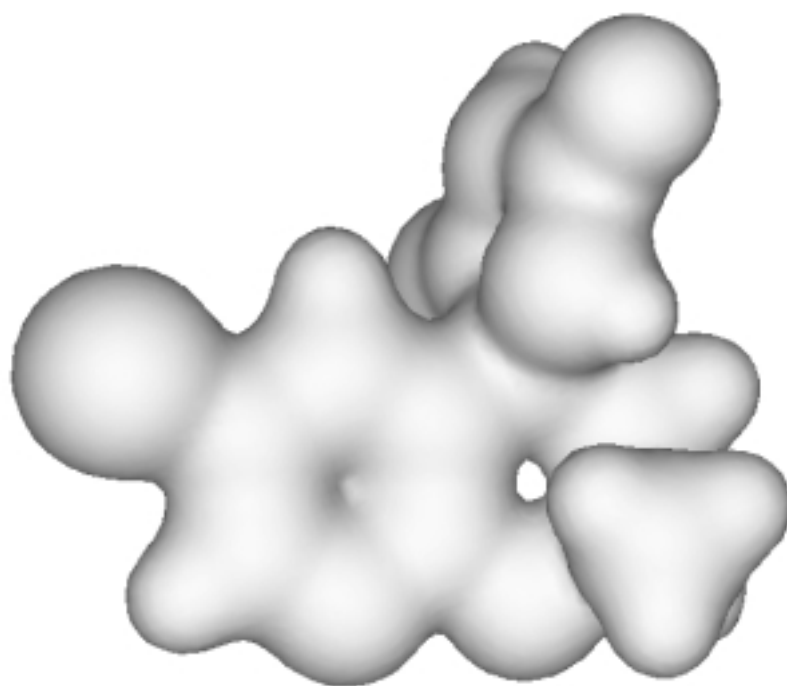
ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.

TESI DOCTORAL

**DESENVOLUPAMENT COMPUTACIONAL DE LA
SEMBLANÇA MOLECULAR QUÀNTICA**



PERE CONSTANS NIERGA

En **Ramon Carbó i Carré**, Catedràtic d'Universitat del Departament de Química i Institut de Química Computacional, de la Universitat de Girona

CERTIFICA

Que en **Pere Constans Nierga**, Llicenciat en Ciències Químiques ha realitzat sota la meva direcció el treball titulat **Desenvolupament computacional de la semblança molecular quàntica**, que es troba recollit en aquesta memòria per a optar al grau de Doctor en Ciències Químiques.

I perquè consti a efectes legals signo aquest certificat.

Prof. Ramon Carbó-Dorca

Institut de Química Computacional
Departament de Química
Universitat de Girona

Girona, 28 de Febrer de 1997

Als meus pares

RESUM

La present Tesi Doctoral, titulada *Desenvolupament computacional de la semblança molecular quàntica*, tracta, fonamentalment, els aspectes de càlcul de mesures de semblança basades en la comparació de funcions de densitat electrònica.

El primer capítol, *Semblança quàntica*, és introductori. S'hi descriuen les funcions de densitat de probabilitat electrònica i llur significança en el marc de la mecànica quàntica. Se n'expliciten els aspectes essencials i les condicions matemàtiques a satisfer, cara a una millor comprensió dels models de densitat electrònica que es proposen. Hom presenta les densitats electròniques, mencionant els teoremes de Hohenberg i Kohn i esquematitzant la teoria de Bader, com magnituds fonamentals en la descripció de les molècules i en la comprensió de llurs propietats.

En el capítol *Models de densitats electròniques moleculars* es presenten procediments computacionals originals per l'ajust de funcions densitat a models expandits en termes de gaussianes $1s$ centrades en els nuclis. Les restriccions físico-matemàtiques associades a les distribucions de probabilitat s'introdueixen de manera rigorosa, en el procediment anomenat *Atomic Shell Approximation (ASA)*. Aquest procediment, implementat en el programa *ASAC*, parteix d'un espai funcional quasi complert, d'on se seleccionen variacionalment les funcions o capes de l'expansió, d'acord als requisits de no negativitat. La qualitat d'aquestes densitats i de les mesures de semblança derivades es verifica abastament. Aquest model *ASA* s'estén a representacions dinàmiques, físicament més acurades, en quant que afectades per les vibracions nuclears, cara a una exploració de l'efecte de l'esmoreïment dels pics nuclears en les mesures de semblança molecular. La comparació de les densitats dinàmiques respecte les estàtiques evidencia un reordenament en les densitats dinàmiques, d'acord al que constituiria una manifestació del *Principi quàntic de Le Chatelier*. El procediment *ASA*, explícitament consistent amb les condicions de N -representabilitat, s'aplica també a la determinació directe de densitats electròniques hidrogenoides, en un context de teoria del funcional de la densitat.

El capítol *Maximització global de la funció de semblança* presenta algorismes originals per la determinació de la màxima sobreposició de les densitats electròniques moleculars. Les mesures de semblança molecular quàntica s'identifiquen amb el màxim solapament, de manera es *mesuri* la *distància* entre les molècules, independentment dels sistemes de referència on es defineixen les densitats electròniques. Partint de la solució global en el límit de densitats infinitament compactades en els nuclis, es proposen tres nivells de aproximació per l'exploració sistemàtica, no estocàstica, de la funció de semblança, possibilitant la identificació eficient del màxim global, així com també dels diferents màxims locals. Es proposa també una parametrització original de les integrals de recobriment a través d'ajustos a funcions lorentzianes, en quant que tècnica d'acceleració computacional. En la pràctica de les relacions estructural-activitat, aquests avenços possibiliten la implementació eficient de mesures de semblança quantitatives, i, paral·lelament, proporcionen una metodologia totalment automàtica d'alineació molecular.

El capítol *Semblances d'àtoms en molècules* descriu un algorisme de comparació dels àtoms de Bader, o regions tridimensionals delimitades per superfícies de flux zero de la funció de densitat electrònica. El caràcter quantitatiu d'aquestes semblances possibilita la mesura rigorosa de la noció química de transferibilitat d'àtoms i grups funcionals. Les superfícies de flux zero i els algorismes d'integració usats han estat publicats recentment i constitueixen l'aproximació més acurada pel càlcul de les propietats atòmiques.

Finalment, en el capítol *Semblances en estructures cristal·lines* hom proposa una definició original de semblança, específica per la comparació dels conceptes de *suavitat* o *softness* en la distribució de fonons associats a l'estructura cristal·lina. Aquests conceptes apareixen en estudis de superconductivitat a causa de la influència de les interaccions electró-fonó en les temperatures de transició a l'estat superconductor. En aplicar-se aquesta metodologia a l'anàlisi de sals de BEDT-TTF, s'evidencien correlacions estructurals entre sals superconductores i no superconductores, en consonància amb les hipòtesis apuntades a la literatura sobre la rellevància de determinades interaccions.

Conclouen aquesta tesi un apèndix que conté el programa *ASAC*, implementació de l'algorisme *ASA*, i un capítol final amb referències bibliogràfiques.

The present Doctoral Thesis, entitled *Computational Development of Quantum Molecular Similarity*, fundamentally deals on the calculation of similarity measures arising from the comparison of electron density functions.

The first chapter, *Quantum Similarity*, is introductory. Electron probability functions are described, emphasizing their significance in Quantum Mechanics, and their mathematical constraints.

In the chapter *Models of molecular electron densities*, original procedures to fit electron densities to *1s* Gaussian expansions are presented. Mathematical constraints attached to probability distribution functions are explicitly considered, in the procedure named *Atomic Shell Approximation (ASA)*. This procedure, implemented in the computer program *ASAC*, uses an initial, nearly complete functional space, from where functions or *shells* are variationally selected, according to the non-negativity requirements. The quality of these model densities and the accuracy of the derived similarity measures are extensively verified. The *ASA* model is also extended to dynamic distributions, presumably a more *physical* representation of free molecule and ligand electron densities. The *ASA* procedure, explicitly consistent with the N-representability conditions, is adapted to the direct determination of hydrogenoid electron densities, in a context of the Density Functional Theory.

The chapter *Global Maximization of the Similarity Function* describes original algorithms to determine the maximum overlap of two molecular electron densities. Similarity measures are identified with the maximum overlap in order to *measure the distances* among molecules, independently on the reference frame-

work where they are defined. Starting from the known global solution attached to hypothetical, infinitely compacted molecular electron densities, one proposes three levels of approach for an efficient scanning and global maximization of the non-deformed similarity function. Parametrizing overlap integrals through Lorentzian-like functions is also proposed to speed up computations. In the practice of structure-activity relationships, the presented advances provide an efficient implementation of quantitative similarity measures, and, moreover, provide a new, completely automatic methodology for molecular superposition and alignments.

The chapter *Similarities of atoms in molecules* describes an algorithm for the comparison of Bader atoms. The accurate similarity measures obtained provide a rigorous quantification of the degree of transferability of atoms and functional groups.

Finally, in the chapter *Similarities among crystalline structures*, it is proposed a similarity definition for the comparison of crystalline structures regarding the concept of *softness*. This concept emerges from the *BCS* theory of superconductivity. It appears related to the influence of electron-phonon interactions in the transition temperatures to the superconducting state. The application of this methodology in analyzing BEDT-TTF salts reveals a structural correlation among superconductors and non-superconductors, according to pointed hypothesis regarding the influence of some intermolecular interactions.

The present Thesis concludes listing the *ASAC* code, implementation of the *ASA* algorithm, together with a chapter containing bibliographic references.

A. PREFACI	1
B. INTRODUCCIÓ	4
C. SEMBLANÇA QUÀNTICA	15
C.1 Matrius de densitat	18
C.1.1 Matrius de densitat reduïdes	19
C.1.2 Densitat electrònica	20
C.1.3 Densitats electròniques experimentals	21
C.1.4 La densitat electrònica i la N-representabilitat	23
C.1.5 Teoremes de Hohenberg-Kohn	24
C.2 Àtoms en molècules	26
C.2.1 Propietats atòmiques	31
C.3 Semblança molecular	33
C.4 Semblances d'àtoms en molècules	35
D. MODELS DE DENSITATS ELECTRÒNIQUES	37
D.1 Ajust a densitats ab initio	39
D.1.1 Densitats atòmiques: <i>AtFit</i>	42
D.1.2 Densitats moleculars: <i>MolFit</i>	55
D.2 Atomic Shell Approximation (ASA)	62
D.2.1 Algorisme d'ajust restringit	65
D.2.2 Optimització de generadors de sèries uniformement distribuïdes	69
D.2.3 Exemples numèrics	73
D.2.3.1 Distribucions radials	73
D.2.3.2 Exemples moleculars	76
D.2.3.3 Superfícies de isocontorn	82
D.2.3.4 Funcions de semblança ab initio i ASA	90
D.2.3.5 Mesures de semblança ab initio i ASA	92
D.2.4 Programa <i>ASA Calculations (ASAC)</i>	95
D.2.4.1 Fitxer de Comandes	95
D.2.4.2 Estructura del programa	97
D.2.4.3 Entrada ASAC de les densitats ab initio	98
D.2.4.4 Sortida de dades ASAC	100
D.2.4.5 Fitxer de densitats ASA	103
D.3 Dynamic Atomic Shell Approximation (DASA)	105
D.3.1 Manifestació de l'estructura en capes dels àtoms en molècules	112
D.4 Determinació directe de densitats electròniques	121
E. MAXIMITZACIÓ GLOBAL DE LA SEMBLANÇA	125
E.1 Definint una maximització global	126
E.1.1 Funcions de semblança <i>ASA</i>	128
E.1.2 Funcions límit i algorisme global de maximització	129

E.1.3 Algorismes quasi globals	134
E.1.4 Acceleració computacional	140
E.1.5 Refinament de la solució	144
E.2 Convergència i eficiència de la recerca global	147
E.3 Mesures de semblança i motius d'estructura terciària	165
F. SEMBLANCES D'ÀTOMS EN MOLÈCULES	170
F.1 Superfícies de zero flux analítiques	171
F.2 Algorismes d'integració	172
F.3 Maximització de la semblança	176
F.4 Programa SIMAT2	178
F.5 Exemple numèric	182
F.6 Remarques finals	187
G. SEMBLANCES I ESTRUCTURES CRISTAL·LINES	189
G.1 Superconductivitat orgànica	190
G.1.1 Superconductors orgànics	191
G.1.2 Teoria <i>BCS</i> i concepte de <i>suavitat</i>	200
G.1.3 <i>Suavitat</i> en cristalls d'oscil·ladors isotròpics	206
G.1.3.1 Potencials model per cristalls orgànics	207
G.1.3.2 Càrregues atòmiques	209
G.1.3.3 Distribucions radials	219
G.1.3.4 <i>Suavitat</i> i strain index	222
G.2 Definicions de semblances estructurals	226
G.2.1 Semblança en les potències inverses de les distàncies	228
G.2.2 Semblança en termes energètics	234
G.2.3 Semblança en termes de <i>suavitat</i> del cristall	242
G.3 Anàlisi de cristalls de BEDT-TTF	248
G.3.1 Anàlisi de semblances	253
G.3.2 Distribucions radials	262
H. CONCLUSIONS	277
I. APÈNDIX	281
J. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES	323

A. PREFACI

*Tota la nit he filat
vora l'estany de Banyoles,
al cantar del rossinyol,
al refilar de les goges.*

*Mon fil era d'or,
d'argent la filosa,
los boscos vehins
m'han pres per l'aurora.*

J. Verdaguer.

Aquesta Tesi Doctoral s'inicià l'any 1991 a la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona. En els inicis, la meua recerca se centrà en la identificació de patrons estructurals comuns en sals orgàniques superconductores. Aquest treball fou dirigit per en J. J. Novoa i es trobava inscrit en les línies de recerca en superconductivitat orgànica establertes per en M.-H. Whangbo de la *North Carolina State University*. Els resultats constituïren la Tesi de Llicenciatura *Estructura Cristal·lina de les sals de BEDT-TTF* i el programa informàtic *DCPAC* per l'anàlisi de semblances d'estructures cristal·lines. Passats ara prop de quatre anys de la seva conclusió, la consideració que jo tenia sobre el valor científic s'ha incrementat. Per una banda, he comprès que l'escassa documentació sobre semblances en cristalls i de programes de càlcul existents fins al moment present és a causa de les dificultats intrínseques en el concepte *sem-*

blança, i no pas a causa de les necessitats i possibilitats potencials que aquestes tècniques d'anàlisi tenen. Per l'altra banda, he comprovat que aquesta nova metodologia de semblances permeté també desenvolupar un seguit d'algorismes. Concretament, aprecio molt especialment un algorisme empíric per l'estimació de càrregues atòmiques en cristalls. Aquest treball ha estat re-escrit, corregit i resumit, i constitueix ara el capítol G d'aquesta tesi. Concretament, he eliminat les referències a la descripció i ús del programa *DCPAC* i m'he centrat en la descripció dels resultats.

El meu posterior trasllat a l'Institut de Química Computacional de la Universitat de Girona suposà un canvi de rumb en la meua línia de recerca i en la direcció d'aquesta tesi, que passà a mans d'en R. Carbó-Dorca. Els cristalls, infinits, esdevingueren molècules, i les distribucions atòmiques, densitats de probabilitat electrònica. Els meus interessos es centraren principalment en l'estudi de les densitats electròniques, en la seva representació simplificada i en la seva obtenció. Tanmateix, el concepte *semblança* ha aparegut reiterativament. Considero, a nivell personal i sense voler influir en les consideracions que el lector en derivi, que la meua contribució a la semblança molecular quàntica és profitosa.

El capítol G ha estat fruit de la meua estada al *Supercomputer Computations Research Institute* de Florida, que fou dirigida per en J. Cioslowski. Per altra banda, les observacions provinents de la comparació de densitats electròniques estàtiques i dinàmiques, en la secció D.3, no haurien vist mai la llum de

no haver estat la perspicàcia d'en P. G. Mezey, durant la meva estada a la Universitat de Saskatchewan, del Canadà.

Voldria agrair a totes aquestes persones, que en un moment o altre han dirigit o proposat els meus treballs de recerca, les indicacions i comentaris que a nivell científic he rebut. Em sento també especialment agraït a na M. D. Pujol, de la Facultat de Farmàcia, de la Universitat de Barcelona, que m'ha permès de conèixer l'opinió de l'experimentalista sobre els principis teòrics i computacionals aquí descrits. També vull recordar els companys de feina, en L. Amat i en X. Fradera, per la seva col·laboració en l'elaboració de diferents articles de recerca. Recordar i agrair, finalment, l'ajut de tots els components de l'Institut de Química Computacional, especialment les mil i una respostes d'en J. L. Andrés sobre el programa *Gaussian*, i la col·laboració informàtica d'en Toni Martínez i de n'Albert Sánchez.

Tanmateix, una obra prou llarga en el temps com és aquesta tesi, i basada principalment en recerca metodològica, tant difícil com poc reconeguda, hagués estat molt més carregosa sense els comentaris amables d'algunes persones. Recordo especialment les persones que treballaren en mi en els serveis *Informàtica per la Recerca i la Docència*, de la Universitat de Barcelona, en l'època en què s'inicià aquesta tesi. Des del meu trasllat, companys de Banyoles i familiars meus m'han permès gaudir d'aquesta travessa. A ells els dono les gràcies més sinceres.

B. INTRODUCCIÓ

The theory of the structure of molecules, the statement that all properties of a compound are determined by the molecular structure of the substance, was initiated about 125 years ago, perhaps by the Russian chemist A. M. Butlerov. It was rapidly developed for organic compounds and then for inorganic compounds during the following 30 or 40 years, and in 1916 was further developed by the incorporation of electrons into the picture, especially by G. N. Lewis and Irving Langmuir. When quantum mechanics was discovered, in 1925, it became possible to put the theory of molecular structure on a firm theoretical basis and to expand it into the modern theory by the incorporation of additional structural principles, mostly suggested by quantum mechanics. By 1950 it was possible for Alexander Rich and Norman Davidson to say that there was general realization that molecular structure was the central and most fruitful theme of modern chemistry -not only of modern chemistry, but also of modern biology and to some extent of medicine.

Linus Pauling

Les *relacions de semblança* apareixen en coincidir els objectes d'un conjunt, en alguna o algunes de les característiques que els identifiquen i particularitzen. En ciències experimentals, i genèricament en filosofia, les relacions de semblança ordenant objectes, físics o lògics, fonamenten la *inferència*, entesa com a via metodològica per a la identificació de connexions entre fenòmens o propietats, les quals, en última instància, possibilitaran la formulació i assentament de les teories i les lleis.

Els *objectes* d'estudi de les ciències químiques són els àtoms o elements químics, i llurs agregats, les molècules, en quant que constituents de la matèria i partícips de les seves transformacions i de les seves propietats físiques. Les relacions de semblances entre els elements químics conduïren, l'any 1869, a la seva ordenació periòdica. Aquesta ordenació, deguda a Mendeleev i reproduïda en la **Figura B.1**, racionalitzà el conjunt de coneixements aleshores disponibles. La taula periòdica transcendí la simple classificació i inicià la química com a ciència predictiva. En aquest mateix segle, s'introduí en la racionalització química el concepte d'estructura molecular. Les noves tècniques d'anàlisi quantitativa havien revelat l'existència de substàncies diferents amb idèntica composició química. Aquest fenomen, conegut com *isomerisme*, evidencià la necessitat de complementar la fórmula molecular amb l'especificació de les connectivitats dels àtoms. El treball *La Chimie dans l'espace* de van't Hoff, publicat l'any 1875, inicià l'anomenada estereoquímica, o branca que analitza les propietats moleculars en relació a les distribucions espacials dels àtoms, en una percepció antropomòrfica de molècules equiparades a objectes tridimensionals. Les relacions de semblança estructural conduïren aleshores al concepte de *grup funcional*, cabdal per la racionalització de la reactivitat química.

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.		
ОСНОВАНИИ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСЪ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.		
	Tl = 50	Zr = 90 ? = 180.
	V = 51	Nb = 94 Ta = 182.
	Cr = 52	Mo = 96 W = 186.
	Mn = 55	Rh = 104,4 Pt = 197,4.
	Fe = 56	Ru = 104,4 Ir = 198
	Ni = Co = 59	Pd = 106,6 Os = 199.
	Cu = 63,4	Ag = 108 Hg = 200
H = 1	Be = 9,4	Mg = 24 Zn = 65,2 Cd = 112
	B = 11	Al = 27,4 ? = 68
	C = 12	Si = 28 ? = 70
	N = 14	P = 31 As = 75
	O = 16	S = 32 Se = 79,4
	F = 19	Cl = 35,5 Br = 80
Li = 7	Na = 23	K = 39 Rb = 85,4
		Ca = 40 Sr = 87,6
		? = 45 Ce = 92
		?Er = 56 La = 94
		?Yt = 60 Di = 95
		?In = 75,6 Th = 118?
		Cs = 133 Tl = 204
		Ba = 137 Pb = 207
		Sn = 118
		Sb = 122 Bi = 210?
		U = 116 Au = 197?
		Te = 128?
		I = 127

Figura B.1. Taula Periòdica dels elements químics, original de Mendeleev.

A les acaballes del nostre segle, la semblança en química apareix lligada fonamentalment al disseny racional de fàrmacs, en l'anomenada *semblança molecular*. El nombre de monografies aparegudes recentment evidencia la transcendència i creixent interès de la semblança

molecular en farmacologia i bioquímica molecular.¹ En quant al nombre d'articles de recerca publicats, en el període 1967-71 l'entrada *semblança molecular* apareix 233 vegades en el *Chemical Abstracts*, incrementant-se progressivament, fins a 1693 entrades en el període 1987-92.²

La recerca actual en química mèdica pretén sistematitzar el disseny de fàrmacs a través de l'anàlisi de les interaccions fàrmac-receptor.³ Les eines requerides en aquest disseny provenen dels avenços en biologia molecular, en cristallografia macromolecular i en el modelat assistit per ordinador. L'anàlisi estructural de complexos lligand-proteïna, juntament amb la química computacional, proporcionen maneres de definir i quantificar aquestes interaccions, i suggerir futures modificacions per l'optimització de la seva efectivitat. En el disseny racional de fàrmacs, es modifica iterativament un compost natural actiu fins a identificar nous compostos amb propietats millorades. Hom manipula

el compost natural, el substrat en la proteïna, de manera que s'obtingui un inhibidor enzimàtic, un agonista o un antagonista per a un receptor, depenent de la necessitat terapèutica a satisfer, segons el cicle de la **Figura B.2**. És d'interès, cara a facilitar i racionalitzar les iteracions en el cicle d'obtenció del fàrmac, el coneixement de l'estructura de la conformació bioactiva del lligant, tal com s'enllaça al receptor o enzim.

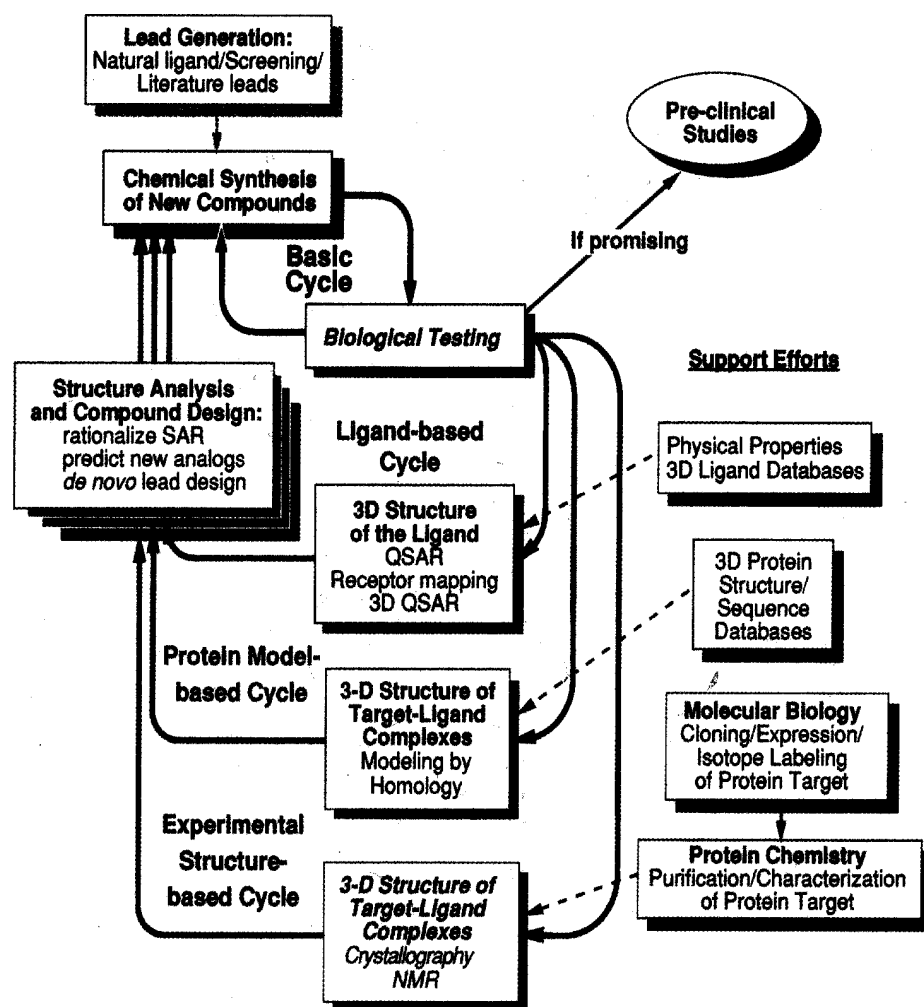


Figura B.2. Cicle del disseny de fàrmacs basat en l'estructura, segons J. Greer, J. W. Erickson, J. J. Baldwin, M. D. Varney. *J. Med. Chem.* 37, 1035 (1994). La semblança molecular quàntica s'inscriuria en el cicle basat en el lligand, i s'aplicaria en les situacions on no es disposa d'informació estructural sobre el receptor. La informació obtinguda per aquesta tècnica d'anàlisi estructural s'usaria en la racionalització de relacions estructural-activitat per la predicció d'un nou anàleg.

Les relacions quantitatives estructura-activitat (*QSAR*), les identificacions de farmacòfors i receptors^{*}, i els més recents *QSAR* tridimensionals, basats en les comparacions de camps escalars i vectorials representant diferents aspectes de les molècules, han estat les metodologies usades per esbrinar les conformacions bioactives i avançar en el procés del disseny de l'anàleg.⁴

En aquesta avaluació de les afinitats estructurals hom considera aspectes estèrics, relacionats amb les densitats electròniques, volums d'exclusió i *formes* moleculars; electrostàtics, indicatius de zones electròfiles i nucleòfiles; i aspectes hidrofòbics i lipofílics, reveladors de les zones polars i apolars i llur relació amb les solubilitats. La presència òbvia de la component espacial en les interaccions fàrmac-receptor ha tendit a centrar l'atenció en mesures basades en representacions moleculars tridimensionals.

Les representacions moleculars són, en essència, una aplicació des de un conjunt de molècules *S* a un altre conjunt *Y* de descriptors, tant físics, com químics, bioquímics o biològics. Aquestes aplicacions, juntament amb els conceptes de sobreposició, ordenació parcial, i proximitat, defineixen un *espai de semblança molecular*. Les descripcions moleculars, i conseqüentment les mesures de semblança derivades, són extremadament variades, i és el context del problema el que n'indicarà les preferibles. Les mesures de semblança adients a cada cas són les que destriïn els compostos actius dels no actius, en l'assumpció bàsica de que compostos estructuralment similars presentaran també propietats similars.

* El terme *farmacòfor* s'aplica a l'estructura tridimensional comuna a un conjunt de molècules de les que se'n coneix l'activitat biològica lligada a un receptor concret.

Les idees clàssiques d'estructura molecular es desenvoluparen en anterioritat a l'adveniment de la teoria quàntica. En química clàssica, l'estructura molecular és vista com la distribució espacial d'àtoms, enllaçats d'acord a les regles de valència. En aplicar la mecànica quàntica als sistemes moleculars, es retingué l'*estructura* desacoblant els moviments nuclears dels electrònics. Així, en aquesta aproximació deguda a Born i Oppenheimer, hom descriu el moviment *quàntic* dels electrons en un marc fix o semi fix del potencial nuclear o *estructura*. Tanmateix, en la descripció purament mecano-quàntica no apareixen referències al concepte clàssic d'estructura molecular.⁵ Els estats propis del hamiltonià complert, involucrant nuclis i electrons, pertanyen necessàriament a les representacions de simetria nuclear, esvaint-se aleshores la *localització* requerida en el concepte clàssic d'estructura. Així, el requeriment de conservació de la paritat nuclear comporta la inexistència d'activitat òptica en estats estacionaris o estats propis del hamiltonià de molècules quirals.

Malgrat aquestes precisions teòriques, totes les disciplines de la química actual, des de la síntesi a la química física, passant per les diferents espectroscòpies, serien impensables sense el concepte clàssic d'estructura molecular. S'ha especulat, aleshores, que la *localització* nuclear, les propietats estructurals i la forma dels àtoms i de les molècules, són conseqüència de perturbacions causades per l'entorn.⁵ En aquesta mateixa línia argumental, hom explica les diferències qualitatives dels electrons en els experiments de la física d'altres energies, fonamentalment aïllats, respecte llur manifestació en l'estudi de la

conductivitat, on prevalen les interaccions electró-fonó i electró-electró. L'estructura molecular s'associaria a estats quàntics, pertorbats per l'entorn i dependents del temps, pels que seria factible reconciliar les concepcions clàssica i quàntica, identificant les nocions de estructura molecular als màxims de la funció d'ona en la representació de posicions.

La *semblança molecular quàntica* manté el concepte clàssic d'estructura i usa les funcions de densitat de probabilitat electrònica, en quant que observables essencials per la representació de les molècules. Les mesures de semblança molecular, definides matemàticament com la projecció normalitzada de les funcions de densitat electrònica, quantifiquen els efectes estèrico-electrònics en les propietats de la matèria

* * *

Aquesta Tesi Doctoral, titulada *Desenvolupament computacional de la semblança molecular quàntica*, tracta fonamentalment els aspectes de càlcul de mesures de semblança basades en la comparació de funcions de densitat electrònica.

El primer dels capítols, *Semblança quàntica*, és introductori. Es descriuen les funcions de densitat de probabilitat electrònica, la seva obtenció i significança en el marc de la mecànica quàntica. Se n'expliciten els aspectes essencials i les condicions matemàtiques a satisfer, cara a una millor comprensió

dels models de densitat electrònica proposats. S'intenta presentar les densitats electròniques, mencionant els teoremes de Hohenberg i Kohn i esquematitzant la teoria de Bader, com les magnituds fonamentals per la descripció de les molècules i la comprensió de les propietats moleculars i de l'existència de grups funcionals. En aquest punt, els conceptes de semblança molecular quàntica i de semblança d'àtoms en molècules resulten tant necessaris com evidents.

El capítol *Models de densitats electròniques moleculars* descriu procediments computacionals d'ajust de densitats *ab initio* a models constituïts per expansions de gaussianes $1s$ centrades en els nuclis. Aquestes expansions són necessàries a causa de la complexitat i alt cost de les integrals de semblança *ab initio*. El primer d'aquests procediments el constitueixen els algorismes implementats en els programes *AtFit* i *MolFit*. Es tracta el problema computacional de l'optimització, mal condicionada, d'exponents i coeficients de les expansions gaussianes. El programa *AtFit* determina exponents atòmics de l'expansió a usar-se en l'ajust de densitats moleculars proporcionat per *MolFit*. Tanmateix, les restriccions físico-matemàtiques de les densitats electròniques solament s'introdueixen de manera rigorosa en el segon dels procediments, el que hem anomenat *Atomic Shell Approximation (ASA)*. Aquest procediment, implementat en el programa *ASAC*, parteix d'un espai funcional quasi complet i selecciona variacionalment les funcions o capes de l'expansió, d'acord als requisits de no negativitat de les distribucions de probabilitat. La qualitat d'aquestes densitats i de les mesures de semblança derivades es verifica abastament al llarg del capítol. Aquest model *ASA* s'estén a representacions dinà-

miques, físicament més acurades, en quant que afectades per les vibracions nuclears, cara a una exploració de l'efecte de l'esmoreïment dels pics nuclears en les mesures de semblança molecular. El procediment ASA, explícitament consistent amb les condicions de N-representabilitat, s'aplica finalment a la determinació directe de densitats electròniques hidrogenoides, en un context de teoria del funcional de la densitat.

El capítol *Maximització global de la funció de semblança* presenta algorismes per la determinació de la sobreposició màxima de les densitats electròniques moleculars. Les mesures de semblança molecular quàntica s'identifiquen amb el màxim solapament, de manera es *mesuri* la *distància* entre les molècules, independentment dels sistemes de referència on es defineixen les densitats electròniques. La representació gràfica de les sobreposicions moleculars destaca les similituds i diferències estructurals, essent cabdal en la determinació de farmacòfors. Partint de la solució global en el límit de densitats infinitament compactades en els nuclis, es proposen tres nivells de aproximació per l'exploració de la funció de semblança i la identificació del màxim global. Es proposa també la parametrització de les integrals de recobriment a través d'ajustos a funcions lorentzianes com a tècnica d'acceleració computacional.

El capítol *Semblances d'àtoms en molècules* descriu un algorisme de comparació dels àtoms de Bader, o regions tridimensionals delimitades per superfícies de flux zero de la funció de densitat electrònica. El caràcter quanti-

tatiu d'aquestes semblances possibilita la mesura rigorosa de la noció química de transferibilitat d'àtoms i grups funcionals. Les superfícies de flux zero i els algorismes d'integració usats han estat publicats recentment i constitueixen l'aproximació més acurada pel càlcul de les propietats atòmiques.

Finalment, en el capítol *Semblances en estructures cristal·lines* es proposa un procediment d'anàlisi de semblança estructural, aplicat a l'estudi de superconductors basats en el bis-etilenditio-tetrafulvalè o BEDT-TTF. D'acord a la teoria Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS), la superconductivitat apareix influïda per interaccions electró-fonó, relacionades amb l'estructura cristal·lina del material. Les vibracions dels cristalls, en una aproximació isotròpica i usant potencials d'empaquetament àtom-àtom, són expressables en termes de les distribucions atòmiques radials, característiques de cada estructura cristal·lina, i dels paràmetres del model de potencial, que, donat el camp de forces, són *universals*. La projecció de les funcions distribució radial sobre determinades funcions auxiliars, relacionades amb aquests potencials, permetran definir uns vectors, descriptors de l'estructura de cada cristall. Aleshores, les mesures de semblança cristal·lina es definiran com les distàncies euclídiades entre els punts/vectors.

Conclouen aquesta tesi un apèndix que conté el programa ASAC d'ajust a densitats electròniques *ab initio*, i un capítol final amb referències bibliogràfiques.

C. SEMBLANÇA QUÀNTICA

The idea of molecular structure is irreducible in classical chemistry in the sense that it is not derived from other more primitive notions; in contrast, in quantum chemistry we can, in principle start from a characterization of molecules in terms of more elementary particles (electrons and nuclei) which are described by an equation of motion and we might therefore expect such a theory to provide a deductive account of the behavior of molecules in which molecular structure is a derived concept. Quantum chemistry however has not as yet achieved this result, and instead the notion of molecular structure remains a stark mystery which, like revelation for some theologians, is simply said to be demanded by the known facts.

R. G. Woolley

Qualsevol sistema físic es descriu completament, en el marc de la mecànica quàntica, per a un *vector d'estat* de l'espai funcional de Hilbert. En aquest marc, els *observables* físics s'associen a operadors autoadjunts, els valors propis dels quals corresponen als valors possibles de la mesura de l'observable. El valor esperat de l'observable A , amb operador associat \mathbf{A} i per un sistema en un estat Ψ , és la integral

$$\langle A \rangle_{\Psi} = \langle \Psi | \mathbf{A} | \Psi \rangle, \quad (\text{C.1})$$

on la notació de Dirac introduïda indica integració respecte el conjunt de variables de la funció d'ona. L'evolució temporal de l'estat Ψ està determinada, en mecànica quàntica no relativista, per l'hamiltonià del sistema, l'operador associat a l'observable energia, i l'equació de Schrödinger⁶,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \mathbf{H}(t)\Psi(t). \quad (\text{C.2})$$

L'hamiltonià \mathbf{H} és característic del sistema físic i de la natura de les seves interaccions energètiques. En sistemes aïllats els hamiltonians són independents del temps i l'evolució dels estats està modulada simplement per un factor de fase,

$$\Psi(t) = e^{\frac{-i\mathbf{H}t}{\hbar}} \Psi(0). \quad (\text{C.3})$$

La *imatge de Schrödinger* de la mecànica quàntica refereix el vector d'estat Ψ a la base de les funcions pròpies de posició, espacials i de spin, de les partícules constituents dels sistema físic. Aleshores les components del vector d'estat són una funció contínua, la *funció d'ona* $\Psi(\mathbf{X},t)$, de les coordenades \mathbf{X} de les partícules del sistema. L'*estructura* del sistema en l'estat $\Psi(\mathbf{X},t)$, entesa com a mesura del valor esperat de les posicions de les partícules, es concreta, en mecànica quàntica, en el coneixement de les *distribucions de densitat de probabilitat* $\rho(\mathbf{X},t)$ donades pel mòdul de la funció d'ona,

$$\rho(\mathbf{X},t) = \Psi^*(\mathbf{X},t)\Psi(\mathbf{X},t). \quad (\text{C.4})$$

En estats *purs*, estats propis de l'hamiltonià \mathbf{H} , les densitats de probabilitat són independents del temps en què es mesuren, indicant-se aleshores

$$\rho(\mathbf{X}) = \Psi^*(\mathbf{X},0)\Psi(\mathbf{X},0). \quad (\text{C.5})$$

En l'estudi dels *estats estacionaris* de sistemes moleculars, és habitual desacoblar els moviments electrònics i nuclears, segons l'*aproximació de Born-Oppenheimer*⁷. El moviment electrònic es resol separatament per posici-

ons *fixes* dels nuclis i , aleshores, s'obté el moviment nuclear en la hipersuperfície del potencial electrònic. Així, l'*estructura electrònica* corresponent a cada una de les configuracions nuclears és

$$\rho_e(\mathbf{X}_e; \mathbf{X}_n) = \Psi_e^*(\mathbf{X}_e; \mathbf{X}_n) \Psi_e(\mathbf{X}_e; \mathbf{X}_n), \quad (\text{C.6})$$

on s'ha indicat explícitament la dependència paramètrica respecte el conjunt \mathbf{x}_n de coordenades nuclears. Els estats estacionaris electrònics són les funcions d'ona solució de l'equació

$$\mathbf{H}_e(\mathbf{X}_n) \Psi_e(\mathbf{X}_e; \mathbf{X}_n) = E_e(\mathbf{X}_n) \Psi_e(\mathbf{X}_e; \mathbf{X}_n), \quad (\text{C.7})$$

on l'hamiltonià electrònic \mathbf{H}_e és

$$\mathbf{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (\text{C.8})$$

Aleshores, seguint amb l'aproximació adiabàtica, la determinació dels estats moleculars passarà per la resolució de l'equació de valors i vectors propis

$$\mathbf{H}_n \Psi_n(\mathbf{X}_n) = E_n \Psi_n(\mathbf{X}_n), \quad (\text{C.9})$$

amb l'hamiltonià nuclear afectiu

$$\mathbf{H}_n = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha} \nabla_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha < \alpha'} \frac{Z_{\alpha} Z_{\alpha'}}{r_{\alpha\alpha'}} + E_e(\mathbf{X}_n). \quad (\text{C.10})$$

El conjunt de totes les possibles posicions nuclears defineixen l'*espai de configuració nuclear reduïda*. Els elements d'aquest espai són classes d'equivalència de configuracions nuclears, que es poden transformar entre elles per translacions i rotacions rígides. Els canvis conformacionals i la reactivitat química, descrits per les relacions d'energia del sistema, són camins en l'espai de configuració nuclear. Aquest espai constitueix una mètrica on les distàncies entre dues classes d'equivalència proporcionen una *mesura intrínseca de sem-*

*blanca*⁸ aplicable a l'estudi de la reactivitat, en els aspectes en que aquesta no és associable a una molècula individual, com l'existència de regions polars o de densitats π , sinó a interaccions intermoleculares.⁹

Les distribucions de probabilitat electrònica $\rho_e(\mathbf{X}_e; \mathbf{X}_n)$ contenen la informació necessària per determinar les propietats d'una molècula en la conformació \mathbf{X}_n . Els conceptes químics fonamentals, com els ordres i dureses d'enllaç, polaritzabilitats, interaccions estèriques, o *formes* i *volums* moleculars, es deriven formalment i rigorosa de les estructures electròniques ρ_e . L'anàlisi i comparació d'aquestes distribucions electròniques constitueix l'essència i el fonament de la *semblança molecular quàntica*.

C.1 Matrius de densitat

Una descripció complerta d'un estat N-electrònic molecular, equivalent a la proporcionada per la funció d'ona, es pot expressar a través de la definició de quantitats del tipus

$$\gamma_N(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 \dots \mathbf{x}'_N, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N) \equiv \Psi_N(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 \dots \mathbf{x}'_N) \Psi_N^*(\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N). \quad (\text{C.11})$$

A causa d'aquesta estructura bivariant, de dependència respecte dos conjunts de variables espai-spin, γ_N s'anomena *matriu de densitat d'ordre N*.

Generalitzant, hom defineix els *operadors densitat*

$$\hat{\gamma}_N \equiv |\Psi_N\rangle\langle\Psi_N|, \quad (\text{C.12})$$

equivalents a les matrius de densitat quan se'ls refereix a la representació de coordenades.

El valor esperat de la mesura de qualsevol observable físic A , associat a l'operador hermític \mathbf{A} , és aleshores expressable en termes de l'operador densitat, de manera que

$$\langle \mathbf{A} \rangle = \text{tr}(\hat{\gamma}_N \mathbf{A}) = \text{tr}(\mathbf{A} \hat{\gamma}_N). \quad (\text{C.13})$$

En el cas de sistemes en estats *mescla*, estats no propis del hamiltonià, hom pot expandir l'operador densitat en termes del conjunt complet d'estats purs, en la forma

$$\hat{\Gamma}_N = \sum_i p_i |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|, \quad (\text{C.14})$$

on p_i és l'ocupació del corresponent estat pur $|\Psi_i\rangle$, de manera que el valor esperat de l'observable A sigui

$$\langle \mathbf{A} \rangle = \text{tr}(\hat{\Gamma}_N \mathbf{A}). \quad (\text{C.15})$$

C.1.1 Matrius de densitat reduïdes

Els operadors corresponents a observables físics involucren normalment les coordenades espacials de no més de dos electrons. Això suggereix la definició de les *matrius de densitat reduïda* i les *matrius de densitat sense spin*, que simplifiquen el càlcul dels valors esperats. La matriu de densitat reduïda d'ordre p s'obté integrant γ_N respecte les $N-p$ variables restants, essent

$$\gamma_p(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 \dots \mathbf{x}'_p, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_p) \equiv \quad (\text{C.16})$$

$$\left(\begin{matrix} N \\ p \end{matrix} \right) \int \dots \int \gamma_N(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 \dots \mathbf{x}'_p \mathbf{x}_{p+1} \dots \mathbf{x}_N, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_p \mathbf{x}_{p+1} \dots \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_{p+1} \dots d\mathbf{x}_N.$$

Aleshores, les matrius reduïdes de segon i primer ordre són

$$\gamma_2(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int \gamma_N(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 \mathbf{x}_3 \dots \mathbf{x}_N, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \mathbf{x}_3 \dots \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \quad (\text{C.17})$$

i

$$\gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) = N \int \dots \int \gamma_N(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N, \quad (\text{C.18})$$

respectivament, i els valors esperats d'observables associats als operadors bi i monoelectrònics se simplifiquen a

$$\langle \mathbf{A}_2 \rangle = tr(\mathbf{A}_2 \gamma_N) = \iint [\mathbf{A}_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \gamma_2(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2)]_{\mathbf{x}'_1=\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_2=\mathbf{x}_2} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (\text{C.19})$$

i

$$\langle \mathbf{A}_1 \rangle = tr(\mathbf{A}_1 \gamma_N) = \int [\mathbf{A}_1(\mathbf{x}_1) \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1)]_{\mathbf{x}'_1=\mathbf{x}_1} d\mathbf{x}_1, \quad (\text{C.20})$$

respectivament.

C.1.2 Densitat electrònica

La integració de les matrius de densitat reduïdes (C.17) i (C.18) respecte les coordenades d'spin condueix a les expressions

$$\rho_2(\mathbf{r}'_1 \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) = \iint \gamma_2(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) ds_1 ds_2 \quad (\text{C.21})$$

i

$$\rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) = \int \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) ds_1, \quad (\text{C.22})$$

suficients per determinar els valors esperats dels observables amb operadors associats independents dels spins.

La informació referent al nombre d'electrons per unitat de volum en un sistema en l'estat Ψ serà la diagonal de la matriu de densitat de primer ordre (C.22),

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1). \quad (\text{C.23})$$

La funció $\rho(\mathbf{r})$ és l'anomenada *densitat electrònica* o *densitat de càrrega*. La descripció reduïda de l'estat quàntic d'un sistema en termes de la densitat electrònica és tridimensional i associable a l'espai *real*.

Hom pot considerar l'operador observable

$$\hat{\rho} = \sum_i^N \delta(\hat{\mathbf{r}}_i - \mathbf{r}), \quad (\text{C.24})$$

tal que, el corresponent valor esperat o mesurat és la densitat electrònica $\rho(\mathbf{r})$.¹⁰

C.1.3 Densitats electròniques experimentals

La densitat de càrrega $\rho(\mathbf{r})$ és la propietat fonamental que es mesura en els experiments de dispersió coherent de raigs X. L'operador que descriu la interacció dels raigs X amb els electrons, és, en l'aproximació de Born, la suma de les interaccions unielectròniques

$$\sum_k e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)\cdot\mathbf{r}_k}, \quad (\text{C.25})$$

on \mathbf{k}_0 i \mathbf{k} són els vectors d'ona dels raigs X incidents i dispersats per l'electró en la posició \mathbf{r}_k , respectivament. La natura unielectrònica de (C.25) i la indistigibilitat dels electrons possibiliten escriure el *factor de dispersió de raigs X* com

$$f(s) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (\text{C.26})$$

on

$$s = |\mathbf{k} - \mathbf{k}_0| = \frac{4\pi s \sin(\theta)}{\lambda}. \quad (\text{C.27})$$

Experimentalment hom mesura la relació de la intensitat dispersada respecte la incident, per una longitud d'ona λ , i per diferents angles de dispersió θ . Aquesta mesura és proporcional a $f(s)^2$, donant, per transformada de Fourier, la densitat de càrrega $\rho(\mathbf{r})$. En els cristalls, per causa de la seva simetria translacional, es defineix el *factor d'estructura* en els diferents plans cristal·logràfics, identificats pels índexs de Miller $h, k, i l$, de manera que

$$F(\mathbf{h}) = F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j}, \quad (\text{C.28})$$

amb f_j essent el factor de dispersió de l'àtom ocupant la posició \mathbf{r}_j en la cel·la unitat. El vector \mathbf{h} agrupa les tres components $h/a, k/b$ i l/c , essent a, b i c les dimensions de la cel·la unitat. Aleshores la densitat de càrrega és

$$\rho(\mathbf{r}) = V^{-1} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}}, \quad (\text{C.29})$$

on V és el volum de la cel·la unitat. Els maximitzadors de la densitat electrònica $\rho(\mathbf{r})$ coincideixen aproximadament, vegi's la **Taula C.1**, amb les posicions

nuclears,* permetent aleshores el factor d'estructura F_{hkl} la identificació de l'arranjament espacial dels àtoms en el cristall. Les densitats experimentals difereixen de les calculades usualment pel fet que les primeres corresponen a mitjanes temporals respecte desplaçaments nuclears.

XF	X	F
HF	0.052014	0.000008
LiF	0.000055	0.000002
NaF	0.000001	0.000002

Taula C.1. Distància atractor-nucli per fluorurs i densitats MP2/6-311G, en unitats atòmiques.**

C.1.4 La densitat electrònica i la N-representabilitat

La densitat electrònica, en quant que distribució de probabilitat unielectrònica, es deriva formalment de la integració del mòdul de la funció d'ona, o representació conjunta dels N electrons del sistema. Les condicions necessàries i suficients perquè una funció matemàtica, de les coordenades de només un electró, correspongui a aquesta integral de la funció d'ona d'algun dels estats antisimètrics accessibles, s'anomenen *condicions de N-representabilitat*. Gil-

* Han estat identificats màxims no nuclears, teòricament (W. C. Cao, C. Gatti, P. J. Macdougall, R. F. W. Bader. *Chem. Phys. Lett.* **141**, 380 (1987)) i experimentalment (B. B. Iversen, F. K. Larsen, M. Souhassou, M. Takata. *Acta Cryst.* **B51**, 580 (1995)). Tanmateix, els valors d'aquests màxims són molt inferiors als nuclears.

bert i Lieb demostraren que una densitat $\rho(\mathbf{r})$ és N-representable si és no negativa,

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0, \quad (\text{C.30})$$

està normalitzada,

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad (\text{C.31})$$

i aconsegueix

$$\int |\nabla \rho(\mathbf{r})|^{1/2} d\mathbf{r} < \infty, \quad (\text{C.32})$$

o, equivalentment, si el valor esperat de l'energia cinètica associada no divergeix.¹¹

C.1.5 Teoremes de Hohenberg-Kohn

Les successives integracions del mòdul de la funció d'ona per la obtenció de la densitat $\rho(\mathbf{r})$ han comportat una reducció d'informació en $\Psi^* \Psi$. És evident que part d'aquesta informació és innecessària, a causa de la natura bi-electrònica de les interaccions coulòmbiques i de la indistingibilitat dels electrons. Tanmateix, i per estats fonamentals, la densitat $\rho(\mathbf{r})$, i no pas la matriu reduïda $\gamma_2(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$, és la variable fonamental, en quant que permet reconstruir tota la informació N-electrònica continguda en la funció d'ona, i en quant que és determinable directament, no només per quadratura. És el que estableixen el primer i segon teoremes de Hohenberg i Kohn¹²:

- **Teorema I.** *El potencial extern $v(\mathbf{r})$, originat pels nuclis, apareix determinat, excepte un terme constant, per la densitat electrònica $\rho(\mathbf{r})$.*

- **Teorema II.** *Per a una densitat de prova $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, tal que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ i $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, s'obté que $E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}]$, essent $E_v[\tilde{\rho}]$ el funcional de l'energia.*

El primer teorema és d'acceptació immediata. Puix que $\rho(\mathbf{r})$ determina $v(\mathbf{r})$ i N , aleshores $v(\mathbf{r})$ determinarà també l'hamiltonià i la funció d'ona de l'estat fonamental. El segon teorema és el principi variacional de l'energia, en el que es fonamenta la *teoria del funcional de la densitat*.¹³

C.2 Àtoms en molècules

The orbital model has, however, been extended beyond its intended use of predicting and providing an understanding of the electronic structure of a system, by associating the forms of individual orbitals with the assumed localized pairs of bonded or non-bonded electrons, and by attempting to define atomic properties in terms of coefficients of atomic-centered basis functions appearing in the expansion of molecular orbitals. These steps are admittedly arbitrary, as are attempts to define atoms through a partitioning of the Hamiltonian operator. This latter step violates the indistinguishability of the electrons from the outset.

R. F. W. Bader

Molts conceptes químics emprats en la racionalització de propietats moleculars es fonamenten implícitament en l'existència d'una estructura tridimensional divisible en subunitats o grups funcionals. Aquesta estructura tridimensional és present en la funció mecano-quàntica de distribució de probabilitat electrònica. Les característiques topològiques dominants en la funció de distribució electrònica són les cúspides originades pels potencials nuclears, que lliguen els electrons al sistema. Aquests màxims* o *attractors* determinen les coordenades nuclears \mathbf{R}_a , i, a través de la condició de cúspide¹⁴

$$\lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}_a} [d\rho(\mathbf{r}) / d\mathbf{r}] = -2Z_a \rho(\mathbf{R}_a), \quad (\text{C.33})$$

el nombre atòmic Z_a . Els detalls de la topologia de la distribució electrònica resulten evidents analitzant el camp vectorial derivat de $\rho(\mathbf{r})$ a través de

* Els màxims de la funció de distribució electrònica en les posicions nuclears presenten en la cúspide una discontinuïtat en les derivades (W. A. Kato, *Commun. pure appl. Math.* **10**, 151 (1957)), que estrictament no permet la classificació d'aquests punts extrems. Tanmateix,

l'operador gradient, $\nabla\rho(\mathbf{r})$. L'anàlisi de les *línies de gradient*, originades als atractors i tangents al gradient, proporciona la connectivitat química i delimita regions de l'espai tridimensional on les lleis mecano-quàntiques, teoremes del virial i Ehrenfest, s'hi acompleixen. La identificació d'aquestes regions *virials* als diferents àtoms de la molècula fou primerament formulada per Bader en la seva teoria *d'àtoms en molècules (Atoms In Molecules)*¹⁵.

En la teoria *AIM*, les línies de gradient amb origen i final en punts atractors s'anomenen *línies d'enllaç*. Revelen la presència d'interaccions interatòmiques i són condició necessària i suficient, quan el sistema està en una configuració d'equilibri, perquè els dos nuclis estiguin químicament enllaçats¹⁶ o en repulsió estèrica¹⁷. El mínim de la densitat electrònica al llarg d'una línia d'enllaç es un punt crític de $\rho(\mathbf{r})$ anomenat *punt d'enllaç*. Cada un dels punts d'enllaç del sistema molecular pertany a una superfície diferent formada pel conjunt de punts \mathbf{r} que acompleixen la relació

$$S(\mathbf{r}) \equiv \{ \mathbf{r} / \mathbf{n}(\mathbf{r}) \cdot \vec{\nabla}\rho(\mathbf{r}) = 0 \} \quad (\text{C.34})$$

on $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ és el vector normal a la superfície. Són les *superfícies de flux zero*. El conjunt de superfícies que tallen per les línies d'enllaç originades en un determinat atractor delimiten una conca Ω o regió de l'espai tridimensional. Aleshores, els àtoms de Bader es defineixen com **la unió de l'atractor i la seva conca**. En **Figura C.1** s'hi representen els punts crítics i les línies de gradient de $\rho(\mathbf{r})$. Es pot observar que les línies d'enllaç descriuen la connectivitat química

sempre existeix una funció homeomòrfica i quasi-coincident a la funció densitat amb derivades contínues en els pics nuclears.

de la molècula. La representació de les superfícies de flux zero determinat de la conca d'un dels àtoms d'hidrogen es pot veure en la **Figura C.2**.

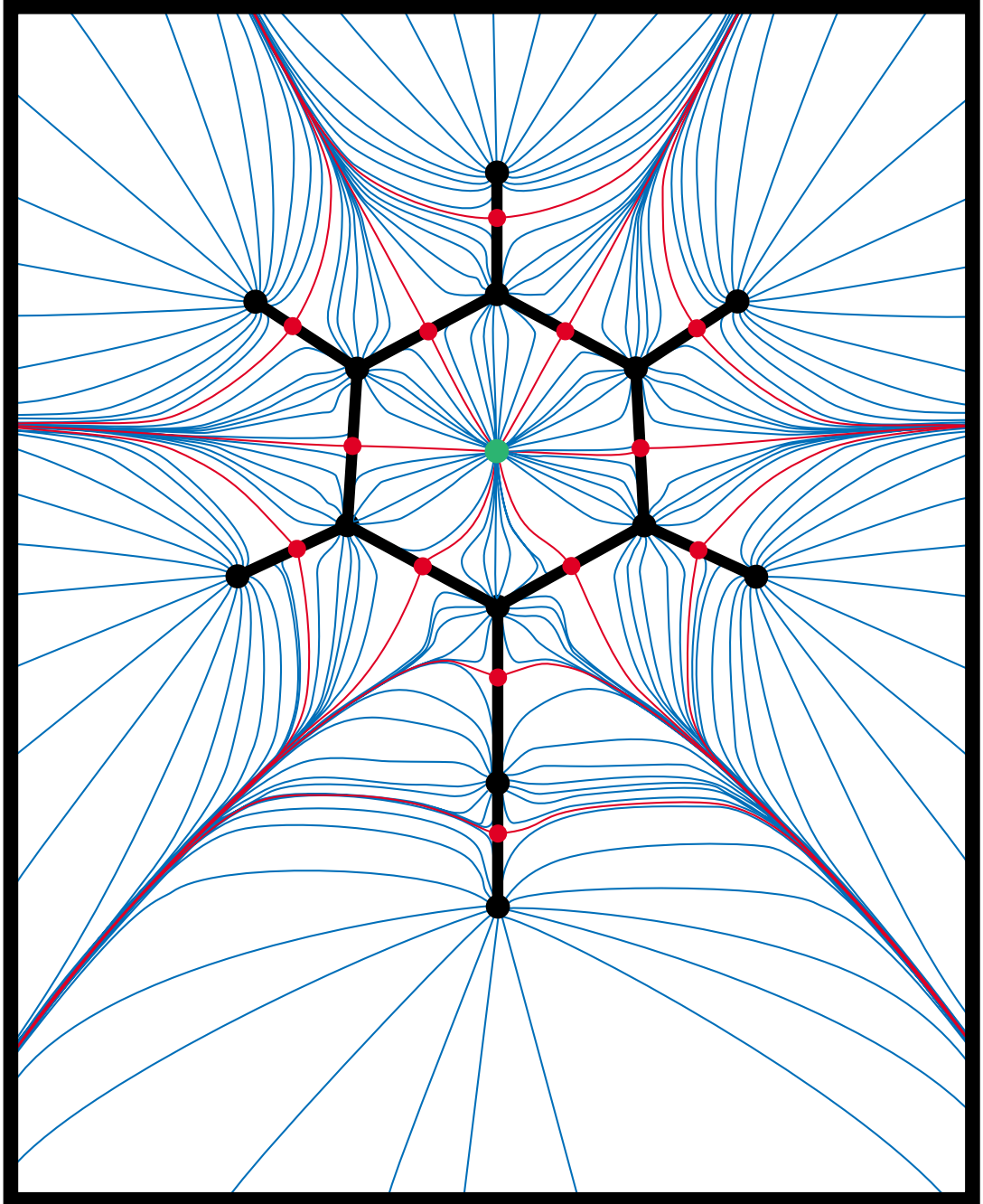


Figura C.1 Línies de gradient (figura cedida amablement per B. B. Stefanov i J. Cioslowski).



Figura C.2 Representació de les superfícies de flux zero delimitant les conques dels àtoms de la molècula de guanidinium_1 (figura cedida amablement per B. B. Stefanov i J. Cioslowski).

La teoria d'àtoms en molècules proporciona definicions rigoroses d'enllaç químic, càrregues, moments multipolars i energies atòmiques. Conceptes fonamentals per a la comprensió de l'enllaç químic, com interaccions estèriques,¹⁸ ordres d'enllaç covalents,¹⁹ ionicitats d'enllaç,²⁰ electronegativitats d'àtoms i grups funcionals,²¹ i semblances d'àtoms en molècules, són immediatament quantificables. Aquestes definicions quantitatives constitueixen un conjunt d'eines interpretatives amb les quals l'estructura electrònica molecular es pot analitzar en termes de vertaders observables.²²

C.2.1 Propietats atòmiques

Les propietats atòmiques es determinen per la integració de la funció *densitat de propietat* definida en la conca de l'àtom. Així, el valor esperat de la propietat associada a un operador \mathbf{A} és

$$A(\Omega) \equiv \langle A \rangle_{\Omega} = \int_{\Omega} d\tau \rho_A(\mathbf{r}), \quad (\text{C.35})$$

on la densitat de propietat $\rho_A(\mathbf{r})$ es determina pel principi de variació atòmica

$$\rho_A(\mathbf{r}) = \frac{N}{2} \int d\tau' \{ \Psi^* \mathbf{A} \Psi + (\mathbf{A} \Psi)^* \Psi \}. \quad (\text{C.36})$$

D'acord amb les equacions (C.35) i (C.36) cada subsistema, àtom o agrupació d'àtoms, contribueix additivament al total de la propietat del sistema, essent

$$\langle A \rangle = \sum_{\Omega} A(\Omega). \quad (\text{C.37})$$

Aquesta expressió és general, per a qualsevol propietat, vàlida tant per operadors monoelectrònics com per bielectrònics.

La població electrònica per un àtom en una molècula s'obté quan l'operador \mathbf{A} és la unitat, essent

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} d\tau \rho(\mathbf{r}). \quad (\text{C.38})$$

La càrrega neta en la conca de l'àtom s'obindrà per la suma de les contribucions electròniques i nuclears, obtenint-se

$$q(\Omega) = (Z_{\Omega} - N(\Omega))e. \quad (\text{C.39})$$

La polarització d'aquesta densitat de càrrega atòmica, la contribució electrònica al moment dipolar, s'obindrà promitjant la distància al nucli \mathbf{r}_{Ω} sobre la densitat

$$M(\Omega) = \int_{\Omega} d\tau \mathbf{r}_{\Omega} \rho(\mathbf{r}). \quad (\text{C.40})$$

L'energia d'un àtom en l'entorn molecular és purament electrònica i descomponible en un terme cinètic, $T(\Omega)$, i en un potencial, $V(\Omega)$,

$$E_e(\Omega) = T(\Omega) + V(\Omega). \quad (\text{C.41})$$

L'energia cinètica del subsistema solament esta definida quan aquest està delimitat per superfícies de flux zero.²³ Aquesta és també condició necessària i suficient per verificar-se la relació del virial,

$$V(\Omega) = -2T(\Omega). \quad (\text{C.42})$$

Aleshores l'energia potencial d'un àtom en una molècula és la mitjana del virial de les forces exercides en els seus electrons.

C.3 Semblança molecular

La semblança molecular quàntica es fonamenta en la comparació de les matrius de densitat electrònica, en quant que descripcions complertes dels estats moleculars.^{24,25} Els principis teòrics de la semblança quàntica se sintetitzen en la formulació dels *postulats de Mendeleev*.^{24g} Aquests postulats són els següents:

- **Postulat 0.** *Qualsevol sistema quàntic en un estat determinat està completament descrit pels elements del conjunt de matrius de densitat associades.*
- **Postulat I.** *Els sistemes quàntics poden ésser comparats a través de Mesures de Semblança Molecular Quàntica.*
- **Postulat II.** *La projecció d'un conjunt d'objectes quàntics en un espai n -dimensional és sempre possible.*
- **Postulat III.** *L'ordenació d'un conjunt d'objectes quàntics és factible.*

Les mesures de semblança molecular es defineixen com la sobreposició o projecció de les matrius de densitat electrònica. Concretament, les mesures de semblança *estructurals*, en quant que basades en la funció densitat, definida en l'espai tridimensional, s'identifiquen amb el màxim global de la funció de semblança

$$z_{AB}(\Omega) = \iint \rho_A(\mathbf{r}_1) \Theta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_B(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (\text{C.43})$$

de manera que el valor de la mesura sigui una comparació unívoca, i independent dels sistemes de referència on es defineixen les molècules A i B . La funció de semblança depèn del conjunt Ω de translacions i rotacions que especifiquen l'arranjament espacial de les dues molècules, i d'un operador bielectrònic $\Theta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ que pondera i particularitza la mesura de semblança. Una mesura normalitzada de semblança apareix en definir-se l'*índex de Carbó*

$$C_{AB} \equiv z_{AB} (z_{AA} z_{BB})^{-1/2}, \quad (\text{C.44})$$

que inscriu els valors de les mesures en l'interval de zero a u.

Establerts els postulats i definides les mesures de semblança quàntica, es proposa la *conjectura de Mendeleev*^{24g},

- **Conjectura.** *L'ordenació dels objectes indueix un ordre sobre les relacions implícites entre el conjunt d'objectes i les seves propietats.*

Aquesta conjectura fonamenta l'aplicació de la semblança molecular quàntica en la identificació de relacions *estructura-propietat* i *estructura-activitat*.

C.4 Semblances d'àtoms en molècules

La comprensió i predicció del comportament químic de les molècules es fonamenta en l'assumpció de transferibilitat de les propietats d'àtoms i grups funcionals. Tanmateix, la quantificació del grau de transferibilitat ha estat un problema de resolució difícil, i poques són les dades disponibles a la literatura química. La progressiva aplicació de la mecànica quàntica a les ciències químiques ha permès de disposar de tècniques quantitatives per a la caracterització i comparació de molècules, però no pas pels grups funcionals, que han estat conceptes aliens, fins a l'aparició de la relativament recent teoria d'*Àtoms en Molècules* de Bader, a la imatge mecano-quàntica de sistema molecular. La transferibilitat dels grups funcionals, demostrada empíricament pel $-\text{CH}_2-$ en hidrocarburs, en termes de càrregues i moments dipolars²⁶, volums molars²⁷, calors de formació²⁸, polaritzabilitats²⁹ i susceptibilitats magnètiques³⁰, indicaria la possibilitat de desenvolupament de noves metodologies per la determinació d'estructures electròniques per sistemes moleculars extensos, en les que la simple unió de les densitats atòmiques constituiria el punt de partida.³¹ La taxonomia quantitativa d'àtoms en molècules, i l'establiment de la seva transferibilitat a través de l'anàlisi de les formes atòmiques, constitueixen els primers passos per aquest desenvolupament. Les formes dels objectes, i en particular la dels àtoms en la teoria de *AIM*, es poden caracteritzar solament amb descriptors geomètrics.³² De tota manera, descriptors que involucrin la densitat electrònica són clarament preferibles per causa de la seva sensibilitat als detalls de la distribució de càrrega electrònica, $\rho(\mathbf{r})$.

Un descriptor que mesura el grau de semblança entre dos àtoms A i B presents en les molècules X i Y , respectivament, es definí com al màxim de la quantitat³³

$$S_{A(X),B(Y)} \equiv \left[\frac{\int_{\Omega_{AB}} \rho_X(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int_{\Omega_A} \rho_X(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} \right] \left[\frac{\int_{\Omega_{BA}} \rho_Y(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int_{\Omega_B} \rho_Y(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} \right]. \quad (\text{C.45})$$

Les integrals en el numerador estan definides en la regio d'interseccio de les conques atomiques Ω_A i Ω_B , escrivint-se en notacio de teoria de conjunts

$$\Omega_{AB} = \Omega_{BA} = \Omega_A \cap \Omega_B. \quad (\text{C.46})$$

L'index $S_{A(X),B(Y)}$ és solament funció de la orientació relativa de les dues conques,

$$S_{A(X),B(Y)} = S_{A(X),B(Y)}(\theta_1, \theta_2, \theta_3), \quad (\text{C.47})$$

pel fet que hom assumeix que el maximitzador sobreposa sempre les coordenades dels atractors. La definició (C.45) comporta que la mesura de semblança satisfà les inigualtats

$$0 < S_{A(X),B(Y)} \leq 1, \quad (\text{C.48})$$

essent solament igual a la igualtat en el cas límit d'àtoms A i B idèntics. Orientativament, índexs de semblança entre àtoms de la mateixa espècie química però enllaçats a diferents elements poden presentar valors de l'ordre de 0.6,³³ mentre que per àtoms igualment enllaçats i en diferencies en segons veïns els valors excedeixen normalment el valors de 0.99.³⁴

D. MODELS DE DENSITATS ELECTRÒNIQUES

In experimental philosophy we are to look upon propositions inferred by general induction from phenomena as accurately or very nearly true, notwithstanding any contrary hypotheses that may be imagined, till such time as other phenomena occur, by which they may either be made more accurate or liable to exceptions.

I. Newton

Expandir els estats electrònics moleculars segons el model orbitalic *LCAO* proporciona una representació de la funció de densitat electrònica consistent en els productes de les funcions orbitals

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \chi_{\mu}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}) \chi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu}), \quad (\text{D.1})$$

essent $\chi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu})$ i $\chi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu})$ funcions centrades, generalment, en les coordenades nuclears \mathbf{R}_{μ} i \mathbf{R}_{ν} , respectivament, i essent els coeficients $P_{\mu\nu}$ els elements de la matriu de densitat, provinents de la integració de la funció d'ona. Expansions infinites del tipus (D.1) admeten la projecció en desenvolupaments centrats exclusivament en els diferents centres atòmics³⁵, possibilitant representacions de la densitat molecular constituïdes per contribucions *pseudo-atòmiques*³⁶,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_a \rho_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a). \quad (\text{D.2})$$

Els termes $\rho_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)$ apareixen, d'acord amb el *model harmònic multipolar*^{37,36}, en la forma

$$\rho_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) = \sum_{l=0}^L \left[\sum_{m=0}^l C_{alm}^e B_{alm}^e(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) + \sum_{m=0}^l C_{alm}^o B_{alm}^o(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) \right], \quad (\text{D.3})$$

on C_{alm}^e i C_{alm}^o són els coeficients de les funcions de base

$$B_{alm}^e(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) = (4\pi)^{-1} R_{al}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) P_l^m(\cos\theta_a) \cos m\varphi_a \quad (\text{D.4})$$

i

$$B_{alm}^o(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) = (4\pi)^{-1} R_{al}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) P_l^m(\cos\theta_a) \sin m\varphi_a, \quad (\text{D.5})$$

respectivament. Les funcions $R_{al}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)$ representen l'evolució radial del multipol d'ordre l -èssim de a , mentre que els polinomis associats de Legendre, P_l^m , en descriuen la dependència angular. El model harmònic multipolar proporciona una imatge correcte de les deformacions d'enllaç³⁶. Així, quan s'usen conjuntament aquest model i desenvolupaments multi-cèntrics³⁸, del tipus (D.1), apareixen fortes correlacions, entre ambdós conjunts de paràmetres, en el refinament per mínims quadrats de densitats experimentals³⁹. Usualment, l'expansió (D.3) es rescric en forma aproximada, valent-se de la quasi esfericitat de les capes electròniques properes als atractors, en la forma^{40,41}

$$\rho_a(\mathbf{r}_a) = n_c \rho_a^{\text{core}}(\mathbf{r}_a) + n_v \kappa^3 \rho_a^{\text{valence}}(\kappa \mathbf{r}_a) + \quad (\text{D.6})$$

$$\sum_{l=0}^L \kappa^{l^3} R_l(\kappa \mathbf{r}_a) \sum_{m=0}^l P_l^m y_{lm}(\theta_a, \varphi_a).$$

Les densitats ρ_a^{core} i ρ_a^{valence} corresponen a una divisió en distribucions electròniques interna i de valència, esfèriques, i normalitzades a la unitat, de l'àtom a aïllat. Els termes n_c i n_v indiquen les poblacions respectives. L'anisotropia en la

distribució de valència, i de manera similar a l'expansió (D.3), es descriu pels harmònics esfèrics $y_{lm}(\theta_a, \varphi_a)$. Aquest model (D.6) és l'anomenat *formalisme de κ* .⁴⁰ En la seva expressió més simple s'omet l'anisotropia, quedant finalment com

$$\rho_a(\mathbf{r}_a) = n_c \rho_a^{core}(\mathbf{r}_a) + n_v \kappa^3 \rho_a^{valence}(\kappa \mathbf{r}_a). \quad (\text{D.7})$$

La millora respecte el model purament *promolecular*^{39,41}, constituït per les contribucions d'àtoms lliures, es limita a la descripció radial, a través del paràmetre variacional κ , i a la possibilitat de transferència de càrrega, governada pel nombre d'ocupació n_v .

Els models de densitats electròniques moleculars compostes de pseudo-àtoms esfèrics han estat una aproximació indiscutiblement afectiva per la interpretació dels patrons de difracció de raigs X.⁴² Les deformacions respecte la simetria esfèrica dels àtoms en molècules són significants⁴³, especialment a les zones allunyades dels nuclis. Tanmateix, les grans concentracions electròniques, a les proximitats dels atractors, romanen pràcticament esfèriques, reduint a un segon terme efectes anisotròpics en la dispersió dels raigs X, o, com es comprovarà reiteradament en aquest capítol, en el càlcul de les mesures de semblança quàntica.

D.1 Ajust a densitats *ab initio*

Ajustar les densitats *ab initio* a models simplificats ha estat una necessitat a causa de la complexitat funcional de les distribucions obtingudes per

integració de la funció d'ona, apareixent àmpliament documentat.⁴⁴ La determinació variacional d'una densitat model $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, constituïda com a combinació lineal de les funcions de base $S_i(\mathbf{R}_a - \mathbf{r})$, esfèriques, radialment adequades i centrades a cada àtom a del sistema,

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_a \sum_{i \in a} n_i S_i(\mathbf{R}_a - \mathbf{r}), \quad (\text{D.8})$$

minimitza el residual, ε^2 , donat per l'equació

$$\varepsilon^2(\mathbf{n}) = \int \int (\rho(\mathbf{r}_1) - \tilde{\rho}(\mathbf{r}_1)) \Theta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) (\rho(\mathbf{r}_2) - \tilde{\rho}(\mathbf{r}_2)) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (\text{D.9})$$

Formalment, és indiferent si hom coneix la densitat *exacte* $\rho(\mathbf{r})$ en forma discreta, com és el cas de les experimentals i de les relativistes, o funcional, com usualment s'obtenen en els càlculs *ab initio* i de teoria del funcional de la densitat. Com que el residual ε^2 no serà mai estrictament zero, a causa de l'asfericitat i de l'ús de bases finites, hom pot preveure que, densitats particularitzades a un operador $\Theta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ milloraran la reproducció dels valors de les mesures de semblança associades a aquest operador.

Fixades les funcions de base $S_i(\mathbf{R}_a - \mathbf{r})$, els coeficients \mathbf{n}_0 minimitzant l'equació (D.9) s'obtenen resolent el sistema lineal,

$$\mathbf{n}_0 = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{t}. \quad (\text{D.10})$$

La matriu dels coeficients de les equacions, \mathbf{S} , és la mètrica de l'espai de les funcions $S_i(\mathbf{R}_a - \mathbf{r})$, essent l'element ij -èssim

$$s_{ij} = \int \int S_i(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_1) \Theta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) S_j(\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (\text{D.11})$$

El vector \mathbf{t} és, emprant el formalisme de Lagrange per introduir la restricció de normalització,

$$\mathbf{t} = \mathbf{t}' + \lambda \mathbf{m}. \quad (\text{D.12})$$

Les components del vector \mathbf{t}' corresponen als recobriments de la densitat exacte respecte cada una de les funcions de base,

$$t'_i = \iint \rho(\mathbf{r}_1) \Theta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) S_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (\text{D.13})$$

El multiplicador de Lagrange λ , restringint la integral de la densitat al nombre d'electrons N , és

$$\lambda = (N - \mathbf{m}^T \mathbf{S}^{-1} \mathbf{t}) (\mathbf{m}^T \mathbf{S}^{-1} \mathbf{m})^{-1}. \quad (\text{D.14})$$

Finalment, el vector \mathbf{m} considera la normalització de les funcions de base, que ha estat presa, concretament, com

$$m_i = \int S_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1. \quad (\text{D.15})$$

D.1.1 Densitats atòmiques: *AtFit*

One of the perennial problems that plagues, among others, the analyzers of isotope decay is the fitting of data by a series of exponential functions. How much of A and how much of B, decaying at known rates a and b , are in the sample whose activity was sampled at several times in the historic past? This question is quite tractable. Computationally we are being asked to fit only the parameters A and B in the equation $y=Ae^{-at}+Be^{-bt}$ when we have observed a sample at several times to produce a set of $\{t_i, y_i\}$ pairs. It is a simple least-squares fit that generally requires only a desk calculator. Unfortunately there is a companion problem that looks only slightly more complicated -until you try it! We again have $\{t_i, y_i\}$ readings from a radioactive sample, but the decaying materials are not known, hence the decay rates a and b must also be fitted. The answer to this problem lies in the chemical rather than the computer laboratory, and the sooner the hopeful innocent can be sent there and away from the computer room, the better off everyone will be. For it is well known that an exponential equation of this type in which all four parameters are to be fitted is extremely ill conditioned.

F. S. Acton

La resposta dels àtoms lliures enfront de pertorbacions externes és perfectament isotròpica. Les densitats electròniques corresponents a estats amb configuracions de capa o semicapa complerta són de simetria esfèrica⁴⁵, així com també les originades pels promigs dels estats atòmics degenerats, en el cas general. La dependència funcional de la distribució radial segueix la forma aproximada, a valors grans del radi r ,

$$\rho_a(r) \approx p(r)e^{-cZ_a r}, \quad (\text{D.16})$$

on p és un polinomi, c és una constant relacionada amb l'estructura en capes i Z_a és el nombre atòmic de l'àtom a .⁴⁶ Considerant la simetria esfèrica i la de-

pendència exponencial de la distribució radial, la densitat electrònica es expressable en termes de transformades integrals sobre la coordenada radial,

$$\rho_a(\mathbf{r}) = \int_0^{\infty} f_l(\zeta) e^{-\zeta|\mathbf{R}_a-\mathbf{r}|} d\zeta. \quad (\text{D.17})$$

En el cas que el nucli de la transformada sigui una funció gaussiana, l'aproximació de la integral (D.17) a una suma finita proporciona una representació de la densitat electrònica constituïda per superposicions de capes atòmiques, gaussianes $1s$,

$$\rho_a(\mathbf{r}) \approx \sum_i n_i S_i(\mathbf{R}_a - \mathbf{r}), \quad (\text{D.18})$$

on les funcions $S_i(\mathbf{R}_a - \mathbf{r})$ han estat normalitzades com

$$S_i(\mathbf{R}_a - \mathbf{r}) \equiv \left(\frac{\zeta_i}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\zeta_i(\mathbf{R}_a-\mathbf{r})^2}, \quad (\text{D.19})$$

de manera que els coeficients n_i s'identifiquin amb les poblacions de les capes.

Les funcions gaussianes, a causa de la simplicitat computacional de les seves integrals, han estat àmpliament usades, tant en la representació de les funcions d'ona *ab initio*, en la majoria de programes estàndard, com en la resolució de densitats experimentals⁴⁷, el càlcul de volums i superfícies moleculars⁴⁸, la caracterització de les formes moleculars⁴⁹, o en la definició de *densitats* de potencial electrostàtic per mesures de semblança molecular⁵⁰. A més, emprar únicament gaussianes $1s$ no impedeix tampoc la reproductibilitat de les distribucions electròniques radials. Així, i en aquesta línia, les bases habituals en càlculs de funcions d'ona involucren solament funcions $1s$ per expandir qualsevol de les subcapes de moment angular nul.⁵¹

A causa de la forta correlació entre coeficients i exponents en els desenvolupaments (D.18), l'ajust a les densitats *ab initio* ha estat realitzat de mane-

ra separada. Els exponents es determinaren escombrant el reixat de possibles combinacions, calculant a cada punt del reixat l'*error quadràtic integral*, el residual ε^2 , pels coeficients òptims. L'escombrat per l'obtenció de les capes o funcions de densitat atòmiques presenta varies dificultats. En primer lloc cal mencionar la intractabilitat del problema. Una exploració que emprí M funcions i consideri m particions del domini de la funció requerirà m^M optimitzacions lineals de $\varepsilon^2(\mathbf{n})$. En segon lloc, no és coneguda *a priori* una cota superior del valor de l'exponent màxim, que permetés estimar el domini de la funció $\varepsilon^2(\zeta)$. Aquestes dificultats en la obtenció de les capes atòmiques es resolgueren parcialment desenvolupant l'algorisme de *psuedo-escombrat*, en **Algorisme D.1**. En aquest procediment, es discretitza el vector ζ d'exponents en la forma $\zeta = p \mathbf{K}$, on p és el pas del reixat i el vector \mathbf{K} el punt en el reixat. Com que els sumands en l'expressió (D.18) es poden intercanviar, ordenant-los, per exemple, de major a menor, es considera la lligadura

$$\zeta_{i-1} < \zeta_i < \zeta_{i+1} \quad (\text{D.20})$$

entre els possibles valors dels exponents. Inicialment, els exponents es prenen com $\zeta_i = pi$ amb $i = 1, M$. Aleshores, l'exponent ζ_N s'incrementa en p , successivament, fins que m' increments seguits no hagin disminuït $\varepsilon^2(\mathbf{n})$. Aleshores, es fixa K_N en el valor òptim i seguidament s'incrementa l'exponent ζ_{N-1} en p . Si aquest canvi millora l'error quadràtic integral, es pren aquest valor per K_{N-1} i es torna a incrementar ζ_N . En el cas contrari, s'incrementaria ζ_{N-1} fins a un màxim de m' vegades, i si l'ajust no millorés, es passaria a incrementar l'exponent ζ_{N-2} . El programa comprova que, en variar funcions d'exponent

menor, no s'iguali ni se sobrepassi l'exponent de la funció següent. En cas que fos així, s'incrementaria també aquest últim. Sempre que hi ha disminució en l'error quadràtic integral, la configuració òptima d'exponents es guarda i s'inicia de nou el procés d'increments, començant altre cop per l'exponent ζ_N . La recerca s'atura quan després dels m' increments aplicats a cada una de les funcions, no s'ha aconseguit de disminuir l'error quadràtic integral. El procés global és ara de l'ordre m'^m , essent m' molt més petit que no pas m . La finalitat del paràmetre m' és la de sobrepassar, durant el *pseudo-escombrat*, diferents mínims locals que pogués presentar la funció $\varepsilon^2(\zeta)$. Valors de m' compresos entre 3 i 6, conjuntament amb valors del pas p de l'ordre de 0.1, han estat satisfactoris. Aquest algorisme permet avaluar en poc segons de càlcul en un simple ordinador personal quan el nombre de capes M no és excessiu, sinó de l'ordre de 5 a 7. L'Algorisme D.1 ha estat implementat en Fortran 77 en el programa *AtFit*, usant-se pels M cicles encadenats, l'algorisme no recursiu de Carbó i Besalú per *nested do loops*⁵².

El programa *AtFit* ha estat aplicat en la obtenció de densitats atòmiques ajustades, des de l'hidrogen fins al criptó, partint de densitats *ab initio* HF/3-21G, calculades amb el programa *ATOMIC*⁵³, i corresponents als promitjos dels estats fonamentals degenerats. Aquestes densitats *ab initio* estan expressades en forma de combinacions lineals de gaussianes tipus $l_i S$, amb l_i anant de u fins al màxim moment angular de les funcions de base, essent

$$\rho_a(\mathbf{r}) = \sum_i n_i S_i^{l_i}(\mathbf{r}) . \quad \text{D.21)}$$

Els ajustos han estat realitzats emprant els tres operadors descrits per la mesures de semblança, l'operador delta de Dirac, el de Coulomb i el gravitacional. En tots els casos s'han emprat reixats de m' igual a 4, amb espaiats p de

1. Discretització del vector $\zeta \rightarrow \zeta = p \mathbf{K}$
2. Valors inicials $\mathbf{K}^0 \rightarrow k_i^0 = i, i=1, M$
3. Recerca sistemàtica $\rightarrow k_i = k_i^0, k_i^0 + m'$
4. NESTED_DO_LOOP_M ($\mathbf{K} = \mathbf{K}^0, \mathbf{K}^0 + m'1$)
 - Calcula $\varepsilon^2(\mathbf{K})$
 - IF $\varepsilon^2(\mathbf{K}) < \varepsilon^2(\mathbf{K}^0)$
 - $\mathbf{K}^0 = \mathbf{K}$
 - Re-inicialitza NESTED_DO_LOOP_M
 - END IF
 END NESTED_DO_LOOP_M
5. $\zeta_{\text{optim}} = p \mathbf{K}^0$

Algorisme D.1. Pseudo-escombrat per la optimització sistemàtica d'exponents atòmics.

0.2, i s'han considerat ajustos des d' una fins a cinc capes atòmiques. Pels àtoms *orgànics* principals, H, C, N, O, F, Cl i Br, els resultats, **Taula D.1-Taula D.7**, es recopilen íntegrament, a causa de la seva utilitat, tant en els càlculs de semblances moleculars, com per potencials aplicacions en altres camps de la química física, com són les simulacions moleculars, la definició de factors de dispersió^{47b}, o el càlcul directe de densitats electròniques de sòlids⁵⁴. La qualitat de les densitats obtingudes s'avalua comparant els valors *ab initio* de les auto-semblances, de la funció en el nucli, i de la interacció electró-nucli, amb els valors corresponents, derivats de la densitat ajustada. Quan el nombre de capes és reduït, l'ús de l'operador $\Theta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ és important per obtenir resultats acceptables en les respectives semblances. En incrementar-se suficientment el nom-

bre de capes, tal com caldria esperar, la qualitat en la reproducció de les semblances esdevé quasi independent de l'operador emprat en l'ajust. Pel fet que l'operador delta de Dirac simplifica el residual (D.9) a estrictament la integral dels quadrats de les diferències, punt a punt, aquests tipus d'ajusts reproduïxen millor la cúspide nuclear. Els operadors de Coulomb i gravitacional els quadrats de les diferències són entre un punt d'una funció en un *entorn* de l'altra, d'acord a la segona integració. Això comporta un ajust *promig*, que descuida el valor puntual de la cúspide, però proporciona valors integrals acurats. És curiós observar com l'ús de l'operador de Coulomb evidencia l'estructura en capes dels àtoms, en observar-ne les ocupacions. Així, quan s'empren dues funcions pel fluor l'ajust de Coulomb dóna les poblacions de 1.7 i 7.3 per la capa interna K i l'externa L, respectivament. És l'ajust que més s'aproxima a les ocupacions "teòriques" de 2 i 7 de la configuració electrònica de mínima energia. Pel clor, pertanyent al tercer període, l'ajust amb tres capes dóna les poblacions de 1.5, 7 i 8.5, per les capes K, L i M, respectivament. Pel brom, que incorpora la capa N, s'obtenen les poblacions corresponents de 1.4, 6.8, 18.6 i 8.2.

Addicionalment, s'han ajustat densitats *ab initio* HF/STO-3G per àtoms fins al reni, que han estat la base per la representació de les densitats moleculars de la secció següent.

Hidrogen							
n_s	i	δ		r^{-1}		r^{-2}	
		ζ_i	n_i	ζ_i	n_i	ζ_i	n_i
1	1	0.64	1.000	0.64	1.000	0.64	1.000
2	1	0.64	0.898	0.36	0.551	0.36	0.654
	2	4.00	0.101	1.44	0.449	1.96	0.345
3	1	0.36	0.473	0.36	0.480	0.36	0.476
	2	1.00	0.455	1.00	0.446	1.00	0.451
	3	4.84	0.070	4.84	0.072	4.84	0.071
4	1	0.36	0.485	0.36	0.498	0.36	0.498
	2	1.00	0.427	1.00	0.377	1.00	0.375
	3	3.24	0.070	1.96	0.087	1.96	0.088
	4	9.00	0.017	6.76	0.037	6.76	0.037
5	1	0.36	0.499	0.16	-0.002	0.16	-0.002
	2	1.00	0.374	0.36	0.503	0.36	0.502
	3	1.96	0.089	1.00	0.372	1.00	0.373
	4	6.76	0.036	1.96	0.089	1.96	0.089
	5	25.00	0.000	6.76	0.037	6.76	0.037

n_s	<i>ab initio</i>	δ	%	r^{-1}	%	r^{-2}	%	
1	$z(\delta)$	0.041	0.032	-26.61	0.032	-26.61	0.032	-26.61
	$z(r^{-1})$	0.639	0.638	-0.26	0.638	-0.26	0.638	-0.26
	$z(r^{-2})$	0.689	0.640	-7.74	0.640	-7.74	0.640	-7.74
	$\delta(0)$	0.249	0.091	-171.65	0.091	-171.65	0.091	-171.65
	$V_e(0)$	1.010	0.902	-11.96	0.902	-11.96	0.902	-11.96
2	$z(\delta)$	0.041	0.044	8.49	0.040	-2.85	0.040	-2.13
	$z(r^{-1})$	0.639	0.684	6.55	0.637	-0.31	0.619	-3.24
	$z(r^{-2})$	0.689	0.759	9.24	0.684	-0.72	0.663	-3.96
	$\delta(0)$	0.249	0.229	-9.03	0.160	-55.42	0.195	-27.66
	$V_e(0)$	1.010	1.040	2.89	0.981	-3.02	0.988	-2.19
3	$z(\delta)$	0.041	0.041	0.33	0.041	0.01	0.041	0.09
	$z(r^{-1})$	0.639	0.642	0.38	0.640	0.12	0.641	0.24
	$z(r^{-2})$	0.689	0.693	0.50	0.690	0.09	0.691	0.26
	$\delta(0)$	0.249	0.235	-5.91	0.238	-4.91	0.236	-5.60
	$V_e(0)$	1.010	1.010	0.00	1.010	-0.05	1.010	-0.05
4	$z(\delta)$	0.041	0.041	0.16	0.041	-0.00	0.041	-0.01
	$z(r^{-1})$	0.639	0.641	0.16	0.639	-0.02	0.639	-0.03
	$z(r^{-2})$	0.689	0.691	0.22	0.689	-0.01	0.689	-0.03
	$\delta(0)$	0.249	0.252	0.88	0.248	-0.68	0.247	-0.72
	$V_e(0)$	1.010	1.011	0.08	1.010	-0.02	1.010	-0.02
5	$z(\delta)$	0.041	0.041	-0.03	0.041	-0.00	0.041	-0.00
	$z(r^{-1})$	0.639	0.639	-0.05	0.639	0.00	0.639	-0.00
	$z(r^{-2})$	0.689	0.689	-0.05	0.689	-0.00	0.689	-0.00
	$\delta(0)$	0.249	0.250	0.10	0.247	-0.84	0.247	-0.77
	$V_e(0)$	1.010	1.010	-0.01	1.010	-0.01	1.010	-0.01

Taula D.1. Ajustos de una a cinc capes a la densitat HF/3-21G per l'àtom d'hidrogen. Els símbols δ , r^{-1} i r^{-2} indiquen els operadors delta de Dirac, Coulomb i gravitacional, respectivament, emprats en l'ajust i en el càlcul de semblances. El símbol $\delta(0)$ indica el valor esperat de la delta de Dirac i $V_e(0)$ l'energia potencial electrònica, ambdós en el nucli.

Carboni							
n_s	i	δ		r^{-1}		r^{-2}	
		ζ_i	n_i	ζ_i	n_i	ζ_i	n_i
1	1	5.76	6.000	1.96	6.000	3.24	6.000
	2	1.00	4.654	0.64	4.339	0.64	4.401
2	1	38.44	1.345	29.16	1.660	31.36	1.598
	2	0.64	4.304	0.36	3.076	0.64	4.255
	3	23.04	1.487	1.96	1.436	21.16	1.484
3	1	134.56	0.207	33.64	1.487	116.64	0.260
	2	0.64	4.173	0.36	2.536	0.36	2.460
	3	14.44	1.047	1.00	1.688	1.00	1.802
	4	43.56	0.692	19.36	1.433	21.16	1.466
4	1	213.16	0.085	96.04	0.341	112.36	0.269
	2	0.36	2.626	0.36	2.568	0.36	2.603
	3	1.00	1.549	1.00	1.630	1.00	1.574
	4	14.44	1.045	16.00	1.150	14.44	1.040
	5	43.56	0.693	49.00	0.575	43.56	0.695
5	1	213.16	0.085	225.00	0.075	213.16	0.085

n_s		<i>ab initio</i>	δ	%	r^{-1}	%	r^{-2}	%
1	$z(\delta)$	31.349	31.598	0.78	6.272	-399.82	13.330	-135.17
	$z(r^{-1})$	35.541	68.937	48.44	40.213	11.61	51.702	31.25
	$z(r^{-2})$	110.043	207.360	46.93	70.560	-55.95	116.640	5.65
	$\delta(0)$	95.024	14.895	-537.93	2.956	-3113.86	6.284	-1412.14
	$V_e(0)$	14.593	16.248	10.18	9.478	-53.96	12.186	-19.75
2	$z(\delta)$	31.349	30.942	-1.31	29.445	-6.46	30.377	-3.19
	$z(r^{-1})$	35.541	40.196	11.58	36.762	3.32	36.358	2.24
	$z(r^{-2})$	110.043	115.691	4.88	110.457	0.37	110.184	0.12
	$\delta(0)$	95.024	58.432	-62.62	47.342	-100.72	50.819	-86.98
	$V_e(0)$	14.593	14.666	0.49	14.032	-3.99	14.074	-3.69
3	$z(\delta)$	31.349	31.395	0.14	30.438	-2.99	31.458	0.34
	$z(r^{-1})$	35.541	36.811	3.45	35.293	-0.70	37.149	4.33
	$z(r^{-2})$	110.043	111.203	1.04	109.575	-0.42	112.316	2.02
	$\delta(0)$	95.024	88.156	-7.79	52.938	-79.50	85.221	-11.50
	$V_e(0)$	14.593	14.662	0.46	14.085	-3.61	14.718	0.84
4	$z(\delta)$	31.349	31.522	0.54	31.268	-0.26	31.363	0.04
	$z(r^{-1})$	35.541	37.562	5.38	35.556	0.04	35.588	0.13
	$z(r^{-2})$	110.043	113.376	2.93	110.080	0.03	110.092	0.04
	$\delta(0)$	95.024	94.517	-0.53	79.998	-18.78	83.749	-13.46
	$V_e(0)$	14.593	14.835	1.62	14.513	-0.55	14.539	-0.37
5	$z(\delta)$	31.349	31.344	-0.01	31.348	-0.00	31.342	-0.02
	$z(r^{-1})$	35.541	35.472	-0.19	35.540	-0.00	35.511	-0.08
	$z(r^{-2})$	110.043	109.951	-0.08	110.038	-0.00	109.995	-0.04
	$\delta(0)$	95.024	94.501	-0.55	94.780	-0.25	94.403	-0.65
	$V_e(0)$	14.593	14.586	-0.05	14.592	-0.00	14.590	-0.02

Taula D.2. Ajustos de una a cinc capes a la densitat HF/3-21G per l'àtom de carboni. Els símbols δ , r^{-1} i r^{-2} indiquen els operadors delta de Dirac, Coulomb i gravitacional, respectivament, emprats en l'ajust i en el càlcul de semblances. El símbol $\delta(0)$ indica el valor esperat de la delta de Dirac i $V_e(0)$ l'energia potencial electrònica, ambdós en el nucli.

Nitrogen							
n_s	i	δ		r^{-1}		r^{-2}	
		ζ_i	n_i	ζ_i	n_i	ζ_i	n_i
1	1	5.76	7.000	1.96	7.000	3.24	7.000
2	1	1.00	5.614	0.64	5.083	1.00	5.475
	2	51.84	1.385	33.64	1.916	46.24	1.524
3	1	1.00	5.358	0.64	4.663	0.64	4.995
	2	33.64	1.454	6.76	1.098	19.36	1.460
	3	196.00	0.187	54.76	1.237	100.00	0.543
4	1	0.64	4.922	0.36	1.496	0.64	4.334
	2	11.56	0.958	1.00	3.658	2.56	0.998
	3	49.00	1.019	23.04	1.380	31.36	1.437
	4	275.56	0.100	108.16	0.464	174.24	0.229
5	1	0.36	1.452	0.36	1.548	0.36	1.548
	2	1.00	3.701	1.00	3.564	1.00	3.564
	3	19.36	1.061	16.00	0.900	16.00	0.900
	4	60.84	0.703	51.84	0.884	51.84	0.883
	5	302.76	0.081	268.96	0.102	268.96	0.102

n_s	$ab\ initio$	δ	%	r^{-1}	%	r^{-2}	%	
1	$z(\delta)$	51.822	43.009	-20.49	8.537	-507.03	18.144	-185.61
	$z(r^{-1})$	52.221	93.831	44.34	54.734	4.59	70.373	25.79
	$z(r^{-2})$	165.994	282.240	41.18	96.040	-72.83	158.760	-4.55
	$\delta(0)$	154.420	17.378	-788.58	3.449	-4376.59	7.331	-2006.27
	$V_e(0)$	18.219	18.956	3.88	11.058	-64.76	14.217	-28.15
	2	$z(\delta)$	51.822	50.211	-3.21	48.068	-7.81	51.200
$z(r^{-1})$		52.221	53.567	2.51	50.911	-2.57	55.167	5.34
$z(r^{-2})$		165.994	161.566	-2.74	164.531	-0.88	170.116	2.42
$\delta(0)$		154.420	93.881	-64.48	67.609	-128.40	87.063	-77.36
$V_e(0)$		18.219	17.591	-3.57	17.129	-6.36	17.875	-1.92
3		$z(\delta)$	51.822	52.234	0.78	50.535	-2.54	51.537
	$z(r^{-1})$	52.221	55.975	6.70	52.160	-0.11	50.848	-2.70
	$z(r^{-2})$	165.994	172.309	3.66	165.269	-0.43	163.375	-1.60
	$\delta(0)$	154.420	144.233	-7.06	93.958	-64.34	120.467	-28.18
	$V_e(0)$	18.219	18.524	1.64	17.767	-2.54	17.897	-1.80
	4	$z(\delta)$	51.822	51.626	-0.37	51.532	-0.56	51.847
$z(r^{-1})$		52.221	51.026	-2.34	52.196	-0.04	52.603	0.72
$z(r^{-2})$		165.994	163.060	-1.79	165.992	-0.00	166.455	0.27
$\delta(0)$		154.420	152.593	-1.19	121.999	-26.57	141.088	-9.44
$V_e(0)$		18.219	18.053	-0.92	18.070	-0.82	18.211	-0.04
5		$z(\delta)$	51.822	51.828	0.01	51.820	-0.00	51.819
	$z(r^{-1})$	52.221	52.280	0.11	52.166	-0.10	52.160	-0.11
	$z(r^{-2})$	165.994	166.038	0.02	165.969	-0.01	165.944	-0.03
	$\delta(0)$	154.420	153.863	-0.36	151.275	-2.07	151.330	-2.04
	$V_e(0)$	18.219	18.218	-0.00	18.208	-0.05	18.208	-0.06

Taula D.3. Ajustos de una a cinc capes a la densitat HF/3-21G per l'àtom de nitrogen. Els símbols δ , r^{-1} i r^{-2} indiquen els operadors delta de Dirac, Coulomb i gravitacional, respectivament, emprats en l'ajust i en el càlcul de semblances. El símbol $\delta(0)$ indica el valor esperat de la delta de Dirac i $V_e(0)$ l'energia potencial electrònica, ambdós en el nucli.

Oxigen							
n_s	i	δ		r^{-1}		r^{-2}	
		ζ_i	n_i	ζ_i	n_i	ζ_i	n_i
1	1	5.76	8.000	2.56	8.000	3.24	8.000
	2	1.44	6.653	1.00	6.167	1.00	6.333
2	1	70.56	1.346	46.24	1.832	54.76	1.666
	2	1.00	6.229	0.64	3.961	1.00	6.083
	3	38.44	1.520	2.56	2.493	29.16	1.463
3	1	219.04	0.249	57.76	1.545	148.84	0.452
	2	1.00	6.003	0.64	3.593	0.64	3.558
	3	17.64	0.945	1.96	2.660	1.96	2.719
	4	67.24	0.954	36.00	1.414	38.44	1.452
4	1	368.64	0.097	179.56	0.330	207.36	0.270
	2	0.64	3.674	0.64	3.369	0.64	3.653
	3	1.96	2.535	1.44	1.714	1.96	2.557
	4	27.04	1.026	2.56	1.178	27.04	1.024
	5	81.00	0.682	36.00	1.404	81.00	0.683
5	1	400.00	0.081	179.56	0.333	400.00	0.081
	2	0.64	3.674	0.64	3.369	0.64	3.653
	3	1.96	2.535	1.44	1.714	1.96	2.557
	4	27.04	1.026	2.56	1.178	27.04	1.024
	5	81.00	0.682	36.00	1.404	81.00	0.683

n_s		<i>ab initio</i>	δ	%	r^{-1}	%	r^{-2}	%
1	$z(\delta)$	80.140	56.175	-42.66	16.644	-381.48	23.698	-238.16
	$z(r^{-1})$	73.280	122.555	40.20	81.703	10.30	91.916	20.27
	$z(r^{-2})$	239.102	368.640	35.13	163.840	-45.93	207.360	-15.30
	$\delta(0)$	234.174	19.860	-1079.07	5.884	-3879.37	8.378	-2694.84
	$V_e(0)$	22.124	21.664	-2.12	14.443	-53.18	16.248	-36.16
2	$z(\delta)$	80.140	78.524	-2.05	73.405	-9.17	77.732	-3.09
	$z(r^{-1})$	73.280	78.563	6.72	73.808	0.71	72.017	-1.75
	$z(r^{-2})$	239.102	242.330	1.33	237.606	-0.62	233.744	-2.29
	$\delta(0)$	234.174	145.432	-61.01	104.598	-123.87	122.447	-91.24
	$V_e(0)$	22.124	21.775	-1.60	21.021	-5.24	21.065	-5.02
3	$z(\delta)$	80.140	79.649	-0.61	76.413	-4.87	80.005	-0.16
	$z(r^{-1})$	73.280	72.649	-0.86	72.990	-0.39	74.084	1.08
	$z(r^{-2})$	239.102	234.174	-2.10	237.419	-0.70	239.882	0.32
	$\delta(0)$	234.174	211.684	-10.62	124.030	-88.80	189.975	-23.26
	$V_e(0)$	22.124	21.839	-1.30	21.330	-3.72	22.010	-0.52
4	$z(\delta)$	80.140	80.191	0.06	80.008	-0.16	80.119	-0.02
	$z(r^{-1})$	73.280	74.496	1.63	73.269	-0.01	73.297	0.02
	$z(r^{-2})$	239.102	240.592	0.61	239.112	0.00	239.082	-0.00
	$\delta(0)$	234.174	231.635	-1.09	199.520	-17.36	208.816	-12.14
	$V_e(0)$	22.124	22.188	0.28	22.029	-0.43	22.061	-0.28
5	$z(\delta)$	80.140	80.116	-0.02	80.021	-0.14	80.126	-0.01
	$z(r^{-1})$	73.280	73.087	-0.26	73.326	0.06	73.171	-0.14
	$z(r^{-2})$	239.102	238.717	-0.16	239.125	0.00	238.912	-0.07
	$\delta(0)$	234.174	233.442	-0.31	200.137	-17.00	233.419	-0.32
	$V_e(0)$	22.124	22.108	-0.07	22.037	-0.39	22.117	-0.03

Taula D.4. Ajustos de una a cinc capes a la densitat HF/3-21G per l'àtom d'oxigen. Els símbols δ , r^{-1} i r^{-2} indiquen els operadors delta de Dirac, Coulomb i gravitacional, respectivament, emprats en l'ajust i en el càlcul de semblances. El símbol $\delta(0)$ indica el valor esperat de la delta de Dirac i $V_e(0)$ l'energia potencial electrònica, ambdós en el nucli.

Fluor							
n_s	i	δ		r^{-1}		r^{-2}	
		ζ_i	n_i	ζ_i	n_i	ζ_i	n_i
1	1	5.76	9.000	2.56	9.000	3.24	9.000
2	1	1.96	7.684	1.44	7.272	1.44	7.401
	2	92.16	1.315	64.00	1.727	73.96	1.598
3	1	1.44	7.281	1.00	5.701	1.44	7.160
	2	51.84	1.492	4.84	1.828	40.96	1.446
	3	295.84	0.225	77.44	1.469	207.36	0.392
4	1	1.00	5.775	0.64	2.708	1.00	5.568
	2	4.84	1.686	1.96	4.462	4.00	1.812
	3	60.84	1.370	38.44	1.351	54.76	1.399
	4	353.44	0.166	179.56	0.477	295.84	0.220
5	1	0.64	2.708	0.64	2.306	0.64	2.765
	2	1.96	4.451	1.44	3.366	1.96	4.363
	3	31.36	1.018	3.24	1.600	27.04	0.895
	4	100.00	0.738	46.24	1.390	88.36	0.875
	5	501.76	0.083	225.00	0.335	457.96	0.099

n_s	$ab\ initio$	δ	%	r^{-1}	%	r^{-2}	%
1	$z(\delta)$	117.967	71.096	-65.92	21.065	-459.99	-293.30
	$z(r^{-1})$	99.876	155.108	35.60	103.405	3.41	14.14
	$z(r^{-2})$	334.119	466.560	28.38	207.360	-61.13	-27.31
	$\delta(0)$	337.657	22.343	-1411.20	6.620	-5000.33	-3482.12
	$V_e(0)$	26.366	24.372	-8.18	16.248	-62.27	-44.24
2	$z(\delta)$	117.967	117.154	-0.69	110.355	-6.89	-1.44
	$z(r^{-1})$	99.876	110.822	9.87	103.333	3.34	1.80
	$z(r^{-2})$	334.119	352.830	5.30	337.917	1.12	0.14
	$\delta(0)$	337.657	212.802	-58.67	161.095	-109.60	-82.66
	$V_e(0)$	26.366	26.389	0.08	25.441	-3.63	-3.27
3	$z(\delta)$	117.967	117.982	0.01	112.943	-4.44	0.30
	$z(r^{-1})$	99.876	102.782	2.82	100.129	0.25	4.16
	$z(r^{-2})$	334.119	336.635	0.74	332.579	-0.46	2.58
	$\delta(0)$	337.657	308.532	-9.43	184.381	-83.12	-20.23
	$V_e(0)$	26.366	26.364	-0.00	25.566	-3.13	0.58
4	$z(\delta)$	117.967	117.763	-0.17	117.352	-0.52	0.02
	$z(r^{-1})$	99.876	99.777	-0.09	99.707	-0.16	0.45
	$z(r^{-2})$	334.119	332.821	-0.38	333.911	-0.06	0.17
	$\delta(0)$	337.657	320.037	-5.50	266.482	-26.70	-9.96
	$V_e(0)$	26.366	26.304	-0.23	26.166	-0.76	-0.11
5	$z(\delta)$	117.967	117.962	-0.00	117.695	-0.23	-0.01
	$z(r^{-1})$	99.876	99.706	-0.17	99.779	-0.09	-0.28
	$z(r^{-2})$	334.119	333.856	-0.07	334.060	-0.01	-0.10
	$\delta(0)$	337.657	335.192	-0.73	284.819	-18.55	-1.89
	$V_e(0)$	26.366	26.348	-0.06	26.242	-0.47	-0.09

Taula D.5. Ajustos de una a cinc capes a la densitat HF/3-21G per l'àtom de fluor. Els símbols δ , r^{-1} i r^{-2} indiquen els operadors delta de Dirac, Coulomb i gravitacional, respectivament, emprats en l'ajust i en el càlcul de semblances. El símbol $\delta(0)$ indica el valor esperat de la delta de Dirac i $V_e(0)$ l'energia potencial electrònica, ambdós en el nucli.

Clor							
n_s	i	δ		r^{-1}		r^{-2}	
		ζ_i	n_i	ζ_i	n_i	ζ_i	n_i
1	1	9.00	17.000	4.84	17.000	6.76	17.000
	2	5.76	15.600	1.00	10.962	4.00	15.086
2	1	324.00	1.399	33.64	6.037	225.00	1.913
	2	1.00	9.514	0.64	8.546	0.64	8.474
	3	14.44	6.274	11.56	6.978	11.56	7.110
3	1	368.64	1.211	289.00	1.474	309.76	1.414
	2	0.64	8.644	0.36	5.729	0.64	8.205
	3	11.56	6.814	1.44	2.928	10.24	7.111
	4	225.00	1.365	11.56	6.862	184.96	1.400
4	1	1267.36	0.175	289.00	1.479	948.64	0.282
	2	0.64	8.227	0.36	5.245	0.36	5.295
	3	10.24	7.031	1.00	2.920	1.00	2.849
	4	125.44	0.896	10.24	7.146	10.24	7.189
	5	353.44	0.744	179.56	1.373	190.44	1.401
5	1	1681.00	0.099	876.16	0.314	985.96	0.264
	2	0.64	8.227	0.36	5.245	0.36	5.295
	3	10.24	7.031	1.00	2.920	1.00	2.849
	4	125.44	0.896	10.24	7.146	10.24	7.189
	5	353.44	0.744	179.56	1.373	190.44	1.401

n_s		<i>ab initio</i>	δ	%	r^{-1}	%	r^{-2}	%
1	$z(\delta)$	985.341	495.440	-98.88	195.387	-404.30	322.513	-205.51
	$z(r^{-1})$	405.502	691.765	41.38	507.295	20.06	599.530	32.36
	$z(r^{-2})$	1871.001	2601.000	28.06	1398.760	-33.76	1953.640	4.22
	$\delta(0)$	2405.971	82.430	-2818.78	32.508	-7301.13	53.659	-4383.80
	$V_e(0)$	64.089	57.547	-11.36	42.201	-51.86	49.874	-28.50
2	$z(\delta)$	985.341	1044.462	5.66	481.999	-104.42	980.771	-0.46
	$z(r^{-1})$	405.502	611.389	33.67	411.783	1.52	536.159	24.36
	$z(r^{-2})$	1871.001	2530.679	26.06	1603.623	-16.67	2187.785	14.47
	$\delta(0)$	2405.971	1504.505	-59.91	213.530	-1026.75	1181.282	-103.67
	$V_e(0)$	64.089	70.672	9.31	51.884	-23.52	66.429	3.52
3	$z(\delta)$	985.341	967.102	-1.88	952.020	-3.49	968.357	-1.75
	$z(r^{-1})$	405.502	434.252	6.62	413.251	1.87	414.446	2.15
	$z(r^{-2})$	1871.001	1891.505	1.08	1873.043	0.10	1875.903	0.26
	$\delta(0)$	2405.971	1603.114	-50.08	1351.447	-78.02	1436.255	-67.51
	$V_e(0)$	64.089	63.880	-0.32	62.782	-2.08	63.029	-1.68
4	$z(\delta)$	985.341	984.769	-0.05	954.683	-3.21	984.891	-0.04
	$z(r^{-1})$	405.502	410.658	1.25	405.019	-0.11	417.945	2.97
	$z(r^{-2})$	1871.001	1867.542	-0.18	1866.944	-0.21	1887.184	0.85
	$\delta(0)$	2405.971	2300.028	-4.60	1355.115	-77.54	2155.008	-11.64
	$V_e(0)$	64.089	64.114	0.03	62.555	-2.45	64.375	0.44
5	$z(\delta)$	985.341	986.306	0.09	984.153	-0.12	985.263	-0.00
	$z(r^{-1})$	405.502	418.044	3.00	405.498	-0.00	405.254	-0.06
	$z(r^{-2})$	1871.001	1890.154	1.01	1871.407	0.02	1870.353	-0.03
	$\delta(0)$	2405.971	2387.223	-0.78	2098.674	-14.64	2172.695	-10.73
	$V_e(0)$	64.089	64.546	0.70	63.903	-0.29	63.939	-0.23

Taula D.6. Ajustos de una a cinc capes a la densitat HF/3-21G per l'àtom de clor. Els símbols δ , r^{-1} i r^{-2} indiquen els operadors delta de Dirac, Coulomb i gravitacional, respectivament, emprats en l'ajust i en el càlcul de semblances. El símbol $\delta(0)$ indica el valor esperat de la delta de Dirac i $V_e(0)$ l'energia potencial electrònica, ambdós en el nucli.

Brom							
n_s	i	δ		r^{-1}		r^2	
		ζ_i	n_i	ζ_i	n_i	ζ_i	n_i
1	1	14.44	35.000	6.76	35.000	9.00	35.000
	2	9.00	33.234	2.56	26.102	5.76	31.444
2	2	1142.44	1.765	96.04	8.897	449.44	3.555
	3	4.00	27.396	0.64	11.727	3.24	26.240
	2	81.00	6.456	7.84	18.050	64.00	7.405
3	3	1681.00	1.146	219.04	5.222	1413.76	1.353
	4	3.24	26.194	0.36	8.226	0.36	8.167
	2	60.84	7.264	4.84	18.556	4.84	18.737
4	3	961.00	1.350	67.24	6.818	70.56	6.786
	4	5299.84	0.190	1339.56	1.398	1459.24	1.309
	5	0.36	8.394	0.36	7.729	0.36	7.908
5	2	4.84	18.262	2.56	4.851	4.00	14.504
	3	64.00	6.825	5.76	14.477	9.00	4.882
	4	985.96	1.337	70.56	6.573	73.96	6.409
5	5	5476.00	0.179	1369.00	1.367	1474.56	1.295

n_s	$ab\ initio$	δ	%	r^{-1}	%	r^2	%	
1	$z(\delta)$	10482.243	4267.927	-145.60	1367.056	-666.77	2100.052	-399.14
	$z(r^{-1})$	2199.767	3714.152	40.77	2541.262	13.43	2932.225	24.97
	$z(r^2)$	12984.006	17689.000	26.59	8281.000	-56.79	11025.000	-17.76
	$\delta(0)$	22220.548	344.900	-6342.59	110.474	-20013.67	169.709	-12993.25
	$V_e(0)$	175.375	150.074	-16.85	102.682	-70.79	118.479	-48.02
2	$z(\delta)$	10482.243	10097.722	-3.80	5236.294	-100.18	9059.614	-15.70
	$z(r^{-1})$	2199.767	3123.616	29.57	2316.435	5.03	2708.897	18.79
	$z(r^2)$	12984.006	15597.404	16.75	11663.318	-11.32	13919.604	6.72
	$\delta(0)$	22220.548	12404.043	-79.13	1523.067	-1358.93	6161.706	-260.62
	$V_e(0)$	175.375	179.836	2.48	145.512	-20.52	170.205	-3.03
3	$z(\delta)$	10482.243	10432.095	-0.48	6822.653	-53.63	10398.521	-0.80
	$z(r^{-1})$	2199.767	2608.007	15.65	2200.878	0.05	2485.245	11.48
	$z(r^2)$	12984.006	14075.694	7.75	12127.152	-7.06	13642.576	4.82
	$\delta(0)$	22220.548	15075.187	-47.39	3112.474	-613.91	13629.862	-63.02
	$V_e(0)$	175.375	180.440	2.80	154.826	-13.27	177.575	1.23
4	$z(\delta)$	10482.243	10527.755	0.43	10254.817	-2.21	10349.889	-1.27
	$z(r^{-1})$	2199.767	2486.180	11.52	2196.427	-0.15	2195.154	-0.21
	$z(r^2)$	12984.006	13653.986	4.90	12966.303	-0.13	12943.039	-0.31
	$\delta(0)$	22220.548	21041.930	-5.60	13024.426	-70.60	13865.268	-60.26
	$V_e(0)$	175.375	179.995	2.56	172.480	-1.67	172.800	-1.49
5	$z(\delta)$	10482.243	10469.727	-0.11	10256.430	-2.20	10348.508	-1.29
	$z(r^{-1})$	2199.767	2189.529	-0.46	2199.294	-0.02	2197.585	-0.09
	$z(r^2)$	12984.006	12952.722	-0.24	12962.307	-0.16	12946.169	-0.29
	$\delta(0)$	22220.548	21175.439	-4.93	13182.555	-68.56	13945.968	-59.33
	$V_e(0)$	175.375	175.021	-0.20	172.613	-1.60	172.924	-1.41

Taula D.7. Ajustos de una a cinc capes a la densitat HF/3-21G per l'àtom de brom. Els símbols δ , r^{-1} i r^2 indiquen els operadors delta de Dirac, Coulomb i gravitacional, respectivament, emprats en l'ajust i en el càlcul de semblances. El símbol $\delta(0)$ indica el valor esperat de la delta de Dirac i $V_e(0)$ l'energia potencial electrònica, ambdós en el nucli.

D.1.2 Densitats moleculars: *MolFit*

Els desenvolupaments en funcions gaussianes *1s* proporcionats pel programa *AtFit* permeten estendre aquestes representacions a densitats moleculars, partint de les densitats atòmiques, obtingudes prèviament. El procediment d'ajust a densitats moleculars *ab initio* ha estat implementat en el programa *MolFit*. L'algorisme discorre de la següent manera. En primer lloc, prenent els exponents dels àtoms lliures com a base inicial de funcions, s'avaluen les ocupacions \mathbf{n}^0 resolent el sistema (D.10). Aleshores i cíclicament, es calculen els gradients $\partial \varepsilon^2(\zeta) / \partial \zeta_i$ a \mathbf{n}^0 constant, i una estimació de la hessiana segons el mètode de Levenberg-Marquard, usat en ajustos no lineals. D'acord a aquestes derivades, es milloren els exponents i es determinen les noves ocupacions \mathbf{n}^1 que minimitzen $\varepsilon^2(\mathbf{n})$. Aquest procés finalitza quan la millora en l'error quadràtic integral ε^2 és inferior a un llindar determinat. D'acord al que hom observa en àtoms, referent a l'ús dels operadors $\Theta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, han estat emprades suficients funcions de base, a fi de limitar els ajustos a l'operador delta de Dirac, computacionalment més ràpid.

Aplicant *MolFit* a l'ajust de la densitat HF/STO-3G de la molècula de AsF_5 , partint de deu funcions per l'arsènic i quatre pel fluor provinents dels àtoms lliures, calculats al mateix nivell de teoria, s'obté un error quadràtic integral de 0.274, i un error percentual de $2.8 \cdot 10^{-3}$ en l'autosemblança. Concretament, el valor *ab initio* és 9099.29 unitats atòmiques, mentre que el provinent de la densitat ajustada és de 9099.54. En la **Taula D.9** es presenten els valors de

	Mülliken	MOLFIT
As	1.66	1.85
F axial	-0.35	-0.40
F axial	-0.35	-0.40
F equatorial	-0.32	-0.35
F equatorial	-0.32	-0.35
F equatorial	-0.32	-0.35

Taula D.8. Poblacions atòmiques en la molècula de AsF_5 , calculada d'acord al nivell de teoria HF/STO-3G.

la funció en els nuclis, valors *ab initio* i de la densitat ajustada, per a una possible comparació. En la **Taula D.8** es presenten les poblacions atòmiques, segons la partició de Mülliken, per la densitat *ab initio*⁵⁵, i segons les sumes d'ocupacions de les capes

atòmiques, per a una descripció de la distribució de la càrrega electrònica.

Per altre banda, pels compostos fluorats MF_n de la **Taula D.10**, s'observa que l'error quadràtic integral màxim, corresponent al ReF_7 , és de 0.692 unitats atòmiques, repercutint en solament un $2.5 \cdot 10^{-5}$ per cent en el valor de l'autosemblança. Cal observar també, que l'error percentual més gran en les autosemblances correspon al CF_4 , molècula on la presència d'electrons interns, esfèricament distribuïts, és proporcionalment inferior.

En la **Taula D.10** hi figuren també el nombre de primitives n_p en l'expansió de la funció d'ona. Així un càlcul de semblança requereix aproximadament, sense descomptar termes equivalents, però sense comptar tampoc els provinents dels desenvolupaments multicèntrics, de l'ordre de n_p^4 integrals.

	<i>ab initio</i>	MOLFIT
As	16068.98	16075.92
F axial	279.64	275.55
F axial	279.64	275.55
F equatorial	279.66	275.57
F equatorial	279.66	275.57
F equatorial	279.66	275.57

Taula D.9. Valors de la funció en els nuclis per la molècula de AsF_5 , calculada d'acord al nivell de teoria HF/STO-3G.

Un càlcul de semblança emprant n_c capes $1s$ requereix solament de l'ordre de n_c^2 integrals, més simples i sense els desenvolupaments polinòmics multicèntrics. Així, el càlcul de l'autosemblança *ab initio* pel ReF_7 necessita de l'ordre de varies hores en un ordinador personal,

mentre que en aquesta aproximació solament requereix centèsimes de segon.

MF_n	n_p	n_c	n_i	ϵ^2	Z_{AA} <i>ab initio</i>	Z_{AA} MOLFIT	%
CF ₄	75	20	2	0.299	495.43	495.60	3.37E-02
PF ₅	102	28	3	0.220	1216.18	1215.88	-2.45E-02
SF ₆	117	32	2	0.322	1483.90	1484.17	1.80E-02
AsF ₅	132	30	2	0.274	9099.28	9099.54	2.84E-03
MoF ₆	177	36	2	0.231	19393.87	19393.60	-1.37E-03
IF ₇	192	40	2	0.414	40760.82	40760.72	-2.53E-04
XeF ₆	177	36	3	0.505	43152.12	43152.39	6.07E-04
ReF ₇	243	42	3	0.692	123499.24	123499.27	2.51E-05

Taula D.10. Ajust *MolFit* en compostos fluorats. El nombre de funcions primitives en la densitat *ab initio* és n_p . En la funció ajustada el nombre de gaussianes *Is* és n_c , corresponent quatre funcions per cada fluor i la resta a les dels àtoms M. El nombre de cicles en la optimització exponets-coeficients és n_i .

Per veure les variacions en les capes atòmiques s'ha considerat la densitat electrònica de la molècula de metà tri-substituïda, el CHFCIBr, calculada al nivell de teoria HF/3-21G*. El Llistat D.1 provinent de *MolFit* presenta la funció ajustada prenent la base atòmica obtinguda en l'ajust de Coulomb, emprant tantes gaussianes com capes atòmiques. Aquestes funcions s'han mantingut fixes, descartant l'optimització dels exponets. Apareix que, d'acord al formalisme de κ (D.7), els guanys o pèrdues per transferència de càrrega afecten quasi exclusivament a la capa de valència. Els 0.402 electrons que el carboni cedeix en aquest model provenen principalment de la capa més externa, que passa d'una ocupació de 4.339 electrons, vegi's la Taula D.2, a una de 3.939. Anàlogament, la capa externa del brom capta pràcticament els 0.649 electrons que li són transferits, passant d'una població de 8.226, vegi's la Taula

D.7, a una de 9.149. Les poblacions de les altres capes romanen pràcticament constants, observant-se que la més interna experimenta solament una variació de 1.398, en l'àtom lliure, a 1.395 en l'àtom molecular. En aquest model, doncs, la transferència electrònica es manifesta en contraccions i expansions de les distribucions atòmiques. Tanmateix, però, l'afecte net en la formació de les molècules és d'expansió del núvol electrònic, tal com es reflecteix en la disminució de l'autosemblança que es produeix en passar de densitats purament promoleculars a densitats moleculars *ab initio*. L'autosemblança, en quant que mesura de la concentració electrònica, és zero en distribucions completament difoses, i infinita, en presència de càrrega no diferencial concentrada en un o alguns punts de l'espai. Vegi's el capítol E, on els fragments de densitat es compacten en els nuclis, en la definició de l'algorisme d'optimització global de les mesures de semblança. D'aquesta manera hom obté el valor 11 577.711 unitats atòmiques per l'autosemblança HF/3-21G* del CHFCIBr, mentre que el valor promolecular, usant densitats dels àtoms lliures descrites al mateix nivell de teoria, pren el valor, més gran, de 11 618.194.

El Llistat D.2, per altra banda, presenta l'ajust al CHFCIBr emprant cinc funcions corresponents a l'ajust amb l'operador delta de Dirac i reoptimitzant-ne els exponents. En aquest cas la interpretació expansió-contracció en els termes del formulisme (D.7) no és evident, degut a la variació de les curvatures de les capes, governades pels seus exponents, i a la simultània variació en les seves ocupacions.

M O L F I T

Molecular Electron Density Fitting Program

chfclbr.inp
/basis:atfit_HF/3-21G_shell / printgrad /read_cts

Number of atoms: 5
Number of electrons: 68
Computed Number of electrons: 68.000
Functions in basis 1: 129
Functions in basis 2: 12
Ab initio selfsimilarity: 11577.711

Atomic coordinates / a.u.
1 F -1.48625299 3.12610106 -0.38222178
2 C -1.05902359 0.85908673 0.79928822
3 Br 2.26364306 -0.34849961 -0.05558253
4 Cl -3.43210072 -1.30506033 -0.13021350
5 H -1.15134618 1.09404022 2.80331119

MRQMIN optimization starts.
Exponents not optimized
EQI = 276.7521464242436
MRQMIN optimization has finished.

Function values at nuclei positions.
ab initio MOLFIT
1 F 337.55988398 162.15307887
2 C 93.96539350 47.28235531
3 Br 22185.62590137 12994.06767162
4 Cl 2390.88894034 1348.60772659
5 H 0.38660694 0.14935841

Fitted Density Function

nf	na	exponents	populations
1	1	1.440000	7.114470
2	1	64.000000	1.739453
3	2	0.640000	3.939159
4	2	29.160000	1.658765
5	3	0.360000	9.149175
6	3	4.840000	18.276854
7	3	67.240000	6.827800
8	3	1339.560000	1.395002
9	4	0.640000	8.162466
10	4	11.560000	6.931117
11	4	289.000000	1.472194
12	5	0.640000	1.333546

Computed selfsimilarity: 11577.71089251227
Fitted selfsimilarity: 11300.84467837588
Error in selfsimilarity (%): -2.449960352664442

Atomic Population Analysis.

	Electronic	Total charge
1 F	8.85392336	0.14607664
2 C	5.59792339	0.40207661
3 Br	35.64883101	-0.64883101
4 Cl	16.56577673	0.43422327
5 H	1.33354551	-0.33354551

Program MOLFIT ended.

Llistat D.1. Resultats del programa MOLFIT per la molècula CHFClBr, usant les capes atòmiques obtingudes en l'ajust de Coulomb.

M O L F I T

Molecular Electron Density Fitting Program

```

-----
chfclbr.inp
/basis:atfit_HF/3-21G_5 /exp=opt / printgrad /read_cts
-----

```

```

Number of atoms:                5
Number of electrons:            68
Computed Number of electrons:   68.000
Functions in basis 1:           129
Functions in basis 2:           25
Ab initio selfsimilarity:       11577.711

```

```

MRQMIN optimization starts.
Exponents are being optimized
EQI = 276.7521464242436
MRQMIN optimization has finished in 4 iterations.

```

```

Function values at nuclei positions.
      ab initio      MOLFIT
1  F      337.55988398      335.83195515
2  C      93.96539350      93.36026438
3  Br     22185.62590137     21143.17236745
4  Cl     2390.88894034      2368.31588273
5  H       0.38660694       0.33348048

```

```

Fitted Density Function
  nf  na      exponents      populations
  1   1       0.698631       4.149926
  2   1       2.134498       3.604644
  3   1      31.900746       1.004384
  4   1     100.127453       0.732557
  5   1     507.170215       0.082227
  6   2       0.545267       3.401337
  7   2       1.083986       0.388666
  8   2      14.578829       1.072924
  9   2     43.975094       0.661626
 10   2    214.611785       0.083791
 11   3       0.496776       9.145007
 12   3       5.045013      17.493258
 13   3     65.504924       6.699255
 14   3    990.629094       1.327224
 15   3   5485.197132       0.178692
 16   4       0.580728       7.930365
 17   4       9.967366       7.144724
 18   4    122.720637       0.917848
 19   4   353.965094       0.740527
 20   4  1673.967417       0.098846
 21   5       1.249055       2.123345
 22   5     3.024263      -3.460859
 23   5     4.900636       5.892524
 24   5     6.396373      -3.868318
 25   5    10.213348       0.455470

```

```

Computed selfsimilarity:         11577.71089251227
Fitted selfsimilarity:          11571.33385040919
Error in selfsimilarity (%):    -5.5110691520276856E-02

```

```

Atomic Population Analysis.
      Electronic      Total charge
1  F      9.57374052     -0.57374052
2  C      5.60834572      0.39165428
3  Br     34.84343877      0.15656123
4  Cl     16.83231276      0.16768724
5  H      1.14216222     -0.14216222

```

```

-----
Program MOLFIT ended.
-----

```

Llistat D.2. Resultats del programa MOLFIT per la molècula CHFClBr, usant cinc funcions per cada àtom, obtingudes en l'ajust delta de Dirac.

Vista la secció D.1 resulta evident que aquestes densitats ajustades són desitjables computacionalment en mesures de semblança molecular. Tanmateix, els algorismes implementats en *AtFit* i en *MolFit* presenten un seguit de dificultats. Aquestes dificultats es relacionen tant amb la necessitat de disposar de conjunts de funcions atòmiques, per cada nivell d'aproximació de les densitats moleculars *exactes*, com amb l'arbitrarietat en el balanceig, l'assignació del nombre de funcions requerides per la descripció de cada àtom. Així, les càrregues de la **Taula D.11**, provinents de diferents bases d'ajust, evidencien una dispersió significativa, que dificultaria usar aquesta metodologia per anàlisis de població, tal com es proposa en la referència 44b. A més, en l'anàlisi de les poblacions de les capes individuals, vegi's l'hidrogen en el **Llistat D.2**, s'evidencien els defectes físics i matemàtics d'aquesta distribució de probabilitat, en no acomplir-se la condició de *N*-representabilitat (C.30), referent a la no negativitat de la funció densitat, en algunes regions de l'espai.

	A	A'	B	B'	Mülliken
\mathcal{E}^2	276.7	204.5	7.6	7.5	
q_H	-0.333	-2.137	-0.031	-0.142	0.299
q_C	0.402	-2.952	0.549	0.392	0.066
q_F	0.146	0.586	-0.330	-0.574	-0.363
q_{Cl}	0.434	2.786	0.816	0.168	0.009
q_{Br}	-0.649	-2.137	-1.004	0.157	-0.012

Taula D.11. Anàlisi de poblacions en la molècula CHFCIBr, ajustant la densitat *ab initio* HF/3-21G*. Els resultats indicats per *A* corresponen a usar l'operador de Coulomb i tantes gaussianes com capes atòmiques, mentre que els indicats per *B* corresponen a usar un ajust amb delta de Dirac i cinc funcions per cada àtom. Amb primes s'indiquen els resultats optimitzant els exponents. Els errors quadràtics integrals proporcionen la mesura de la qualitat de l'ajust. Les càrregues corresponents a l'anàlisi de Mülliken de la densitat *ab initio* apareixen com a referència.

D.2 Atomic Shell Approximation (ASA)

En la secció D.1 hem comprovat que les representacions de la densitat electrònica en termes de gaussianes $1s$ són suficientment acurades per als propòsits de la semblança molecular quàntica. Tanmateix, aquestes representacions obtingudes per ajustos per mínims quadrats no són pròpiament models, en quant que, en la projecció en l'espai $1s$, no es considera implícitament la positivitat de les funcions de densitat de probabilitat. Aquests ajustos contenen alhora dificultats computacionals lligades a la optimització dels exponents, a quasi dependències lineals, a la necessitat de múltiples conjunts de funcions, per la reproducció òptima de densitats *ab initio* obtingudes a diferents nivells de teoria, i, a dificultats lligades a les assignacions arbitràries del nombre de capes usades en cada àtom de la molècula. La inclusió implícita de la positivitat de la densitat, restringint els coeficients de les capes a només valors positius o nuls, ha possibilitat el desenvolupament d'un algorisme de projecció de densitats moleculars en l'espai $1s$, la *Atomic Shell Approximation (ASA)*, que resol aquestes dificultats computacionals. Les densitats ASA són models físics, matemàticament rigorosos. Així, obtinguda una densitat ASA referida a una conformació molecular determinada, hom pot introduir canvis conformacionals mantenint invariants les distribucions electròniques dels *pseudo-àtoms*, sense que la nova densitat resultant, extrapolada, evidenciï desviacions fonamentals respecte a la calculada en la nova configuració nuclear. Contràriament, hom

observaria resultats dissonants en les variacions de l'autosemblança respecte canvis conformacionals de la molècula, si s'empessin densitats simplement ajustades, i obtingudes solament per a una conformació nuclear inicial. Per extensió, les densitats ASA són adequades per a l'estimació de densitats dinàmiques, conegudes les distribucions de probabilitat nuclears, a través de l'*aproximació de convolució*.

Les densitats electròniques ASA són de la forma

$$\rho_{ASA}(\mathbf{r}) = \sum_a \sum_{i \in a} n_i S_i(\mathbf{R}_a - \mathbf{r}). \quad (\text{D.22})$$

S'obtenen variacionalment per minimització del residual

$$\begin{aligned} \varepsilon^2(\mathbf{n}) &= \iint (\rho(\mathbf{r}_1) - \rho_{ASA}(\mathbf{r}_1)) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) (\rho(\mathbf{r}_2) - \rho_{ASA}(\mathbf{r}_2)) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \int (\rho(\mathbf{r}) - \rho_{ASA}(\mathbf{r}))^2 d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (\text{D.23})$$

restringida per les lligadures de normalització

$$\sum_i n_i = N \quad (\text{D.24})$$

i de semi positivitat de $\rho_{ASA}(\mathbf{r})$ introduïda per les desigualtats

$$n_i \geq 0 \quad \forall i. \quad (\text{D.25})$$

L'error quadràtic integral ε^2 esdevé funció de solament les ocupacions \mathbf{n} si s'empren espais funcionals complets a cada centre a de l'expansió. Espais finits, quasi complets, es poden expandir senzillament, a través de sèries gaussianes amb els exponents en seqüència geomètrica⁵⁶,

$$\zeta_i = \alpha \beta^i, \quad (\text{D.26})$$

generades per valors de α i β depenents implícitament del nombre de termes de la sèrie M . D'acord a Ruedenberg *et al.* es postula la dependència

$$\ln \ln \beta = b \ln M + b' \quad (\text{D.27})$$

i

$$\ln \alpha = a \ln(\beta - 1) + a' \quad (\text{D.28})$$

per assegurar la completitud de l'espai en tendir M a infinit. Aquestes seqüències *uniformement distribuïdes*, conegudes per *even-tempered* en la literatura anglosaxona, han estat emprades en la construcció de bases finites pel càlcul de funcions d'ona, tot evitant optimitzacions no lineals dificultoses i/o dubtoses, minimitzant possibles dependències lineals⁵⁷, i, també, produint resultats més acurats inclús, que la integració per diferències finites de l'equació de Schrödinger⁵⁸. Les seqüències uniformement distribuïdes solament requereixen la optimització de dos paràmetres no lineals, els generadors α i β . La optimització complerta dels M exponents de la base no proporciona millores sensibles respecte optimitzar només α i β . Els generadors α i β es determinen per a diferents mides de la sèrie, de manera que les constants a , a' , b i b' en les equacions (D.27) i (D.28), es puguin identificar per regressió lineal. Els generadors obtinguts a través de (D.27) i (D.28) no difereixen significativament respecte els α i β optimitzats per un nombre de funcions de base M donat. S'anomenen paràmetres *regularitzats uniformement distribuïts* i gaudeixen de l'avantatge de generar expansions de diferents grandàries, possibilitant una exploració senzilla de diferents qualitats en l'ajust ASA.

D.2.1 Algorisme d'ajust restringit

Donat un espai quasi complert per l'expansió de les densitats ASA, la minimització del residual (D.23) comportaria la resolució del sistema d'equacions lineals (D.10). En termes de la regla de Cramer, la solució d'aquest sistema s'expressaria simbòlicament com

$$n'_{0,i} = (S_{1i}t'_{1} + S_{2i}t'_{2} + \dots + S_{ni}t'_{n}) \det|\mathbf{S}|^{-1}, \quad (\text{D.29})$$

on S_{ij} serien els cofactors dels elements s_{ij} de la mètrica \mathbf{S} . Com que la matriu \mathbf{S} és definida positiva, el determinat $\det|\mathbf{S}|$ és major que zero i les restriccions de no negativitat (D.25) equivaldrien al conjunt de desigualtats

$$S_{1i}t'_{1} + S_{2i}t'_{2} + \dots + S_{ni}t'_{n} \geq 0 \quad \forall i. \quad (\text{D.30})$$

Aquestes desigualtats estan evidenciant, en última intància, l'existència de relacions intricades lligant els possibles valors dels exponents. Així, donada una funció de densitat $\rho(\mathbf{r})$, la funció ASA associada estarà confinada en un subespai de l'espai I_s quasi complert. Vist d'aquesta manera, l'algorisme ASA de minimització restringida esdevé un procediment de selecció del subespai òptima, compatible amb la interpretació estadística de la distribució de probabilitat.

Com que la funció error quadràtic integral $\varepsilon^2(\mathbf{n})$ és una forma quadràtica definida positiva, el seu únic mínim, a \mathbf{n}_0 , es pot expressar exactament en termes d'un vector arbitrari \mathbf{n} , per la relació

$$\mathbf{n}'_0 = \mathbf{n} - \mathbf{S}^{-1} \nabla \varepsilon^2(\mathbf{n}), \quad (\text{D.31})$$

on $\nabla \varepsilon^2(\mathbf{n})$, el gradient de la funció en el punt \mathbf{n} és

$$\nabla \varepsilon^2(\mathbf{n}) = 2(\mathbf{n}\mathbf{S} - \mathbf{t}). \quad (\text{D.32})$$

Escollint el vector arbitrari de manera que totes les components siguin positives, el camí més curt d'aproximació a \mathbf{n}_0 serà en la direcció \mathbf{p} , donada per

$$\mathbf{p} = \mathbf{S}^{-1} \nabla \varepsilon^2(\mathbf{n}). \quad (\text{D.33})$$

Aleshores, hom pot definir un punt \mathbf{n}_1 en aquesta direcció com

$$\mathbf{n}_1 = \mathbf{n} - \xi \mathbf{p} \quad (\text{D.34})$$

i que forçosament acomplirà

$$\varepsilon^2(\mathbf{n}_1) < \varepsilon^2(\mathbf{n}), \quad (\text{D.35})$$

sempre i quant $\xi \in (0,1]$. Analitzant cada una de les components en la intersecció

$$0 = n_i - \xi p_i, \quad \forall i, \quad (\text{D.36})$$

es pot definir el subconjunt

$$\xi_k^{(+)} = n_k p_k^{-1} \quad / \quad p_k > 0 \quad \forall k, \quad (\text{D.37})$$

involucrant les components positives de \mathbf{p} , de manera que permetin la de determinació del avanç màxim, condicionat a que cap component de \mathbf{n}_1 sigui negativa. Òbviament, no cal considerar interseccions ξ_i no incloses a (D.37), corresponents a $p_i < 0$, perquè en cap moment del recorregut $\xi \in (0,1]$ les poblacions corresponents $n_{j,1}$ prendrien valors negatius. D'aquesta manera, hom pot identificar el grau d'avanç màxim ξ com

$$\xi \equiv \text{Min}_k(1, \xi_k^{(+)}). \quad (\text{D.38})$$

En aquest punt de la minimització, un cop determinat \mathbf{n}_1 , les funcions amb coeficients nuls i pendent positiu es descarten, a causa de que, en un desplaçament diferencial en la direcció de màxima pendent produirien ocupacions negatives. Aleshores, es calcula una nova direcció d'aproximació al mínim

$$\mathbf{p}_r = \mathbf{S}_r^{-1} \nabla_r \mathcal{E}^2(\mathbf{n}_{1,r}), \quad (\text{D.39})$$

en el subespai així definit. Els subíndexs r en l'equació (D.39) indiquen la reducció en la dimensionalitat respecte l'espai funcional inicial. De manera anàloga, es calcula ara el grau d'avanç ξ_r i les ocupacions $\mathbf{n}_{2,r}$. Expandint seguidament $\mathbf{n}_{2,r}$ a la dimensionalitat de l'espai complet, mantenint ocupacions nul·les per les funcions descartades, es calcula el gradient $\nabla \mathcal{E}^2(\mathbf{n}_2)$ i s'inicia una nova iteració en el procés ASA. El procés finalitzarà quan el grau d'avanç ξ sigui igual a u, indicació de que s'ha assolit el mínim en un subespai, i quan tots els pendents de les funcions amb coeficients nuls siguin positius, indicació de que el mínim assolit és restringit respecte l'espai funcional complet. D'aquesta manera, esquematitzada en l'**Algorisme D.2**, no solament s'obté el mínim

$$\mathbf{n}_{0,r} = \mathbf{S}_r^{-1} \mathbf{t}_r \quad (\text{D.40})$$

en algun dels subespais, sinó que alhora es determina el subespai variacionalment millor per a una representació físicament correcta de les densitats electròniques descrites per expansions (D.22).

COMPUTE INTEGRALS z_{AA} , \mathbf{t}' , and \mathbf{S}

INITIALIZE \mathbf{n}' and $\nabla \mathcal{E}^2(\mathbf{n}')$

DO

FOR i (IF $n_i = 0$ and $\nabla_i \mathcal{E}^2(\mathbf{n}') > 0$ DISCARD SHELL i)

ESTABLISH REDUCED DIMENSION \mathbf{t}'_r , \mathbf{S}_r , and \mathbf{S}_r^{-1}

COMPUTE $\mathbf{n}'_{1,r}$

EXPAND $\mathbf{n}'_{1,r}$ to \mathbf{n}'_1

IF $\xi < 1$ DO CONTINUE

IF (FOR $n'_{1,i} = 0 \wedge \nabla_i \mathcal{E}^2(\mathbf{n}'_1) > 0$) DO EXIT

END DO

introducing now normalization condition

$\mathbf{n} = \mathbf{n}'_1$

DO

FOR i (IF $n_i = 0$ and $\nabla_i \mathcal{E}^2(\mathbf{n}) > 0$ DISCARD SHELL i)

ESTABLISH REDUCED DIMENSION \mathbf{t}_r , \mathbf{S}_r , and \mathbf{S}_r^{-1}

COMPUTE λ_r

COMPUTE $\mathbf{n}_{1,r}$

EXPAND $\mathbf{n}_{1,r}$ to \mathbf{n}_1

IF $\xi < 1$ DO CONTINUE

IF (FOR $n_{1,i} = 0 \wedge \nabla_i \mathcal{E}^2(\mathbf{n}_1) > 0$) DO EXIT

END DO

MINIMUM $\mathbf{n}_0 = \mathbf{n}_1$

Algorisme D.2. Descripció esquemàtica de l'algorisme ASA. La nomenclatura es correspon a la del text.

A afectes pràctics i tal com apareix en **Algorisme D.2**, els ajustos ASA s'acceleren quan, durant el procés de localització de l'espai compatible òptim, s'utilitza \mathbf{t}' en comptes de \mathbf{t} , en l'equació (D.32), i de determinació més complexa. Com que les funcions de base són suficientment flexibles per aproximar la densitat original, la condició de normalització, equació (D.24), es pot introduir un cop realitzada la localització de l'espai compatible òptim, i permetent iteracions posteriors, en el cas en què ambdues seleccions no fossin exactament coincidents. Malgrat les múltiples inversions de matrius requerides en ASA, en relació a la inversió única en la solució no restringida, el cost computacional principal segueix essent el càlcul d'integrals, especialment les autosemblances *ab initio*, necessàries en l'avaluació de l'error quadràtic integral. En quant a les integrals \mathbf{t}' , hom en pot reduir sensiblement els temps de càlcul especificant els generadors de les sèries uniformement distribuïdes per a reproduir densitats atòmiques.

D.2.2 Optimització de generadors de sèries uniformement distribuïdes

El comportament en el límit de sèries infinites dels generadors α i β ,

$$\alpha \rightarrow 0 \tag{D.41}$$

i

$$\beta \rightarrow 1, \tag{D.42}$$

permeten estimar uns valors de partida per la seva optimització. Així s'han considerat valors de partida α_0 i β_0 de 0.01 i 1.2, respectivament, per una sèrie inicialment composta de cinquanta termes. L'optimització de α i β s'ha dut a terme minimitzant l'error quadràtic integral ε^2 respecte els logaritmes $\ln \alpha$ i $\ln \beta$, d'acord al procediment descrit per Ruedenberg *et al.*^{57b} Degut a la natura discontinua dels ajustos ASA no es calculen els gradients $\partial \varepsilon^2 / \partial \alpha$ i $\partial \varepsilon^2 / \partial \beta$, sinó que es realitzà una recerca discreta de pas $\delta = 0.0005$, suficientment petit. Es calculen els quatre residuals $\varepsilon^2(\ln \alpha_0, \ln \beta_0)$, $\varepsilon^2(\ln \alpha_0 + \delta, \ln \beta_0)$, $\varepsilon^2(\ln \alpha_0, \ln \beta_0 + \delta)$ i $\varepsilon^2(\ln \alpha_0 + \delta, \ln \beta_0 + \delta)$, i el valor mínim es pren com a punt de partida $(\ln \alpha_1, \ln \beta_1)$ en el cicle següent de recerca. La minimització finalitza quan aquests increments en els generadors α i β deixen de reduir l'error quadràtic integral ε^2 . Acabada la determinació dels generadors òptims es redueix en una funció la dimensionalitat de l'espai, i es re-optimitzen emprant com a punt de partida els α i β anteriorment determinats. Acabat aquest procés, quan la optimització dels generadors per un espai de només dues funcions finalitza, les constants b , b' , a i a' , en les equacions (D.27) i (D.28), s'obtenen per regressió lineal. Aquestes constants es troben en la **Taula D.12** i en la **Taula D.13**. En la **Taula D.12** hi figuren les dels àtoms hidrogen fins a argó, obtingudes partint de densitats *ab initio* UHF/6-311G*, mentre que en la **Taula D.13**, hi figuren les dels àtoms potassi fins a criptó, descrits com UHF/3-21G. Les diferències en la qualitat dels ajustos, entre aquest paràmetres i els de Ruedenberg *et al.*^{57b}, no són significatives quan s'usen bases extenses. Tanmateix els paràmetres de la **Taula D.12** i la **Taula D.13** proporcionen ajustos de qualitat

amb relativament poques funcions, proporcionant un estalvi en temps de càlcul i en requeriments de memòria.

	b	b'	a	a'
H	-0.6870	1.2599	.5131	-3.9829
He	-0.7144	1.4289	.5322	-3.9818
Li	-0.6771	1.4779	.5789	-3.9969
Be	-0.6857	1.5127	.5840	-3.9958
B	-0.6802	1.5360	.6027	-3.9989
C	-0.6869	1.5909	.6164	-4.0010
N	-0.6906	1.6164	.6247	-4.0018
O	-0.7091	1.6745	.6209	-3.9995
F	-0.7277	1.7323	.6224	-3.9958
Ne	-0.7568	1.8132	.6181	-3.9892
Na	-0.7375	1.7863	.6331	-3.9970
Mg	-0.7499	1.8250	.6356	-3.9943
Al	-0.7569	1.8448	.6368	-3.9925
Si	-0.7673	1.8774	.6387	-3.9900
P	-0.7662	1.8732	.6395	-3.9902
S	-0.7578	1.8579	.6472	-3.9931
Cl	-0.7536	1.8539	.6537	-3.9949
Ar	-0.7693	1.8926	.6525	-3.9897

Taula D.12. Valors dels generadors uniformement distribuïts obtinguts ajustant les densitats atòmiques UHF/6-311G* pels àtoms hidrogen fins a argó.

	b	b'	a	a'
K	-.7164	1.7459	.6745	-3.9992
Ca	-.6809	1.6795	.6894	-4.0154
Sc	-.7160	1.7573	.6805	-4.0019
Ti	-.6964	1.7277	.6902	-4.0125
V	-.6903	1.7205	.6950	-4.0162
Cr	-.6788	1.7085	.7017	-4.0243
Mn	-.6726	1.7009	.7063	-4.0282
Fe	-.6632	1.6797	.7097	-4.0321
Co	-.6575	1.6778	.7141	-4.0376
Ni	-.6563	1.6819	.7166	-4.0399
Cu	-.6883	1.7551	.7078	-4.0276
Zn	-.6895	1.7606	.7090	-4.0275
Ga	-.6741	1.7328	.7164	-4.0357
Ge	-.6798	1.7453	.7155	-4.0333
As	-.6901	1.7703	.7141	-4.0296
Se	-.7181	1.8334	.7063	-4.0184
Br	-.7207	1.8424	.7072	-4.0182
Kr	-.7186	1.8414	.7092	-4.0198

Taula D.13. Valors dels generadors uniformement distribuïts obtinguts ajustant les densitats atòmiques UHF/3-21G, pels àtoms potassi fins a criptó.

D.2.3 Exemples numèrics

La il·lustració del funcionament i precisió de l'algorisme ASA i de les densitats resultants es farà a través de varis exemples numèrics, referits tant a àtoms com a molècules. S'analitzaran les qualitats i limitacions d'aquestes densitats ASA i de les funcions i mesures de semblança que se'n deriven.

D.2.3.1 *Distribucions radials*

La densitat electrònica de l'estat fonamental de l'àtom d'argó, esfèricament simètrica, és el primer dels exemples d'aplicació de l'algorisme ASA. Emprant cinquanta funcions, generades pels paràmetres de la **Taula D.12** els resultats que s'obtenen en l'ajust de la densitat *ab initio* MP2/6-311G* es llisten en la **Taula D.14**, juntament amb els coeficients obtinguts en l'ajust per mínims quadrats no restringit. La densitat ASA, composta de vint-i-dues capes o funcions seleccionades, proporciona un error quadràtic integral $\varepsilon^2(\mathbf{n})$ de $2.250 \cdot 10^{-3}$. En el nucli, el valor de la densitat electrònica és de 3726.150 unitats atòmiques, que es troba 0.07 unitats per sobre el valor *ab initio* de 3726.078, essent aquesta la diferència més gran, en valors absoluts, en tot el domini de la funció. En quant als valors de l'autosemblança hom obté 1205.750 pel valor ASA, enfront de 1205.755 per l'*ab initio*, que en termes relatius representa un error del $4.6 \cdot 10^{-4}$ per cent.

En la **Figura D.1** es presenten les distribucions radials $D(r)$, obtingudes integrant les coordenades angulars

i	ζ_i	coeficients n.r.	coeficients r.	gradient
1	0.13821E-01	0.0168807	0	0.1755E-01
2	0.19173E-01	-0.0925905	0	0.1330E-01
3	0.26597E-01	0.2627568	0	0.9782E-02
4	0.36895E-01	-0.5226809	0	0.6794E-02
5	0.51181E-01	0.8307879	0	0.4247E-02
6	0.70999E-01	-1.1382598	0	0.2171E-02
7	0.98490E-01	1.4148158	0	0.7071E-03
8	0.13662E+00	-1.6564092	0.3084010	0
9	0.18952E+00	1.8767153	0.3678621	0
10	0.26291E+00	-0.4477498	0	0.3106E-03
11	0.36471E+00	0.9449801	0	0.3616E-03
12	0.50592E+00	2.7246779	2.3162734	0
13	0.70182E+00	3.1358414	5.9254766	0
14	0.97356E+00	-0.9947310	0	0.1617E-02
15	0.13505E+01	5.5694162	0	0.5099E-02
16	0.18734E+01	-2.7865961	0	0.8681E-02
17	0.25988E+01	0.4187174	0	0.9761E-02
18	0.36051E+01	-3.3491528	0	0.7474E-02
19	0.50010E+01	4.3553648	0	0.3666E-02
20	0.69374E+01	-2.3912195	0	0.9030E-03
21	0.96235E+01	6.3604851	4.1662864	0
22	0.13349E+02	-0.1687153	2.4947746	0
23	0.18518E+02	1.6085651	0.6481783	0
24	0.25689E+02	1.4372304	0.0844700	0
25	0.35636E+02	-1.9159704	0	0.1615E-03
26	0.49434E+02	1.1576671	0	0.2835E-03
27	0.68575E+02	-0.5128495	0	0.2035E-03
28	0.95127E+02	0.3073630	0	0.5987E-04
29	0.13196E+03	0.1502477	0.3138479	0
30	0.18305E+03	0.6045869	0.6606494	0
31	0.25393E+03	0.2148764	0	0.1762E-05
32	0.35225E+03	0.1271026	0.3568873	0
33	0.48865E+03	0.2837041	0.1306536	0
34	0.67785E+03	0.0546729	0.1236853	0
35	0.94032E+03	0.0190485	0	0.4492E-08
36	0.13044E+04	0.0710768	0.0726858	0
37	0.18094E+04	0.0152322	0.0152307	0
38	0.25101E+04	-0.0014454	0	0.1114E-06
39	0.34820E+04	0.0067031	0.0052932	0
40	0.48302E+04	0.0079786	0.0083018	0
41	0.67005E+04	-0.0004706	0	0.6754E-07
42	0.92949E+04	0.0005581	0	-1.936E-06
43	0.12893E+05	-0.0003083	0	-2.659E-06
44	0.17886E+05	0.0010920	0.0009731	0
45	0.24812E+05	-0.0000523	0.0000172	0
46	0.34419E+05	0.0000808	0.0000186	0
47	0.47746E+05	-0.0000380	0	0.4764E-06
48	0.66234E+05	0.0000112	0	0.6543E-06
49	0.91879E+05	0.0000083	0.0000085	0
50	0.12745E+06	0.0000247	0.0000253	0

Taula D.14. Ajust per mínims quadrats (no restringit, nr) i ajust ASA (restringit, r) per la densitat MP2/6-311G* de l'argó. Els exponents s'han generat a partir dels paràmetres de la Taula D.12. Els gradients corresponen a la solució ASA.

$$D(r) \equiv r^2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \rho(r, \varphi, \phi) \sin\phi \, d\varphi \, d\phi, \quad (\text{D.43})$$

per les densitats *ASA* i *ab initio*. Les capes atòmiques, identificades com les regions entre els mínims de la distribució radial⁵⁹, són completament coincidents en les zones més internes, la capa *K* i la *L*, mentre que la capa *M* difereix lleugerament. Aquestes diferències, reflectides també en el valor no nul de $\varepsilon^2(\mathbf{n})$, són degudes a dos factors de difícil avaluació per separat. El primer factor és el truncament de la base d'ajust. Augmentar-ne el nombre de funcions no disminueix significativament $\varepsilon^2(\mathbf{n})$, per bé que aquest augment comporta també imprecisió numèrica en el càlcul. El segon factor, considerant que aquesta densitat és perfectament esfèrica, estaria en la impossibilitat d'una expansió radial completa en absència de funcions *2s* i *3s* en el desenvolupament.

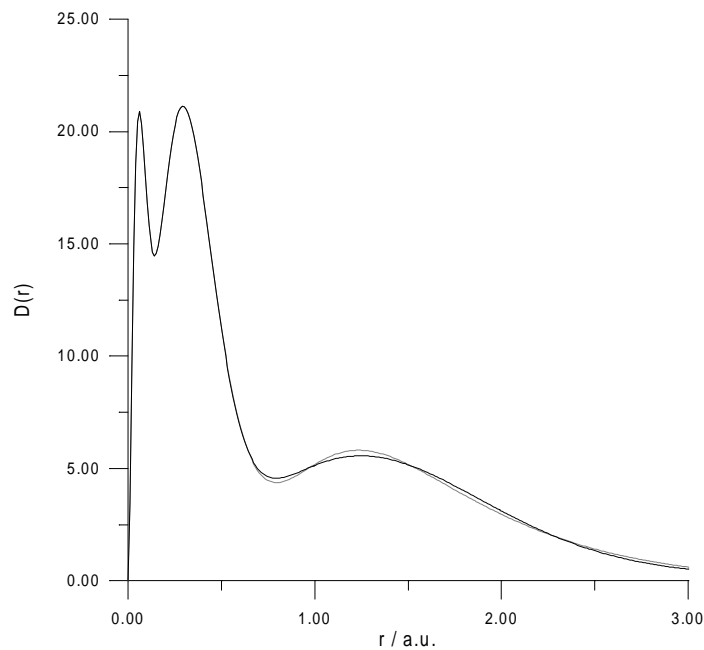


Figura D.1. Distribucions radials, *ab initio* i *ASA*.

D.2.3.2 Exemples moleculars

Malgrat que les distribucions esfèriques dels àtoms es deformen en formar les molècules, la descripció electrònica molecular com a superposició de capes atòmiques esfèriques és suficientment acurada pels càlculs de semblança molecular quàntica. En aquesta secció es presentaran exemples paradigmàtics de deformació esfèrica, com són els sistemes ressonants, i exemples en els que les densitats atòmiques romanen quasi invariants en la formació molecular, com és el cas del triclorur de bor. En els exemples d'aquesta secció l'ajust ha estat realitzat normalitzant les densitats a la unitat. Aquesta renormalització efecte als valors de les magnituds emprades com a test de qualitat de les densitats ASA, però, evidentment, no efecte als errors relatius donats.

Number of functions	Basis Sets					
	STO-3G	3-21G	6-21G	D95	6-31G*	6-311G**
Basis Functions	36	66	66	72	102	150
Primitives	108	108	126	168	192	240
Fitting Functions	270	270	270	270	270	270
Shells	84	96	114	126	114	132
Shells on H	6	5	5	5	5	6
Shells on C	8	11	14	16	14	16
ε^2	1.233E-05	2.239E-05	2.223E-05	1.844E-05	3.742E-05	3.905E-05
Error in z_{AA}	0.01157%	0.02743%	0.02668%	0.02321%	0.03777%	0.03914%

Taula D.15. Ajust ASA a les densitats electròniques de la molècula de benzè. Les densitats *ab initio* han estat calculades al nivell de teoria Hartree Fock, emprant diferents bases estàndard, en qualitat creixent d'esquerra a dreta de la taula.

Number of functions	Basis Sets					
	STO-3G	3-21G	6-21G	D95	6-31G*	6-311G**
Basis Functions	36	66	66	72	102	150
Primitives	108	108	126	168	192	240
Fitting Functions	270	270	270	270	270	270
Shells	79	86	105	125	111	116
ϵ^2	3.867E-05	3.262E-05	3.235E-05	3.046E-05	4.130E-05	4.382E-05
Error in z_{AA}	0.03828%	0.03171%	0.03153%	0.02837%	0.03810%	0.04085%

Taula D.16. Ajust ASA a les densitats electròniques de la molècula 4H,6H-1,2,3,5-diazodiborine. Les densitats *ab initio* han estat calculades al nivell de teoria Hartree Fock, emprant diferents bases estàndard, en qualitat creixent d'esquerra a dreta de la taula.

Les densitat electròniques de dues molècules aromàtiques, el benzè i la 4H,6H-1,2,3,5-diazodiborina, han estat calculades en les conformacions de mínima energia i en diferents bases, des de la STO-3G fins a la quasi Hartree Fock límit, 6-311G**. L'ajust ASA s'ha realitzat usant, en tots els casos, 270 funcions d'ajusts, corresponents a emprar quinze funcions pels hidrògens i trenta-cinc pels bors, carbonis i nitrògens. Aquesta assignació de funcions inicials és en criteris d'eficiència computacional i no té un efecte significant en el resultat final de capes seleccionades. Quan la base està pràcticament saturada, com en aquesta assignació d'exemple, l'augment del nombre de funcions inicials no es tradueix immediatament en un augment del nombre de capes, o funcions seleccionades, sinó en la selecció d'exponents més òptims. Anàlogament, en la molècula de benzè, la proporció entre el nombre de capes en el carboni i en l'hidrogen és pràcticament constant, en variar el nombre i assignació de les funcions de base inicials. Els resultats dels dos ajustos es presenten en la **Taula D.15** per la molècula de benzè i en la **Taula D.16** per la 4H,6H-1,2,3,5-

diazodiborina. S'observa en aquestes taules que, en general, el nombre de capes augmenta en augmentar la qualitat de la densitat *ab initio*. Vegi's també la **Taula D.17**, que conté les funcions ASA detallades per l'ajust STO-3G i 6-311G**. Tanmateix, la base D95 de Dunning i Huzinaga⁶⁰, no es comporta d'acord a la tendència general, especialment en la 4H,6H-1,2,3,5-diazodiborina. La principal diferència d'aquesta base amb la resta d'aquest conjunt és la duplicació del nombre de funcions més internes. De tota manera una justificació matemàtica d'aquest comportament no ha estat tractada. Tampoc s'ha investigat en aquest treball les raons de les proporcions carboni-hidrogen que s'observen pels ajustos a les diferents densitats *ab initio*. Tanmateix hom podria entreveure que aquestes proporcions estiguessin relacionades amb el balanceig i nivells de descripció de les bases de les funcions d'ona. Així, la base D95 condueix a setze funcions sobre el carboni, que presenta doblament en la capa interna, i les cinc habituals en l'hidrogen. En passar a la 6-311G**, quasi límit Hartree Fock, apareixen sis pels hidrògens i també setze pels carbonis. D'acord a aquestes suposicions, la descripció del carboni per la base STO-3G és pobre, requerint-se solament vuit capes ASA per carboni per a un ajust de qualitat comparable a la resta de casos. Els àtoms lliures presenten en general moltes més capes ASA que en un ajust molecular. Aleshores, la descripció pobre del C-H que oferiria aquesta base mínima podria explicar també que apareguin en l'hidrogen tantes funcions com la base més gran. Per altra banda, la qualitat dels ajustos es pràcticament uniforme, tal com ho indiquen els valors de l'error quadràtic integral $\varepsilon^2(\mathbf{n})$ i de l'autosemblança.

Carboni				Hidrogen			
k	exponent	STO-3G coefficient	6-311G** coefficient	k	exponent	STO-3G coefficient	6-311G** coefficient
5	0.4723189190E+00	0.0607260	0.0553262	1	0.3752315430E-01		0.0006230
6	0.8206500220E+00	0.0418661	0.0445035	3	0.1077465432E+00		0.0032328
11	0.1299484799E+02	0.0139092	0.0185098	4	0.1825809022E+00	0.0006344	
12	0.2257843559E+02	0.0193867	0.0100422	7	0.8884057446E+00	0.0110077	0.0063892
13	0.3922983586E+02	0.0012284	0.0086182	8	0.1505439688E+01	0.0075143	0.0123522
14	0.6816149928E+02	0.0052763	0.0041135	10	0.4322822145E+01	0.0013635	
15	0.1184300134E+03	0.0032368	0.0010905	11	0.7325198043E+01	0.0005149	0.0003460
16	0.2057711202E+03		0.0010445	12	0.1241284619E+02		0.0002945
18	0.6211975142E+03	0.0000019	0.0001330	15	0.6039867109E+02		0.0000080
19	0.1079325289E+04		0.0000330	16	0.1023480061E+03		0.0000030
21	0.3258349305E+04		0.0000018				
22	0.5661353634E+04		0.0000033				

Taula D.17. Detall de la selecció de capes ASA en els carbonis i hidrògens del benzè, per les densitats electròniques derivades de les funcions d'ona HF/STO-3G i HF/6-311G**.

La densitat electrònica de la molècula de triclorur de bor ha estat calculada emprant diferents funcions d'ona, en les aproximacions Hartree Fock i MP2, en les corresponents geometries D_{3h} d'equilibri. En nombre de funcions i primitives en les funcions d'ona i les de l'espai inicial ASA apareixen la **Taula D.18**. El nombre de capes, tant pel bor com pels clors, l'error quadràtic integral i l'error en l'autosemblança s'indiquen en la **Taula D.19** per l'aproximació Hartree Fock, i en la **Taula D.20** per la MP2.

En el triclorur de bor, les densitats dels àtoms constituents es deformen relativament poc, comparades a les deformacions de la del carboni en sistemes aromàtics. Així, l'augment de la qualitat de les bases *ab initio* i la inclusió de polarització no es tradueix en una major deformació de l'esfericitat dels àtoms,

Number of functions	STO-3G	3-21G	6-21G	6-31G*	6-311G**
Basis Functions	32	48	48	72	100
Primitives	96	96	144	184	179
Fitting Functions	140	140	140	140	140

Taula D.18. Ajust ASA a la molècula de BCl_3 . S'indiquen el nombre de funcions de base i primitives en la funció d'ona. El nombre de funcions d'ajust és el nombre total de funcions emprades com a base inicial.

apreciant-se que ambdós errors, el quadràtic integral $\epsilon^2(\mathbf{n})$ i el percentual en l'autosemblança, disminueixen lleugerament en augmentar la qualitat de la base *ab initio* i del nivell de càlcul. És el que hom esperaria pel fet que els generadors even temperat s'han obtingut emprant les densitats atòmiques 6-311G*, i pel fet que aquests àtoms no es deformen en aquesta molècula.

S'observa també aquí que les qualitats dels ajustos són molt uniformes respecte el nivell de teoria de les densitats *ab initio*, essent aquesta una característica que indicaria que els ajustos ASA són *sistemàtics* i *universals* per la representació de densitats electròniques moleculars.

	STO-3G	3-21G	6-21G	6-31G*	6-311G**
Shells	42	49	61	61	66
Shells on B	9	10	13	13	15
Shells on Cl	11	13	16	16	17
ϵ^2	3.0105E-5	1.7625E-5	6.3197E-6	8.0264E-6	8.0198E-6
Error in S(A,A)	0.0211%	0.0022%	0.0009%	0.0008%	0.0008%

Taula D.19. Ajust ASA a la molècula de BCl_3 , calculada a nivell de teoria Hartree Fock. S'indiquen el nombre final de capes o funcions seleccionades, l'error quadràtic integral i l'error en l'autosemblança.

	STO-3G	3-21G	6-21G	6-31G*	6-311G**
Shells	43	52	61	62	66
Shells on B	10	10	13	14	15
Shells on Cl	11	14	16	16	17
\mathcal{E}^2	2.9225E-5	1.6823E-5	5.8198E-6	6.4506E-6	6.3815E-6
Error in S(A,A)	0.0206%	0.0021%	0.0008%	0.0008%	0.0007%

Taula D.20. Ajust ASA a la molècula de BCl₃, calculada a nivell de teoria MP2. S'indiquen el nombre final de capes o funcions seleccionades, l'error quadràtic integral i l'error en l'autosemblança.

D.2.3.3 Superfícies de isocontorn

Les superfícies d'isocontorn, $G(a)$, associades a una funció de densitat, $\rho(\mathbf{r})$, són el conjunt de punts en l'espai tridimensional on la densitat electrònica pren el valor constant a ,

$$G(a) = \{\mathbf{r} : \rho(\mathbf{r}) = a\}. \quad (\text{D.44})$$

La seva representació gràfica permet visualitzar els *dominis de densitat*, $DD(a)$, o regions espacials en les quals la densitat electrònica és superior o igual al llindar a . Els conjunts de superfícies i dominis proporcionen representacions de les formes moleculars que, en anar disminuint el llindar a , correspondran a classes atòmiques, de formació d'enllaços i classes moleculars. Aquestes representacions han estat aplicades en anàlisis de la semblança molecular, en l'anomenada *semblança geomètrica en quant que equivalència topològica*.⁶¹

La representació de diferents dominis de densitat corresponents a densitats ab initio i a densitats ASA permetrà comprovar la fidelitat del model esfèric ASA en reproduir diferents dominis d'interès de la densitat electrònica molecular. En primer lloc, les diferents superfícies d'isocontorn de les molècules BF_3 i BCl_3 , en la **Figura D.2** i **Figura D.3**, respectivament, mostren una gran correspondència de les funcions ab initio i ASA en un ampli rang de valors de densitat. Les discrepàncies més importants, per bé que petites, corresponen al valor de a de 0.2 unitats atòmiques, on els dominis atòmics s'uneixen per a

formar la molècula. Tanmateix, aquests al·lògens, monovalents, presenten escassa deformació respecte la distribució esfèrica de l'àtom lliure.

Un cas extrem de deformació es troba en el carboni, especialment en la formació de sistemes aromàtics. La **Figura D.4** i la **Figura D.5** presenten diferents superfícies d'isocontorn corresponents a les densitats *ab initio* i ASA, respectivament, de la molècula de benzè. Per valors de a inferiors a 0.01 unitats atòmiques la correspondència d'aquestes dues funcions és significativa. En l'interval de valors de a de 0.05 fins 0.3 unitats atòmiques les dues representacions presenten les màximes diferències. Per aquest últim valor, de 0.3 unitats atòmiques, l'anell de carbonis en la descripció *ab initio* roman encara unit, per causa de la deslocalització i ressonància electrònica. Per aquest valor, en canvi, la representació ASA, localitzada en les nuclis, ja està constituïda pels dominis de densitat atòmics. Per valors del llindar a superiors a 0.4, clarament en el domini atòmic, la correspondència *ab initio*-ASA torna a ser significativa.

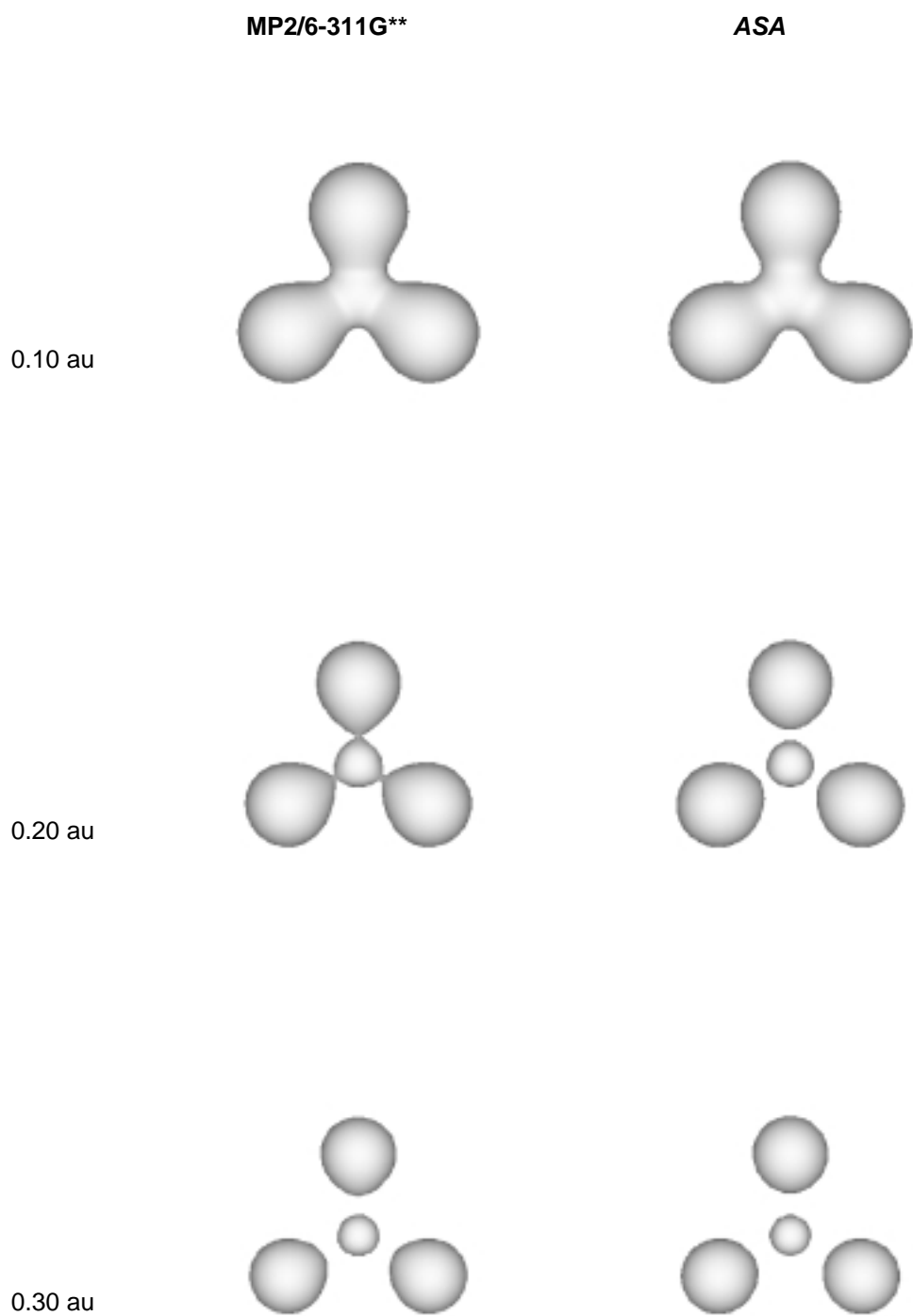


Figura D.2. Superfícies d'isocontorn de les densitats *ab initio* MP2/6-311G** i ASA de la molècula de BF_3 .

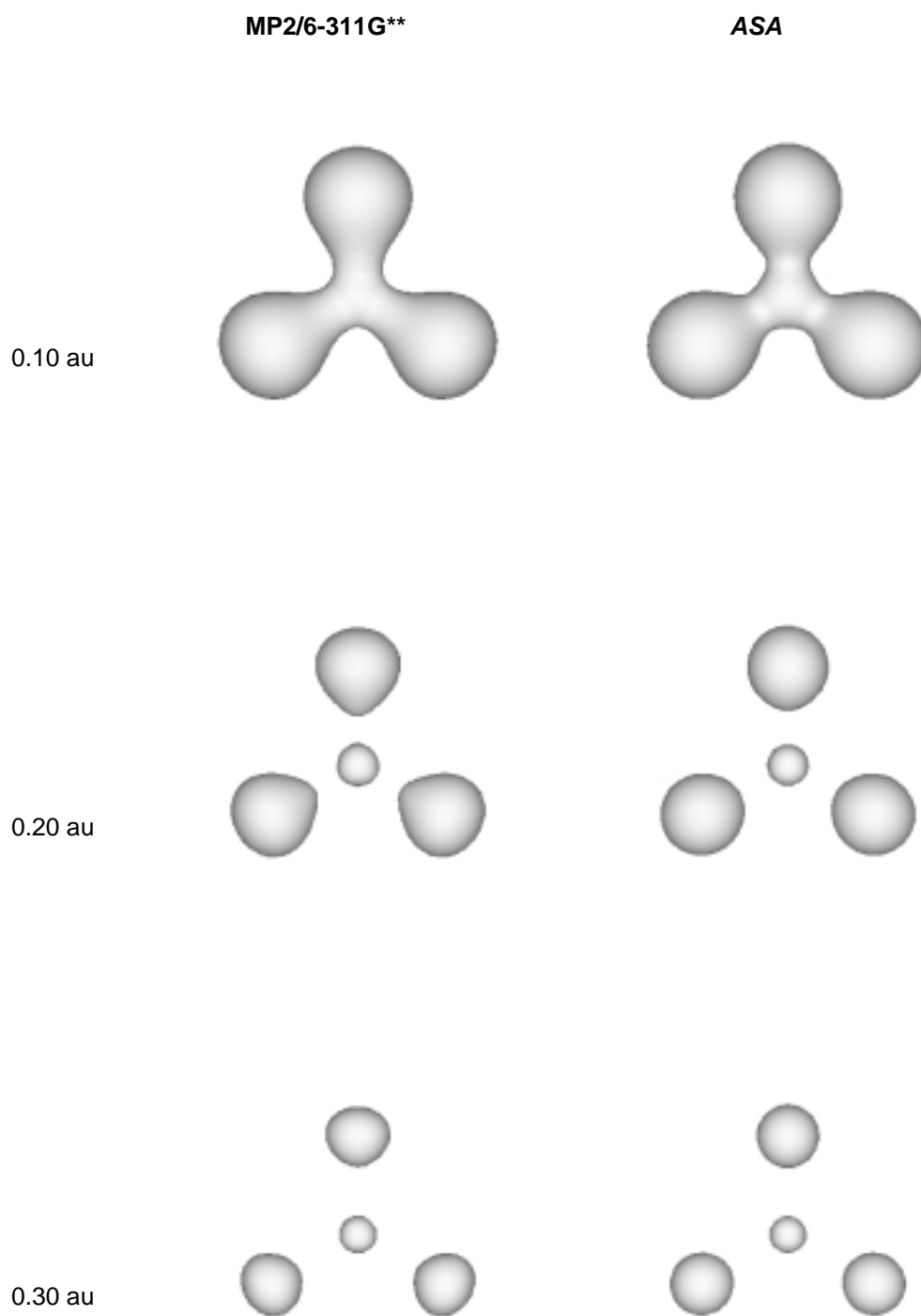


Figura D.3. Superfícies d'isocontorn de les densitats *ab initio* MP2/6-311G** i ASA de la molècula de BCl₃.

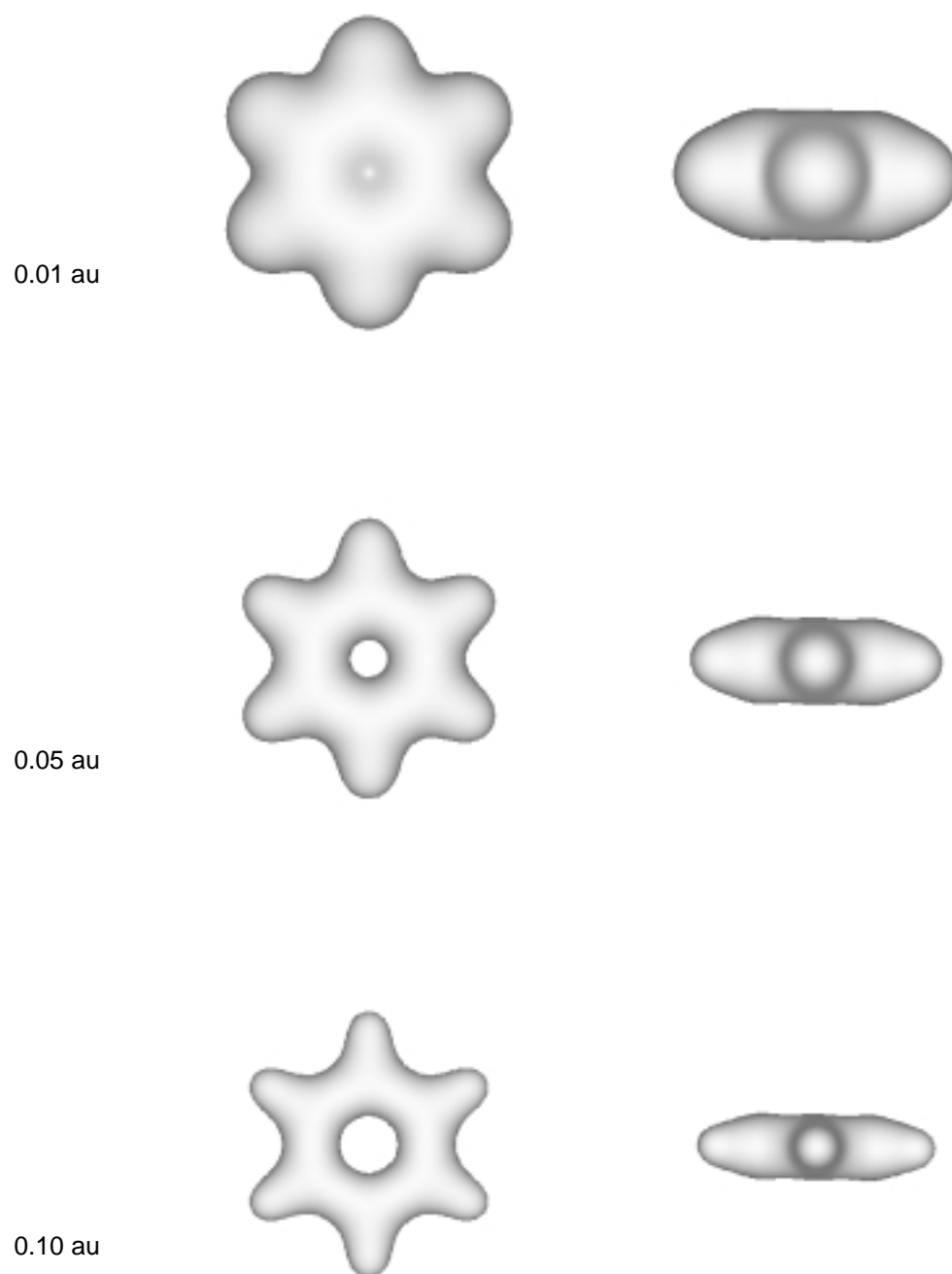


Figura D.4. Superfícies d'isocontorn de les densitats *ab initio* HF/6-31G* de la molècula de benzè, en planta i perfil, per diferents dominis de densitat.

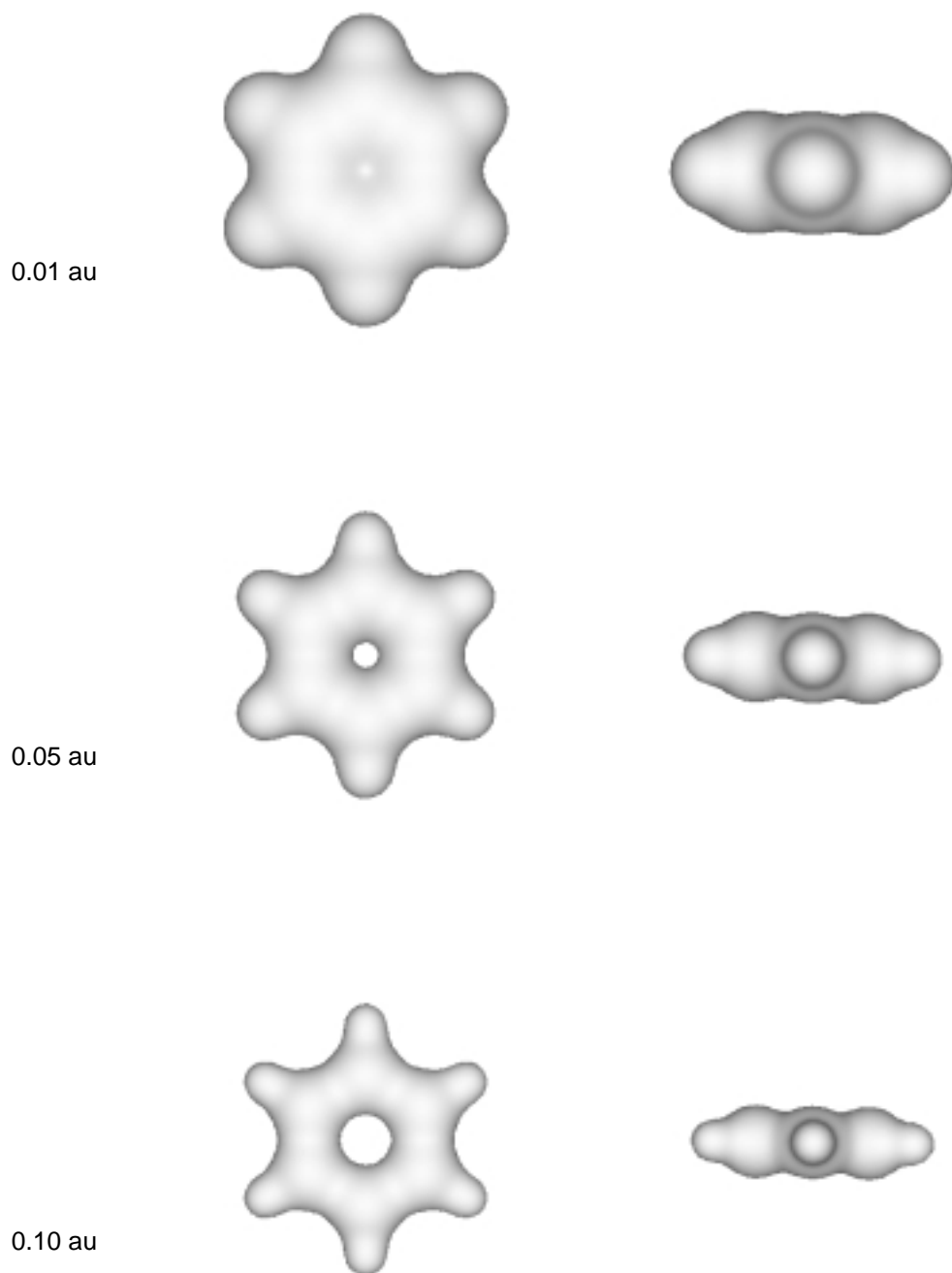


Figura D.5. Superfícies d'isocontorn de les densitats ASA de la molècula de benzè, en planta i perfil, per diferents dominis de densitat.

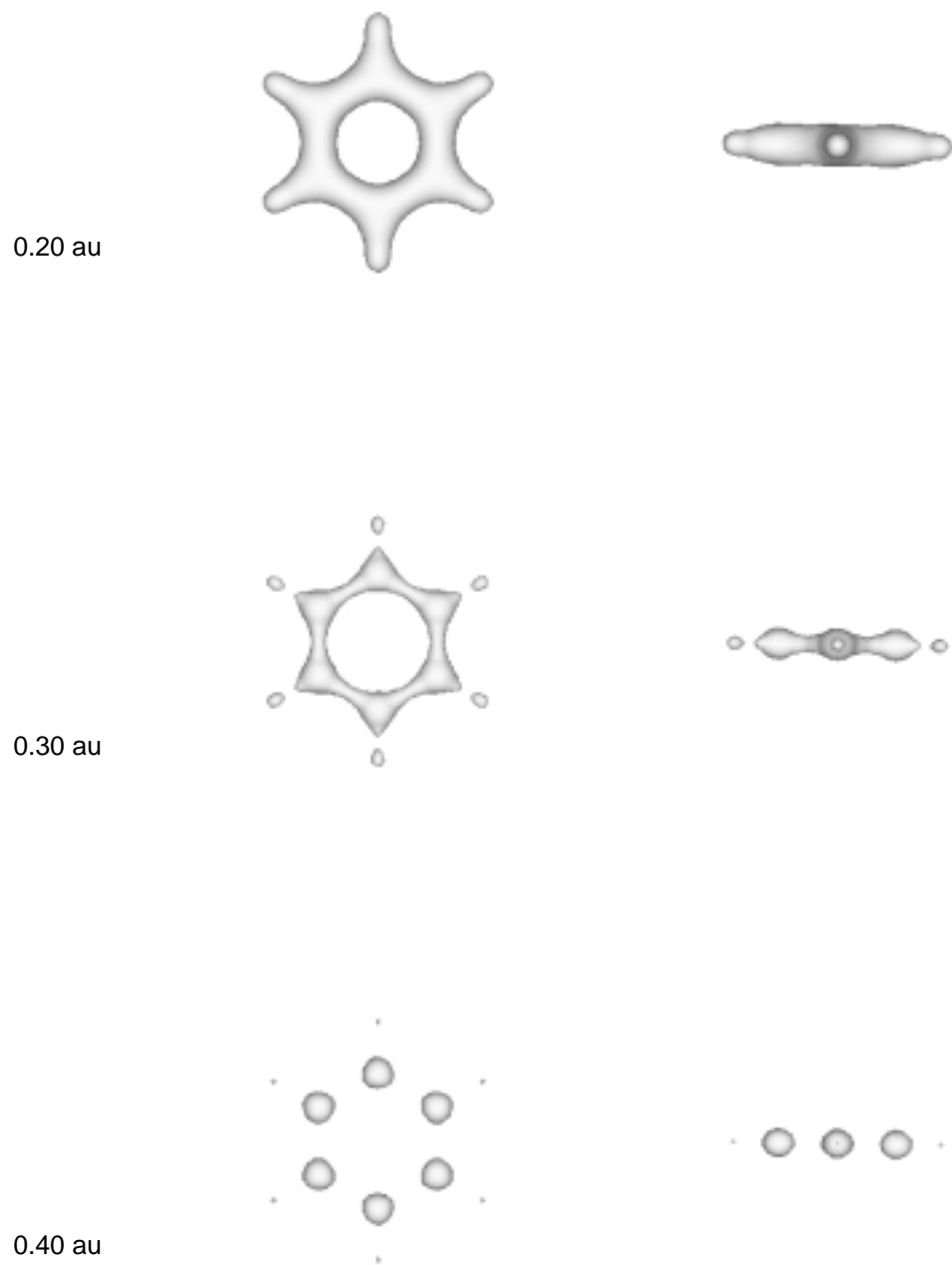


Figura D.4. (continuació). Superfícies d'isocontorn de les densitats *ab initio* HF/6-31G* de la molècula de benzè, en planta i perfil, per diferents dominis de densitat.

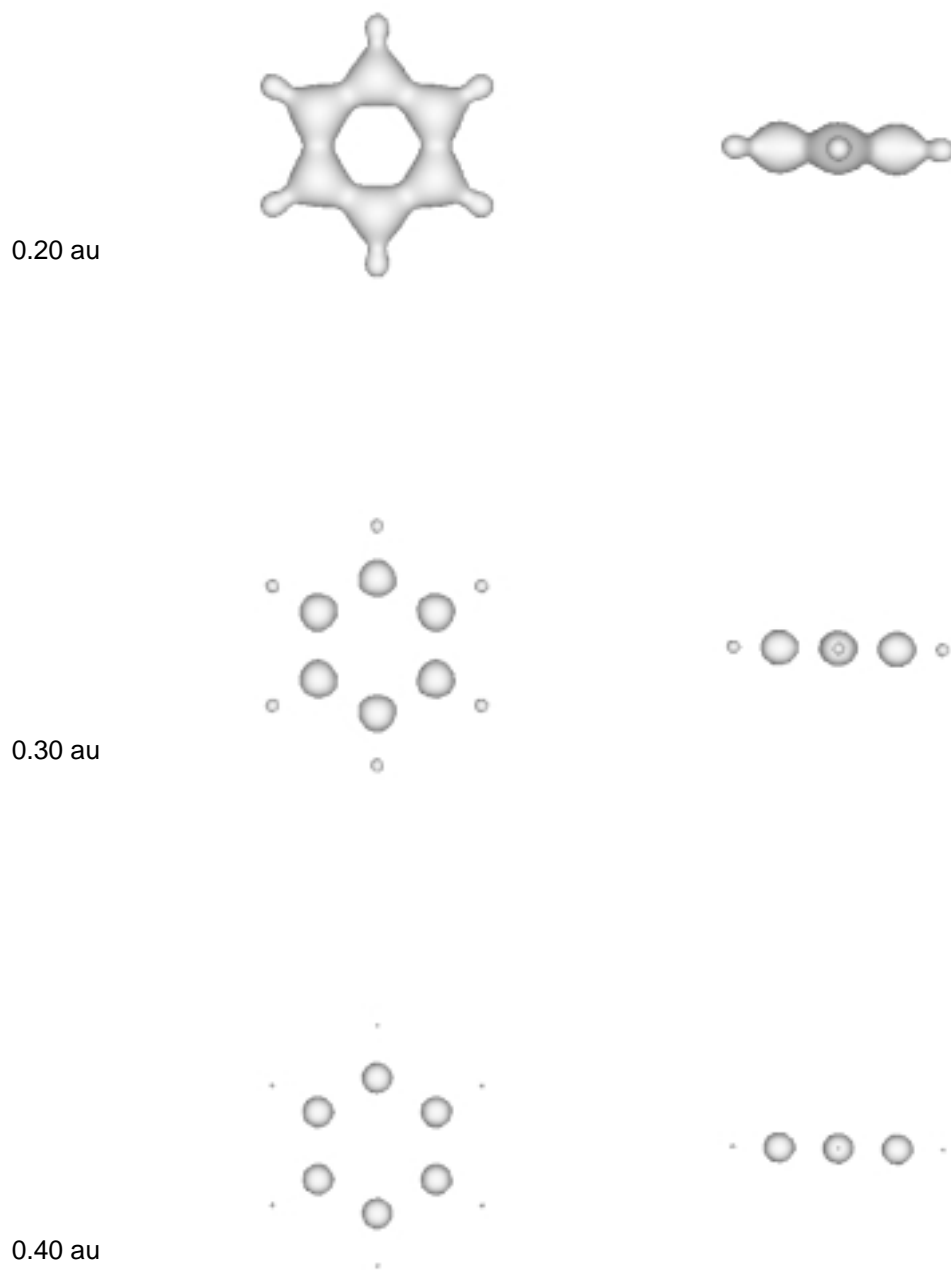


Figura D.5. (continuació). Superfícies d'isocontorn de les densitats ASA de la molècula de benzè, en planta i perfil, per diferents dominis de densitat.

D.2.3.4 Funcions de semblança *ab initio* i ASA

En aquesta secció s'analitza la qualitat de les densitats ASA en la reproducció de funcions de semblança *ab initio*. Les funcions de semblança, assumides rígides les molècules a comparar, depenen de sis variables, tres corresponents a translacions relatives i tres a les orientacions. Tanmateix, la informació rellevant en la comparació de molècules lineals respecte àtoms esfèrics dependrà solament de la translació relativa àtom-molècula al llarg de l'eix molecular. La **Figura D.6** presenta les funcions de semblança pels sistemes N/HCN i N/NaCN, calculades emprant les densitats MP2/6-311G**. Les funcions de semblança presenten màxims en el solapament dels àtoms. Tanmateix, els hidrògens, com s'observa en el cianhídric, no apareixen diferenciats en un màxim de la funció, per raó de l'escassa concentració electrònica a l'entorn del nucli, formalment H⁺. Les corresponents funcions de semblança ASA presenten una similitud important respecte les *ab initio*, de manera que en la **Figura D.6** s'han representat les diferències. En els màxims, la concordança és pràcticament completa, a causa de que, en la integral de recobriment, domina l'efecte de la sobreposició de capes atòmiques internes, quasi esfèriques. En sobreposar-se l'àtom de nitrogen a les regions d'enllaç, la funció de semblança *ab initio* és 0.22 unitats més gran, indicant-hi un augment de la concentració electrònica per deformació de les densitats atòmiques moleculars, augment no reproducible en un model localitzat i esfèric. Aquests promedys esfèrics, inherents al model ASA, es reflecteixen també en les diferències negatives en els extrems

on es localitzen el H i el Na. En aquestes zones la concentració electrònica ASA és més gran que la *ab initio*, en un compromís per augmentar la densitat en l'enllaç i reduir l'error quadràtic total.

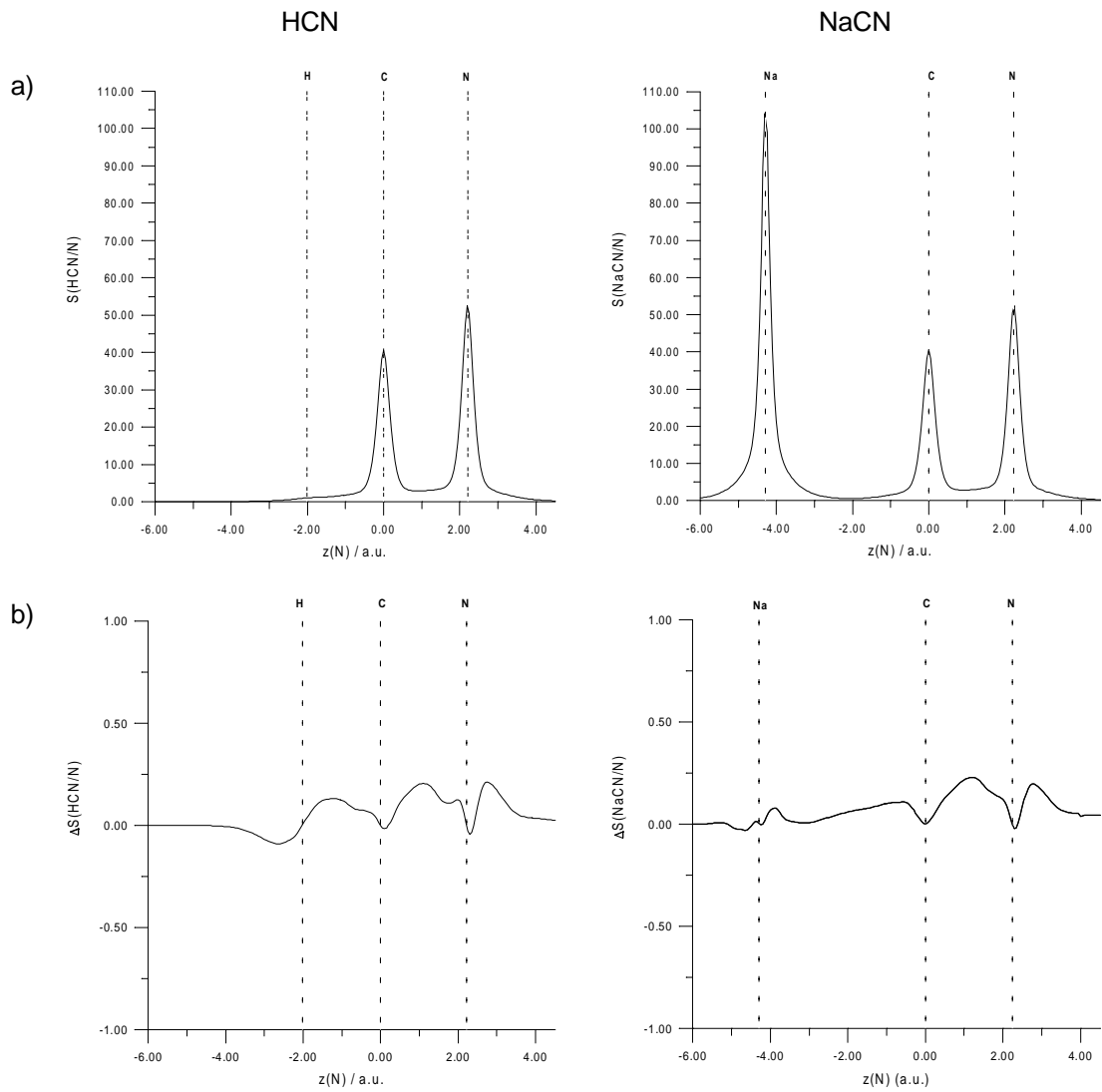
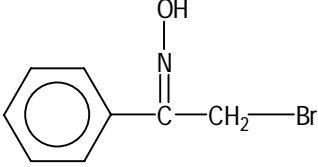
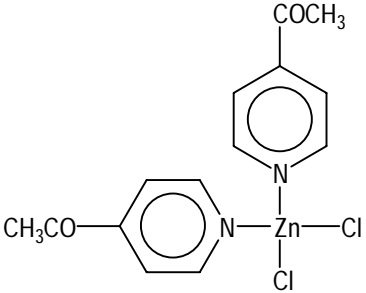
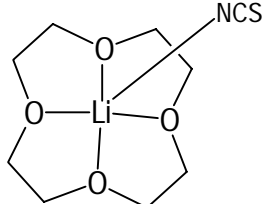
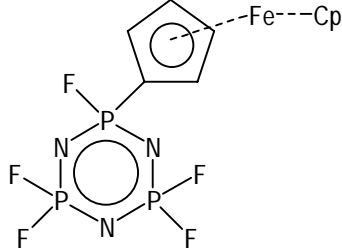
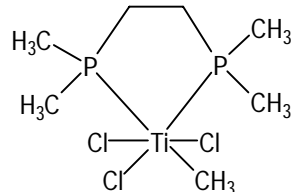


Figura D.6. a) Funcions de semblança pels sistemes N/HCN i N/NaCN al llarg de l'eix molecular corresponents a densitats *ab initio* MP2/6-311G**. b) Diferències de les funcions *ab initio* i ASA al llarg de l'eix internuclear.

D.2.3.5 Mesures de semblança *ab initio* i ASA

A fi d'avaluar les precisió de densitats ASA, en el que seria la pràctica de mesures de semblança molecular quàntica, usant poques funcions en les bases d'ajust inicials, i considerant una gran varietat de elements i situacions químics, s'han considerat les molècules de la **Taula D.21**. Les densitats *ab initio* han estat obtingudes al nivell de teoria HF/3-21G*, i els ajustos ASA s'han realitzat d'acord al nombre de funcions establert per defecte a ASAC. Un cop determinat el màxim de semblança usant les funcions simplificades, es calculà el valor de semblança *ab initio*. Els resultats, indicant els errors comesos, es presenten a la **Taula D.22**. La mitjana d'errors absoluts és de 5.39, mentre que la dels errors relatius és del 0.21 %. Les autosemblances presenten uns errors significativament menors, per causa de la sobreposició complerta de tots els àtoms. Es pot comprovar en la **Figura D.6** que en sobreposar-se completament dos àtoms l'error és ínfim, en tractar-se de sobreposicions de les capes internes, pràcticament esfèriques. En les semblances creuades els errors són més significatius, fins a 14.78 pel parell A_1 - A_3 . Són casos de sobreposicions no complertes, on s'hi manifesta la asfericitat de les densitat electròniques moleculars.

Molecule	CSD ref. code	Formula	Structure
A ₁	ABACOX10	C ₈ H ₈ BrNO	
A ₂	ACPYZN	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₂ Zn	
A ₃	BARVOF	C ₉ H ₁₆ LiNO ₄ S	
A ₄	BIGREO10	C ₁₀ H ₉ F ₅ FeN ₃ P ₃	
A ₅	BODRER	C ₇ H ₁₉ Cl ₃ P ₂ Ti	

Taula D.21. Compostos seleccionats per a l'avaluació de la precisió en mesures de semblança molecular quàntica. Contenen la referència a la Cambridge Structural Database i les corresponents fórmules químiques.

	<i>Ab initio</i>	ASA	E_{abs}	E_{rel} (%)
A_1-A_1	10865,83427	10863,87459	1,96	0,02
A_1-A_2	8121,99950	8123,46064	-1,46	-0,02
A_2-A_2	8940,66737	8939,85128	0,82	0,00
A_1-A_3	2666,97727	2681,75293	-14,78	-0,55
A_2-A_3	2130,77144	2142,42696	-11,66	-0,55
A_3-A_3	1463,38489	1463,12050	0,26	0,02
A_1-A_4	6418,79880	6424,43424	-5,64	-0,09
A_2-A_4	5089,17530	5090,27251	-1,10	-0,02
A_3-A_4	1728,08023	1729,17574	-1,10	-0,06
A_4-A_4	6951,35479	6950,18109	1,17	0,02
A_1-A_5	4755,41143	4760,78982	-5,38	-0,11
A_2-A_5	4000,44227	4003,70566	-3,26	-0,08
A_3-A_5	1354,15567	1354,40959	-0,25	-0,02
A_4-A_5	3037,98275	3038,58812	-0,61	-0,02
A_5-A_5	6775,33425	6774,99425	0,34	0,00

Taula D.22. Comparació de mesures de semblança molecular quàntica *ab initio* i ASA.

D.2.4 Programa *ASA Calculations* (ASAC)

L'algorisme ASA d'ajust de densitats electròniques ha estat implementat en Fortran 77 en el programa *ASA Calculations* (ASAC). El codi íntegre del programa es dona en l'Apèndix I. El programa principal, ASAC, realitza els càlculs que se li indiquen en el fitxer de comandes *asac.cmd*.

D.2.4.1 Fitxer de Comandes

El fitxer de comandes *asac.cmd* s'estructura en els següents camps

```

c1   Molècula d' Aigua
c2   /Read_Cts  /g94
c3   h2o
c4
c5   NATFuncs
      2
      1 10
      8 20

c6   AtParams
      2
      1 -0.6870  1.2599  0.5131  -3.9829
      8 -0.7091  1.6745  0.6209  -3.9995

```

En primer camp, *c1*, conté el títol d'informació que apareixerà a cada un dels càlculs a realitzar. El camp *c2* és pròpiament la línia de comandes. Les possibles comandes en aquesta línia són

/g94 Realitza la lectura de les geometries moleculars i de les funcions *ab initio* de densitat electrònica dels fitxers *Formatted Check Point Files* del programa *Gaussian 94*. Pel funcionament correcte de ASAC calen les opcions *6D*, *10F*, *Density=Current* i *FChk=All* en el càlcul de la funció d'ona. Aquesta última comanda genera el fitxer *Formatted Check Point* amb el

nom per defecte *Test.Fchk*, que caldrà renombrar-lo fixant l'extensió *fck*. ASAC genera a través de la informació continguda en aquests fitxers els corresponents fitxers ASAC d'entrada, d'extensió *edf*. Aquesta comanda desabilita la comanda **/read_Cts**.

- /Lag** ASAC realitza tot el procés de localització dels subespais compatibles emprant el formalisme dels multiplicadors de Lagrange, per fixar la condició de normalització de la densitat electrònica. Aquesta opció pot solucionar problemes de convergència en alguns casos.
- /no_Fit** No es realitza l'ajust. El seu ús permet comprovar si el programa disposa de memòria suficient pels càlculs indicats en el camp *c3*. Emprat conjuntament amb la comanda **/g94** permet generar els fitxers ASAC d'entrada a partir dels corresponents fitxers *Formatted Check Point* del programa *Gaussian 94*.
- /norm_DM** ASAC normalitza les funcions de densitat electrònica molecular a la unitat.
- /read_Cts** El càlcul del terme d'autosemblança *ab initio*, requerit per avaluar l'error quadràtic integral, és l'etapa més lenta en el procés d'ajust. Quan s'ha calculat aquesta constant, es guarda en el fitxer *edf* d'entrada, permetent aquesta comanda llegir-lo, sense recalculat-lo, en cas de voler realitzar un altre ajust amb diferents opcions. Aquesta opció es deshabilita automàticament si es genera un nou fitxer d'entrada a través de la comanda **/g94**.
- /Rudenberg** Aquesta comanda permet usar els generadors de Ruedenberg *et al.* corresponents a orbitals *1s*, pels espais inicials ASA, en comptes dels valors per defecte donats en aquest capítol.
- /verbose** ASAC imprimeix el llistat complet de funcions de base, en comptes de solament les funcions ocupades, en l'opció per defecte.

Les comandes en el camp *c2* són independents de l'escriptura en majúscules o minúscules. El tercer camp, *c3*, conté el nom dels fitxers, un nom per línia, que

proporcionen la informació molecular d'entrada. Aquest camp pot contenir un nombre il·limitat de línies, tantes com ajustos a realitzar. Aquests noms seran sense extensió. *ASAC* assumeix el següent conveni referent a les extensions dels fitxers implicats en els càlculs

<i>filename.edf</i>	Exact Density Function
<i>filename.fck</i>	Formatted g94 ChecK point file
<i>filename.out</i>	OUTput file: computation results
<i>filename.fdf</i>	Fitted Density Function

El camp *c4* és un blanc, i indica que la llista a *c3* ha finalitzat. Els camps *c5* i *c6* són optatius i poden estar en qualsevol ordre. El camp iniciat pel mot clau *NAtFuncs* permet establir el nombre de funcions inicials. Per defecte, *ASAC* col·loca 10 funcions per cada H i He, 20 pels àtoms del segon període, 25 pels del tercer, 30 pels del quart i 35 per a la resta d'àtoms. La línia següent al mot clau *NAtFunc* indica el nombre d'entrades, que aniran una a cada línia, especificant el nombre atòmic i les funcions inicials associades. Si el nombre atòmic és zero, s'assignen a tots els àtoms el mateix nombre de funcions inicials. Finalment el camp iniciat pel mot clau *AtParams* permet introduir generadors dels espais inicials de l'usuari. El seu funcionament és anàleg al de *NAtFuncs*.

D.2.4.2 Estructura del programa

Un cop processat el fitxer de comandes *asac.cmd*, *ASAC* fa una prelectura dels fitxers *edf*, per a determinar la memòria requerida i fer-ne la distribució. Aleshores la rutina *ASA* realitza la lectura de les variables d'entrada i inicia el procés d'ajust. En primer lloc es crida la rutina *URFIT* que realitza un

ajust per mínims quadrats simple, sense les restriccions físiques de la funció de densitat. Seguidament, i si la comanda **/Lag** no està habilitada, la rutina *RFIT* realitza la primera selecció de funcions compatibles, sense la inclusió dels multiplicadors de Lagrange. Finalment, la rutina *RLFIT* realitza l'ajust *ASA*, amb les restriccions de no negativitat i de normalització de la densitat de càrrega. El programa es complementa amb un seguit de rutines auxiliars, per la lectura i escriptura, inversió de matrius per la descomposició de Choleski⁶², i el càlcul de les integrals. Concretament, el càlcul de les integrals, en les rutines *ABCD* i *OIFE* pels recobriments de tres i quatre centres, respectivament, ha estat fortament optimitzat, a causa de l'alt cost que representen pel procés global. Aquestes rutines són generals, per qualsevol nombre quàntic de les funcions. Tanmateix, i per eficiència computacional, hi han codis particularitzats per integració de funcions fins a nombre quàntic cinc. Aquests codis particulars es beneficien també d'un procediment original, basat en uns vectors auxiliars, anomenats *lcase* en el codi del programa, per la determinació eficient de la part polinòmica de la funció producte resultant. El llistat complet del programa es troba en l'Apèndix I per a la consulta dels detalls dels procés d'ajust *ASA*.

D.2.4.3 Entrada ASAC de les densitats *ab initio*

El fitxer *edf* d'entrada de dades a *ASAC*, en el cas exemple de la densitat *STO-3G* de l'aigua, presenta l'estructura següent

```
-----
ASAC FITTING PROGRAM v2.1 DENSITY INPUT FILE
-----
Aigua
FOPT      RHF                STO-3G
Number of atoms          3
Charge                    0
```

```

Multiplicity                                 1
Number of electrons                         10
Number of basis functions                   7
Number of contracted shells                 4
Number of primitive shells                  12
Total Energy                               -7.496590121708763E+01
RMS Density                                4.302474546875902E-11
Dipole Moment  Dx:  0.54151200E-15  Dy:  0.51523024E+00  Dz: -0.43212630E+00
Atomic numbers                             N= 3
      1      8      1
Current Cartesian coordinates               N= 9
0.116200207E-31  0.143256154E+01  -.961197507E+00  -.518335737E-32  0.666964752E-17
0.240299377E+00  0.183406443E-31  -.143256154E+01  -.961197507E+00
Primitive basis set for H                   N= 3
0.342525091E+01  0.623913730E+00  0.168855404E+00
0.154328967E+00  0.535328142E+00  0.444634542E+00
0 0 0 0 0 0 0 0
Primitive basis set for O                   N= 15
0.130709321E+03  0.238088661E+02  0.644360831E+01  0.503315132E+01  0.116959612E+01
0.380388960E+00  0.503315132E+01  0.116959612E+01  0.380388960E+00  0.503315132E+01
0.116959612E+01  0.380388960E+00  0.503315132E+01  0.116959612E+01  0.380388960E+00
0.154328967E+00  0.535328142E+00  0.444634542E+00  -.999672292E-01  0.399512826E+00
0.700115469E+00  0.155916275E+00  0.607683719E+00  0.391957393E+00  0.155916275E+00
0.607683719E+00  0.391957393E+00  0.155916275E+00  0.607683719E+00  0.391957393E+00
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0
0 1 0 0 1
Primitives to basis functions map           N= 21
      1      1      1      2      2      2      3      3      3      4      4      4      5
      5      5      6      6      6      7      7      7
Total Density                               N= 28
0.626254241E+00  -.224456771E-01  0.210787230E+01  -.551356531E-01  -.455388937E+00
0.200677471E+01  -.408654344E-15  -.938729347E-16  0.760240114E-15  0.200000000E+01
0.550474114E+00  -.326899156E-15  0.959624334E-16  -.221120679E-15  0.750795371E+00
-.484301893E+00  -.108126349E+00  0.605899410E+00  0.257864688E-15  -.606190122E-16
0.117290916E+01  -.180947727E+00  -.224456771E-01  -.551356531E-01  -.781810006E-15
-.550474114E+00  -.484301893E+00  0.626254241E+00
Number of Gaussian primitives               N= 21
Self-similarity                             0.794122599189802E+02
-----

```

Aquest fitxer és similar al *Formatted Checkpoint File* del programa *Gaussian*. Conté la informació, en unitats atòmiques, corresponent a les coordenades atòmiques, les funcions de base i la matriu de densitat. L'escriptura de la base *ab initio*, però, és diferent. Les funcions ja estan expandides en la sèrie de primitives, col·locant-se en un primer bloc de nombres els exponents de les gaussianes, en un segon, els coeficients de contracció, i en un últim bloc, els nombre atòmics. Quan el fitxer *edf* prové d'un corresponent *Formatted Checkpoint File* s'hi col·loca també informació sobre l'energia i moments dipolars, irrellevant pel càlcul de les densitats ASA, però que permeten mantenir aquesta informació, possiblement valuosa en anàlisis posteriors. En aquesta línia, si el *Formatted Checkpoint File* d'un càlcul de freqüències, ASAC calcula les cons-

tants isotròpiques de les vibracions atòmiques, i les incorpora al fitxer *edf*, cara a un possible càlcul de densitats dinàmiques.

D.2.4.4 Sortida de dades ASAC

Els fitxers *out* inclouen la informació de sortida referent a l'ajust i als testos de qualitat d'aquest ajust. Per a quantificar la qualitat de l'ajust hom pot observar els valors de l'error quadràtic integral, l'error en autosemblança i els error de la funció en les coordenades nuclears. Valors grans en els gradients indicarien que la inversió de la mètrica del subespai seleccionat no ha estat plenament satisfactòria, per causa, normalment, d'una sobresaturació de la base de funcions d'ajust. Tanmateix, cal recordar que la introducció del multiplicador de Lagrange desplaça la solució restringida del mínim de la funció error quadràtic, i que, per tant, la solució restringida no serà pròpiament un punt de gradient nul. Així, valors de les components dels gradient de fins a 10^{-8} com a cota superior indiquen que la solució és plenament satisfactòria. En cas que apareguessin valors més grans, l'ús de la comanda **/Lag** podria millorar-los.

Pel cas exemple de la molècula d'aigua el fitxer *out* seria de la forma següent

```
-----
                          A   S   A   C
                          -----
                          Molecular Electron Density Fitting Program
                          -----
h2o.edf
/read_cts / no_fit / verbose / lag / rudenberg / norm_dm /g94
Molècula d' Aigua
-----

Number of Functions:          7
Number of Primitives:        21
Number of Fitting Functions:  40
Number of Electrons:         10
Number of Atoms:             3

Cartesian Atomic Coordinates (a.u.)
```

1	H	0.00000000	1.43256154	-0.96119751
2	O	0.00000000	0.00000000	0.24029938
3	H	0.00000000	-1.43256154	-0.96119751

EXCLUDING TERMS IN INTEGRAL COMPUTATION

6198 non-excluded and 4428 excluded in exact selfsimilarity
 6000 non-excluded and 3240 excluded in fitted-exact integrals

UNRESTRICTED FITTING RESULTS

Overlap Default Fitting EQI= 7.0530794721989309E-02
 Computed Number of Electrons: 10.00000
 Fitted Number of Electrons: 9.91577
 Selfsimilarity: 79.41226 79.34173 -0.08889%
 Dipole Moment Dx: 0.29036773E-31 Dy: -0.23918857E-10 Dz: -0.17359938E+01
 Atomic Population Analysis

1	H	0.16526	0.73085
2	O	-0.33053	-1.37747
3	H	0.16526	0.73085

Function Values at nuclear coordinates

1	H	0.35903	0.36157	0.70081%
2	O	193.43090	192.96449	-0.24171%
3	H	0.35903	0.36157	0.70081%

Fitted Function Listing

		Exponents	Occ. Num.	Grad.
1	H001	0.3970474449E-01	-1.8036552	0.1397E-10
2	H001	0.8195631014E-01	3.0604856	0.1973E-10
3	H001	0.1691696259E+00	-3.6474032	0.2375E-10
4	H001	0.3491904685E+00	4.0998525	0.2211E-10
5	H001	0.7207794107E+00	-2.9248597	0.1452E-10
6	H001	0.1487792497E+01	1.6210135	0.7317E-11
7	H001	0.3071017957E+01	-0.2259257	0.3892E-11
8	H001	0.6339023292E+01	0.0997817	0.2201E-11
9	H001	0.1308465690E+02	-0.0113112	0.1220E-11
10	H001	0.2700861604E+02	0.0011687	0.6586E-12
11	O002	0.3230581511E-01	1.7588746	0.1361E-10
12	O002	0.6113103509E-01	-0.4999453	0.2073E-10
13	O002	0.1156758756E+00	-1.6704298	0.3060E-10
14	O002	0.2188889520E+00	1.9282088	0.4307E-10
15	O002	0.4141950344E+00	-0.3826994	0.5742E-10
16	O002	0.7837651239E+00	2.9531929	0.7325E-10
17	O002	0.1483088203E+01	4.0311377	0.9107E-10
18	O002	0.2806390016E+01	-0.6019994	0.1104E-09
19	O002	0.5310422472E+01	0.0409607	0.1278E-09
20	O002	0.1004870551E+02	0.0731381	0.1378E-09
21	O002	0.1901477388E+02	0.1671724	0.1368E-09
22	O002	0.3598091567E+02	1.0981846	0.1246E-09
23	O002	0.6808528467E+02	0.1275534	0.1034E-09
24	O002	0.1288351311E+03	0.2427881	0.7656E-10
25	O002	0.2437896984E+03	0.1220922	0.4817E-10
26	O002	0.4613137465E+03	-0.0146326	0.2213E-10
27	O002	0.8729260268E+03	0.0051907	0.2268E-11
28	O002	0.1651803905E+04	-0.0016841	-.9134E-11
29	O002	0.3125644165E+04	0.0004324	-.1300E-10
30	O002	0.5914534658E+04	-0.0000629	-.1216E-10
31	H003	0.3970474449E-01	-1.8036552	0.1358E-10
32	H003	0.8195631014E-01	3.0604856	0.1890E-10
33	H003	0.1691696259E+00	-3.6474032	0.2236E-10
34	H003	0.3491904685E+00	4.0998525	0.2034E-10
35	H003	0.7207794107E+00	-2.9248597	0.1282E-10
36	H003	0.1487792497E+01	1.6210135	0.6009E-11
37	H003	0.3071017957E+01	-0.2259257	0.3060E-11
38	H003	0.6339023292E+01	0.0997817	0.1769E-11
39	H003	0.1308465690E+02	-0.0113112	0.1028E-11
40	H003	0.2700861604E+02	0.0011687	0.6066E-12

RESTRICTED FITTING RESULTS

Number of Fitting Functions: 15
 Number of Optimizing steps: 21
 Overlap Restricted Fitting EQI= 7.2735487863155868E-02
 Computed Number of Electrons: 10.00000
 Fitted Number of Electrons: 10.18938
 Selfsimilarity: 79.41226 79.33952 -0.09168%
 Dipole Moment Dx: 0.89887899E-32 Dy: -0.46680720E-13 Dz: -0.52263210E+00
 Atomic Population Analysis

1	H	0.16526	0.19855
2	O	-0.33053	-0.58649
3	H	0.16526	0.19855

Function Values at nuclear coordinates

1	H	0.35903	0.36164	0.72103%
2	O	193.43090	193.86865	0.22579%
3	H	0.35903	0.36164	0.72103%

Fitted Function Listing

		Exponents	Occ. Num.	Grad.
3	H001	0.1691696259E+00	0.3644271	0.1135E-15
6	H001	0.1487792497E+01	0.1893229	-.1403E-15
7	H001	0.3071017957E+01	0.2469929	-.4952E-16
10	H001	0.2700861604E+02	0.0007031	0.1999E-16
16	O002	0.7837651239E+00	4.0807828	-.3053E-15
17	O002	0.1483088203E+01	2.7375181	0.4151E-15
21	O002	0.1901477388E+02	0.1663054	-.2211E-14
22	O002	0.3598091567E+02	1.1568691	-.3625E-14
23	O002	0.6808528467E+02	0.0580590	-.6597E-14
24	O002	0.1288351311E+03	0.2974695	-.3773E-14
25	O002	0.2437896984E+03	0.0894844	-.8504E-15
33	H003	0.1691696259E+00	0.3644271	0.7035E-16
36	H003	0.1487792497E+01	0.1893229	0.9224E-16
37	H003	0.3071017957E+01	0.2469929	-.1145E-15
40	H003	0.2700861604E+02	0.0007031	-.1782E-16

RESTRICTED FITTING RESULTS. LAGRANGE MULTIPLIER.

Number of Fitting Functions: 17
Number of Optimizing steps: 1
Overlap Lagrange Fitting EQI= 7.2804447706587894E-02
Computed Number of Electrons: 10.00000
Fitted Number of Electrons: 10.00000
Selfsimilarity: 79.41226 79.33232 -0.10077%
Dipole Moment Dx: 0.11941862E-31 Dy: -0.12228923E-12 Dz: -0.71158154E+00

Atomic Population Analysis

1	H	0.16526	0.29612
2	O	-0.33053	-0.59225
3	H	0.16526	0.29612

Function Values at nuclear coordinates

1	H	0.35903	0.35986	0.23050%
2	O	193.43090	193.86951	0.22624%
3	H	0.35903	0.35986	0.23050%

Fitted Function Listing

		Exponents	Occ. Num.	Grad.
3	H001	0.1691696259E+00	0.1648025	-.1589E-13
4	H001	0.3491904685E+00	0.1146470	-.1410E-13
6	H001	0.1487792497E+01	0.1711044	-.3501E-14
7	H001	0.3071017957E+01	0.2527331	-.1717E-14
10	H001	0.2700861604E+02	0.0005900	-.9811E-16
16	O002	0.7837651239E+00	4.0931873	-.4179E-13
17	O002	0.1483088203E+01	2.7306848	-.5657E-13
21	O002	0.1901477388E+02	0.1668281	0.6294E-13
22	O002	0.3598091567E+02	1.1563118	0.1141E-12
23	O002	0.6808528467E+02	0.0583656	0.7439E-13
24	O002	0.1288351311E+03	0.2973666	-.2153E-13
25	O002	0.2437896984E+03	0.0895016	-.9433E-13
33	H003	0.1691696259E+00	0.1648025	-.1693E-13
34	H003	0.3491904685E+00	0.1146470	-.1691E-13
36	H003	0.1487792497E+01	0.1711044	-.1042E-13
37	H003	0.3071017957E+01	0.2527331	-.6676E-14
40	H003	0.2700861604E+02	0.0005900	-.1661E-14

Program ASAC ended.

El primer ajust, corresponent al mínim no restringit de la funció error quadràtic, dóna un valor de la funció de $7.05 \cdot 10^{-2}$. Introduïda la restricció de no negativitat, el valor mínim és de $7.27 \cdot 10^{-2}$. L'ajust final, amb la restricció de normalització dóna $7.28 \cdot 10^{-2}$. El que els gradients siguin més grans en l'ajust no restringit es a causa de quasi dependències originades per un nombre més

gran de funcions, quaranta en aquest cas, i que no es troben en les quinze i disset funcions seleccionades en els ajustos restringits. Els fitxers *out* contenen també l'anàlisi de població de Mülliken i el corresponent a la integració de les funcions ASA. Es tracta, evidentment, de particions diferents de la densitat de càrrega, i la comparació percentual d'ambdós valors no tindria sentit. S'observa en aquest llistat de la molècula d'aigua una característica molt important de les densitats ASA. Així en un simple ajust per mínims quadrats, emprant les funcions llistades, s'obté una càrrega sobre estimada en l'oxigen de -1.37, que en la densitat ASA esdevé -0.59.

D.2.4.5 Fitxer de densitats ASA

El programa ASAC genera un fitxer de sortida d'extensió *fdf* que conté la funció de densitat ASA. Aquest llistat és el fitxer d'entrada per a ser usat en altres programes, com *ASASim*, per l'ús d'aquestes densitats simplificades. Així, en aquest càlcul de la molècula d'aigua aquest fitxer presentarà la forma següent


```

-----
ASAC FITTING PROGRAM v2.1 DENSITY OUTPUT FILE
-----
Molècula d' Aigua
Number of atoms           N=           3
Number of electrons       N=          10
Number of shells          N=          17
Atomic numbers            N=           3
  1           8           1
Atomic Cartesian coordinates N=           9
  0.116200207E-31 0.143256154E+01 -.961197507E+00 -.518335737E-32 0.666964752E-17
  0.240299377E+00 0.183406443E-31 -.143256154E+01 -.961197507E+00
Centers, coefficients and exponents N=          17
  1 0.2059314396E-02 0.1691696259E+00
  1 0.4248460291E-02 0.3491904685E+00
  1 0.5576348097E-01 0.1487792497E+01
  1 0.2442647952E+00 0.3071017957E+01
  1 0.1487276765E-01 0.2700861604E+02
  2 0.5100534792E+00 0.7837651239E+00
  2 0.8857215984E+00 0.1483088203E+01
  2 0.2484169716E+01 0.1901477388E+02
  2 0.4481861688E+02 0.3598091567E+02
  2 0.5888601666E+01 0.6808528467E+02
  2 0.7809421740E+02 0.1288351311E+03
  2 0.6118271899E+02 0.2437896984E+03
  3 0.2059314396E-02 0.1691696259E+00
  3 0.4248460291E-02 0.3491904685E+00
  3 0.5576348097E-01 0.1487792497E+01
  3 0.2442647952E+00 0.3071017957E+01
  3 0.1487276765E-01 0.2700861604E+02
-----

```

D.3 Dynamic Atomic Shell Approximation (DASA)

Les densitats dinàmiques són les resultants de les distribucions electròniques afectades pels moviments vibracionals de les molècules. Coulson i Thomas analitzaren les variacions en la densitat electrònica de la molècula d'hidrogen respecte la distància internuclear, i observaren que la distribució resultant s'aproxima a la convolució de la densitat electrònica en la posició d'equilibri, amb la distribució de probabilitat nuclear⁶³. Donada una densitat electrònica ASA, en la que es divideix la densitat molecular en fragments atòmics,

$$\rho_{ASA}(\mathbf{r}) = \sum_a \rho_a(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}), \quad (\text{D.45})$$

la convolució de la distribució $\rho_a(\mathbf{r}_a - \mathbf{r})$ respecte la distribució de probabilitat nuclear $P_a(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \dots)$ de cada àtom a de la molècula, és la integral

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_a(\mathbf{r}) &= P_a(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \dots) * \rho_a(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}) \\ &= \int \dots \int P_a(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \dots) \rho_a(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}) d\mathbf{r}_a d\mathbf{r}_b \dots \end{aligned} \quad (\text{D.46})$$

L'aproximació de convolució, consistent en assumir que els fragments atòmics de la densitat es desplacen invariants, seguint el moviment nuclear, permet un tractament simple de les densitats dinàmiques i és la que hom emprava habitualment en la determinació per raigs X de les estructures cristal·lines⁶⁴.

En el model *OPP* (*one particle potential model*)⁶⁵ es desacoblen els moviments nuclears, considerant-los governats per un potencial uni particular

afectiu, en centre a la posició d'equilibri \mathbf{R}_a de àtom a . Aleshores $P_a(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \dots)$ s'escriu com

$$P_a(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \dots) = p_a(\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_a) p_b(\mathbf{R}_b - \mathbf{r}_b) \dots \quad (\text{D.47})$$

i el fragment de densitat resultant per àtom a queda com

$$\tilde{\rho}_a(\mathbf{r}) = \int p_a(\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_a) \rho_a(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}) d\mathbf{r}_a. \quad (\text{D.48})$$

Per potencials afectius harmònics i isotròpics, la distribucions de probabilitat nuclears p_a gaussianes en la forma

$$p_a(\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_a) = \left(\frac{\zeta_a}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\zeta_a (\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_a)^2}, \quad (\text{D.49})$$

tant en l'estat fonamental de l'oscil·lador quàntic, com en un col·lectiu d'oscil·lador clàssic. Per l'estat fonamental del règim quàntic, l'exponent nuclear ζ_a^q serà

$$\zeta_a^q = \frac{\sqrt{k_{iso}^a m_a}}{\hbar}, \quad (\text{D.50})$$

en termes de la constant de força isotròpica k_{iso}^a , característica del potencial afectiu, de la massa m_a i de la constant de Plank reduïda. En el règim clàssic, la densitat de probabilitat (D.49) seguirà una distribució de Boltzman, d'exponent ζ_a^c donat per

$$\zeta_a^c = \frac{k_{iso}^a}{2k_B T}, \quad (\text{D.51})$$

en termes de la constant de Boltzman k_B , i de la temperatura T . En cristal·lografia les densitats de probabilitat (D.49) s'expressen en termes de l'arrel

del desplaçament quadràtics mitjos respecte l'equilibri \bar{u}_a , que en termes dels exponents ζ_a és

$$\bar{u}_a = (2\zeta_a)^{-1/2}. \quad (\text{D.52})$$

La integració de (D.48) emprant la distribució nuclear (D.49) proporciona la densitat dinàmica de cada àtom com a superposició d'unes noves capes esfèriques

$$\tilde{\rho}_a(\mathbf{r}) = \sum_{i \in a} n_i \tilde{S}_i(\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_a). \quad (\text{D.53})$$

Aquestes capes són de la forma

$$\tilde{S}_i(\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_a) = \left(\frac{\tilde{\zeta}_i}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\tilde{\zeta}_i(\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_a)^2}, \quad (\text{D.54})$$

on els nous exponents venen donats per

$$\tilde{\zeta}_i = \frac{\zeta_a \zeta_i}{\zeta_a + \zeta_i}. \quad (\text{D.55})$$

Aleshores les densitats dinàmiques moleculars, emprant distribucions ASA, l'aproximació de convolució, i el model *OPP* harmònic, són

$$\rho_{DASA}(\mathbf{r}) = \sum_a \sum_{i \in a} n_i \tilde{S}_i(\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_a), \quad (\text{D.56})$$

formalment anàlogues a les densitats ASA estàtiques.

L'afecte principal de les vibracions moleculars és difuminar notablement les cúspides nuclears. En la **Figura D.7** hi han representades les funcions de densitat electrònica ASA i DASA per les molècules H_2 , CO i NaCl. Les densitats ASA provenen de l'ajust a les corresponents densitats *ab initio* MP2/6-311G** en la geometria d'equilibri. Les constants de força isotròpiques han estat estimades a partir de la hessiana de les energies MP2/6-311G** en el mínim. En la referència 63 apareix un gràfic similar al de la molècula d'hidrogen,

en la **Figura D.7.a**, calculat obviant l'aproximació de convolució. L'afecte és l'escurçament aparent de la distància d'equilibri H-H, a causa de l'acostament dels màxims nuclears. Aquest efecte, que és petit, es manifesta significativament en la molècula d'hidrogen. En aquesta molècula, el valor de la densitat electrònica en els àtoms experimenta una variació molt significativa, de l'ordre d'un trenta-cinc per cent, en la formació de la molècula. En la resta d'àtoms, contràriament, aquesta variació en formar la molècula és molt inferior a un u per cent. Cal esperar, que petits moviments vibracionals no afectaran la posició de les cúspides, resultant en un acostament a la convolució^{64c}.

A part de l'atenuació de les cúspides, s'observa una gran correspondència de les dues funcions, l'estàtica i la dinàmica, en els dominis de densitat moleculars. Així, les superfícies d'isocontorn donades en la **Figura D.8** pel BF_3 i en la **Figura D.9** pel BCl_3 , no presenten variacions significatives.

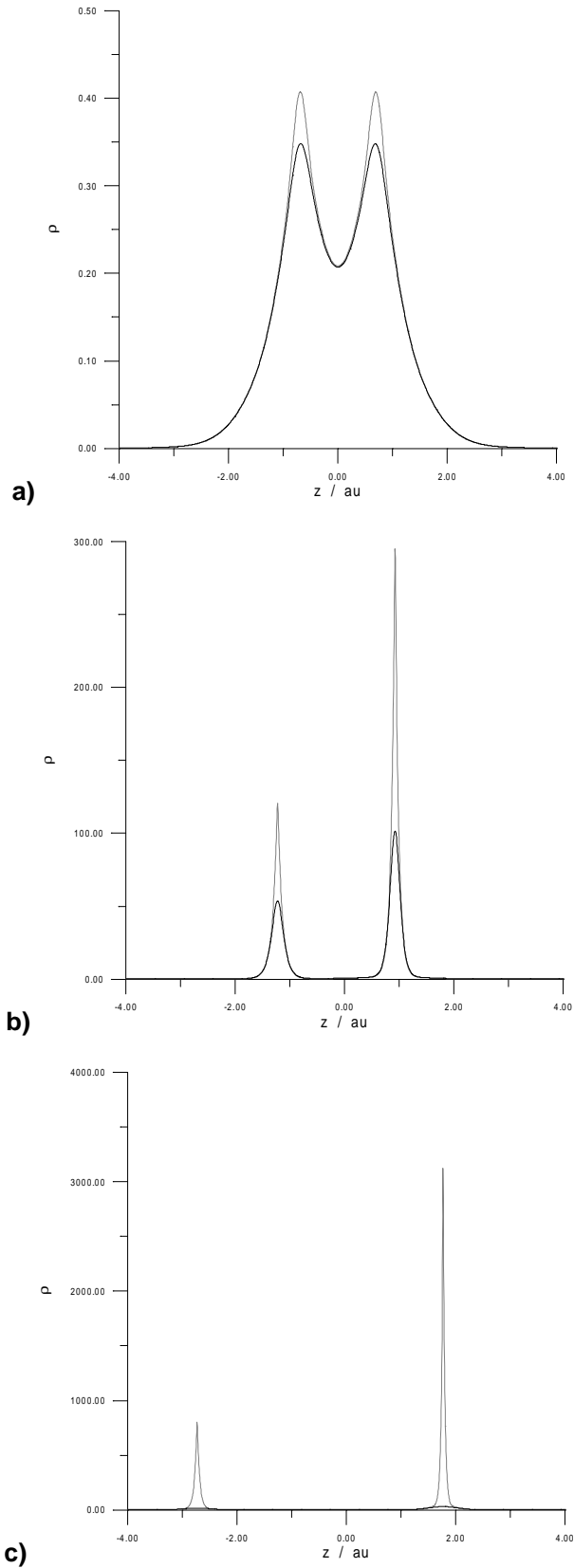


Figura D.7. Densitats DASA segons una distribució de Boltzman a 300K de molècules diatòmiques, representades al llarg de l'eix nuclear. En línia grisa apareixen les densitats estàtiques ASA per la comparació de l'atenuació per causa del moviment vibracional. a) molècula de H_2 . b) molècula de CO. c) molècula de NaCl.

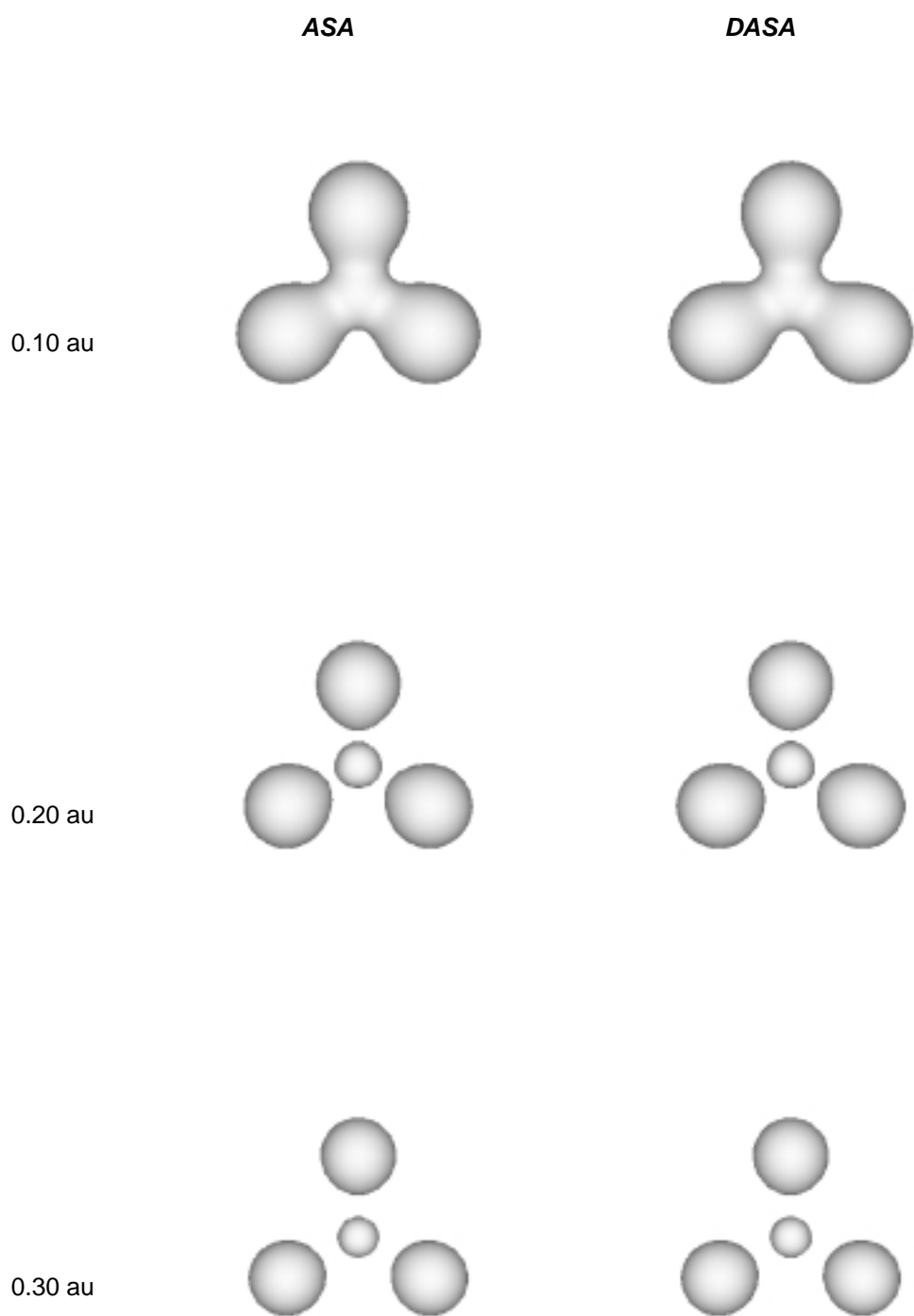


Figura D.8. Superfícies d'isocontorn de les densitats *ASA* i *DASA* de la molècula de BF_3 . Les densitats *DASA* corresponen a una distribució nuclear de Boltzman a 300K.

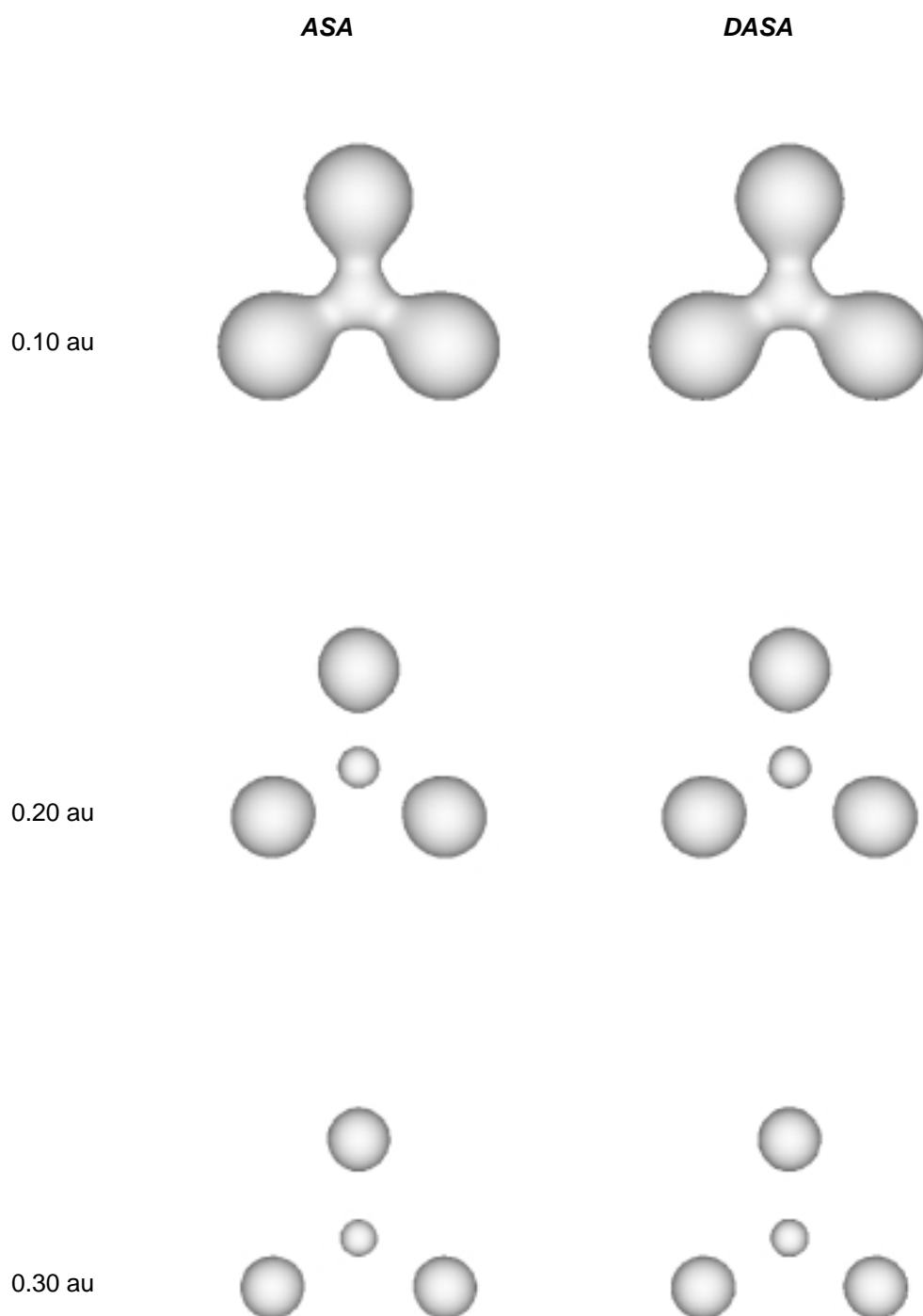


Figura D.9. Superfícies d'isocontorn de les densitats *ASA* i *DASA* de la molècula de BCl_3 . Les densitats *DASA* corresponen a una distribució nuclear de Boltzman a 300K.

D.3.1 Manifestació de l'estructura en capes dels àtoms en molècules

Clearly a molecule is much more complicated than an atom. So the question arises: what happens to an atom when it becomes part of a molecule?

C. A. Coulson

La comparació de les distribucions estàtiques i dinàmiques manifesta que no hi han diferències significatives en les superfícies d'isocontorn químicament rellevants. Tanmateix l'anàlisi acurada de les interseccions entre les dues distribucions ha desvelat un fet fins ara inèdit en la literatura química, referent a la redistribució de la densitat electrònica, per efecte de la pertorbació produïda pel moviment nuclear. Per l'estudi d'aquesta redistribució electrònica, s'han comparat les funcions de densitat *ASA* i *DASA* per una sèrie de molècules diatòmiques, al llarg de l'eix internuclear. Les densitats estàtiques MP2/6-311G** i les derivades segones de l'energia han estat calculades a la geometria d'equilibri usant el conjunt de programes *Gaussian 92*. Les funcions *ASA* han estat calculades emprant els generadors de la base d'orbitals de Ruedenberg i Schmidt de la referència 57b. Aquests generadors, quan s'usen bases molt extenses, donen un ajust de la funció en el nucli quelcom millor que els generadors de la **Taula D.12** i la **Taula D.13**, per una mida igual de la base, i per aquesta raó han estat emprats. En la **Taula D.23** s'hi presenta el nombre de funcions inicial per cada àtom i el nombre de funcions seleccionades o capes, juntament amb els valors de la funció en el nucli. L'afectivitat de la represen-

tació esfèrica de les densitats electròniques és contrastada pels valors de la integral de semblança i pels valors de l'error quadràtic integral. Observi's que l'error quadràtic integral és molt més baix en les molècules iòniques, constituïdes d'ions quasi esfèrics, que no pas en les covalents.

	<i>a</i>	$n_i(a)$	$n_s(a)$	$\rho_{MP2}(R_a)$	$\rho_{ASA}(R_a)$	z_{MP2}	z_{ASA}	ϵ^2
H₂	H	125	10	0.407	0.407	0.175	0.171	0.004
LiF	Li	175	18	12.980	12.980	123.071	123.065	0.001
	F	175	20	425.870	425.882			
Li₂	Li	125	16	13.045	13.046	6.289	6.286	0.001
Be₂	Be	200	19	32.982	32.982	16.497	16.479	0.014
BO*	B	200	15	67.242	67.242	98.837	98.791	0.021
	O	200	21	296.196	296.197			
CO	C	200	19	120.628	120.630	113.446	113.420	0.022
	O	200	19	295.775	295.785			
N₂	N	200	20	195.182	195.184	105.423	105.393	0.027
O₂	O	200	22	296.105	296.105	163.022	162.993	0.020
F₂	F	200	21	427.084	427.094	240.398	240.221	0.159
NaCl	Na	175	22	805.328	805.448	1231.229	1231.220	0.002
	Cl	175	25	3122.820	3122.826			
S₂	S	200	23	2590.075	2590.094	1631.912	1631.885	0.023
Cl₂	Cl	175	22	3123.803	3123.812	1995.456	1995.414	0.032

Taula D.23. Eficiència de la tècnica d'ajust ASA aplicada a densitats MP2/6-311G de molècules diatòmiques. El nombre inicial de funcions de base per àtom és n_i , i el nombre final de funcions seleccionades o capes és n_s . Les quantitats z_{MP2} i z_{ASA} són els valors *ab initio* i ASA, respectivament, de les autosemblances. La resta de símbols són els usuals en el text.**

Els valors de les constants de força isotròpiques emprades en el càlcul de les densitats dinàmiques es troben en la **Taula D.24**. En la taula s'hi presenten també els desplaçaments atòmics promedius \bar{u}_a , pel cas de distribucions de probabilitat nuclear donades per l'estat fonamental de l'oscil·lador quàntic, i per la distribució de Boltzman a 300K. Les masses atòmiques, requerides en la distribució quàntica, han estat preses de l'isòtop més abundant⁶⁶. Aquests desplaça-

ments estan en consonància amb els obtinguts habitualment en difracció de raigs X, que es troben compresos en l'interval de $[0.05-0.5] \text{ \AA}^{67}$, malgrat no ésser plenament rigorosos, en quant que corresponen a promitjos esfèrics, i ésser els corresponents a la distribució quàntica a 0K.

	<i>a</i>	k_{iso}^p	u_a			$\rho_{DASA}(\mathbf{R}_a)$		Z_{DASA}	
H₂	H	0.131	0.095	<i>0.045</i>	0.269	<i>0.348</i>	0.154	<i>0.167</i>	
LiF	Li	0.059	0.071	<i>0.067</i>	4.441	<i>4.714</i>	40.462	<i>32.842</i>	
	F	0.059	0.056	<i>0.067</i>	44.189	<i>31.405</i>			
Li₂	Li	0.005	0.131	<i>0.226</i>	2.099	<i>0.798</i>	2.460	<i>1.072</i>	
Be₂	Be	0.042	0.073	<i>0.080</i>	7.881	<i>7.028</i>	8.680	<i>7.982</i>	
BO*	B	0.220	0.046	<i>0.035</i>	21.137	<i>27.564</i>	49.903	<i>58.638</i>	
	O	0.220	0.042	<i>0.035</i>	58.006	<i>73.897</i>			
CO	C	0.391	0.039	<i>0.026</i>	36.996	<i>53.626</i>	64.465	<i>80.771</i>	
	O	0.391	0.036	<i>0.026</i>	70.129	<i>101.494</i>			
N₂	N	0.416	0.037	<i>0.025</i>	53.388	<i>78.234</i>	62.206	<i>78.292</i>	
O₂	O	0.211	0.042	<i>0.035</i>	57.149	<i>71.988</i>	77.027	<i>89.933</i>	
F₂	F	0.102	0.049	<i>0.051</i>	55.712	<i>51.179</i>	88.976	<i>84.030</i>	
NaCl	Na	0.024	0.067	<i>0.106</i>	40.609	<i>15.939</i>	246.161	<i>124.893</i>	
	Cl	0.024	0.060	<i>0.106</i>	87.695	<i>29.882</i>			
S₂	S	0.083	0.045	<i>0.057</i>	140.235	<i>90.344</i>	441.747	<i>350.080</i>	
Cl₂	Cl	0.066	0.046	<i>0.063</i>	143.065	<i>79.863</i>	504.718	<i>366.512</i>	

Taula D.24. Constants de força isotròpiques, desplaçaments atòmics mitjos, en Å, valors de la densitat electrònica en els nuclis, i autosemblances per les densitats DASA. En lletra romana s'indiquen els valors corresponents a l'estat fonamental de l'oscil·lador quàntic, mentre que en cursiva s'indiquen els valors corresponents a una distribució de Boltzman a 300K.

La comparació dels valors de la densitat en els nuclis, $\rho(\mathbf{R}_a)$, per les distribucions ASA i DASA presentats en la Taula D.23 i la Taula D.24 indiquen l'atenuació important en les cúspides, reflectit també en els valors de l'autosemblança, en quant que mesures de concentració electrònica.

Les interseccions de les funcions ASA i DASA han estat identificades i es representen esquemàticament en la Figura D.10, les corresponents a la distri-

bució *DASA* quàntica, i la **Figura D.11**, les corresponents a la distribució de Boltzman a 300K. Hom espera almenys una intersecció per cada àtom, de manera que la reducció de densitat en el nucli es compensi amb un increment en regions més allunyades. Curiosament, s'observen una o més interseccions per a cada un dels nuclis. Fora de la regió de l'enllaç, i observant la seqüència de molècules de la **Figura D.10** i de la **Figura D.11**, es manifesta l'estructura en capes dels àtoms constituents. Així, l'hidrogen en H_2 i el Li^+ en el fluorur de liti solament presenten una intersecció, que correspon a l'expansió vibracional de la única capa. Observi's que en el LiF domina la única capa del Li^+ formal. Des del liti molecular fins al Na^+ en el clorur de sodi, hom observa tres interseccions, corresponents a l'expansió de les dues capes característiques dels elements del segon període. Pels àtoms del tercer període, els casos del sofre i del clor, hom esperaria cinc interseccions, i és el que s'observa quan els desplaçaments nuclears són suficientment petits com per no difuminar l'estructura en capes dels àtoms vibrants. L'amplitud dels desplaçaments en el NaCl difumina les dues capes més internes del clor estàtic, tal i com es pot comprovar en la **Figura D.12**. En aquest cas solament s'observen tres interseccions. És això el que passa també en el Cl_2 en règim clàssic. La comparació dels règims quàntic i clàssic en la resta de molècules, diferenciats solament pels valors dels desplaçaments \bar{u}_a , demostra que els punts d'intersecció són significativament invariants, en un interval ampli de valors dels desplaçaments. Aquestes interseccions manifesten que hi han àrees de densitat electrònica similar per les distribucions estàtiques i dinàmiques, i que estan relacionades amb l'estructura electrònica dels àtoms constituents de les molècules. A causa de la natura de fermions dels e-

lectrons, la densitat electrònica interna no és *compacte*, tal com es pot comprovar immediatament observant les distribucions radials dels àtoms. El moviment nuclear dóna una densitat electrònica resultant que omple aquests mínims radials, apareixent vàries capes, o volums corticals, en les que la densitat dinàmica és disminuïda i augmentada, de manera alternant, quan es comparen amb el model estàtic. Aquest fenomen, on la densitat electrònica sembla re-ajustar-se tendint a reduir l'efecte de la pertorbació causada pel moviment nuclear, pot ser contemplat com anàleg al *Principi de Le Chatelier en química quàntica*⁶⁸.

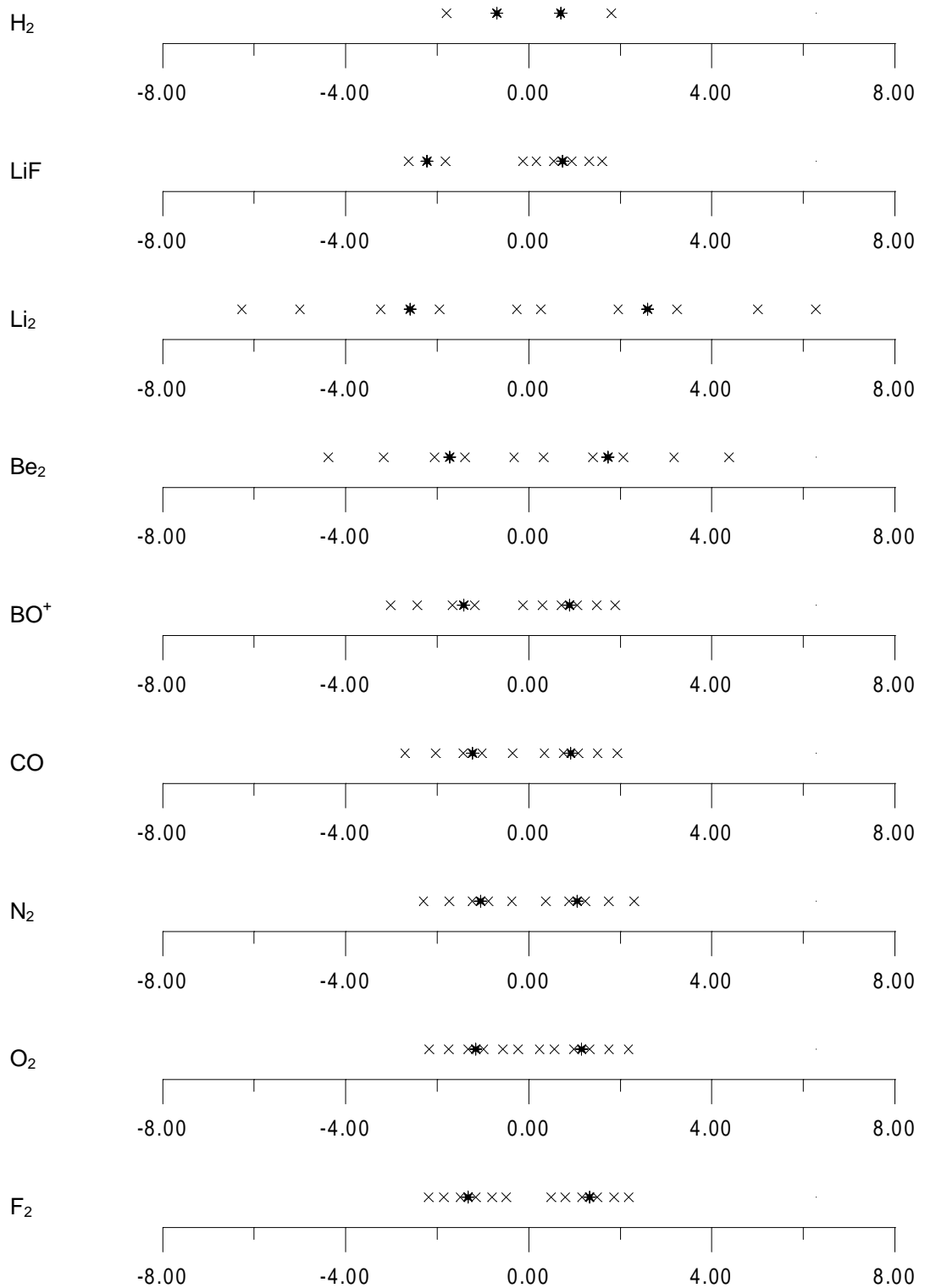


Figura D.10. Interseccions ASA/DASA per l'estat fonamental dels oscil·ladors quàntics. Les creus indiquen les interseccions, mentre que les creus sòlides indiquen les posicions dels àtoms, seguint la seqüència de la fórmula química.

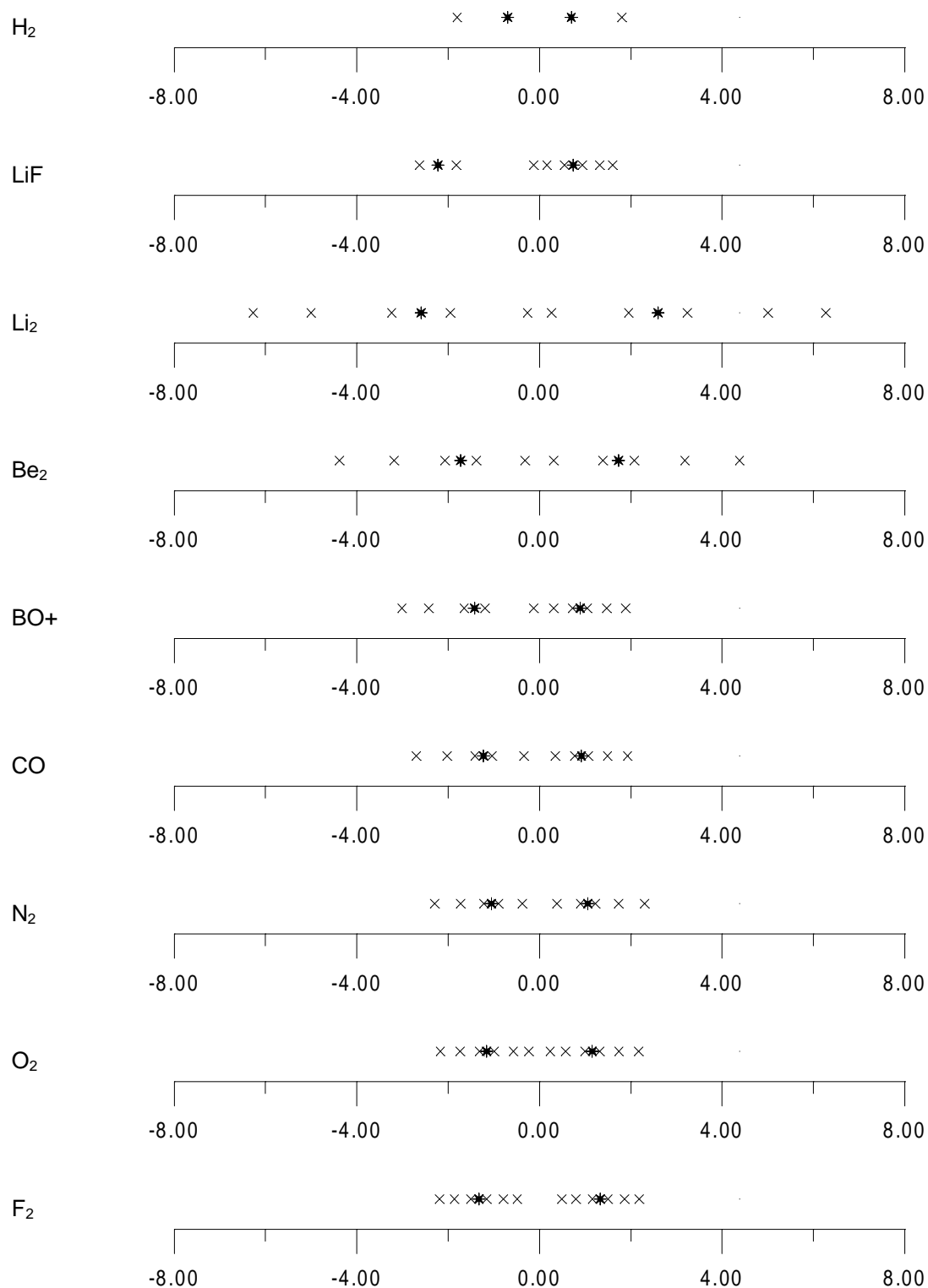


Figura D.11. Interseccions ASA/DASA per oscil·ladors clàssics seguint la distribució de Boltzman a 300K. Les creus indiquen les interseccions, mentre que les creus sòlides indiquen les posicions dels àtoms, seguint la seqüència de la fórmula química.

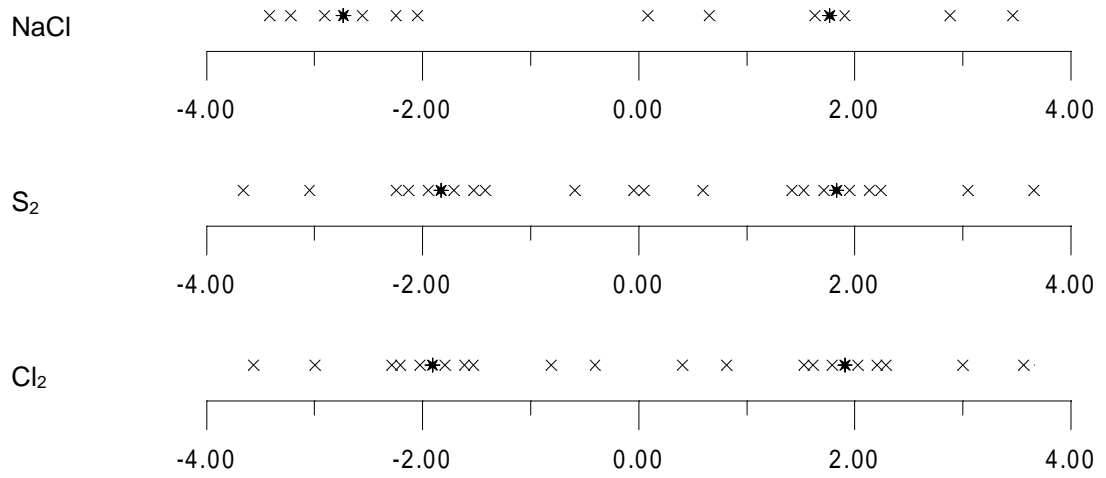


Figura D.10 (continuació). Interseccions ASA/DASA per l'estat fonamental dels oscil·ladors quàntics. Les creus indiquen les interseccions, mentre que les creus sòlides indiquen les posicions dels àtoms, seguint la seqüència de la fórmula química.

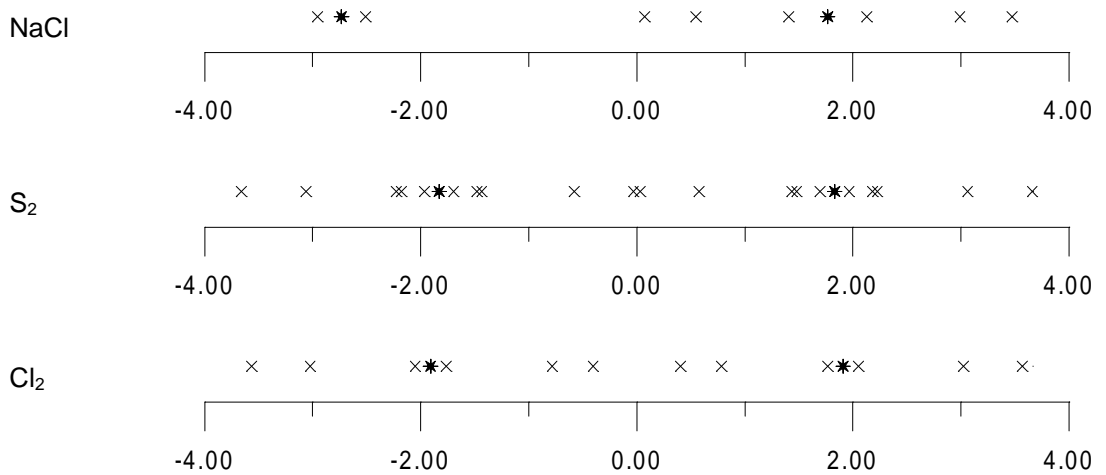


Figura D.11 (continuació). Interseccions ASA/DASA per oscil·ladors clàssics seguint la distribució de Boltzman a 300K. Les creus indiquen les interseccions, mentre que les creus sòlides indiquen les posicions dels àtoms, seguint la seqüència de la fórmula química.

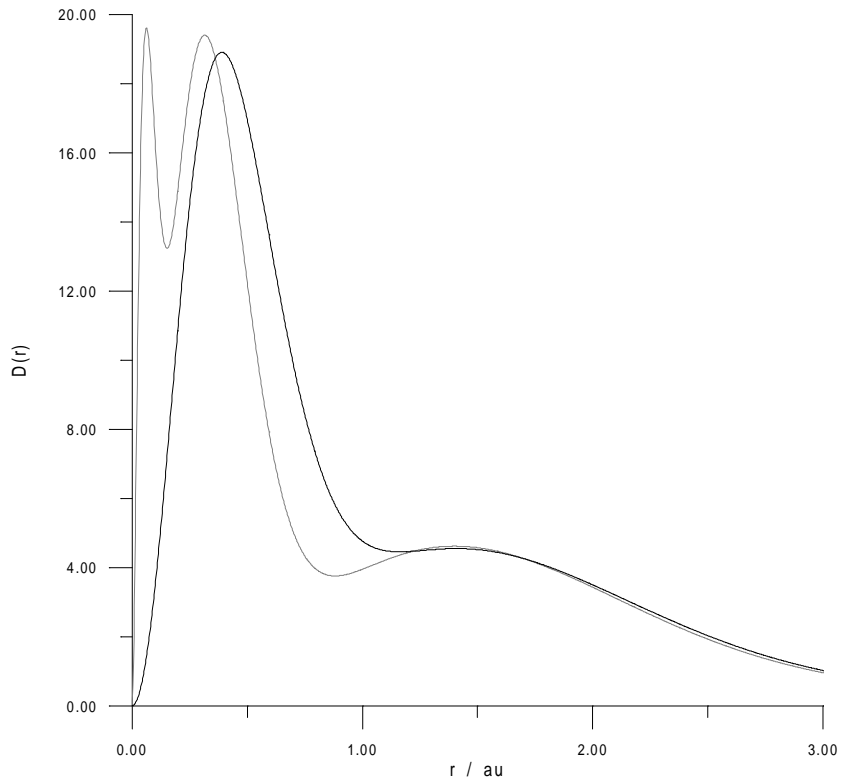


Figura D.12. Distribució radial promig per la densitat *DASA* (Boltzman a 300K) de l'àtom de clor en la molècula de NaCl. En línia grisa es representa la densitat *ASA* estàtica.

D.4 Determinació directe de densitats electròniques

Els teoremes de Hohenberg i Kohn en la teoria del funcional de la densitat demostren que existeix una única relació funcional entre l'energia dels estats fonamentals i les corresponents densitats electròniques. Aleshores, i d'acord amb el capítol C, en l'apartat C.1.5, hom pot obtenir $\rho(\mathbf{r})$ a partir del principi variacional, minimitzant el funcional $E[\rho(\mathbf{r})]$. Les densitats electròniques ASA són funcions apropiades en quant que acompleixen les condicions (C.30)-(C.32) de N -representabilitat requerides, i en quant que, tal com es demostra al llarg d'aquest capítol, proporcionen densitats acceptables i/o excel·lents, pels sistemes atòmics i moleculars. Assumint que l'espai ASA inicial és quasi complet, la minimització del funcional $E[\rho(\mathbf{r})]$ esdevé una simple selecció de capes i la conseqüent determinació de les ocupacions.

L'algorisme ASA ha estat aplicat en la determinació directe de les densitats hidrogenoides, per les quals el funcional es deduïble, pel fet que

$$\rho(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|^2. \quad (\text{D.57})$$

Aleshores, hom té, per aquests sistemes, l'expressió no relativista exacte del funcional,

$$\begin{aligned} E[\rho(\mathbf{r})] &= V[\rho(\mathbf{r})] + T[\rho(\mathbf{r})] \\ &= -Z \int |\mathbf{r}|^{-1} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{8} \int |\nabla \rho(\mathbf{r})|^2 \rho(\mathbf{r})^{-1} d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (\text{D.58})$$

Substituint en aquesta expressió $\rho(\mathbf{r})$ pel desenvolupament $\rho_{ASA}(\mathbf{r})$, el funcional apareix simplement en funció de les ocupacions \mathbf{n} , essent $E = E(\mathbf{n})$.

Les funcions $\rho_{ASA}(\mathbf{r})$ resultants de minimitzar (D.58) es troben en la **Taula D.25**, pels sistemes H i He⁺, conjuntament, i per una possible comparació, amb les funcions que s'obtenen per l'ajust de les densitats *ab initio*. A causa de que $E(\mathbf{n})$ no és una forma quadràtica, la identificació del mínim ASA s'ha

exponents		ocupacions			
		h fit	h dft	he ⁺ fit	he ⁺
1	0.1863587061E-01	0	0	0	0
2	0.2741970935E-01	0	0	0	0
3	0.4034372617E-01	0	0	0	0
4	0.5935935427E-01	0	0.0003035	0	0.000
5	0.8733781615E-01	0	0.0001715	0	0
6	0.1285036575E+00	0	0.0000147	0	0
7	0.1890726230E+00	0.0955311	0.0955224	0	0
8	0.2781901891E+00	0.0819451	0.0819492	0	0
9	0.4093124646E+00	0.1898268	0.1898253	0.0088730	0.008
0	0.6022379661E+00	0.3273289	0.3267585	0.0323038	0.032
1	0.8860970510E+00	0	0.0000078	0.0033915	0.003
2	0.1303750391E+01	0.1761082	0.1761100	0.2617998	0.261
3	0.1918260624E+01	0.0886445	0.0886452	0.2734588	0.274
4	0.2822414357E+01	0	0.0000090	0	0.000
5	0.4152732274E+01	0.0125553	0.0125238	0.2618645	0.261
6	0.6110082772E+01	0.0243266	0.0242009	0.0870987	0.087
7	0.8990011640E+01	0.0020307	0.0019086	0	0.000
8	0.1322736734E+02	0	0.0001032	0.0315223	0.031
9	0.1946195997E+02	0	0.0003622	0.0340736	0.033
0	0.2863516800E+02	0.0009520	0.0011947	0.0023278	0.002
1	0.4213207959E+02	0.0007504	0.0003368	0	0
2	0.6199063091E+02	0	0	0	0
3	0.9120931979E+02	0	0	0.0024178	0.002
4	0.1341999572E+03	0	0	0.0008546	0.000
5	0.1974538190E+03	0.0000003	0.0000528	0.0000136	0.000

Taula D.25. Aplicació de l'algorisme ASA per la determinació directa de densitats electròniques en sistemes hidrogenoides. En cursiva apareix les ocupacions de la funció obtingues ajustant les densitats *ab initio* 6-311G*.

realitzat emprant el mètode del pendent màxim, partint de les ocupacions obtingudes en l'ajust ASA a les densitats 6-311G*. A cada cicle, se selecciona el

coeficient amb ocupació màxima per expressar-lo en funció de la resta, a través de la relació de normalització, a fi de garantir-ne la conservació de la càrrega durant el procés variacional. Els gradients de l'energia respecte de les $M-1$ ocupacions restants i la integral d'energia cinètica es calculen numèricament. La observada no divergència de la integral d'energia cinètica és condició suficient per l'acompliment de la condició (C.32). En la **Taula D.26** s'avaluen les funcions *ASA* i *ab initio* 6-311G* obtingudes per comparació amb els valors exactes de la funció en el nucli, de l'autosemblança, en quant que mesura de la concentració electrònica*, i dels diferents termes de l'energia i llur relació virial. Pels sistemes hidrogenoides, la densitat exacte, no relativista, és

$$\rho(\mathbf{r}) = \pi^{-1} Z^3 e^{-2Z|\mathbf{r}|}, \quad (\text{D.59})$$

en funció de la càrrega nuclear Z , i l'autosemblança és

$$z = \frac{Z^3}{8\pi}. \quad (\text{D.60})$$

El valors de les funcions *ASA* i *ab initio* en el nucli presenten discrepàncies significatives respecte l'exacte, atribuïbles a la representació gaussiana, truncada, de la funció exponencial.⁶⁹ Des del punt de vista energètic, les densitats ASA_{DFT} milloren les respectives densitats *ab initio* 6-311G*. La densitat del He^+ és significativament menys acurada que la corresponent al H, pel fet que s'ha reduït la precisió preestablerta en la integració numèrica. Tant les integracions com l'algorisme de minimització implementats en el programa són

* En el context de la teoria del funcional de la densitat aquesta magnitud apareix relacionada amb l'energia dels sistemes atòmics, proporcionant la correcció de primer ordre del funcional de bescanvi en l'expansió de gradient. Vegi's J. Tao, G. Li, J. Li. *J. Chem. Phys.* **105** 6995 (1996) i les referències allí citades.

d'execució lenta, de manera que en el He^+ es reduir precisió a fi d'obtenir aquests resultats preliminars en un temps de càlcul raonable.

	H			He^+		
	exacte	6-311G*	ASA_{DFT}	exacte	6-311G*	ASA_{DFT}
$\rho(0)$	0.3183	0.2874	0.3054	2.5465	2.3242	2.2754
z_{AA}	0.0398	0.0398	0.0398	0.3183	0.3168	0.3152
E_p	-1	-0.9996	-0.9999	-4	-3.9971	-3.9876
E_c	$\frac{1}{2}$	0.4998	0.5000	2	1.9989	1.9892
$-E_p/E_c$	2	2.0000	2.0000	2	1.9996	2.0046
E_T	$-\frac{1}{2}$	-0.4998	-0.4999	-2	-1.9981	-1.9984

Taula D.26. Eficiència en l'aplicació de l'algorisme ASA per la determinació directa de densitats electròniques en sistemes hidrogenoides.

E. MAXIMITZACIÓ GLOBAL DE LA SEMBLANÇA

Les mesures de semblança molecular quàntica proporcionen un fonament rigorós per sobreposicions i comparacions quantitatives de molècules. Les sobreposicions o alineaments moleculars han estat emprats en varis problemes estructurals, com són la determinació de farmacòfors⁷⁰, comparacions quantitatives de l'estereoquímica⁷¹, mesures de distorsió molecular per afecte de camps cristal·lins⁷¹, reconeixement de patrons en bases de dades tridimensionals⁷², o en la determinació d'estructures experimentals de macromolècules⁷³. Els programes usuals es basen, per raons de simplicitat, en una minimització de distàncies àtom-àtom.⁷⁴ Aquesta tècnica implica l'assignació d'equivalències entre àtoms de les molècules a comparar, subministrades com a dades addicionals. En cas de considerar-se totes les possibles equivalències, apareix un problema combinatori que es tracta amb algorismes estocàstics aproximats.⁷⁵

La maximització del recobriment de les funcions de densitat electrònica,

$$z_{AB}(\Omega) = \int \rho_A(\mathbf{r})\rho_B(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (\text{E.1})$$

respecte les translacions i rotacions Ω que indiquen la disposició relativa de les molècules A i B , proporciona una sobreposició teòricament justificada, d'acord amb la descripció mecano-quàntica de les molècules, i no subjecte a correspondències àtom-àtom *arbitràries*. Les simples densitats ASA permeten una avaluació ràpida i acurada de les integrals de semblança, permetent també, mitjançant la partició en àtoms, l'estudi de fragments moleculars. A més, aquesta funció de semblança molecular admet un esquema de maximització global, que assegura alineaments reproduïbles i segurs.

Al llarg d'aquest capítol es definiran algorismes pràctics derivats de la solució global pel cas particular de densitats electròniques col·lapsades en els nuclis. La seva eficiència i robustesa s'analitzarà en diferents casos pràctics.

E.1 Definint una maximització global

La funció de semblança $z_{AB}(\Omega)$ presenta un nombre molt considerable de màxims. El nombre de màxims, i , per tant la complexitat de la optimització, augmenta en augmentar la grandària de les molècules involucrades. L'aparència i aquest augment en la complexitat de $z_{AB}(\Omega)$ es visualitza en la **Figura E.1**, on s'han considerat els sistemes N / N_3^- , N_2 / N_3^- i N_3^- / N_3^- , calculats al nivell ASA.

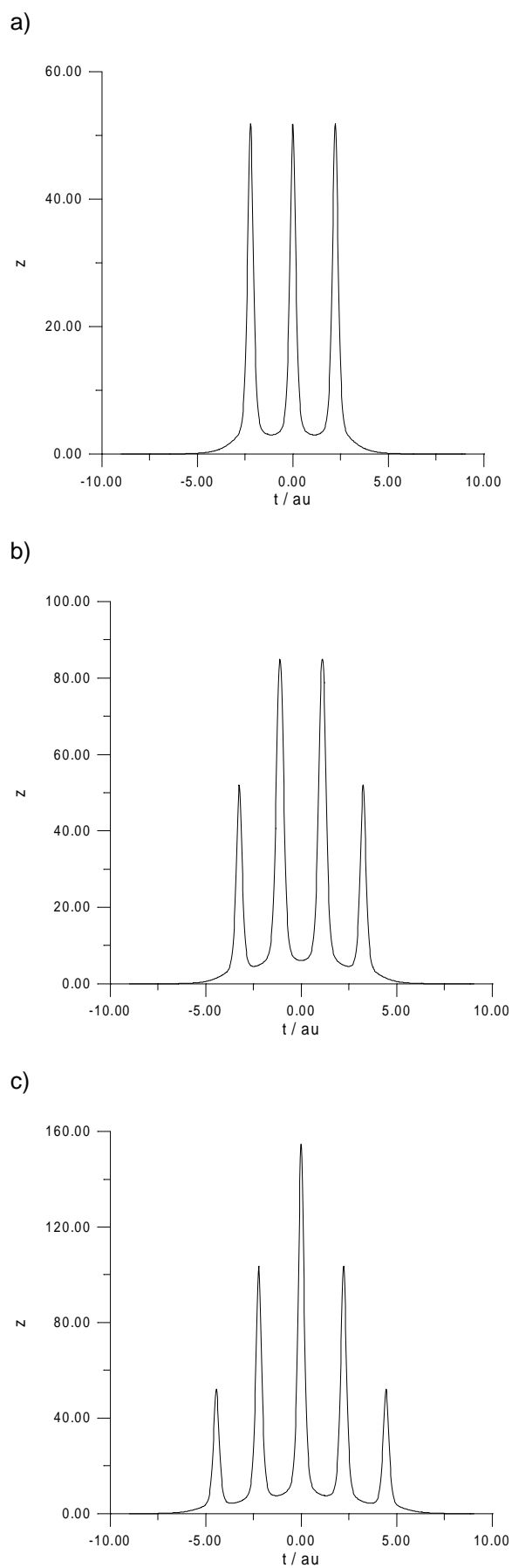


Figura E.1. Funcions de semblança ASA per molècules lineals respecte translacions t al llarg de l'eix internuclear. a) N/N_3^- . b) N_2/N_3^- . c) N_3^-/N_3^- .

La informació rellevant per aquests casos simples, involucrant molècules lineals, apareix en alinear les molècules i traslladar-ne una d'elles al llarg de l'eix internuclear. Hom pot deduir d'aquestes figures la complexitat de la funció $z_{AB}(\Omega)$ sencera, en casos generals, amb molècules no lineals i extenses. Exploracions sistemàtiques o estocàstiques sobre el conjunt Ω de sis variables no són pràctiques a causa de la presència de pics estrets que requeririen un reixat finament dividit o un gran nombre d'avaluacions aleatòries de $z_{AB}(\Omega)$.

En aquesta secció E.1 es proposa la metodologia per a una optimització eficient i robusta de la funció de semblança. Les densitats *pseudo-atòmiques* ASA, vistes al llarg del capítol D, es col·lapsen a deltes de Dirac per a definir un algorisme de recerca global en aquesta funció modificada. Aleshores, es proposen tres nivells d'aproximació derivats d'aquest algorisme, adients per a l'optimització de la funció ASA original, no deformada. Es proposa també la introducció de funcions de semblança tipus lorentziana cara a augmentar l'eficiència computacional, i les fórmules del gradient i de la hessiana per la funció de semblança ASA.

E.1.1 Funcions de semblança ASA

La funció de semblança ASA, consistent en aplicar les densitats moleculars *pseudo-atòmiques*

$$\rho_{ASA}(\mathbf{r}) = \sum_a \rho_{ASA}^a(\mathbf{R}_a - \mathbf{r}), \quad (\text{E.2})$$

esdevé una suma de termes isotròpics àtom-àtom z_{ab} , en la forma

$$z_{AB}(\Omega) = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} z_{ab}(r_{ab}(\Omega)). \quad (\text{E.3})$$

Aquestes simples contribucions interatòmiques s'expressen en termes dels recobriments s_{ij} de les respectives capes S_i i S_j , essent

$$z_{ab}(r_{ab}(\Omega)) = \sum_{i \in a} \sum_{j \in b} n_i n_j s_{ij}(r_{ab}(\Omega)). \quad (\text{E.4})$$

En aquest estudi de la maximització de la funció de semblança molecular, s'han considerat també les funcions provinents de densitats electròniques formalment anàlogues a les CNDO, descrites pel quadrat de només una funció o capa

$$\rho_{EASA}^a = |S_a^{n_a}(\mathbf{R}_a - \mathbf{r})|^2. \quad (\text{E.5})$$

Les capes $S_a^{n_a}$ són funcions de Slater esfèriques d'ordre n_a , on n_a indica la columna de cada àtom a en la classificació periòdica dels elements. Els exponents de les capes per a la construcció d'aquestes densitats electròniques, en l'anomenada *Empirical Atomic Shell Approximation (EASA)*, es defineixen de manera que reproduïxin les mesures d'autosemblança atòmica *ab initio*.

E.1.2 Funcions límit i algorisme global de maximització

En el límit de densitats electròniques infinitament compactades en els nuclis, el conjunt de valors estrictament positius de la funció de semblança derivada són finits, i, per tant, la identificació de l'element màxim del conjunt és factible. Introduint el paràmetre de deformació t en l'expressió de la densitat ASA,

$$\rho_{ASA}(\mathbf{r}; t) \equiv \sum_a \sum_{i \in a} n_i S_i(\mathbf{R}_a - \mathbf{r}; t) \quad (\text{E.6})$$

de manera que permeti la compressió de les capes atòmiques,

$$S_i(\mathbf{R}_a - \mathbf{r}; t) \equiv \left(\frac{\zeta_i t}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\zeta_i t (\mathbf{R}_a - \mathbf{r})^2} \quad (\text{E.7})$$

hom obté la densitat electrònica col·lapsada en termes de funcions delta de Dirac,

$$\tilde{\rho}_A(\mathbf{r}) \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \rho_A(\mathbf{r}; t) = \sum_a q_a \delta(\mathbf{R}_a - \mathbf{r}). \quad (\text{E.8})$$

Les poblacions q_a en la funció col·lapsada $\tilde{\rho}_A(\mathbf{r})$ són iguals a la suma

$$q_a = \sum_{i \in a} n_i. \quad (\text{E.9})$$

Introduint aquestes densitats límit en l'equació (E.1), la funció de semblança esdevé

$$\tilde{z}_{AB}(\Omega) = \sum_a \sum_b q_a q_b \delta(\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b(\Omega)). \quad (\text{E.10})$$

Per a la definició de l'algorisme de recerca, es proposa la classificació de tots els possibles valors no nuls de $\tilde{z}_{AB}(\Omega)$ en els següents tres subconjunts. El primer subconjunt, Z_{ab} , conté els valors de la funció provinents de la sobreposició de cada àtom a de la molècula A amb cada àtom b de la molècula B . Se'l defineix com

$$Z_{ab} \equiv \{q_a q_b \delta(0)\}, \quad (\text{E.11})$$

i l'element màxim \tilde{z}_{ab}^* apareixerà, simbòlicament, com

$$\tilde{z}_{ab}^* \equiv \text{Max}(Z_{ab}). \quad (\text{E.12})$$

El segon subconjunt, $Z_{aba'b'}$, inclou els valors provinents de sobreposició simultània de dos i solament dos àtoms, de manera que

$$\mathbb{Z}_{aba'b'} \equiv \{(q_a q_b + q_{a'} q_{b'}) \delta(0) \mid d_{aa'} = d_{bb'}\}. \quad (\text{E.13})$$

L'existència d'elements a $\mathbb{Z}_{aba'b'}$ apareix condicionada a l'existència de distàncies interatòmiques iguals en les molècules A i B . El màxim del subconjunt $\mathbb{Z}_{aba'b'}$ és

$$\tilde{z}_{aba'b'}^* \equiv \text{Max}(\mathbb{Z}_{aba'b'}). \quad (\text{E.14})$$

L'últim subconjunt definit, $\mathbb{Z}_{aba'b'a''b''}$, conté la resta de valors no nuls, definint-se com

$$\begin{aligned} \mathbb{Z}_{aba'b'a''b''} \equiv \{(q_a q_b + q_{a'} q_{b'} + q_{a''} q_{b''}) \delta(0) + Q_{aba'b'a''b''} \\ \mid d_{aa'} = d_{bb'} \wedge d_{aa''} = d_{bb''} \wedge d_{a'a''} = d_{b'b''}\}. \end{aligned} \quad (\text{E.15})$$

La sobreposició simultània de tres àtoms, en cas de ser possible per les estructures A i B , comporta l'ús de tots els sis graus de llibertat Ω , translacions i rotacions, de la molècula mòbil B . Per tant, hom pot definir els subconjunts \mathbb{Z}_{ab} i $\mathbb{Z}_{aba'b'}$, però no un conjunt on coincideixin estrictament tres àtoms. La notació $\mathbb{Z}_{aba'b'a''b''}$ ha de ser llegida, doncs, com a conjunt de valors provinents de traslladar la molècula B per sobreposar els àtoms b i a , orientada per a sobreposar b' i a' , i girada respecte l'eix aa' de manera que b'' coincideixi amb a'' . D'aquesta manera, hom defineix unívocament un punt en el domini Ω de la funció. El terme $Q_{aba'b'a''b''}$ inclou aleshores la possible sobreposició simultània d'altres àtoms, essent

$$Q_{aba'b'a''b''} \equiv \sum_{a''' \neq a, a', a''} \sum_{b''' \neq b, b', b''} q_{a'''} q_{b'''} \delta(\mathbf{R}_{a'''} - \mathbf{R}_{b'''}(a, b, a', b', a'', b'')). \quad (\text{E.16})$$

Anàlogament als altres dos subconjunts, l'element màxim de $\mathbb{Z}_{aba'b'a''b''}$ és

$$\tilde{z}_{aba'b'a''b''}^* \equiv \text{Max}(Z_{aba'b'a''b''}). \quad (\text{E.17})$$

Finalment, hom té que el valor màxim de la funció de semblança $\tilde{z}_{AB}(\Omega)$ és

$$\tilde{z}_{AB}^* = \text{Max}(z_{ab}^*, z_{aba'b'}^*, z_{aba'b'a''b''}^*). \quad (\text{E.18})$$

Aquesta classificació suggereix un possible algorisme per a la identificació de \tilde{z}_{AB}^* , presentat en **Algorisme E.1**. Un procediment similar, per la determinació dels ancoratges dels lligands, ha estat documentat com a algorisme del *docking problem*.⁷⁶

```

INITIALIZE  $\tilde{z}_{AB}^* = 0$ 

DO FOR  $a \in A$ 
DO FOR  $b \in B$ 
     $\tilde{z}_{AB}^* = \text{Max}(\tilde{z}_{AB}^*, q_a q_b \delta(0))$ 
    DO FOR  $a' \in A \setminus a$ 
    DO FOR  $b' \in B \setminus b$ 
        IF  $d_{aa'} = d_{bb'}$  THEN
             $\tilde{z}_{AB}^* = \text{Max}(\tilde{z}_{AB}^*, q_a q_b \delta(0) + q_{a'} q_{b'} \delta(0))$ 
            DO FOR  $a'' \in A \setminus a \wedge a'$ 
            DO FOR  $b'' \in B \setminus b \wedge b'$ 
                IF  $d_{aa''} = d_{bb''} \wedge d_{a'a''} = d_{b'b''}$  THEN
                    TRANSLATE  $b$  TO  $a$ 
                    ALIGN  $\overset{\rightarrow}{bb'}$  WITH  $\overset{\rightarrow}{aa'}$ 
                    ROTATE ALONG  $\overset{\rightarrow}{bb'}$  UNTIL  $d_{a''b''} = 0$ 
                     $\tilde{z}_{AB}^* = \text{Max}(\tilde{z}_{AB}^*, \tilde{z}_{AB}^*(a, b, a', b', a'', b''))$ 
                END IF
            END DO FOR  $b''$ 
            END DO FOR  $a''$ 
        END IF
    END DO FOR  $b'$ 
    END DO FOR  $a'$ 
END DO FOR  $b$ 
END DO FOR  $a$ 

GLOBAL MAXIMUM  $\tilde{z}_{AB}^*$ 
    
```

Algorisme E.1. Algorisme per la identificació del màxim global de la funció de semblança deformada \tilde{z}_{AB} .

Cal, en aquest punt, mencionar un aspecte subtil. En el cas en què els àtoms a, a', a'' i b, b', b'' estiguin en línia, i el criteri de distàncies en (E.15) s'acompleixi, els valors de la funció de semblança $Z_{aba'b'}$

$$\left\{ (q_a q_b + q_{a'} q_{b'}) \delta(0), (q_a q_b + q_{a''} q_{b''}) \delta(0), (q_{a'} q_{b'} + q_{a''} q_{b''}) \delta(0) \right\}, \quad (\text{E.19})$$

no existiran, per la mateixa raó argumentada en la introducció del subconjunt $Z_{aba'b'a'b''}$. Tanmateix, la identificació de \tilde{z}_{AB}^* a través de l'Algorisme E.1 és general per qualsevol estructura A i B , i, per tant, aplicable en aquest cas particular.

La deformació extrema aplicada a $z_{AB}(\Omega)$ revela l'essència d'aquesta funció i permet la definició de l'esquema de recerca global. La validesa d'aquesta aproximació a l'exploració de la funció de semblança no deformada es confirma en els resultats brillants obtinguts en la seva aplicació. Deformar les funcions per a la localització dels extrems globals ha estat proposat també en el context d'optimització de *clusters* atòmics, a través del *mètode de l'equació de difusió*.⁷⁷

E.1.3 Algorismes quasi globals

L'esquema de maximització global de la funció \tilde{z}_{AB} és la base per derivar un conjunt d'algorisme pràctics per funcions de semblança no deformades $z_{AB}(\Omega)$. La transformació directe de l'Algorisme E.1, global, cara a la optimització de semblances ASA apareix en Algorisme E.2.

```

INITIALIZE  $z_{AB}^* = 0$ 

DO FOR  $a \in A$ 
DO FOR  $b \in B$ 
  TRANSLATE  $b$  TO  $a$ 
  DO FOR  $a' \in A \setminus a$ 
  DO FOR  $b' \in B \setminus b$ 
    IF  $z_{a'b'}(\text{Min}(d_{a'b'})) > \varepsilon_1$  THEN
      ALIGN  $\vec{bb'}$  WITH  $\vec{aa'}$ 
      DO FOR  $a'' \in A \setminus a \wedge a'$ 
      DO FOR  $b'' \in B \setminus b \wedge b'$ 
        IF  $z_{a''b''}(\text{Min}(d_{a''b''})) > \varepsilon_2$  THEN
          ROTATE ALONG  $\vec{bb'}$  AT MINIMUM  $d_{a''b''}$ 
           $z_{AB}^* = \text{Max}(z_{AB}^*, z_{AB}(a, b, a', b', a'', b''))$ 
        END IF
      END DO FOR  $b''$ 
    END DO FOR  $a''$ 
  END IF
END DO FOR  $b'$ 
END DO FOR  $a'$ 
END DO FOR  $b$ 
END DO FOR  $a$ 

GLOBAL MAXIMAZER ESTIMATE  $z_{AB}^* = z_{AB}(a^*, b^*, a'^*, b'^*, a''^*, b''^*)$ 

```

Algorisme E.2. Algorisme complet de recerca global, en el tercer nivell d'aproximació (LA/III).

La condició d'igualtat

$$d_{aa'} = d_{bb'} \quad (\text{E.20})$$

permetent la sobreposició simultània dels parells $a-b$ i $a'-b'$ es tradueix com

$$z_{a'b'}(\text{Min}(d_{a'b'})) > \varepsilon_1, \quad (\text{E.21})$$

indicant que la alineació de $\vec{bb'}$ amb $\vec{aa'}$ solament s'explorarà si la contribució de $z_{a'b'}$ en z_{AB} és superior al llindar ε_1 , en comptes de la condició (E.20), més restrictiva. La distància $d_{a'b'}$, un cop sobreposats a i b , serà mínima, i per tant la contribució $z_{a'b'}$ màxima, quan s'alineïn els vectors $\vec{aa'}$ i $\vec{bb'}$, essent aleshores la diferència

$$\text{Min}(d_{a'b'}) = |d_{aa'} - d_{bb'}| \quad (\text{E.22})$$

calculable a partir de solament les distàncies constants intramoleculares.

Anàlogament, la condició

$$d_{aa''} = d_{bb''} \wedge d_{a'a''} = d_{b'b''} \quad (\text{E.23})$$

per la sobreposició simultània dels parells $a-b$, $a'-b'$ i $a''-b''$ ara és de la forma

$$z_{a''b''}(\text{Min}(d_{a''b''})) > \varepsilon_2 \quad (\text{E.24})$$

Com abans, la distància $d_{a''b''}$ mínima és deduïble directament del conjunt de distàncies intramoleculares, tenint-se

$$\text{Min}(d_{a''b''}) = [(d_a^x - d_b^x)^2 + (d_a^y - d_b^y)^2]^{1/2} \quad (\text{E.25})$$

en termes de d^x i d^y definits, per la molècula A , com

$$d_a^x \equiv [d_{aa'}^2 + d_{aa''}^2 - d_{a'a''}^2] / 2d_{aa'} \quad (\text{E.26})$$

$$d_a^y \equiv [d_{aa''}^2 - d_a^{x2}]^{1/2} \quad (\text{E.27})$$

respectivament. Per qualsevol conjunt d'àtoms a, b, a', b', a'', b'' acomplint simultàniament les condicions (E.21) i (E.24), es calcula la matriu de transformació que alinea $\overset{\rightarrow}{bb'}$ amb $\overset{\rightarrow}{aa'}$ i gira respecte el vector $\overset{\rightarrow}{bb'}$ fins a minimitzar $d_{a''b''}$, i s'aplica la transformació a les coordenades de cada àtom de la molècula B , avaluant-se finalment z_{AB} . Així, l'**Algorisme E.1** suggereix un esquema d'exploració de la funció $z_{AB}(\Omega)$, on solament es consideren els valors $z_{AB}(a, b, a', b', a'', b'')$. Aleshores, hom espera que el punt del domini amb z_{AB} màxima,

$$z_{AB}^* = z_{AB}(a^*, b^*, a'^*, b'^*, a''^*, b''^*), \quad (\text{E.28})$$

convergeixi cap al maximitzador global.

Si les restriccions (E.21) i (E.24) no es consideressin, la identificació del maximitzador global z_{AB}^* requeriria

$$n_A n_B (n_A - 1)(n_B - 1)(n_A - 2)(n_B - 2) \approx n_A^3 n_B^3 \quad (\text{E.29})$$

avaluacions de la funció de semblança $z_{AB}(\Omega)$. Els valors numèrics dels llinars ε_1 i ε_2 es determinen en l'apartat següent a través de tests en diverses estructures moleculars *reals*. Aquests llinars, en les restriccions (E.21) i (E.24), permeten que solament una petita fracció de les $n_A^3 n_B^3$ avaluacions requerides siguin necessàries.

De tota manera, aquest procediment és costós si s'aplica a macromolècules. Es proposen a continuació algorismes consistents en els dos possibles desacoblaments dels tres nivells de cicles aniuats. L'**Algorisme E.3** desacobla el

nivell més intern de cicles, avaluant z_{AB} solament pel parell $a''-b''$ que presenta un valor $z_{a''b''}$ màxim. Cal apreciar, en l'Algorisme E.3 i a continuació de la condició (E.21), la redifinició dels títols $a-b$ i $a'-b'$, puix que s'ha observat que és favorable que el parell definint la translació sigui el que presenti el valor més gran de la funció de semblança àtom-àtom, a distància zero. Hom pot interpretar-ho com la maximització dels dos termes

$$z_{ab} + z_{a'b'}, \quad (\text{E.30})$$

en $z_{AB}(\Omega)$. L'eficiència de l'Algorisme E.3, associada al nombre d'avaluacions de la funció és

$$\frac{1}{2}n_A(n_A - 1)\frac{1}{2}n_B(n_B - 1) \approx \frac{1}{4}n_A^2n_B^2. \quad (\text{E.31})$$

```

INITIALIZE  $z_{AB}^* = 0$ 

DO FOR  $a \in A$ 
DO FOR  $b \in B$ 
  DO FOR  $a' > a$ 
  DO FOR  $b' > b$ 
    IF  $z_{a'b'}(\text{Min}(d_{a'b'})) > \varepsilon_1$  THEN
      REDEFINE  $a, b, a', b' / z_{ab}(0) > z_{a'b'}(0)$ 
      DEFINE  $a''$  &  $b''$  MAXIMAZING  $z_{a''b''}(\text{Min}(d_{a''b''}))$ ,  $\forall a''$ ,  $\forall b''$ 
      TRANSLATE  $b$  TO  $a$ 
      ALIGN  $\begin{matrix} \rightarrow & \rightarrow \\ bb' & \text{WITH} & aa' \end{matrix}$ 
      ROTATE ALONG  $\begin{matrix} \rightarrow \\ bb' \end{matrix}$  AT MINIMUM  $d_{a''b''}$ 
       $z_{AB}^* = \text{Max}(z_{AB}^*, z_{AB}(a, b, a', b', a'', b''))$ 
    END IF
  END DO FOR  $b'$ 
END DO FOR  $a'$ 
END DO FOR  $b$ 
END DO FOR  $a$ 

QUASI-GLOBAL MAXIMAZER ESTIMATE  $z_{AB}^* = z_{AB}(a^*, b^*, a'^*, b'^*)$ 

```

Algorisme E.3. Algorisme de recerca global al segon nivell d'aproximació (LA/II).

S'ha definit també l'Algorisme E.4 desacoblant els cicles interns de l'Algorisme E.3. En aquest algorisme, l'avaluació de z_{AB} s'extreu del cicle que orienta els parells $a'-b'$, essent un procés $n_A n_B$.

```

INITIALIZE  $z_{AB}^* = 0$ 

DO FOR  $a \in A$ 
DO FOR  $b \in B$ 
  DEFINE  $a'$  AND  $b'$  MAXIMAZING  $z_{a'b'}(\text{Min}(d_{a'b'}))$ ,  $\forall a'$ ,  $\forall b'$ 
  REDEFINE  $a, b, a', b'$  /  $z_{ab}(0) > z_{a'b'}(0)$ 
  DEFINE  $a''$  AND  $b''$  MAXIMAZING  $z_{a''b''}(\text{Min}(d_{a''b''}))$ ,  $\forall a''$ ,  $\forall b''$ 
  TRANSLATE  $b$  TO  $a$ 
  ALIGN  $\overset{\rightarrow}{bb'}$  WITH  $\overset{\rightarrow}{aa'}$ 
  ROTATE ALONG  $\overset{\rightarrow}{bb'}$  AT MINIMUM  $d_{a''b''}$ 
   $z_{AB}^* = \text{Max}(z_{AB}^*, z_{AB}(a, b, a', b', a'', b''))$ 
END DO FOR  $b$ 
END DO FOR  $a$ 

QUASI-GLOBAL MAXIMAZER ESTIMATE  $z_{AB}^* = z_{AB}(a^*, b^*)$ 

```

Algorisme E.4. Algorisme simple de recerca global, primer nivell d'aproximació (LAT).

E.1.4 Acceleració computacional

La recerca d'una estimació del maximitzador global requereix múltiples avaluacions de la funció semblança àtom-àtom $z_{ab}(r_{ab})$. Aquesta recerca es pot accelerar si $z_{ab}(r_{ab})$ s'ajusta a una funció tipus lorentziana,

$$z_{ab}(r_{ab}) \cong \frac{z_{ab}(0)}{1 + b_{ab}^2 r_{ab}^{c_{ab}}}. \quad (\text{E.32})$$

Aquesta simple dependència funcional s'ha mostrat flexible per a ajustar $z_{ab}(r_{ab})$ amb precisió suficient per a tots els parells atòmics, involucrant àtoms des de l'hidrogen fins al criptó. Els paràmetres variacionals b_{ab}^2 i c_{ab} , que descriuen majoritàriament la forma de la funció de semblança atòmica, es determinen per àtoms lliures, mentre que els $n_A n_B$ valors de $z_{ab}(0)$, afectats per la transferència de càrrega i per nivell de càlcul de la densitat *ab initio*, es calculen al començament del procés de maximització. Hom té, d'aquesta manera, una funció exacte en el màxim, que decreix aproximadament, seguint la dependència dels àtoms lliures. Pel fet que, en el procés de recerca, els valors importants són els propers als màxims d'aquestes funcions àtom-àtom, l'ajust per mínims quadrats es circumscriu a l'interval de zero fins a un r_{max} , que es pren com 0.5 unitats atòmiques. S'eleva aleshores el paràmetre b_{ab}^2 al quadrat, de manera que asseguri que les extrapolacions a distàncies més llargues es comportin qualitativament d'acord a la funció original. El valor de partida per l'exponent c_{ab} , en el ajust no lineal, es prengué igual a dos, mentre que el valor inicial de b_{ab}^2 fou

$$b_0^2 = \frac{1}{0.25^2} \left(\frac{z(0)}{z(0.25)} - 1 \right), \quad (\text{E.33})$$

de manera que reproduís el valor de la funció a la meitat de l'interval d'ajust. Els paràmetres òptims b_{ab}^2 i c_{ab} es determinaren usant l'algorisme de Levenberg-Marquardt⁷⁸, ajustant 100 000 punts de la funció de semblança ASA. Les densitats ASA es derivaren de les densitats *ab initio* HF/3-21G atòmiques. E-

xemples d'aquests paràmetres es presenten en la **Taula E.1**, i les funcions corresponents es presenten en la **Figura E.2**. Observi's que els valors de la funció per r_{ab} per sobre les 0.5 unitats atòmiques són extrapolacions.

ab	$z_{ab}(0)$	b_{ab}^2	c_{ab}	$\bar{\epsilon}$		
C-F	57.815	46.712	<i>0.0041</i>	2.198	<i>0.0007</i>	0.262
C-Cl	142.507	33.667	<i>0.0013</i>	1.939	<i>0.0003</i>	0.853
C-Br	380.931	45.169	<i>0.0006</i>	2.039	<i>0.0001</i>	2.822

Taula E.1. Paràmetres per les funcions lorentzianes de semblances atòmiques, pels parells carboni-halogen. Les incerteses apareixen en cursiva. Els valors $\bar{\epsilon}$ són els errors absoluts mitjos de la funció $z_{ab}(r_{ab})$ en l'interval d'ajust.

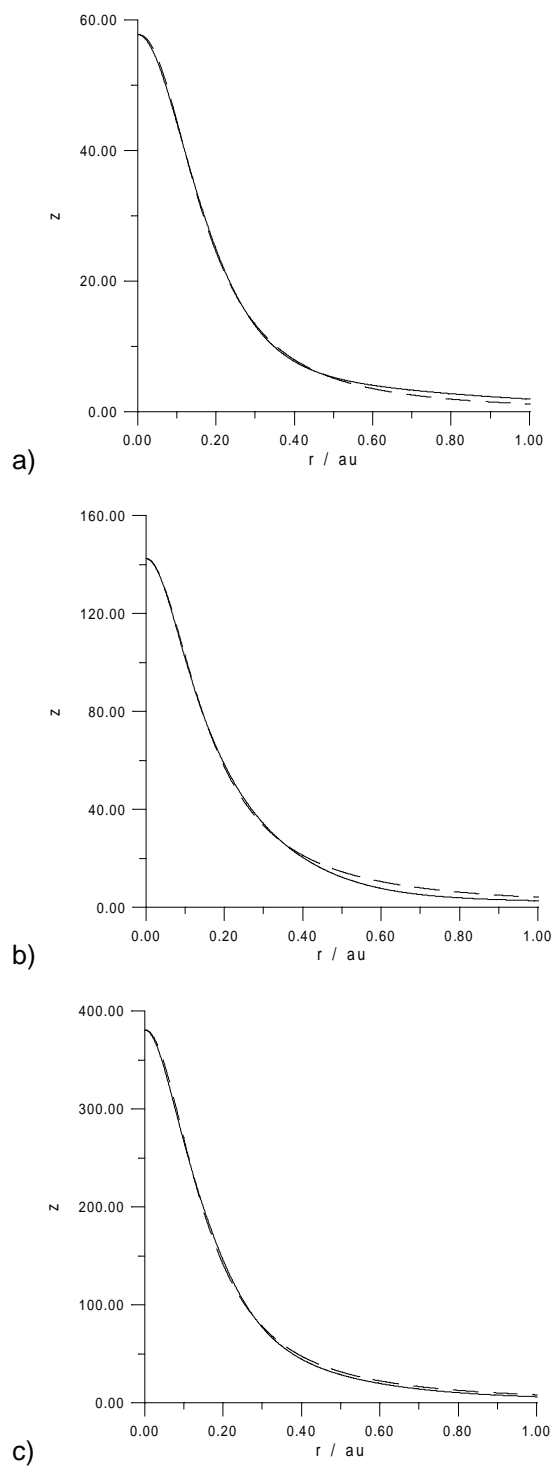


Figura E.2. Funcions de semblances atòmiques carboni-halogen. Les línies sòlides representen les funcions ASA per àtoms lliures, i les línies ratllades l'aproximació lorentziana. *a)* z_{C-F} . *b)* z_{C-Cl} . *c)* z_{C-Br} .

E.1.5 Refinament de la solució

Un cop identificada una estimació del maximitzador, el procés de mesura de semblança acabarà realitzant la optimització local de la funció. El gradient i la hessiana es calculen analíticament sumant les corresponents derivades dels termes involucrant dues capes atòmiques en la funció de semblança. Aquests termes són de la forma

$$z_{ij}(\Omega) = n_i n_j c_i c_j \left(\frac{\pi}{\zeta_i + \zeta_j} \right)^{3/2} e^{-\frac{\zeta_i \zeta_j}{\zeta_i + \zeta_j} r_{ab}^2(\Omega)}, \quad i \in a, j \in b, \quad (\text{E.34})$$

on c_i i c_j són les constants de normalització. El vector Ω representa el conjunt de translacions i angles de rotació que indiquen el posicionament espacial de la molècula B , respecte al sistema de coordenades cartesianes on s'han referit les dues molècules, A i B . Hom té

$$\Omega \equiv (t_x, t_y, t_z, r_x, r_y, r_z). \quad (\text{E.35})$$

La forma explícita per la distància entre els àtoms a i b , $r_{ab}(\Omega)$, és de la forma

$$r_{ab}(\Omega) = \left| \mathbf{r}_a - (\mathbf{R}(r_x, r_y, r_z) \cdot \mathbf{r}_b + \mathbf{T}(t_x, t_y, t_z)) \right|, \quad (\text{E.36})$$

en termes de la matriu de rotació $\mathbf{R}(r_x, r_y, r_z)$ i del vector de translació $\mathbf{T}(t_x, t_y, t_z)$. En el cas particular en què $\Omega = \mathbf{0}$, on no s'ha aplicat cap transformació a la molècula B , el gradient i la hessiana venen donades per les simples fórmules següents. La primera component del gradient és

$$g_{t_x}^0 \equiv \left. \frac{\partial z_{ij}}{\partial t_x} \right|_{\Omega=\mathbf{0}} = 2z_{ij} \frac{\zeta_i \zeta_j}{\zeta_i + \zeta_j} (x_a - x_b), \quad (\text{E.37})$$

amb expressions anàlogues pels altres dos termes involucrant translacions. La component del gradient contenint la rotació respecte l'eix x és

$$g_{r_x}^0 \equiv \left. \frac{\partial z_{ij}}{\partial r_x} \right|_{\Omega=0} = 2z_{ij} \frac{\zeta_i \zeta_j}{\zeta_i + \zeta_j} (z_a y_b - y_a z_b). \quad (\text{E.38})$$

Les altres dues components rotacionals es defineixen de manera corresponent. La hessiana es pot expressar en termes de la mateixa funció i de les components del gradient. Pels termes diagonals hom té

$$h_{t_x t_x}^0 \equiv \left. \frac{\partial^2 z_{ij}}{\partial t_x^2} \right|_{\Omega=0} = \frac{g_{r_x}^0 g_{r_x}^0}{z_{ij}} - 2z_{ij} \frac{\zeta_i \zeta_j}{\zeta_i + \zeta_j}, \quad (\text{E.39})$$

per les translacions, mentre que per les rotacions, s'aplica l'expressió

$$h_{r_x r_x}^0 \equiv \left. \frac{\partial^2 z_{ij}}{\partial r_x^2} \right|_{\Omega=0} = \frac{g_{r_x}^0 g_{r_x}^0}{z_{ij}} - 2z_{ij} \frac{\zeta_i \zeta_j}{\zeta_i + \zeta_j} (y_a y_b - z_a z_b). \quad (\text{E.40})$$

Igual que abans, la resta de termes de la diagonal es defineixen de manera anàloga. Els termes no diagonals $h_{t_x t_y}^0$, $h_{t_x t_z}^0$, $h_{t_x r_x}^0$, $h_{t_y t_z}^0$, $h_{t_y r_y}^0$ i $h_{t_z r_z}^0$ són de la forma

$$h_{t_x t_y}^0 \equiv \left. \frac{\partial^2 z_{ij}}{\partial t_x \partial t_y} \right|_{\Omega=0} = \frac{g_{t_x}^0 g_{t_y}^0}{z_{ij}}. \quad (\text{E.41})$$

La resta de termes involucrant rotacions i translacions són

$$h_{t_x r_y}^0 \equiv \left. \frac{\partial^2 z_{ij}}{\partial t_x \partial r_y} \right|_{\Omega=0} = \frac{g_{t_x}^0 g_{r_y}^0}{z_{ij}} - 2z_{ij} \frac{\zeta_i \zeta_j}{\zeta_i + \zeta_j} z_b, \quad (\text{E.42})$$

essent similars $h_{t_y r_z}^0$ i $h_{t_z r_x}^0$. Els termes $h_{t_x r_z}^0$, $h_{t_y r_x}^0$ i $h_{t_z r_y}^0$ canvien el signe menys per un més, en (E.42). Finalment, la resta d'elements de la hessiana involucrant solament rotacions són de la forma

$$h_{r_x r_y}^0 \equiv \left. \frac{\partial^2 z_{ij}}{\partial r_x \partial r_y} \right|_{\Omega=0} = \frac{g_{r_x}^0 g_{r_y}^0}{z_{ij}} + 2z_{ij} \frac{\zeta_i \zeta_j}{\zeta_i + \zeta_j} x_a y_b, \quad (\text{E.43})$$

amb expressions equivalents per $h_{r_x r_z}^0$ i $h_{r_y r_z}^0$.

El càlcul del valors propis de la hessiana després de la recerca global ha mostrat que, en molts dels tests, l'estimació del maximitzador es troba realment en la conca d'un màxim. Per tant, el procés iteratiu de Newton serà, en general, adient. Això donarà el vector Ω^1 millorat com

$$\Omega^1 = -\mathbf{H}(\mathbf{0})^{-1} \mathbf{g}(\mathbf{0}), \quad (\text{E.44})$$

sense que aparegui el terme Ω^0 , puix que ha estat pres com a zero. Un cop determinat Ω^1 , es pot estimar $z_{AB}(\Omega^1)$ en l'assumpció de forma quadràtica. En el cas de que aquest valor aproximat sigui menor que el valor exacte calculat prèviament, $z_{AB}(\Omega^0)$, hom pot sospitar, evitant el càlcul dels valors propis, que el punt Ω^1 no es troba en la conca de cap màxim. En aquests casos, redefinint Ω^1 com⁷⁹

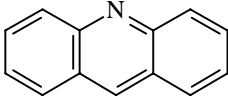
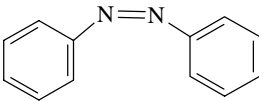
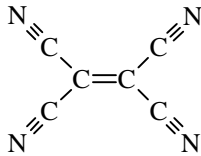
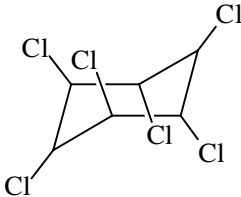
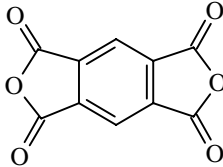
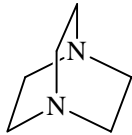
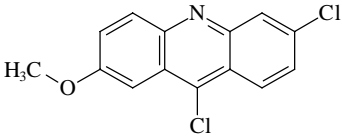
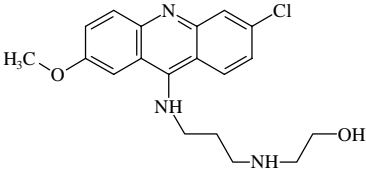
$$\Omega^1 = \mathbf{H}(\mathbf{0})^{-1} \mathbf{g}(\mathbf{0}) \quad (\text{E.45})$$

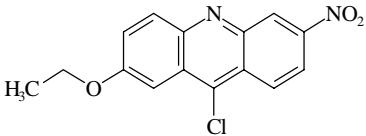
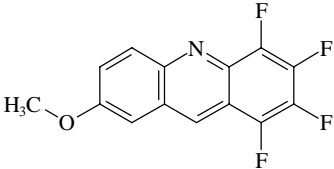
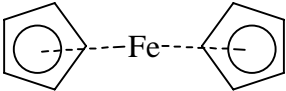
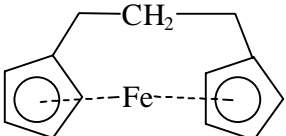
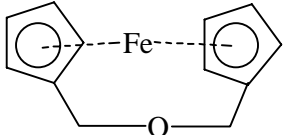
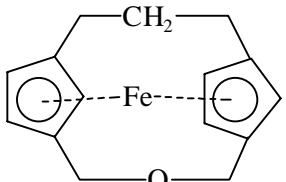
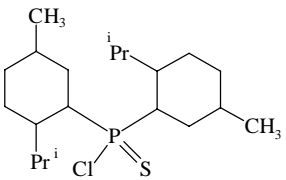
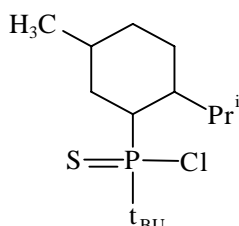
ha estat suficient per a salvaguardar el mètode de Newton. En aquest punt del procés, la matriu de rotació $\mathbf{R}(\Omega^1)$ i el vector de translació $\mathbf{T}(\Omega^1)$ s'avaluen i la transformació de coordenades s'aplica a la molècula B . Observi's que, si Ω es refereix a les noves coordenades de B , en comptes de les inicials, les fórmules simplificades (E.37)-(E.43) encara s'apliquen. Aquesta convenció evita avaluacions sinusoidals i cosinusoidals en el càlcul de les derivades. El criteri de convergència adoptat finalitza el procés iteratiu quan les variacions en $z_{AB}(\Omega)$ estan per sota el valor de tolerància de 1.10^{-8} . En tots els casos provats,

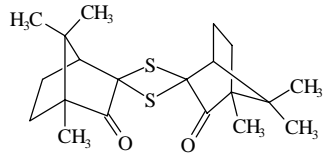
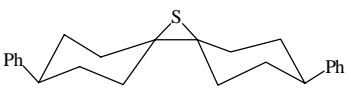
la convergència no ha requerit més de cinc o sis cicles, essent sempre el punt estacionari localitzat un vertader màxim, tal i com s'ha comprovat diagonalitzant la hessiana.

E.2 Convergència i eficiència de la recerca global

En les secció E.1, hem presentat tres algorismes aproximats per la recerca del màxim global de la funció de semblança, derivats de la solució exacte dels sistemes amb densitats electròniques compactades en els nuclis. La validesa d'aquestes aproximacions o *truncaments*, així com també els valors numèrics dels llindars ε_1 i ε_2 introduïts, s'avaluaran ara, en una selecció de divuit molècules *reals*. Aquesta selecció inclou varies molècules orgàniques, de grandària comparable a molts compostos bioactius, inclouen heteroàtoms fins al quart període, i presenten similars i notablement diferents estructures espacials. Les fórmules químiques i els codis de referència de la *Cambridge Structural Database*⁸⁰ es llisten a la **Taula E.2**. S'han preferit estructures experimentals i accessibles cara a eludir problemes conformacionals, i facilitar, per tant, la reproductibilitat de les mesures de semblança.

Molecule	CSD ref. code ⁸⁰	Formula	Structure	n_A
A ₁	ACRDIN01	C ₁₃ H ₉ N		14
A ₂	AZBENC01	C ₁₂ H ₁₀ N ₂		14
A ₃	TCYETY	C ₆ N ₄		10
A ₄	HCCYHB	C ₆ H ₆ Cl ₆		12
A ₅	PYMDAN	C ₁₀ H ₂ O ₆		16
A ₆	TETDAM03	C ₆ H ₁₂ N ₂		8
B ₁	BAWMIV	C ₁₄ H ₉ Cl ₂ NO		18
B ₂	CMACPE	C ₁₉ H ₂₂ ClN ₃ O ₂		25

B ₃	HABGIA	C ₁₅ H ₁₁ ClN ₂ O ₃		21
B ₄	WERXIA	C ₁₄ H ₇ F ₄ NO		20
C ₁	FEROCE12	C ₁₀ H ₁₀ Fe		11
C ₂	FICJUW	C ₁₃ H ₁₄ Fe		14
C ₃	FICKAD	C ₁₂ H ₁₂ FeO		14
C ₄	FICLAE	C ₁₅ H ₁₆ FeO		17
D ₁	VEKREI	C ₂₀ H ₃₈ ClPS		23
D ₂	DUPDAT	C ₁₄ H ₂₈ ClPS		17

D ₃	YONROI	C ₂₀ H ₂₈ O ₂ S ₂		24
D ₄	LAPZEH	C ₂₄ H ₂₈ S		25

Taula E.2. Codis de referència de la *Cambridge Structural Database*, fórmules químiques i estructures de la selecció de molècules. El nombre d'àtoms no hidrògens és n_A .

Les densitats electròniques per les molècules de la **Taula E.2**, requerides per la determinació de la funció de semblança, han estat obtingudes de la següent manera. En primer lloc, s'han calculat les densitats *ab initio* al nivell de teoria HF/3-21G per les geometries experimentals usant el conjunt de programes *Gaussian 94*⁸¹. Aleshores, s'han derivat les densitats ASA usant el programa ASAC. Els espais inicials uniformement distribuïts s'han generat a partir dels paràmetres de la **Taula D.12** i la **Taula D.13**, emprant-se 10, 20, 25 i 30 gaussianes $1s$ per cada element en el primer, segon, tercer i quart període, respectivament. Les densitats EASA s'han construït d'acord a l'apartat E.1.1, i de manera que els exponents de les capes atòmiques reproduïxin els valors de les autosemblances HF/3-21G.

La qualitat d'aquestes densitats electròniques aproximades, així com també la de les funcions lorentzianes de semblança, es comprova en la **Taula E.3** en comparar les autosemblances amb els valors *ab initio*. Les densitats ASA

proporcionen valors suficientment acurats, no només en les autosemblances, sinó també en tot el domini de la funció de semblança. Vegi's la **Figura D.6**. En la **Taula E.3**, també s'escriuen els nombres de funcions compatibles o capes per a cada una de les densitats moleculars. Les densitats *EASA*, a causa de la seva construcció, proporcionen valors acceptables de les autosemblances, però no sempre condueixen a màxims equivalents, en les mesures creuades. Contràriament, l'aproximació lorentziana, tal i com s'ha descrit en la secció E.1.4 i indicat per *L+ASA* en les taules, presenta una sobreestimació substancial, però uniforme en els diferents punts del domini de la funció, tal i com es comprovarà en presentar els resultat de la recerca global. Aquesta aproximació és per tant adient per l'exploració de la funció de semblança. Addicionalment, en la **Taula E.3** i indicat per *L*, es presenten les autosemblances emprant les quantitats $z_{ab}(0)$, en la funció (E.32), preses considerant els àtoms *a* i *b* aïllats, en comptes dels valors *ASA* moleculars. Així, serà possible una estimació de la precisió en l'exemple que es presentarà en la secció E.3.

	Z_{HF}	Z_{ASA}	n_{ASA}	Z_{EASA}	Z_{L+ASA}	Z_L
A ₁	457.757	457.623	162	460.614	461.230	465.944
A ₂	478.720	478.546	162	481.185	482.548	486.851
A ₃	395.196	395.053	82	395.491	395.270	398.017
A ₄	6098.443	6098.180	138	6101.034	6131.973	6134.756
A ₅	793.302	793.084	162	795.023	796.540	801.266
A ₆	291.532	291.450	128	293.235	295.920	297.483
B ₁	2539.859	2539.602	195	2543.242	2551.499	2556.293
B ₂	1897.146	1896.809	315	1901.147	1914.616	1916.980
B ₃	1798.968	1798.649	229	1801.816	1809.932	1814.402
B ₄	1041.243	1040.890	206	1044.196	1047.699	1053.466
C ₁	4259.288	4258.337	152	4291.539	4268.684	4272.604
C ₂	4354.599	4353.643	187	4356.524	4368.411	4370.948
C ₃	4402.135	4401.141	176	4405.001	4415.495	4419.124
C ₄	4496.229	4495.237	218	4499.670	4513.431	4517.137
D ₁	3070.869	3070.663	389	3074.569	3111.479	3108.202
D ₂	2881.706	2881.536	293	2884.769	2912.934	2911.320
D ₃	2400.002	2399.764	339	2403.651	2430.479	2430.595
D ₄	1558.884	1558.615	355	1562.892	1578.797	1580.416

Taula E.3. Precisions en l'autosemblança per les diferents aproximacions usades. *HF* indica valors *ab initio* i *ASA* i *EASA* els produïts per aquestes respectives densitats. *L+ASA* es refereix a l'aproximació lorentziana corregida amb els valors *ASA* a distància zero, mentre que *L* indica l'aproximació promolecular pura. El nombre de funcions seleccionades o capes en les densitats *ASA* s'indica per n_{ASA} .

L'optimització de la funció de semblança es realitzà exclouent en totes les recerques globals els hidrògens en quant que àtoms que traslladin i orientin,

puix que no presenten pics diferenciats en la funció de semblança. Vegi's la **Figura D.6**. Els algorismes de recerca global i d'optimització local han estat implementats de la manera descrita en la secció E.1, en el programa anomenat *ASASim*. Tècniques d'acceleració com són la paralelització, aritmètica d'enters per estimació de distàncies, o lindars dinàmics per la avaluació de les integrals i les derivades no s'han inclòs en la versió present de *ASASim*.

En primer lloc, es realitzaren càlculs extensius de semblança en un subconjunt de les molècules de la **Taula E.2**, etiquetades com a grup A, amb la finalitat d'avaluar els dos *truncaments* introduïts en derivar l'algorisme *LA/III*, en **Algorisme E.2**, de la solució límit o **Algorisme E.1**. Això permeté estimar, per una banda, els lindars ε_1 i ε_2 , i, per altra banda, verificar l'assumpció implícita que el millor estimador del maximitzador convergeix cap al maximitzador global. A més, aquest subconjunt de molècules proporcionaren una comparació d'aquesta tècnica de maximització amb el mètode Monte Carlo usual.

Els valors adients pels lindars ε_1 i ε_2 seran els més discriminants i que, alhora, assegurin que no es descartarà cap millor estimador del maximitzador. El lindar ε_1 s'estimà usant l'algorisme de segon nivell d'aproximació, *LA/II*, en successius càlculs de mesures de semblança entre les molècules del grup A. Partint d'un valor de zero, el paràmetre ε_1 s'incrementà fins a determinar el valor més gran per sota el qual tots els millors maximitzadors es consideren. Un cop determinat ε_1 , hom pot estimar ε_2 de manera anàloga usant l'algorisme del tercer nivell d'aproximació, *LA/III*. Els valors obtinguts per ε_1 són 14, 2 i

25 unitats atòmiques per les aproximacions *ASA*, lorentziana i *EASA* a la funció de semblança, respectivament, mentre que pel llindar ε_2 són 0.05, 0.15 i 0.4 unitats atòmiques per la mateixa seqüència de funcions de semblança.

La reducció en el nombre d'avaluacions de la funció, respecte l'absència dels llindars ε_1 i ε_2 , es pot apreciar en la **Taula E.4**.

	LA/I	LA/II				LA/III			
	N	ASA	L+ASA	EASA	N	ASA	L+ASA	EASA	N
A ₁ -A ₁	196	1 063	1 263	1 117	8 281	146 098	50 346	38 056	4 769 856
A ₁ -A ₂	196	871	1 251	915	8 281	106 720	57 326	27 038	4 769 856
A ₁ -A ₃	140	311	700	381	4 095	33 106	17 570	7 884	1 572 480
A ₁ -A ₄	168	306	1 059	384	6 006	121 434	178 176	13 914	2 882 880
A ₁ -A ₅	224	765	1 559	984	10 920	114 502	89 276	32 336	7 338 240
A ₁ -A ₆	112	437	505	466	2 548	46 710	16 758	12 954	733 824
A ₂ -A ₂	196	803	1 229	847	8 281	108 000	71 020	29 136	4 769 856
A ₂ -A ₃	140	287	637	327	4 095	27 516	18 692	6 848	1 572 480
A ₂ -A ₄	168	297	1 059	366	6 006	102 696	201 876	13 020	2 882 880
A ₂ -A ₅	224	797	1 554	932	10 920	117 860	93 424	28 764	7 338 240
A ₂ -A ₆	112	352	484	386	2 548	33 348	16 956	9 744	733 824
A ₃ -A ₃	100	281	433	289	2 025	21 592	10 984	6 048	518 400
A ₃ -A ₄	120	180	528	258	2 970	44 328	71 484	4 824	950 400
A ₃ -A ₅	160	336	894	472	5 400	39 556	36 252	10 564	2 419 200
A ₃ -A ₆	80	126	213	154	1 260	11 748	4 284	2 184	241 920
A ₄ -A ₄	144	522	1 098	558	4 356	250 488	365 040	25 912	1 742 400
A ₄ -A ₅	192	393	1 050	435	7 920	143 168	258 348	15 588	4 435 200
A ₄ -A ₆	96	138	510	198	1 848	38 052	53 136	7 848	443 520
A ₅ -A ₅	256	1 134	2 122	1 134	14 400	203 888	153 184	50 440	11 289 600
A ₅ -A ₆	128	312	613	446	3 360	36 948	25 236	10 800	1 128 960
A ₆ -A ₆	64	274	298	286	784	33 408	16 366	11 232	112 896

Taula E.4. Avaluacions de la funció de semblança requerides en les diferents aproximacions i nivells de recerca. LA/I, LA/II i LA/III es refereix als algorismes de primer, segon i tercer nivells d'aproximació, respectivament. ASA, L+ASA i EASA indica el tipus de càlcul de semblança. El nombre *N*, en cursiva, seria el nombre d'avaluacions requerides en ometre's els llindars ϵ_1 i ϵ_2 .

Es realitzaren també optimitzacions locals a cada punt d'exploració en el nivell ASA per les molècules del grup A. Els resultats, juntament amb les obtinguts optimitzant solament la millor estimació del maximitzador, es presenten en **Taula E.5**. L'optimització de només la millors estimació, en cas de que provingui de l'esquema d'exploració **Algorisme E.2**, convergí cap al màxim global en la majoria de casos investigats. Les lleugeres diferències, menors de 0.5 unitats atòmiques, en algunes de les mesures de semblança, són causades per la imprecisió d'aquest segon *truncament* alhora de discernir entre màxims globals quasi degenerats. Les molècules del grup A presenten màxims quasi degenerats a causa de la ruptura de la simetria molecular, induïda per la polarització del cristall. Diferències més significats, corresponents a sobreposicions químicament no equivalents, apareixen quan la millor estimació prové dels esquemes d'exploració incomplets. Aleshores, l'**Algorisme E.3** de recerca queda atrapat en un màxim local en la comparació de les molècules A_1 i A_4 , mentre que l'**Algorisme E.4**, del primer nivell d'aproximació, falla en els casos A_1 - A_4 , A_2 - A_3 i A_3 - A_4 . Les optimitzacions locals a cada punt d'exploració són dos o tres ordres de magnitud més costoses que qualsevol dels esquemes de recerca proposats. Afortunadament, aquest segon *truncament* afecta mínimament, especialment en la recerca completa o tercer nivell d'aproximació.

La **Taula E.5** presenta també els resultats obtinguts explorant la funció de semblança a través de l'aproximació lorentziana. Aquests resultats són tan acurats com la maximització global a nivell ASA, indicant que la sobreestimació de les lorentzianes és quasi constant en tot el domini de la funció. Les lleu-

geres diferències en els màxims obtinguts no signifiquen sobreposicions químicament no equivalents. Casualment, en la mesura A_1 - A_4 , la millor estimació proporcionada per l'aproximació lorentziana convergeix també al màxim global en els dos esquemes d'exploració més aproximats.

	ASA						L+ASA		
	LA/I	∇	LA/II	∇	LA/III	∇	LA/I	LA/II	LA/III
A ₁ -A ₁	457.623	457.623	457.623	457.623	457.623	457.623	457.623	457.623	457.623
A ₁ -A ₂	204.525	204.525	204.525	204.525	204.525	204.525	204.525	204.525	204.525
A ₁ -A ₃	<i>169.091</i>	170.239	<i>170.201</i>	170.239	<i>170.201</i>	170.239	<i>169.091</i>	<i>170.201</i>	<i>170.201</i>
A ₁ -A ₄	224.173	<i>231.085</i>	224.173	<i>231.085</i>	236.453	236.453	236.453	236.453	236.453
A ₁ -A ₅	198.711	198.711	<i>198.619</i>	198.711	<i>198.619</i>	198.711	198.711	<i>198.619</i>	<i>198.619</i>
A ₁ -A ₆	117.911	117.911	117.911	117.911	117.911	117.911	117.911	<i>117.907</i>	117.911
A ₂ -A ₂	478.546	478.546	478.546	478.546	478.546	478.546	478.546	478.546	478.546
A ₂ -A ₃	<i>141.988</i>	144.562	<i>144.316</i>	144.562	<i>144.316</i>	144.562	<i>141.988</i>	<i>144.316</i>	<i>144.316</i>
A ₂ -A ₄	292.388	292.388	292.388	292.388	292.388	292.388	<i>292.076</i>	<i>292.076</i>	<i>292.077</i>
A ₂ -A ₅	<i>164.941</i>	165.647	165.647	165.647	<i>165.237</i>	165.647	<i>164.941</i>	<i>165.237</i>	<i>165.237</i>
A ₂ -A ₆	113.749	113.749	113.749	113.749	113.749	113.749	113.749	113.749	113.749
A ₃ -A ₃	395.053	395.053	395.053	395.053	395.053	395.053	395.053	395.053	395.053
A ₃ -A ₄	<i>234.728</i>	238.674	<i>234.728</i>	238.674	238.674	238.674	<i>234.728</i>	<i>234.728</i>	238.674
A ₃ -A ₅	144.507	144.507	144.507	144.507	144.507	144.507	144.507	144.507	144.507
A ₃ -A ₆	<i>100.452</i>	<i>100.979</i>	<i>100.452</i>	<i>100.979</i>	<i>100.980</i>	100.981	<i>100.443</i>	<i>100.443</i>	<i>100.980</i>
A ₄ -A ₄	6098.180	6098.180	6098.180	6098.180	6098.180	6098.180	6098.180	6098.180	6098.180
A ₄ -A ₅	337.996	337.996	337.996	337.996	337.996	337.996	337.996	337.996	337.996
A ₄ -A ₆	<i>211.792</i>	<i>211.792</i>	<i>211.792</i>	<i>211.792</i>	211.802	211.802	211.802	211.802	211.802
A ₅ -A ₅	793.084	793.084	793.084	793.084	793.084	793.084	793.084	793.084	793.084
A ₅ -A ₆	<i>108.738</i>	<i>108.738</i>	<i>108.744</i>	108.745	108.745	108.745	<i>108.738</i>	<i>108.744</i>	108.745
A ₆ -A ₆	291.450	291.450	291.450	291.450	291.450	291.450	291.450	291.450	291.450

Taula E.5. Anàlisi d'eficiència en la maximització global de les molècules del grup A. LA/I, LA/II i LA/III es refereix als algorismes de primer, segon i tercer nivell d'aproximació, respectivament. El símbol ∇ indica que s'han realitzant optimitzacions locals a cada punt d'exploració. Les semblances han estat calculades al nivell ASA. L+ASA denota que s'explorà la funció de semblança fent ús de l'aproximació lorentziana. Les lletres romanescs indiquen màxims globals i cursives indiquen màxims locals, menors.

La convergència dels algorismes de maximització proposats, en el sentit d'eficiència, tal i com s'aplica als ben establerts mètodes locals, es comprova comparant les mesures de semblança de la **Taula E.6** amb el nombre d'avaluacions de la funció requerides, donades en la **Taula E.4**.

Es calcularen pels tres nivells de recerca, usant densitats electròniques *EASA*. Es considerà també l'ús del mètode global de Monte Carlo, conjuntament amb el mètode símplex⁸². En aquesta tècnica, la translació inicial es determina fent coincidir els centres de càrrega de les dues molècules, mentre que els angles de rotació s'estableixen aleatòriament. Partint d'aquest moviment inicial, es realitza una maximització símplex. Es preferí el mètode símplex a causa de l'habilitat d'aquesta tècnica en explorar la funció fora de la conca del maximitzador donat. Els moviments Monte Carlo subsequents, inscrits en la caixa que ajusta la molècula estàtica, se segueixen d'una maximització símplex solament quan són acceptats. Un cop el nombre de crides a la funció de semblança arriba a les requerides en la recerca *EASA*, un símplex maximitza l'últim moviment i es reporta la millor mesura trobada. Hom pot apreciar pels resultats de la **Taula E.6** la ràpida convergència cap al màxims globals dels tres nivells de recerca proposats, en ésser comparats amb aquesta tècnica estocàstica. És manifesta també l'eficiència de les recerques incompletes, del primer i segon nivells d'aproximació.

	LA/I	MC	LA/II	MC	LA/III	MC
A ₁ -A ₁	460.614	<i>444.981</i>	460.614	<i>444.981</i>	460.614	<i>447.283</i>
A ₁ -A ₂	233.966	<i>80.647</i>	233.966	<i>80.647</i>	233.966	<i>217.624</i>
A ₁ -A ₃	191.774	<i>31.440</i>	<i>191.757</i>	<i>60.807</i>	<i>191.757</i>	<i>173.491</i>
A ₁ -A ₄	302.411	<i>48.807</i>	302.411	<i>223.328</i>	302.411	<i>300.608</i>
A ₁ -A ₅	<i>242.885</i>	<i>242.144</i>	<i>242.904</i>	<i>242.144</i>	<i>242.935</i>	<i>242.144</i>
A ₁ -A ₆	<i>122.139</i>	<i>114.129</i>	<i>124.727</i>	<i>114.129</i>	<i>125.523</i>	<i>122.902</i>
A ₂ -A ₂	481.185	<i>64.879</i>	481.185	<i>137.419</i>	481.185	<i>379.491</i>
A ₂ -A ₃	161.887	<i>43.097</i>	161.887	<i>64.462</i>	161.887	<i>97.611</i>
A ₂ -A ₄	328.582	<i>192.989</i>	328.582	<i>192.989</i>	328.582	<i>291.726</i>
A ₂ -A ₅	<i>199.417</i>	<i>71.490</i>	<i>209.411</i>	<i>119.662</i>	<i>209.864</i>	<i>208.907</i>
A ₂ -A ₆	<i>114.961</i>	<i>47.201</i>	<i>119.100</i>	<i>60.986</i>	<i>127.001</i>	<i>97.066</i>
A ₃ -A ₃	395.491	<i>380.313</i>	395.491	<i>380.313</i>	395.491	<i>395.491</i>
A ₃ -A ₄	335.508	<i>210.824</i>	335.508	<i>210.824</i>	335.508	<i>293.826</i>
A ₃ -A ₅	<i>191.628</i>	<i>98.239</i>	<i>191.628</i>	<i>188.270</i>	<i>191.704</i>	<i>188.286</i>
A ₃ -A ₆	<i>103.130</i>	<i>37.973</i>	<i>103.130</i>	<i>37.973</i>	<i>114.157</i>	<i>92.811</i>
A ₄ -A ₄	6101.034	<i>2096.643</i>	6101.034	<i>2096.643</i>	6101.034	<i>5636.023</i>
A ₄ -A ₅	503.552	<i>280.217</i>	503.552	<i>280.217</i>	503.552	<i>466.635</i>
A ₄ -A ₆	<i>239.658</i>	<i>95.424</i>	<i>239.935</i>	<i>95.424</i>	<i>239.945</i>	<i>225.516</i>
A ₅ -A ₅	795.023	<i>152.433</i>	795.023	<i>773.317</i>	795.023	<i>794.380</i>
A ₅ -A ₆	<i>145.298</i>	<i>80.789</i>	<i>150.491</i>	<i>104.549</i>	<i>150.813</i>	<i>143.959</i>
A ₆ -A ₆	293.235	<i>93.044</i>	293.235	<i>96.606</i>	293.235	<i>292.895</i>

Taula E.6. Anàlisi de l'eficiència de la maximització global en el grup de molècules A. LA/I, LA/II i LA/III es refereix als algorismes de primer, segon i tercer nivell d'aproximació, respectivament. Les semblances han estat calculades al nivell EASA. Les quantitats en les columnes MC corresponent als màxims de la funció obtinguts pel mètode híbrid Monte Carlo i simplex comentat en el text. Les lletres romanes indiquen el millor màxim trobat, metre que les cursives denoten màxims menors.

Els resultats en aquestes molècules del grup A han permès estudiar l'efecte en la convergència de les vèries aproximacions descrites. Aquestes aproximacions són necessàries per traslladar la solució límit i ideal del màxim global en un algorisme computacionalment eficient. Les molècules restants proporcionen el test de l'eficiència computacional, en relació als temps de càlcul.

Quatre d'aquestes molècules, el grup B, es caracteritzen per la presència del patró acridina. Les quatre molècules del grup C són compostos ferrozens. El grup D, per altra banda, recull molècules amb estructura espacialment dissimilars. Els resultats en les mesures de semblança se sintetitzen en la **Taula E.7**.

Els temps de càlcul en una estació de treball IBM RISC 6000/355 s'indiquen per cada mesura de semblança i per cada nivell d'aproximació. Aquests temps inclouen l'exploració de la funció de semblança a través de l'aproximació lorentziana, i la maximització local realitzada usant les densitats electròniques ASA. Tot i que la versió present del programa *ASASim* no està plenament optimitzada, el primer i segon nivells d'aproximació són suficientment ràpids i acurats pels estudis de semblança molecular quàntica. Excepte pels quatre casos B_1-D_2 , B_1-D_4 , B_2-D_4 i B_4-D_3 , corresponents a sobreposicions químicament no equivalents, els màxims obtinguts són, en general, comparables als que hom obté en el tercer nivell d'aproximació. Per tant, descartant les quasi degeneracions i d'acord als càlculs complerts presentats en la **Taula E.4**, hom podria qualificar-los de màxims globals.

Alguns dels màxims de la **Taula E.7** identificats per l'algorisme del primer nivell són més grans que els obtinguts en les recerques més complertes. Aquesta *incoherència* no és pas produïda per una sobreestimació dels llimars, sinó que és causada per l'exclusió d'optimitzacions locals a cada punt d'exploració. Així, en el cas més notable, C_2 - C_3 , la seqüència de millors estimacions, des de la recerca més simple a la complerta, és 4084.4, 4192.2 i 4204.0, d'acord amb el que hom esperaria. La sobreposició de les molècules C_2 i C_3 és quasi equivalent en aquests dos màxims, que sobreposen completament el patró ferrozè. Tanmateix, una de les dues possibles sobreposicions simètriques del ferrozè afavoreix també el solapament de l'àtom d'oxigen, de la molècula C_3 , amb el carboni metilè de C_2 . Esperem que aquestes subtils imprecisions dels esquemes pràctics de recerca proposats no afectaran significativament els resultats en estudis de semblança molecular.

	LA/I	<i>t</i>	LA/II	<i>t</i>	LA/III	<i>t</i>
B_1 - B_2	1100.172	26	1290.874	68	1290.874	5357
B_1 - B_3	1463.068	10	1463.068	38	1463.068	2723
B_1 - B_4	519.381	8	519.381	34	519.381	2053
B_2 - B_3	1160.692	19	1160.692	100	1160.692	7272
B_2 - B_4	436.171	15	436.171	84	436.171	4909
B_3 - B_4	522.292	12	522.292	49	522.292	2715
C_1 - C_2	4014.308	6	4089.441	11	4089.954	816
C_1 - C_3	4018.167	3	4091.414	10	4091.414	742
C_1 - C_4	4014.352	6	4073.027	13	4076.034	1267
C_2 - C_3	4207.126	12	4204.634	20	4204.634	1811
C_2 - C_4	4055.521	8	4135.066	28	4135.513	3311

C ₃ -C ₄	4049.278	7	4196.353	25	4196.353	3255
D ₁ -D ₂	2181.869	25	2181.869	104	2181.869	23207
D ₁ -D ₃	1131.807	43	1131.807	212	1131.807	47096
D ₁ -D ₄	932.030	52	935.386	185	935.386	22661
D ₂ -D ₃	1132.127	17	1132.127	91	1132.127	19 558
D ₂ -D ₄	931.659	28	938.600	83	938.600	8 990
D ₃ -D ₄	871.111	25	881.383	184	881.383	22 474
B ₁ -C ₁	1903.387	43	1903.387	47	1903.387	511
B ₁ -C ₂	1936.081	9	1936.081	19	1936.081	1341
B ₁ -C ₃	1933.945	12	1933.945	23	1934.020	1297
B ₁ -C ₄	1935.786	17	1935.786	37	1935.786	2704
B ₂ -C ₁	1902.928	42	1902.928	51	1902.928	943
B ₂ -C ₂	1904.912	136	1905.011	46	1905.011	2649
B ₂ -C ₃	1905.504	87	1905.473	60	1905.473	2563
B ₂ -C ₄	1906.876	25	1906.876	74	1906.876	5558
B ₃ -C ₁	1903.013	80	1903.006	79	1903.006	676
B ₃ -C ₂	1935.565	13	1935.565	29	1935.565	1698
B ₃ -C ₃	1933.867	22	1933.867	37	1933.980	1640
B ₃ -C ₄	1935.770	29	1935.664	51	1935.770	3416
B ₄ -C ₁	576.208	12	576.173	15	576.173	547
B ₄ -C ₂	579.651	8	579.651	23	579.651	1472
B ₄ -C ₃	580.177	7	580.169	21	580.169	1397
B ₄ -C ₄	584.759	13	584.759	39	584.759	2862
B ₁ -D ₁	1050.327	13	1050.327	70	1050.327	10337
B ₁ -D ₂	1024.481	40	1029.296	36	1032.362	4351
B ₁ -D ₃	996.313	14	1011.424	70	1011.424	9360
B ₁ -D ₄	975.819	15	975.819	68	982.596	5287
B ₂ -D ₁	1025.439	24	1025.439	194	1025.439	31602
B ₂ -D ₂	1024.217	69	1027.929	96	1027.929	11863
B ₂ -D ₃	1018.758	35	1018.758	196	1018.758	25150

B ₂ -D ₄	924.733	41	924.733	187	927.365	14058
B ₃ -D ₁	1057.650	16	1057.650	100	1057.650	13700
B ₃ -D ₂	1025.185	56	1039.742	49	1039.742	5646
B ₃ -D ₃	1017.975	15	1034.296	100	1034.296	12614
B ₃ -D ₄	942.362	33	942.362	110	942.362	7300
B ₄ -D ₁	374.533	22	374.533	93	374.109	10508
B ₄ -D ₂	369.308	17	369.308	47	368.674	4471
B ₄ -D ₃	568.382	14	568.382	90	576.718	9998
B ₄ -D ₄	353.754	14	353.754	78	353.754	5257
C ₁ -D ₁	2017.957	30	2018.084	39	2018.153	1829
C ₁ -D ₂	2011.205	12	2011.205	18	2011.205	958
C ₁ -D ₃	1711.225	15	1711.225	27	1711.225	2251
C ₁ -D ₄	1712.972	13	1712.968	21	1712.968	899
C ₂ -D ₁	2032.102	15	2032.102	42	2032.102	5582
C ₂ -D ₂	2018.101	7	2018.101	20	2018.156	2909
C ₂ -D ₃	1758.190	10	1758.190	43	1758.607	6542
C ₂ -D ₄	1720.121	16	1720.121	38	1720.121	2522
C ₃ -D ₁	2028.212	11	2028.967	37	2028.967	5568
C ₃ -D ₂	2017.576	17	2017.576	31	2017.576	2846
C ₃ -D ₃	1783.307	10	1783.307	42	1783.307	6426
C ₃ -D ₄	1718.024	20	1718.780	38	1718.780	2548
C ₄ -D ₁	2029.171	20	2029.171	77	2029.171	13018
C ₄ -D ₂	2018.878	11	2018.878	38	2018.878	6392
C ₄ -D ₃	1764.400	13	1764.984	76	1764.984	13650
C ₄ -D ₄	1725.412	21	1728.708	67	1728.708	5358

Taula E.7. Màxims de semblança ASA pels grups de molècules B, C i D. *LA/I*, *LA/II* i *LA/III* es refereixen als algorisme de primer, segon i tercer nivells d'aproximació, respectivament. Els temps de càlcul *t*, en segons en una IBM RISC 6000, inclouen l'exploració usant l'aproximació lorentziana i la optimització local ASA. Les lletres romanes indiquen el millor màxim trobat, mentre que les cursives indiquen altres màxims menors.

E.3 Mesures de semblança i motius d'estructura terciària

L'avaluació de la robustesa de les tècniques de recerca global presenta la complexitat inherent de discernir si els màxims obtinguts corresponen realment a veritables màxims globals. Casos especials de màxims globals coneguts *a priori* corresponen a les sobreposicions d'estructures moleculars idèntiques. Exemples d'aquests tipus han estat inclosos en la **Taula E.5** i en la **Taula E.6**. Allí, les autosemblances es calcularen usant els diferents esquemes de recerca global.

Casos més interessants, on els maximitzadors globals poden ser inferits, es donen en la identificació de *motius d'estructura terciària*, és a dir patrons de proteïnes o elements d'estructura secundària en l'espai tridimensional⁸³. Hom esperaria que un segment de proteïna, comparat amb la molècula completa, maximitzarà la funció de semblança en sobreposar-se al seu lloc original en la cadena proteica.

Les tres estructures identificades del domini amino-terminal de la N-cadherina (NCD1)⁸⁴ proporciona el test final respecte la robustesa de l'optimitzador global presentat. La NCD1 complexada amb Yb³⁺ produeix una mescla de dues formes cristal·lines properes. Una de les estructures, referenciada com NCG01 en la *Brookhaven Protein Data Bank* (PDB), presenta una simetria P6₃22, mentre que l'altra, referenciada com NCH01, pertany al subgrup isomòrfic P321. Una tercera estructura, NCI01 en la PDB, apareix en complexar la NCD1 amb UO₂²⁺. La seva xarxa cristal·lina pertany al grup P2₁2₁2. El segment Gly 40-Gly 49 de la NCD1 adopta una estructura helicoidal

inusual caracteritzada per una successió de voltes i un conjunt de ponts d'hidrogen β . Les diferències en l'arrangament espacial induït per l'empaquetament cristal·lí es manifesten en els valors dels índexs de Carbó C_{AB} . Els valors dels índexs C_{AB} pels segments Gly 40-Gly 49 es presenten en la **Taula E.8**. Malgrat les petites distorsions del cristall, l'impacte en els índexs és extrem, essent la sobreposició dels núvols electrònics menors d'un vint-i-cinc per cent. Els canvis en l'arrangament espacial es poden observar en la **Figura E.3**, on se sobreposen els fragments provinents dels cristalls NCG01 i NCI01.

	NCG40/49	NCH40/49	NCI40/49
NCG40/49	1	0.252	0.186
NCH40/49		1	0.256
NCI40/49			1

Taula E.8. Índexs de Carbó pels segments Gly 40-Gly 49 en les tres estructures cristal·lines.

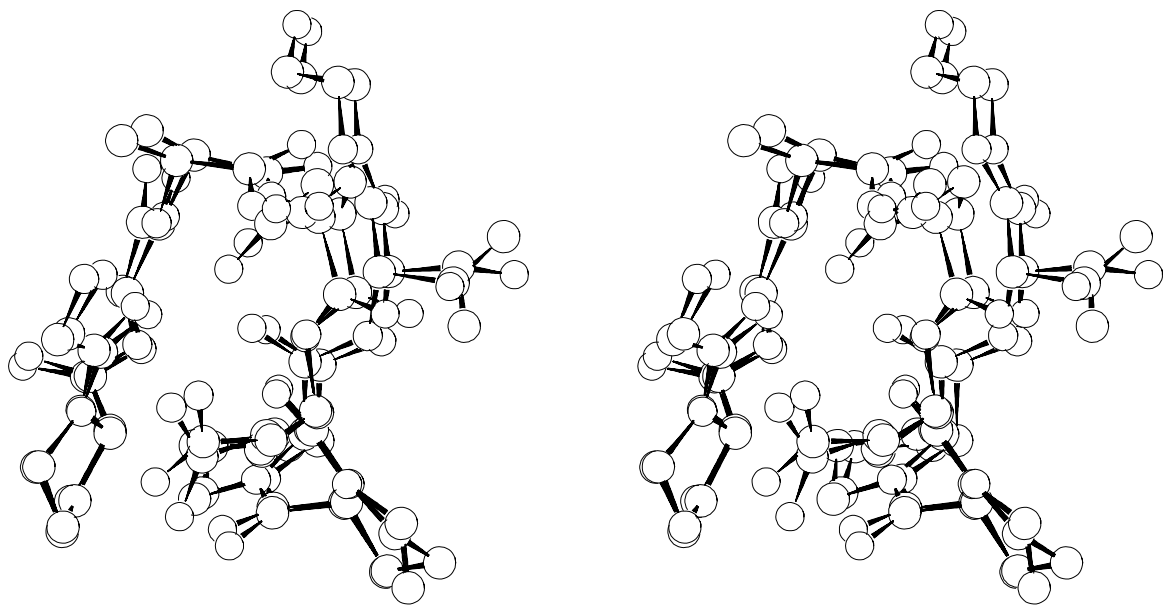


Figura E.3. Vista estereoscòpica de la sobreposició dels segments Gly 40-Gly 49 de la proteïna NCD1 provinents dels cristalls P6₃22 i P2₁2₁2.

El segment Gly 40-Gly 49 extret del cristall NCG01 es buscà en les tres estructures de la proteïna complerta, seguint l'algorisme del primer nivell d'aproximació. El motiu *inusual* d'hèlix quasi- β , associat a aquest fragment, permet inferir que el màxim global solaparà les dues seqüències Gly 40-Gly 49. Tanmateix, com que els segments de diferents xarxes cristal·lines apenes overlapen, els màxims globals, en aquests casos, no es destaquen respecte els altres màxims presents en el domini de la funció. Per tant, aquests casos ofereixen un test valuós de la robustesa de l'algorisme. La **Taula E.9** presenta els valors dels màxims localitzats en els tres casos, juntament amb els obtinguts en la comparació dels fragments. Hom pot comprovar que els màxims globals han estat pròpiament identificats. El desplaçament en aproximadament 19 unitats atòmiques correspon al solapament amb l'entorn produït per la resta d'àtoms de la proteïna. L'assoliment dels màxims globals és fàcilment perceptible inspeccionant els parells d'àtoms que proporcionen les translacions i orientacions de la millor estimació dels maximitzadors. En els tres casos, la recerca ha proporcionat les parelles d'àtoms equivalents, és a dir, parelles amb els àtoms tenint el mateix nombre de seqüència en la proteïna NCD1. Observi's finalment, que l'algorisme del primer nivell és incomplet i aproximat.

	z'_{AB}	z_{AB}	z'_{AB}	z_{AB}	
NCG	2901.227	2901.227	2882.378	2882.378	NCG40/49
NCH	703.585	744.417	684.940	725.835	NCH40/49
NCI	504.153	554.775	484.730	535.346	NCI40/49

Taula E.9. Màxims de semblança per la seqüència quasi β -hèlix en NCG01 en relació a les tres estructures cristal·lines de la proteïna NCD1, juntament amb els màxims en les optimitzacions segment-segment. En prima apareixen els valors de la funció abans de la optimització local.

Els càlculs es realitzaren usant l'aproximació lorentziana promolecular pura. És a dir, prenent $z_{ab}(0)$ en la funció (E.32) com si a i b fossin àtoms lliures, cara a evitar els càlculs de densitats electròniques. La Taula E.3 presenta valors de autosemblances a aquest nivell d'aproximació per a una possible comparació de la precisió. Com que la sobreestimació de l'aproximació lorentziana és quasi constant al llarg del domini de la funció, hom podria esperar precisions grans per les magnituds relatives C_{AB} .

La recerca del motiu d'estructura terciària ha requerit cinc hores i quaranta minuts en un simple processador en un ordinador IBM 9076 SP2. La proteïna NCD1 té aproximadament, depenent del tipus de xarxa, i exclouent els hidrògens, vuit-cents àtoms, mentre que el segment Gly 40-Gly 49 en té seixanta-dos. El programa *ASASim* ha estat dissenyat per a tractar amb molècules relativament petites, i, com ja s'ha esmentat, no inclou tècniques d'acceleració usualment implementades en els paquets de modelat de proteïnes. Hom podria esperar una reducció important, possiblement de més d'un ordre de magnitud, en els temps de comparació de macromolècules.

F. SEMBLANCES D'ÀTOMS EN MOLÈCULES

As recorded in the first article on atoms in molecules, the kinetic energy density and the potential energy density exhibit a local dependence on the electron density that causes them to faithfully mimic the transferability of the atomic charge distributions from one system to another. The electron, kinetic energy, and the virial densities are determined directly by the one-electron density matrix, a function termed near-sighted by Professor Khon. It is this near-sighted property of the one-matrix that underlies the working hypothesis of chemistry -that of a functional group exhibiting a characteristic set of properties. The observations obtained from the theory of atoms in molecules and the atomic theorems it determines demonstrate the existence of a local relationship between the electron density and all properties of a system.

R. F. W. Bader.

La recent aparició d'una aproximació variacional per la determinació de les superfícies de flux zero analítiques,^{85,86} juntament amb la introducció d'algorismes d'integració numèrico-analítica,⁸⁷ ha incrementat la precisió i eficiència computacional del càlcul de propietats i semblances d'àtoms en molècules.

F.1 Superfícies de zero flux analítiques

Les superfícies de zero flux admeten generalment una representació analítica, uni-avaluada i contínua, quan s'expressen en el sistema de coordenades curvilini,

$$(\xi, \phi, \eta) \equiv [\xi(\mathbf{r}'), \phi(\mathbf{r}'), \eta(\mathbf{r}')], \quad (\text{F.1})$$

definit per les relacions de transformació

$$x' = \tau \cos(\phi) \sqrt{\frac{\xi(1-\eta^2)}{1-\xi}}, \quad (\text{F.2})$$

$$y' = \tau \sin(\phi) \sqrt{\frac{\xi(1-\eta^2)}{1-\xi}}, \quad (\text{F.3})$$

i

$$z' = \tau \eta \sqrt{\frac{1}{1-\xi}}, \quad (\text{F.4})$$

quan es refereixen a un sistema cartesià local, \mathbf{r}' , amb la direcció z tangent al gradient de la densitat en el punt d'enllaç, i amb l'origen equidistant τ de la projecció del parell de punts dels atractors que comparteixen la superfície. Concretament, en aquest sistema curvilini, les superfícies de flux zero en sistemes diatòmics i unieletrònics són plans, en la forma⁸⁸

$$\eta = F(\xi, \phi) = ct. \quad (\text{F.5})$$

La funció F , en el cas general, per la i -èssima superfície limitant l'àtom A d'una molècula,

$$\eta_{A,i} = F_{A,i}(\xi, \phi), \quad (\text{F.6})$$

es desenvolupa en la forma

$$F(\xi, \phi) = \xi \sum_{j_1} \sum_{j_2} c_{j_1 j_2} T_{j_1}(2\xi - 1) f_{j_2}(\phi), \quad (\text{F.7})$$

essent T_{j_1} el polinomi de Chebyshev d'ordre $j_1 - 1$ i f_{j_2} funcions de Fourier trigonomètriques. Els coeficients variacionals $c_{j_1 j_2}$ s'obtenen minimitzant el funcional

$$\mathcal{F}[F] \equiv \iint [\mathbf{n}(\xi, \phi) \cdot \nabla \rho(\xi, \phi)]^2 d\xi d\phi, \quad (\text{F.8})$$

que d'acord amb l'equació (C.34), prendrà el valor mínim de zero quan F coincideixi exactament amb una superfície de flux zero.

F.2 Algorismes d'integració

La integral de la densitat electrònica en la conca Ω_A de l'àtom A es calcula aproximant la integració angular per quadratures numèriques,⁸⁷ essent

$$N_{A(X)} \approx \sum_m w_{A,m} \int_{\{r_{A,m}\}} \rho_X(\mathbf{r}_A + r\mathbf{u}_{A,m}) r^2 dr. \quad (\text{F.9})$$

La suma és sobre raigs m originats en al punt de coordenades \mathbf{r}_A de l'atractor de A . Els conjunts d'interval $\{r_{A,m}\}$ es defineixen per la propietat

$$r \in \{r_{A,m}\} \Rightarrow \mathbf{r}_A + r\mathbf{u}_{A,m} \in \Omega_A, \quad (\text{F.10})$$

	Poblacions	Càrregues	Energia cinètica
C	6.151136	-0.151136	0.379935E+02
C	6.151136	-0.151136	0.379935E+02
H	0.848846	0.151154	0.551463E+00
H	0.848846	0.151154	0.551463E+00
Total	13.999963	0.000037	0.770900E+02
Total molecular	14	0	0.7709001207E+02

Taula F.1. Exemple de precisió dels algorismes d'integració. Els valors del total en la molècula de C_2H_2 (MP2/6-311G**) evidencien la precisió per comparació als obtinguts en la suma de les propietats atòmiques.

on $\mathbf{u}_{A,m}$ és el vector unitari en la direcció del raig m . El primer extrem del primer interval és a l'origen, a les coordenades de l'atractor, mentre que l'altre extrem, i els extrems dels altres intervals, es determinen pel càlcul de les interseccions de m , en general múltiples, amb la superfície.⁸⁶ El nombre de raigs i les direccions $\mathbf{u}_{A,m}$ es calculen d'acord amb un algorisme d'integració dinàmic per a un llindar de precisió donat⁸⁶. La part radial de la integral s'avalua analíticament.⁸⁷ Les quadratures adaptatives⁸⁶ emprades proporcionen una gran precisió en l'avaluació de les integrals. En la **Taula F.1** se'n pot apreciar la qualitat en els valors de càrrega i energia per la molècula d'etilè, comparant la suma de les propietats atòmiques amb la propietat total de la molècula, obtinguda per integració analítica.

Les integrals definides en els volums d'intersecció de les conques atòmiques, per analogia amb les equacions (F.9) i (F.10), prendrien la forma

$$I_{A(X)} \approx \sum_m w_{A,m} \int_{\{r_{A \cap B,m}\}} \rho_X(\mathbf{r}_A + r\mathbf{u}_{A,m}) r^2 dr, \quad (\text{F.11})$$

on els dominis d'integració de r serien

$$r \in \{r_{A \cap B,m}\} \Rightarrow \mathbf{r}_A + r\mathbf{u}_{A,m} \in \Omega_{AB}. \quad (\text{F.12})$$

Tanmateix, pel fet que molts intervals $\{r_{A \setminus B,m}\}$, acomplint la propietat

$$r \in \{r_{A \setminus B,m}\} \Rightarrow (\mathbf{r}_A + r\mathbf{u}_{A,m} \in \Omega_A) \cap (\mathbf{r}_A + r\mathbf{u}_{A,m} \notin \Omega_B), \quad (\text{F.13})$$

són conjunts buits quan A i B són suficientment similars, es pot accelerar el procés de maximització de $S_{A(X)B(Y)}$ separant les integrals sobre volums d'unió

en un terme constant, corresponent a la carrega $N_{A(X)}$, i un terme \tilde{I} ,

$$\tilde{I}_{A(X)} \approx \sum_m w_{A,m} \int_{\{r_{A \setminus B,m}\}} \rho_X(\mathbf{r}_A + r\mathbf{u}_{A,m}) r^2 dr, \quad (\text{F.14})$$

corresponent a les integrals en els volums. Aleshores,

$$I_{A(X)} = N_{A(X)} - \tilde{I}_{A(X)}. \quad (\text{F.15})$$

A part de la major eficiència, deguda a la reducció de dominis d'integració, el càlcul de \tilde{I} comporta més exclusions de termes de les integrals radials entre parells de primitives per a un llindar fixat⁸⁷. Aleshores, la semblança $S_{A(X)B(Y)}$

d'àtoms en molècules es calcula eficientment rescrivint l'equació (C.45) en la forma

$$S_{A(X)B(Y)}(\theta_1, \theta_2, \theta_3) = \left[1 - \frac{\tilde{I}_{A(X)}(\theta_1, \theta_2, \theta_3)}{N_{A(X)}} \right] \left[1 - \frac{\tilde{I}_{B(Y)}(\theta_1, \theta_2, \theta_3)}{N_{B(Y)}} \right]. \quad (\text{F.16})$$

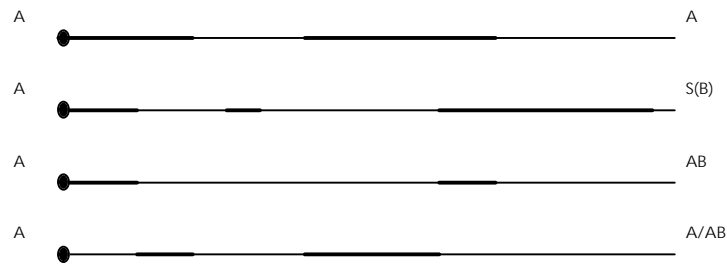


Figura F.1 Il·lustració de l'algorisme de confrontació per a la determinació dels dominis d'integració dels volums d'unió i exclusió.

El conjunt d'interval·ls exclusió per a la determinació de $\tilde{I}_{A(X)}$ i $\tilde{I}_{B(Y)}$ s'obtenen a través d'un algorisme de confrontació. Així, la integral $\tilde{I}_{A(X)}(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$ s'avalua pel següent procediment, il·lustrat en la **Figura F.1**. Allí, el primer esquema representa un raig originat a l'atractor A , marcant en línia més negra els segments interiors, que defineixen la conca de A . Són els dominis d'integració de la càrrega $N_{A(X)}$. Aleshores, aplicant al raig la transformació donada per les rotacions $(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$, traslladant-lo al sistema de coordenades esferoidals definint les superfícies de l'àtom B de la molècula Y , s'obté el segon esquema de la figura, que indica les interseccions definint la conca B . La confrontació d'aquest conjunt d'interval·ls proporciona els dominis d'integració de la unió (F.12), en el tercer esquema, o bé el volum exclusió (F.13), en el quart esquema de la **Figura F.1**.

La representació analítica de les superfícies de flux zero possibilita una determinació simple de les interseccions dels raigs^{85,86}. Així, el punt $Q_{A,j_B,m,k}$, la k -èsima intersecció del raig m de A amb la superfície j de B , és la k -èsima arrel de la funció

$$\begin{aligned}
P_{A,j_B,m}(r) &= \eta_{B,j_B}(\mathbf{r}) - F_{B,j_B} \left[\xi_{B,j_B}(\mathbf{r}), \phi_{B,j_B}(\mathbf{r}) \right] \\
&= \mathbf{r}_B + r \mathbf{T}_{AB} \mathbf{u}_{A,j_B,m}.
\end{aligned} \tag{F.17}$$

La matriu $\mathbf{T}_{AB} \equiv \mathbf{T}_{AB}(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$ és la transformació de rotació de B respecte de A . Anàlogament, els punts $Q_{B,j_A,m,k}$ es calculen pels zeros de la funció

$$\begin{aligned}
P_{B,j_A,m}(r) &= \eta_{A,j_A}(\mathbf{r}) - F_{A,j_A} \left[\xi_{A,j_A}(\mathbf{r}), \phi_{A,j_A}(\mathbf{r}) \right] \\
&= \mathbf{r}_A + r \mathbf{T}_{BA} \mathbf{u}_{B,j_A,m},
\end{aligned} \tag{F.18}$$

on la matriu \mathbf{T}_{BA} és

$$\mathbf{T}_{BA} = \mathbf{T}_{AB}^{-1} = \mathbf{T}_{AB}^T. \tag{F.19}$$

La identificació de les múltiples arrels a través de localitzadors unidimensionals descrits en la referència 86.

Les interseccions $Q_{A,j_A,m,k}$ i $Q_{B,j_B,m,k}$, llevat de la independència respecte $(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$, s'obtidrien de forma anàloga a la de les expressions (F.17) i (F.18).

F.3 Maximització de la semblança

L'algorisme d'integració descrit permet una avaluació eficient del gradient i la hessiana de $S_{A(X)B(Y)}(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$. Diferenciant l'expressió (F.16) respecte els angles d'Euler s'obtenen les components del gradient $\partial S_{A(X)B(Y)} / \partial \theta_i$ ($i=1,2,3$),

$$\frac{\partial S_{A(X),B(Y)}}{\partial \theta_i} = \frac{1}{N_{A(X)}} \frac{\partial \tilde{I}_{A(X)}}{\partial \theta_i} \left[\frac{\tilde{I}_{B(Y)}}{N_{B(Y)}} - 1 \right] + \frac{1}{N_{B(Y)}} \frac{\tilde{I}_{B(Y)}}{\partial \theta_i} \left[\frac{\tilde{I}_{A(X)}}{N_{A(X)}} - 1 \right]. \quad (\text{F.20})$$

Les parcials de les integrals al volum exclusió prenen la forma, pel cas $\tilde{I}_{A(X)}$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{I}_{A(X)}}{\partial \theta_i} &= \frac{\partial \sum_m \sum_k \omega_k \int_{\{r_{A|B,m}\}} r^2 \rho_X(\mathbf{r}) dr}{\partial \theta_i} = \\ &= \sum_m \sum_{k=1} \omega_k \left[r^2 \rho_X(\mathbf{r}) \Big|_{Q_{A,j,m,k}} \frac{\partial Q_{A,j,m,k}}{\partial \theta_i} - r^2 \rho_X(\mathbf{r}) \Big|_{Q_{A,j,m,k+1}} \frac{\partial Q_{A,j,m,k+1}}{\partial \theta_i} \right], \end{aligned} \quad (\text{F.21})$$

essent similars les parcials $\partial \tilde{I}_{B(Y)} / \partial \theta_i$.

Les derivades de les interseccions $Q_{A,j,m,k}$ són nul·les si les superfícies j pertanyen a A. En cas contrari, els valors $\partial Q_{A,j,m,k} / \partial \theta_i$ s'obtenen diferenciant l'equació (F.17),

$$\frac{\partial Q_{A,j,m,k}}{\partial \theta_i} (\mathbf{S}^T \mathbf{T}_{AB} \mathbf{u}_{A,j,m}) + Q_{A,j,m,k} \left[\mathbf{S}^T \frac{\partial \mathbf{T}_{AB}}{\partial \theta_i} \mathbf{u}_{A,j,m} \right] = 0, \quad (\text{F.22})$$

on el vector \mathbf{S} és

$$\begin{aligned} \mathbf{S} = \nabla \eta_{B,j}(\mathbf{r}) - \frac{\partial F_{B,j}[\xi_{B,j}(\mathbf{r}), \phi_{B,j}(\mathbf{r})]}{\partial \xi} \nabla \xi_{B,j}(\mathbf{r}) \\ - \frac{\partial F_{B,j}[\xi_{B,j}(\mathbf{r}), \phi_{B,j}(\mathbf{r})]}{\partial \phi} \nabla \phi_{B,j}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{F.23})$$

i \mathbf{r} és

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_B + Q_{A,j,m,k} \mathbf{T}_{AB} \mathbf{u}_{A,j,m}. \quad (\text{F.24})$$

La hessiana s'obté per segona diferenciació de (F.17), de forma anàloga. El càlcul de $S_{A(X)B(Y)}(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$ i dels seus gradients s'efectua de manera simultània, cara a una major eficiència computacional, i en cada cicle de maximització. Contràriament, la hessiana es calcula solament a l'inici, adaptant-se posterior-

ment a través de la fórmula de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)⁸⁹, en cada cicle Newton-Raphson. Els signes i la magnitud dels valors propis de la hessiana es controlen, i la grandària del pas es divideix quan en una iteració no s'aconsegueix incrementar el valor de $S_{A(X)B(Y)}(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$. Aquesta estratègia proporciona un procediment de maximització robust, no afectat pel soroll numèric associat a la discretització en les quadratures angulars. Aquest soroll, d'afecte insignificant en el valor de l'índex de semblança -recordi's la **Taula F.1**- o acceptable per la precisió en el gradient, impacta en la hessiana de manera considerable per algunes combinacions d'angles d'Euler.

La funció $S_{A(X)B(Y)}(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$ presenta múltiples màxims en la comparació d'àtoms de baixa simetria, amb conques limitades per vèries superfícies de flux zero. Aleshores els valors inicials dels angles $(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$ s'escullen d'acord a *orientacions químiques*, que usualment convergeixen cap al màxim global.

F.4 Programa SIMAT2

L'algorisme de càlcul de semblances d'àtoms en molècules s'ha implementat en el programa *SIMAT2* durant una estada al *Supercomputer Computations Research Institute* de Florida, dirigida pel Prof. J. Cioslowski. S'han usat procediments, estructures de memòria dinàmica i funcions de les llibreries del conjunt de programes *Gaussian94*⁹⁰. Les dades d'entrada, consistents en les geometries moleculars, les funcions de base i matrius de densitat, coordenades

dels atractors, les càrregues $N_{A(X)}$ i $N_{B(Y)}$, els dominis d'integració per les conques Ω_A i Ω_B i les superfícies de flux zero, es llegeixen directament dels fitxers interns *check point files (CHK)* del *Gaussian94*⁹⁰. Aquesta informació es troba en els *CHK* després del càlcul de funcions d'ona, amb les especificacions *AIM=All* i *Density=Current*.

L'estructura de *SIMAT2* es dona en l'**Esquema F.1**. Els noms de les principals rutines hi figuren en negreta. Les rutines ***GFnint*** i ***IntAIM***, diferenciades per la cursiva, han estat escrites per Stefanov, Nanayakkara, Challacombe i Cioslowski. Corresponen a l'algorisme d'integració numèrico-analític i són les mateixes que es troben en el *link* L609⁹¹ del *Gaussian94*⁹⁰. Similarment, la rutina ***INTERS***, encarregada de les interseccions i llurs derivades, conté parts de codi escrites per Stefanov i Cioslowski pel L609⁹¹.

Acabada la lectura de dades i assignada una rotació inicial, comencen en ***SIMIL*** els cicles Newton-Raphson per la maximització de la semblança. La rutina ***DISJUN*** estableix els límits dels volums d'exclusió per la integració i càlcul de derivades a cada $S_{A(X)B(Y)}(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$. Finalitzada l'optimització ***SIMIL*** presenta els resultats de semblança.

Esquema F.1. Programa *SIMT2*.

PROGRAMA SIMAT2 Semblances d'Àtoms en Molècules
--

SIM Inicialització de la pila

Lectura de dades

Construcció de la pila

→

RCHKF Dades pels atractors $A(X)$ i $B(Y)$

- Inicialització de paràmetres i *commons*
- Obertura del *Check Point File*
- Lectura informació molecular
- Lectura de funcions de base i tipus de funció d'ona
- Lectura i processat de la densitat electrònica
- Lectura d'atractors i superfícies de zero flux
- Lectura dels dominis d'integració per Ω_A i Ω_B

SIMIL Maximització de $S_{A(X)B(Y)}(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$

→ **GFnlnt** Funcions auxiliars per a la integració

Optimització de les orientacions relatives

(α, β, γ) inicials

Construcció matriu de rotació \mathbf{T}_{AB} i derivades respecte $(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$

→ **DISJUN** Càlcul de $\Omega_{A \setminus B}$

- Rotació \mathbf{T}_{AB} dels raigs m
- Parcial dels angles respecte \mathbf{T}_{AB}
- Interseccions dels raigs de A amb les superfícies de B → **INTERS**
- $\nabla \tilde{I}_{A(X)}$

- Rotació i translació del raig al sistema de coordenades de les superfícies de B
- Càlcul de **totes** les interseccions amb les superfícies de B
- Interval·ls d'exclusió
- Contribució del raig al gradient

→ **IntAIM** Integració $\tilde{I}_{A(X)}$

Transposició de la matriu de rotació

→ **DISJUN** Càlcul de $\Omega_{B \setminus A}$

- Rotació \mathbf{T}_{BA} dels raigs m
- Parcial dels angles respecte \mathbf{T}_{BA}
- Interseccions dels raigs de B amb les superfícies de A → **INTERS**
- $\nabla \tilde{I}_{B(Y)}$

- Rotació i translació del raig al sistema de coordenades de les superfícies de A
- Càlcul de **totes** les interseccions amb les superfícies de A
- Interval·ls d'exclusió
- Contribució del raig al gradient

→ **IntAIM** Integració $\tilde{I}_{B(Y)}$

$$S_{A(X)B(Y)}(\theta_1, \theta_2, \theta_3) \text{ i } \nabla S_{A(X)B(Y)}(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$$

Impressió de resultats

$$S_{A(X),B(Y)} \text{ màxima}$$

F.5 Exemple numèric

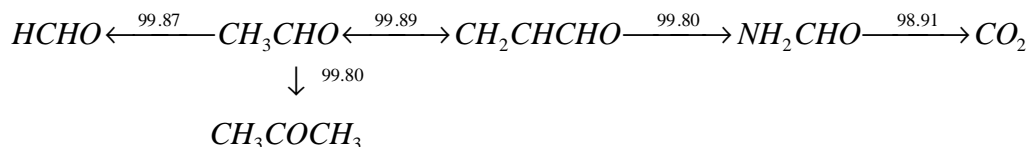
Les formes dels àtoms en entorns moleculars estan condicionades, no solament per les connectivitats de cada àtom, si no també pel nombre i natura dels segons veïns. Això és particularment palès en àtoms amb poca densitat electrònica en les proximitats d'àtoms *pesats*. Així, per exemple, la semblança entre els hidrògens del CH₄ i CHF₃ és solament un 95.1%.⁹² Per altra banda, les variacions en les formes d'àtoms amb gran densitat electrònica són difícilment observables. A més, considerant la natura complicada de les interaccions intermoleculars és previsible que propietats com ara la carrega i l'energia cinètica presentin escassa correlació amb les formes atòmiques.

Molècula	Càrrega	Energia Cinètica ^{a)}	Moment Dipolar ^{a),b)}
HCHO	-1.0324	75.7031	0.4929
CH ₃ CHO	-1.0608	75.7146	0.4834
CH ₃ COCH ₃	-1.0813	75.7206	0.4662
CH ₂ CHCHO	-1.0488	75.7001	0.4703
NH ₂ CHO	-1.1303	75.7348	0.4629
CO ₂	-1.0641	75.7342	0.6044

Taula F.1. Propietats dels àtoms d'oxigen en grups carbonil de diferents compostos. a) unitats atòmiques. b) al llarg de l'enllaç C=O.

L'algorisme de semblances atòmiques descrit s'ha aplicat a l'estudi de la transferibilitat de l'oxigen carbonil en la sèrie formaldehid, acetaldehid, acetona, acroleïna, formamida i diòxid de carboni. Els càlculs de semblança

s'han realitzat a partir de les densitats MP2/6-311G** calculades en les geometries moleculars d'equilibri. Les conques atòmiques han estat determinades a través de l'opció *AIM=All* del conjunt de programes *Gaussian94*^{90,91}. La precisió requerida en el càlcul de les propietats atòmiques han estat de $2 \cdot 10^{-4}$ unitats atòmiques, implicant de 2600 a 3900 punts en les quadratures angulars dels hidrògens, de 6300 a 7800 en les dels oxígens i de 7000 a 45400 en carbonis. Les variacions màximes en la càrrega dels oxígens de la sèrie és de 0.0979 i les màximes en energia cinètica és de 0.035 au (22 kcal/mol). Vegi's la **Taula F.1**. Aquestes diferències en les propietats quasi no es reflecteixen en les formes de les superfícies de zero flux. Així, les variacions en les propietats atòmiques són principalment degudes a diferències en les distribucions electròniques en les proximitats dels atractors, i afecten escassament la forma dels àtoms. El càlcul dels índexs de semblança fonamenta i quantifica aquesta afirmació. Vegi's la **Taula F.2**. Excloent la molècula de CO₂, les semblances entre els oxígens carbonílics excedeix en tots els casos el 99.5%, significat que les formes d'aquests àtoms es troben pràcticament al límit de la *transferibilitat perfecta*.⁹³ Els càlculs presents són suficientment acurats com per revelar tendències subtils i interessants en semblances atòmiques, d'acord amb el que indicaria la *intuïció* química. Per exemple, la semblança de l'àtom d'oxigen en la molècula HCHO presenta la seqüència decreixent CH₃CHO > CH₂CHCHO > NH₂CHO > CH₃COCH₃. Emprant la notació $B \xrightarrow{S} A$ per indicar que l'oxigen carbonílic d'una molècula *B* s'assembla més, segons *S*, a la molècula *A* de la sèrie, s'obté el graf



que manifesta la forta semblança dels oxígens carbonílics en aldehids. Cal

	HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃	CH ₂ CHCHO	NH ₂ CHO
CH ₃ CHO	99.87				
CH ₃ COCH ₃	99.69	99.80			
CH ₂ CHCHO	99.82	99.89	99.76		
NH ₂ CHO	99.74	99.74	99.57	99.80	
CO ₂	98.80	98.71	98.56	98.73	98.91

Taula F.2 Semblances (%) entre àtoms d'oxigen en la selecció de compostos carbonil.

observar que aquestes tendències en semblances atòmiques no es poden deduir directament de les propietats atòmiques llistades a la **Taula F.1**.

Els índexs de semblança atòmica també manifesten i quantifiquen les

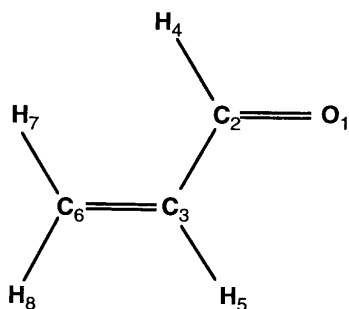


Figura F.2 Numeració dels àtoms en la molècula d'acroleïna. La configuració plana C_s de l'isòmer *trans* correspon al mínim global d'energia al nivell de teoria MP2/6-311G**.

distorsions estèriques dels àtoms en l'entorn molecular. Així, dels quatre hidrògens en la molècula d'acroleïna, els àtoms H₄ i H₇, segons la notació de la **Figura F.2**, presenten una congestió estèrica substancial. Les quatre fulles de la superfície de flux zero, les que passen pels enllaços H₄-C₂, C₂-C₃, C₃-C₆ i C₆-C₇, presenten importants dis-

torsions per evitar-ne el creuament. Aquesta última superfície, juntament a les

no congestionades C_2-O_1 i C_6-H_8 , està representada en la **Figura F.3**. Aquestes distorsions impacten en els valors dels índexs de semblança. Així, els àtoms H_5 i H_8 , lliures de congestió, presenten una semblança de 99.33%, mentre que els valors de la semblança pels parells H_4-H_5 i H_4-H_8 són solament 95.25% i 95.47%, respectivament, d'acord amb la **Taula F.3**. L'hidrogen H_7 està menys afectat per les interaccions estèriques, com indiquen els valors 98.31% i 98.86% en comparar-lo amb H_5 i H_8 respectivament. La diferent distorsió en les conques atòmiques de H_4 i H_7 també queda reflectit, observant-se un valor de semblança de 96.42% per aquesta parella d'àtoms.

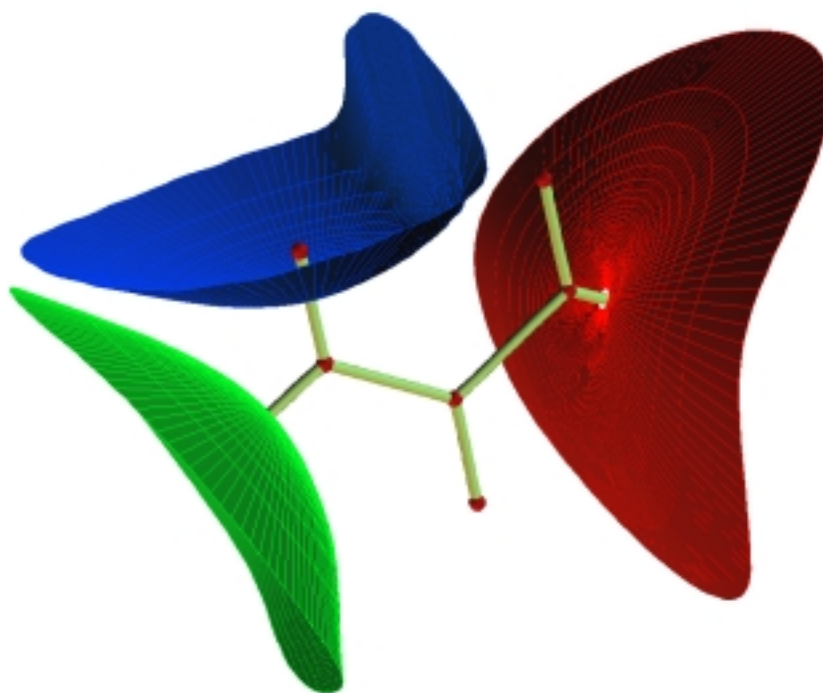


Figura F.3 Superfícies de flux zero en la molècula d'acroleïna. Per claredat, solament es representen les que contenen els punts d'enllaç C_2-O_1 , C_6-H_7 i C_6-H_8 .

Les distorsions induïdes per la congestió influeixen en les propietats atòmiques, com la càrrega i l'energia cinètica. Tanmateix, en general, les propietats atòmiques estan afectades per múltiples factors, com la transferència de càrrega i la conjugació. Per aquesta raó la seva utilitat com a indicadors de interaccions estèriques és limitat. En canvi, les formes dels àtoms en molècules reflecteixen principalment les connectivitats atòmiques i les repulsions estèriques.

Àtom ^{a)}	Càrrega	Energia Cinètica ^{b)}	Semblances ^{a)} (%)		
			H ₄	H ₅	H ₇
H ₄	-0.0011	0.6203			
H ₅	0.0538	0.5964	95.25		
H ₇	0.0362	0.6030	96.42	98.31	
H ₈	0.0466	0.6003	95.47	99.33	98.86

Taula F.3 Propietats dels àtoms d'hidrogen en la molècula d'acroleïna. a) vegi's la Figura F.2 per l'enumeració dels àtoms. b) unitats atòmiques.

F.6 Remarques finals

El caràcter quantitatiu de la *semblança d'àtoms en molècules* introdueix la mesura rigorosa de la noció química de transferibilitat d'àtoms i grups funcionals. El desenvolupament de representacions analítiques per les superfícies de flux zero ha permès una millora substancial de la precisió en els índexs de semblança sense incrementar-ne els costos computacionals. Aquesta millora

permet discernir i quantificar alteracions subtils en les formes atòmiques causades per petits canvis en l'entorn molecular. A part de la seva aplicació en la mesura de quiralitats, la quantificació del grau de transferibilitat permetrà l'avaluació de mètodes additius per l'estimació de moments multipolars i (hiper)polaritzabilitats de macromolècules.

G. SEMBLANCES I ESTRUCTURES CRISTAL·LINES

Les sals isoestructurals κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X (essent BEDT-TTF bis-etilenditio-tetrafulvalè, i X els halògens Cl, Br i I) són essencialment similars en l'estructura electrònica a nivell *Extended Hückel*, però difereixen en les seves propietats conductores. Les sals de clor i brom són superconductors amb temperatures crítiques de transició de 12.5 K (sota 0.3 kilobars de pressió) i 11.6 K respectivament. La sal de iode, per altra banda, no presenta transició a l'estat superconductor en l'interval de pressions aplicades, de zero a cinc kilobars⁹⁴. En el treball *Estructura cristal·lina de les sals de BEDT-TTF*, corresponent a la Tesi de Llicenciatura, s'analitzà aquest diferent comportament en relació a la *suavitat* de la xarxa cristal·lina, que en la sèrie isoestructural β -(BEDT-TTF)₂X₃ (X= I₃, AuI₂, IBr₂) s'havia mostrat útil en la comprensió de les diferents temperatures crítiques.⁹⁵ Per *suavitat* o *softness* cal entendre presència de vibracions *suaus* o de baixa energia en la xarxa, que pel β -(BEDT-TTF)₂X₃ estarien associades a les interaccions intermoleculares BEDT-TTF...X.

Expressant l'energia d'empaquetament del cristall en base a un model àtom-àtom i emprant les funcions de distribució radial calculades a partir de les

estructures de difracció de raigs X, es defineixen i s'avaluen termes exclusivament geomètrics i característics del cristall, que juntament amb els paràmetres del potencial, desconeguts per alguns dels àtoms que componen aquestes sals, permetrien avaluar les energies d'empaquetament i les freqüències associades. Aquestes propietats cristal·logràfiques seran els criteris de *semblança* entre cristalls, la comparació dels quals dóna una correlació estructura cristal·lina-superconductivitat per ambdues famílies de sals orgàniques. L'anàlisi parcial per interaccions $Y \cdots Y'$ concorda amb els resultats fins ara acceptats a l'hora de relacionar els contactes $-CH \cdots X$, $S \cdots X$ i $S \cdots S$ amb les propietats superconductores.

G.1 Superconductivitat orgànica

El descobriment de superconductivitat en sals orgàniques de transferència de càrrega ha propiciat la síntesi de nous materials i ha descobert un nou camp fronterer entre la química i la física de l'estat sòlid. Mentre que els superconductors convencionals (elements metàl·lics) poden ser entesos en el marc de la clàssica teoria de Bardeen, Cooper i Schrieffer⁹⁶, la teoria *BCS*, els òxids, les sals orgàniques i superconductors de *fermions pesats* són més o menys "exòtics" i requereixen una nova conceptualització de la superconductivitat. Aquest exotisme és palès principalment en la baixa dimensionalitat i la proximitat entre les fases aïllants i les superconductores. Així, per exemple, els òxids de coure del tipus $YBa_2Cu_3O_7$ o $Tl_2Bi_2Ca_2CuO_3$ la conducció es realitza en plans separats per capes de Cu_mO_n . En les sals orgàniques de transferència

de càrrega l'estructura electrònica és quasi unidimensional en les del tipus (TMTSF)₂X o bidimensional en les (BEDT-TTF)₂X. El rol de la dimensionalitat restringida en superconductivitat no està encara ben clarificat, però s'ha vist crucial incrementar-la, tant per obtenir una bona conductivitat metàl·lica a baixes temperatures, com per a impedir l'aparició de fases aïllants (conegudes com fases *spin density wave*). S'ha vist que la naturalesa elèctrica d'aquests materials canvia dramàticament per efecte de petites modificacions, com l'aplicació de pressions febles, canvis en la morfologia cristal·lina, o lleugeres modificacions en les molècules i en les concentracions. Així, per exemple, cal aplicar una pressió de 0.3 kbar per a observar la transició a l'estat superconductor en la sal κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl o s'observen fases aïllants pel La_{2-x}Ba_xCuO₄ per valors de x fora de l'interval $0.05 < x < 0.3$.

La teoria de orbitals moleculars s'ha emprat per descriure l'estructura electrònica de les molècules i relacionar l'estructura cristal·lina amb les propietats conductores. Càlculs basats en el mètode *Extended Hückel* han ajudat a descriure l'estructura electrònica de bandes i connectar els conceptes químics i físics, relacionant l'estructura molecular i cristal·lina amb les altres propietats⁹⁷. De tota manera caldria una compressió més satisfactòria cara a un disseny racional de compostos conductors.

G.1.1 Superconductors orgànics

Els superconductors orgànics⁹⁸ són compostos formats per la combinació d'un *donador* i un *acceptor*. Un compost d'alta afinitat electrònica, l'accep-

tor (*Ac*), es combina amb un compost orgànic de baix potencial d'ionització, el donador (*D*), de forma tal que, després de la combinació, el donador cedeix part dels seus electrons a l'acceptor, produint-se una sal de transferència de càrrega *D*···*Ac*. A conseqüència d'aquesta transferència de càrrega, les bandes electròniques de conducció del donador queden parcialment vacants i el compost de transferència de càrrega es transforma en conductor. Alguns d'entre aquests sòlids conductors són superconductors. L'estructura general d'aquests compostos presenta, en quasi bé tots els casos, una distribució en capes, amb alternança entre les capes de donadors i d'acceptors, segons un esquema *D-Ac-D-Ac...* Dintre d'aquesta estructura general, les molècules orgàniques (els donadors) s'agrupen formant piles, produint-se una interacció entre els orbitals dels donadors responsable de la banda de conducció del sistema. La distància a la que es col·loquen els donadors en aquestes piles o columnes està fortament influenciada per la presència de contactes del tipus C-H··· X, on X pot ser qualsevol dels àtoms d'una altra molècula del donador o d'una de l'acceptor.

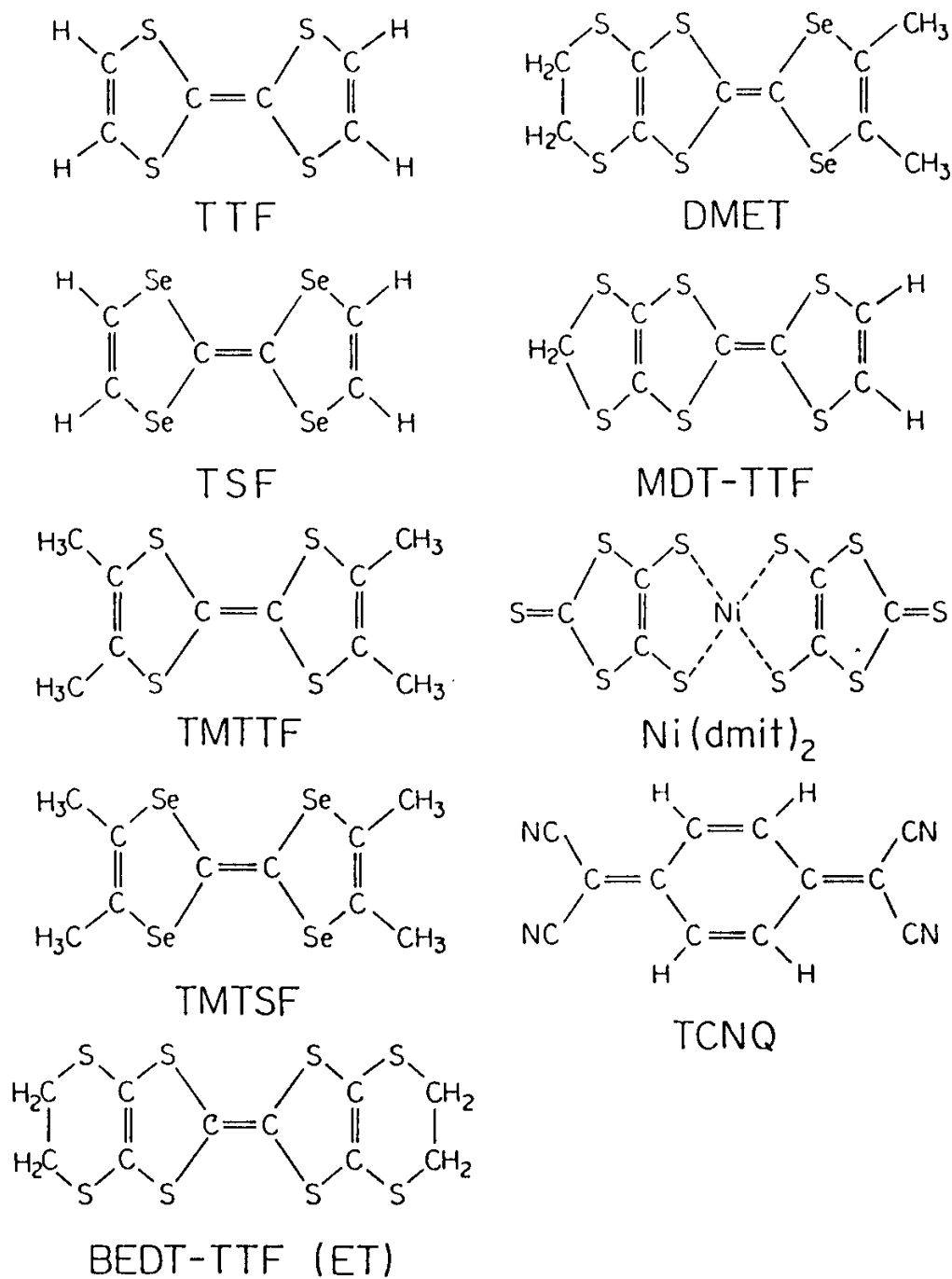


Figura G.1. Diferents donadors emprats en la síntesi de conductors orgànics.

El primer superconductor orgànic, el $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, amb una temperatura crítica T_c de 0.9 K sota 12 kbar de pressió (vegi's la **Figura G.1**), fou sintetitzat l'any 1979⁹⁹. La pressió aplicada disminueix la distància de contacte entre les columnes de TMTSF permetent l'acoblament transversal d'aquestes molècules i evitant, així, l'aparició de fases aïllants *spin density waves*. La dimensionalitat es pot incrementar també augmentant el nombre d'àtoms adjacents que aportin electrons π en el pla de la molècula, de manera que augmenti el solapament entre àtoms adjacents, en molècules cantó-cantó. D'acord amb aquesta idea, Saito *et al.* desenvoluparen sals de transferència de càrrega basades en la molècula BEDT-TTF o ET (bis-etilenditio-tetrafulvalè), que per altra banda, és millor donador que no pas el TMTSF perquè presenta un potencial d'ionització més baix i una polaritzabilitat més gran. L'estructura no planar de la molècula de BEDT-TTF, juntament amb els impediments estèrics causats pels grups $-\text{CH}_2-$, evita un bon recobriment π al llarg de l'eix de la columna. Algunes dels contactes $\text{S}\cdots\text{S}$ entre columnes arriben a ser més curts que els corresponents a dues molècules consecutives en la columna. Així, per exemple, el β -(BEDT-TTF) $_2\text{PF}_6$ presenta conductivitat quasi unidimensional, no al llarg de l'eix de la columna, sinó en la direcció $\text{S}\cdots\text{S}$ entre columnes.

Els superconductors $(\text{TMTSF})_2\text{XF})_2\text{X}$ i els $\text{b}-(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ presenten diferències en dimensionalitat i morfologia cristal·lina, però tenen una configuració intermolecular similar en l'empaquetament cara-cara. Aquesta configuració en columnes, observi's la **Figura G.2**, ha estat considerada prerrequisit per a l'aparició de superconductivitat i conductivitat. Les molècules de BEDT-TTF també formen sals amb molts anions monovalents, però es presenten en con-

formacions molt variades $(ET)_mX_n$. La majoria però són del tipus $(ET)_2X$, tot i formar una gran varietat d'estructures cristal·lines, i tenen comportament no metàl·lic a temperatura ambient. La majoria de les sals amb caràcter metàl·lic són conductors quasi bidimensionals i unes poques quasi unidimensionals.

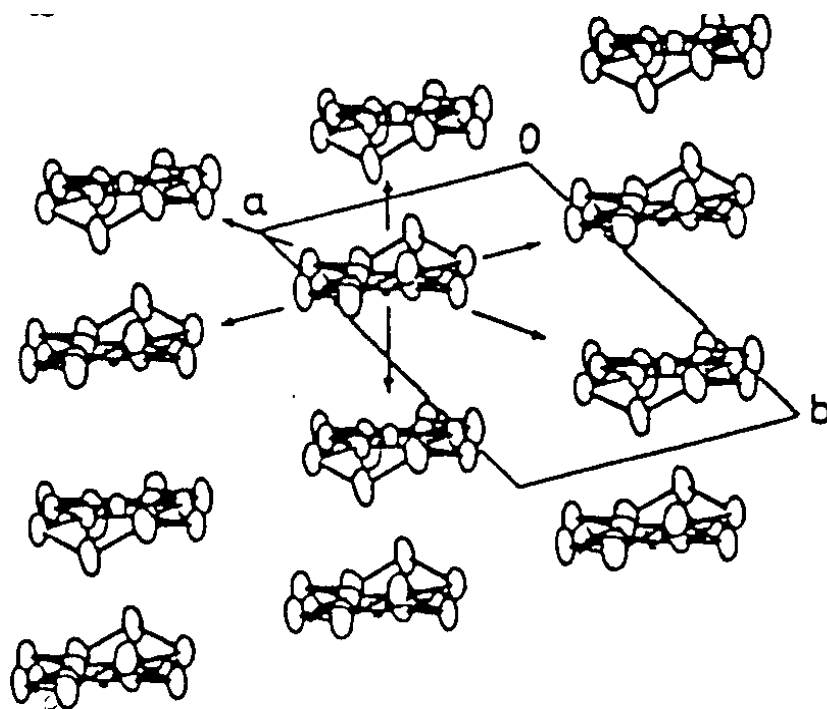


Figura G.2. Representació de l'empaquetament per columnes en el β -(BEDT-TTF)₂I₂.

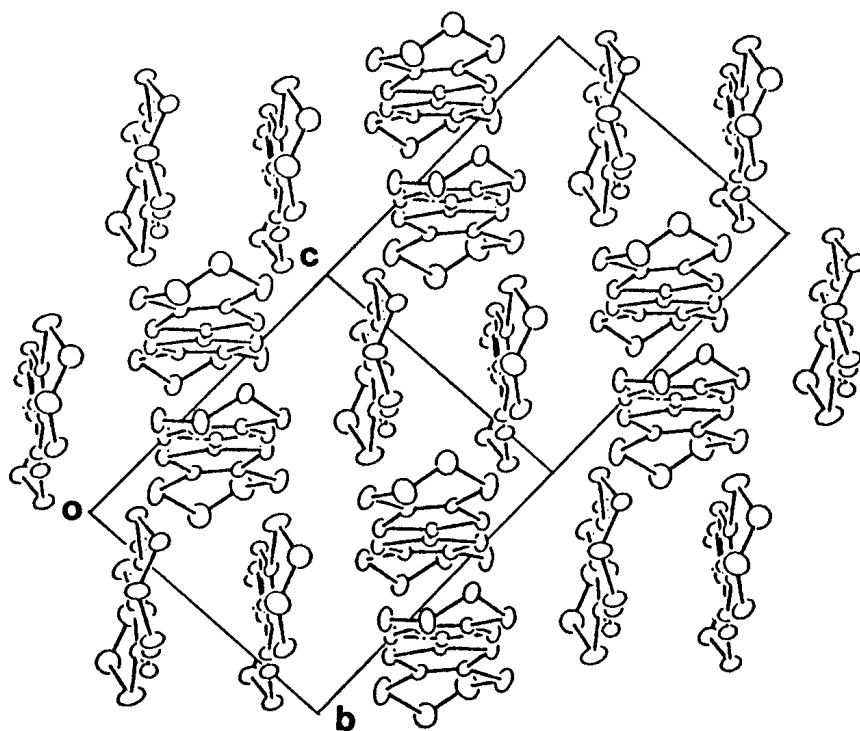


Figura G.3. Patró de l'empaquetament k. Correspondent al κ -(BEDT-TTF)₂I₂.

El descobriment del superconductor κ -(BEDT-TTF)₂I₃, a 3.6 K i pressió ambient, mostrà que la superconductivitat era possible en altres estructures. L'empaquetament κ té un *patró* constituït per dímers (BEDT-TTF)₂ col·locats "ortogonalment", com es comprova en la **Figura G.3**. Les molècules de donador formen estrats conductors limitats per capes d'acceptors aïllants. S'ha vist que aquesta configuració porta a una estructura de bandes quasi bidimensional amb superfícies de Fermi tancades en el pla conductor.

El diagrama de pressió pel β -(BEDT-TTF)₂I₃ indica que la temperatura crítica T_c augmenta en disminuir la pressió. En un intent de crear pressions "negatives" per augmentar T_c , se sintetitzaren sals amb les distàncies intermoleculares expandides usant contraions que formin enllaços més grans amb les molècules d'BEDT-TTF. Aquests anions tenen la forma (SCN)-M-(NCS)⁻ on M és un metall de transició. Uryama *et al.* desenvoluparen sals de BEDT-TTF amb l'anió (Cu)NCS₂⁻. El compost κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ presenta una temperatura crítica de transició de 10.4 K. Dímers de BEDT-TTF empaqueten perpendicularment, formant capes o estrats conductors. Entre les capes superconductores es col·loca l'anió, formant una capa aïllant. L'estudi dels espectres de reflectància polaritzada mostren solament una petita anisotropia en el pla, revelant un caràcter predominantment isòtrop, tal com hom esperaria de les piles alternades de dímers de BEDT-TTF.

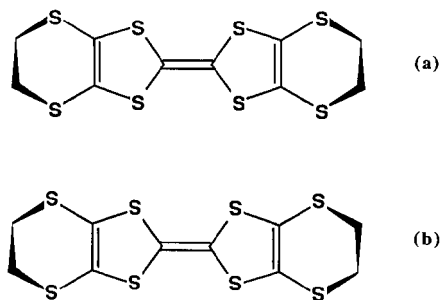


Figura G.4 Molècula de BEDT-TTF representada en les dues conformacions en què es troba. En (a) els grups etilens estan eclipsats i en (b) alternats.

ons divalents Y^{2-} . El superconductor amb temperatura crítica més elevada correspon al κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl, amb una T_c de 12.5 K. Vegi's la

Figura G.5 i la **Figura G.6**.

Fins avui, s'han obtingut més de quaranta superconductors basats en els donadors TMTSF, BEDT-TTF, DMET i MDT-TTF. Aquestes molècules formen sals de composició D_2X , D_3X i D_3X_2 amb anions monovalents

X i sals de composició D_4Y amb ani-

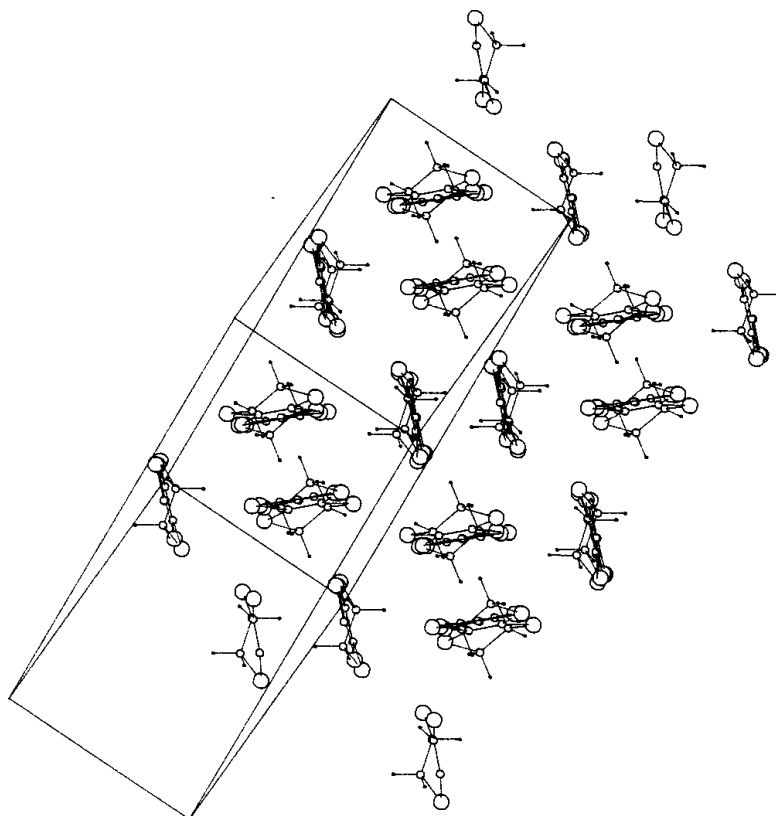


Figura G.5. Disposició de les molècules de BEDT-TTF en κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X.

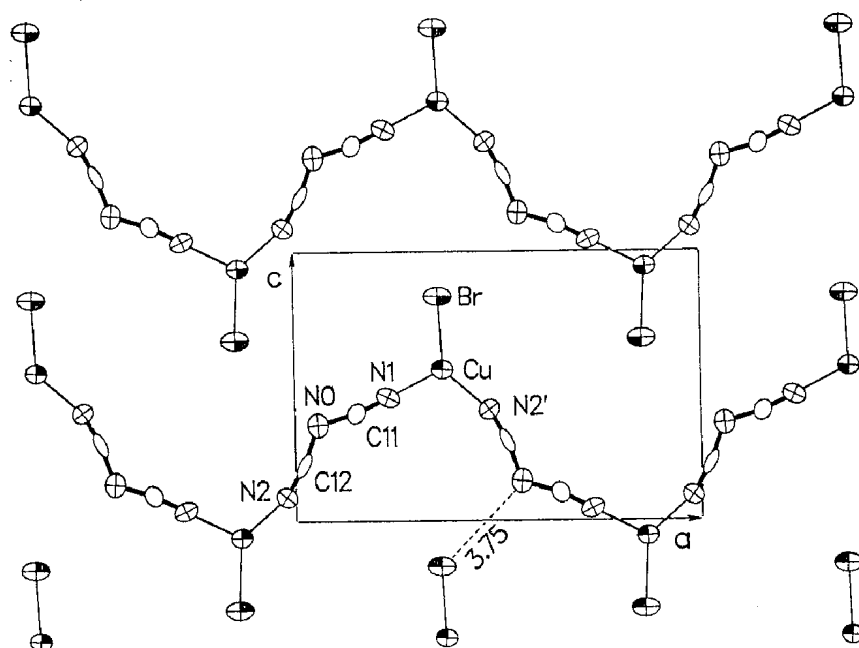


Figura G.6. Disposició de l'anió polimèric en κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X.

G.1.2 Teoria BCS i concepte de suavitat

Reynolds *et al.*¹⁰⁰ i Maxwell¹⁰¹ observaren en estudis sobre la conductivitat del mercuri, que la substitució isotòpica afectava la temperatura crítica de transició a l'estat superconductor en la forma $T_c \propto M^{-1/2}$. La dependència en la massa isotòpica M , solament visible, en l'aproximació Bohr-Oppenheimer, a través de les vibracions de la xarxa cristal·lina, féu aparèixer models de superconductivitat on el transport de càrrega elèctrica és degut al flux de parells d'electrons, acoblats per una interacció lleugerament atractiva, causada pels fonons reticulars.^{102,103} Intuïtivament, la polarització momentània de l'estructura cristal·lina, induïda pel pas d'un electró provoca un defecte de càrrega positiva en la regió circumdant, i, com a conseqüència, s'observa, en condicions molt restringides, una interacció atractiva amb altres electrons conductors. Vegi's la **Figura G.7**.

En el model BCS, l'estat de mínima energia del col·lectiu d'electrons, al zero absolut de temperatura, ve descrit per l'aparellament de les funcions d'ona monoelectròniques de l'estat metàl·lic normal, $|\mathbf{k}, s\rangle$. Aquestes funcions d'ona, els *parells de Cooper*, són el producte dels estats unielectrònics amb moments iguals i oposats, $|\mathbf{k}, a\rangle|\mathbf{-k}, b\rangle$.

Els estats excitats del col·lectiu, no superconductors, es formen per la ruptura dels parells de Cooper, és a dir, per electrons no correlacionats. L'energia requerida per trencar un parell de Cooper, $2\Delta(T)$, és funció de la temperatura i ve donada, a 0K, per

$$2\Delta(0) = 4\hbar\omega_m e^{-\frac{1}{N(0)V}}, \quad (\text{G.1})$$

on $N(0)$ és la densitat d'estats al nivell de Fermi, V és el potencial d'aparellament originat per la interacció electró-fonó, i $\hbar\omega_m$ és un promig de l'energia vibracional a l'entorn del nivell de Fermi. En augmentar la temperatura, el nombre d'electrons no correlacionats s'incrementa, alhora que disminueix l'e-

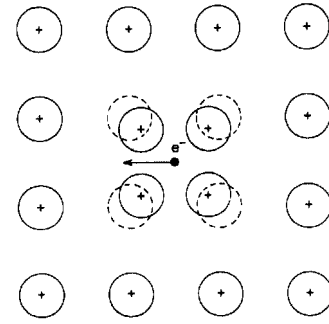


Figura G.7 Representació esquemàtica de la polarització de la xarxa cristal·lina causada per un electró conductor. El desplaçament dels cations provoca un defecte de càrrega positiva en aquesta regió de l'espai i un consegüent potencial atractiu per altres electrons conductors.

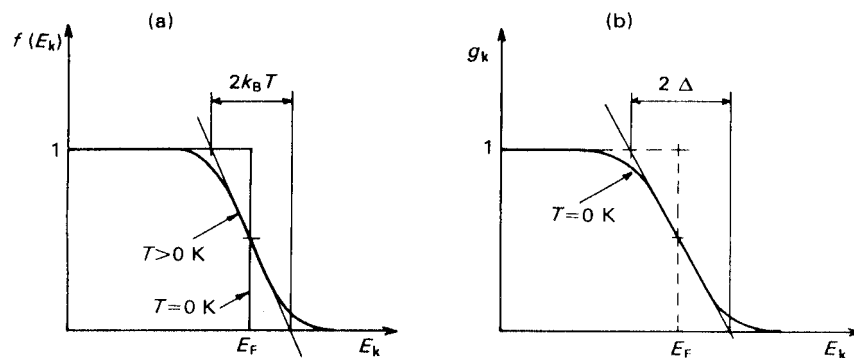


Figura G.8. A la dreta, representació de la ocupació d'estats en el model d'electrons metàl·lics conductors, o fermions no interaccionants, $f(E_k)$. Al zero absolut de temperatura els electrons ocupen els estats de mínima energia d'acord amb el principi d'exclusió de Pauli. L'energia E_f s'anomena energia del nivell de Fermi i és la més alta possible d'un estat ocupat, a 0K. A l'esquerra representació de la probabilitat d'ocupació mitjana, g_k , dels parells de Cooper a 0K. En augmentar la temperatura, els parells de Cooper es trenquen i passen a ser electrons simplement conductors.

nergia $2\Delta(T)$, fins a fer-se zero a la temperatura crítica T_c . La teoria *BCS* preveu que la temperatura crítica és proporcional a l'energia de ruptura dels parells a zero kelvins, concretament

$$T_c = \frac{2\Delta(0)}{3.5k_B}, \quad (\text{G.2})$$

amb k_B essent la constant de Boltzman.

Introduint la repulsió coulòmbica entre electrons i els efectes de retardament en la interacció electró-fonó, McMillan¹⁰⁴ deduí la següent expressió, coneguda com *equació de McMillan per acoblaments forts*,

$$T_c = \frac{\hbar\omega_D}{1.45k_B} \exp\left(-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^* (1 + 0.62\lambda)}\right), \quad (\text{G.3})$$

on la temperatura crítica T_c es relaciona amb la freqüència màxima de Debye ω_D , el pseudo-potencial de Coulomb μ^* de More i Anderson, i la *constant d'acoblament electró-fonó*, λ . El pseudo-potencial de Coulomb μ^* és de la forma

$$\mu^* = \frac{V_c N(0)}{1 + V_c N(0) \frac{\ln E_B}{\omega_D}}, \quad (\text{G.4})$$

on V_c és l'element de matriu de la interacció coulòmbica apantallada i promitjada sobre la superfície de Fermi, i E_B és l'amplada de la banda electrònica.

La definició natural de la constant d'acoblament electró-fonó λ és, en funció de la densitat d'estats de fonons $F(\omega)$ i de la interacció promig electró-fonó $\alpha^2(\omega)$,

$$\lambda \equiv 2 \int_0^{\omega_D} \frac{F(\omega)\alpha^2(\omega)}{\omega} d\omega. \quad (\text{G.5})$$

De forma rigorosa, i pel cas d'una xarxa homoatòmica d'àtoms de massa M , McMillan derivà l'expressió

$$\int_0^{\omega_D} \omega \alpha^2(\omega) F(\omega) d\omega = \frac{N(0) \hbar \langle J^2 \rangle}{2M}, \quad (\text{G.6})$$

essent el terme $\langle J^2 \rangle$, el quadrat de l'element de matriu potencial gradient electró-ió promitjat sobre la superfície de Fermi. Definint aleshores el següent promig pel quadrat de la banda de freqüències

$$\langle \omega^2 \rangle_{McM} \equiv \frac{\int_0^{\omega_D} \omega \alpha^2(\omega) g(\omega) d\omega}{\int_0^{\omega_D} \frac{\alpha^2(\omega) g(\omega)}{\omega} d\omega} \quad (\text{G.7})$$

obtingué, combinat les equacions (G.5), (G.6) i (G.7), la constant d'acoblament electró-fonó

$$\lambda = \frac{N(0) \langle J^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle_{McM}} \quad (\text{G.8})$$

La constant λ queda expressada en funció dels termes $N(0) \langle J^2 \rangle$, que són característics l'estructura electrònica de bandes, i del terme $\langle \omega^2 \rangle_{McM}$, que, suposant constant la interacció promig electró-fonó $\alpha^2(\omega)$ és característic de l'estructura cristal·lina. En aquesta aproximació, el terme $\langle \omega^2 \rangle_{McM}$ apareix com

$$\langle \omega^2 \rangle_{McM} \approx \frac{\int_0^{\omega_D} \omega g(\omega) d\omega}{\int_0^{\omega_D} \frac{g(\omega)}{\omega} d\omega}. \quad (\text{G.9})$$

És en el context de les equacions (G.8) i (G.9) que cal entendre el concepte de *suavitat*, invocat sovint en descriure les diferències les temperatures crí-

ques en sèries isoestructurals. L'estructura de bandes de les tres sals superconductores β -(ET)₂X, amb X=I₃, AuI₂ i IBr₂, és essencialment idèntica. Hom esperaria, per tant, que els termes $N(0)\langle J^2 \rangle$ fossin pràcticament constants.¹⁰⁵

Aleshores cal buscar les diferències de varis graus en la temperatura crítica en el terme $\langle \omega^2 \rangle_{McM}$ associat a l'estructura cristal·lina. Vegi's la **Taula G.1** pels valors de T_c , de $N(0)$ i estimacions de $\langle \omega^2 \rangle_{McM}$ obtingudes segons el model de la secció H.1.2. La temperatura crítica augmenta en augmentar el valor de la constant d'interacció electró-fonó i aquesta augmenta en disminuir el valor del promig del quadrat de freqüències $\langle \omega^2 \rangle_{McM}$. Aquest terme serà baix en estructures cristal·lines amb vibracions de baixa energia, que es donaran quan el potencial pel moviment nuclear presenti variacions *suaus* a l'entorn de les posicions d'equilibri dels nuclis. Hom s'espera que les freqüències importants per a l'aparició de l'estat superconductor tinguin associades energies de l'ordre de 0.3 kcal/mol. Pels conductors orgànics basats en la molècula de BEDT-TTF aquestes vibracions corresponen a modes translacionals o *libracionals*¹⁰⁶, associats per tant a les interaccions intermoleculares.

	cristall	T _c	simetria	T	codi CSD	W(eV)	n(ei)	< ω ² >	V _{cell·la}	V _{ET}	d	d _m
1	BEDT-TTF	-	P2 ₁ /c	298	CIMZON10				1450.938	362.7	0.0717	1.7606
2	κ-(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]Cl	12.5	Pnma	15					3199.878	400.0	0.0738	1.9392
3	κ-(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br	11.6	Pnma	127	JESDUG01	1.14	7.26	4115	3222.875	402.9	0.0732	1.9254
				20					3219.724	402.5	0.0733	2.0189
				127		1.14	7.27	3807	3242.856	405.4	0.0728	2.0045
				298					3317.120	414.6	0.0711	1.9597
4e	κ-(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂] ec.	-	Pnma	127		1.10	7.79	3278	3314.460	414.3	0.0712	2.0554
4a	κ-(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂] al.	-		298					3407.577	425.9	0.0690	1.9987
				127				3842	3314.460	414.3	0.0712	2.0554
				298					3407.577	425.9	0.0690	1.9987
6	β-(BEDT-TTF) ₂ I ₃	1.4	P $\bar{1}$	120	CILHIO06			2776	829.209	414.6	0.0663	2.3027
				298	CILHIO22	1.04	3.66		848.760	424.4	0.0648	2.2496
7	β-(BEDT-TTF) ₂ IBr ₂	2.8	P $\bar{1}$	298	CUHTOO	1.11	3.69		828.921	414.5	0.0664	2.1152
8	β-(BEDT-TTF) ₂ ICl ₂	-	P $\bar{1}$	120	DOBTOD01			3310	796.557	398.3	0.0690	2.0158
				298	DOBTOD02				814.265	407.1	0.0675	1.9720
9	β-(BEDT-TTF) ₂ IBrCl	-	P $\bar{1}$	120	DOBTUJ01			5508	802.274	401.1	0.0686	2.0934
				298	DOBTUJ02				821.270	410.6	0.0670	2.0450
10	β-(BEDT-TTF) ₂ I ₂ Au	4.98	P $\bar{1}$	120	DECCUJ02			2269	821.756	410.9	0.0669	2.4651
				298	DECCUJ	1.12	3.48		845.262	422.6	0.0651	2.3965
11	β-(BEDT-TTF) ₂ Br ₂ Au	-	P $\bar{1}$	298	DUSBOI02				813.601	406.8	0.0676	2.2980
12	β-(BEDT-TTF) ₂ Cl ₂ Au	-	P $\bar{1}$	120	FEWXIO			3696	779.782	389.9	0.0705	2.2083
				298	FEWXIO01				800.798	400.4	0.0687	2.1504
13	β-(BEDT-TTF) ₂ IBrAu	-	P $\bar{1}$	298	FARSUM				826.220	413.1	0.0666	2.3573

Taula G.1. Resum dels compostos analitzats. Els volums estan en Å³. Les densitats massiques en grams/cm³

L'energia d'interacció intermolecular, si s'expressa en termes d'un potencial empíric i isòtrop, amb els punts d'interacció col·locats en les coordenades nuclears, és solament funció de les distàncies interatòmiques intermoleculars. És en base a les distàncies més curtes, i tenint present que en general s'esperaran fonons lleugers quan les distàncies de contacte siguin més grans que la suma dels radis de van der Wals, que s'han examinat les sals β -(ET)₂X (X=I₃⁻, AuI₂⁻ i IBr₂⁻) i κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]₂X (X= Cl, Br i I). Els resultats semblen confirmar la importància de les interaccions intermoleculars C-H...donador, C-H...anió i calcogen...calcogen.

G.1.3 Suavitat en cristalls d'oscil·ladors isotròpics

Si se suposa un sistema d'oscil·ladors isotròpics i independents sotmesos a un potencial mitjà, donat per la distribució d'àtoms del cristall, hom pot aproximar la mesura de *suavitat* a sumes dels productes d'uns termes derivats dels potencials d'interacció àtom-àtom, per uns termes dependents de les distribucions de distàncies intermoleculars. En aquest nivell, aquestes distribucions proporcionaran els descriptors de *suavitat* en l'anàlisi de semblances entre estructures cristal·lines.

G.1.3.1 Potencials model per cristalls orgànics

L'estudi teòric-quantitatiu dels moviments libracionals en cristalls orgànics requereix de models per expressar les energies d'interacció entre les molècules.¹⁰⁷ L'energia d'interacció intermolecular és una funció de les posicions \mathbf{R}_m i del conjunt d'angles d'Euler $\mathbf{\Omega}_m$, per les orientacions relatives, de cada una de les M molècules presents el cristall. Hom té, depreciant efectes a tres molècules i superiors, l'expressió

$$U_{\text{int}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{\Omega}_1, \dots, \mathbf{\Omega}_M) = \frac{1}{2} \sum_m^M \sum_{m'}^M U_{mm'}(R_{mm'}, \mathbf{\Omega}_m, \mathbf{\Omega}_{m'}), \quad (\text{G.10})$$

essent $U_{mm'}(R_{mm'}, \mathbf{\Omega}_m, \mathbf{\Omega}_{m'})$ és l'energia d'interacció entre les molècules m i m' , situades a una distància $R_{mm'}$.¹⁰⁸ En cristalls orgànics, els termes $U_{mm'}(R_{mm'}, \mathbf{\Omega}_m, \mathbf{\Omega}_{m'})$ es poden aproximar emprant funcions empíriques simples de les distàncies entre centres, dispersius i repulsius, col·locats normalment en les coordenades nuclears. Aleshores hom escriu l'energia d'interacció o empaquetament emprant potencials àtom-àtom isòtrops $u_{i_m j_{m'}}(r_{i_m j_{m'}})$ de la forma¹⁰⁹

$$U_{\text{int}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{\Omega}_1, \dots, \mathbf{\Omega}_M) = \frac{1}{2} \sum_m^M \sum_{m'}^M \sum_{i \in m} \sum_{j \in m'} u_{i_m j_{m'}}(r_{i_m j_{m'}}), \quad (\text{G.11})$$

on $r_{i_m j_{m'}}$ és la distància entre els àtoms i i j situats, respectivament, en molècules m i m' diferents. Els càlculs d'energies d'interacció en cristalls presenten l'avantatge, respecte altres sistemes macroscòpics, de la coneixença precisa de les posicions atòmiques. Per altra banda, aquests sumatoris se simplifiquen quan es té en compte la periodicitat cristal·lina.

Les funcions àtom-àtom $u_{i_m j_m}(r_{i_m j_m})$ emprades habitualment són de la forma general

$$u_{ij}(r_{ij}) = a_{ij} e^{-b_{ij} r_{ij}} + \sum_n \frac{c_{ijn}}{r_{ij}^n}. \quad (\text{G.12})$$

El terme exponencial modela la verticalitat del potencial a distàncies curtes, deguda a la repulsió entre núvols electrònics. Les potències inverses, descriuen les interaccions de natura essencialment electrostàtica, com la dispersió de London, quan n és igual a sis, o les coulòmriques entre càrregues permanents, fruit de polaritzacions moderades dels enllaços, quan n és igual a u. Els arguments mecano-quàntics són escassos per a justificar tant aquesta partició de l'energia d'interacció, com la dependència funcional emprada. Ara bé, la idea d'optimitzar els paràmetres a_{ij} , b_{ij} i c_{ijn} per tal de reproduir propietats observades, com l'estructura cristal·lina, el calor de sublimació, o les freqüències de les llibracions ha resultat ser una aproximació pràctica en estudis cristal·logràfics. Vegi's els treballs de Kitaigorodsky¹¹⁰, Mirsky¹¹¹ i Williams¹¹². En general, les prediccions presenten una precisió de 0.1Å en els contactes intermoleculars, d'un a dos graus pels angles i d'una kcal/mol pels calors de formació.¹¹³

La simplificació més important, i que és la idea última de l'esquema àtom-àtom inspirat per Kitaigorodsky, és que aquests potencials són transferibles i independents dels entorns moleculars. Hom pot aproximar l'energia d'interacció per un sumatori pels diferents tipus d'espècies atòmiques, anotades per A, d'aquí en endavant. Aleshores, l'energia d'interacció apareix com

$$U_{\text{int}}(R_{m_1}, \dots, R_{m_M}, \Omega_{m_1}, \dots, \Omega_{m_M}) = \frac{1}{2} \sum_A \sum_{A'} \sum_{i \in A} \sum_{j \in A', j \notin m(i)} u_{AA'}(r_{ij}). \quad (\text{G.13})$$

El símbol $j \notin m(i)$ expressa que l'àtom j no pertany a la molècula de l'àtom i .

Tanmateix, el terme electrostàtic, important en descriure molècules amb heteroàtoms, no és una característica pròpiament "atòmica", puix que les càrregues varien significativament en funció de l'entorn molecular. Els termes c_{ijl} cal avaluar-los a través de càlculs mecano-quàntics, ajustant el potencial electrostàtic *ab initio* a "càrregues nuclears" que creïn un potencial equiparable. Són, per tant, propietats moleculars i, en conseqüència, l'energia d'interacció intermolecular deixa de ser un simple sumatori de termes atòmics.

G.1.3.2 Càrregues atòmiques

La inclusió de les càrregues electrostàtiques, en els potencials d'interacció àtom-àtom, és important en l'avaluació d'energies d'empaquetament, i, molt especialment, en la predicció d'estructures.¹¹⁴ En el programa d'anàlisi d'estructures cristal·lines, *DCPAC*, implementa una metodologia pròpia per a la determinació empírica de càrregues atòmiques, basat en l'escala absoluta d'electronegativitats d'Allred. Usant les coordenades atòmiques, es calculen uns radi covalents *afectius*, referits a cada àtom i enllaç químic, i s'obtenen, per resolució d'un sistema lineal d'equacions, unes càrregues compatibles amb les electronegativitats atòmiques.

El concepte d'electronegativitat fou introduït per Pauling en comprovar la manca d'additivitat en els calors de formació de les molècules diatòmiques

heteronuclears. Definí aleshores el concepte d'electronegativitat com a "el poder d'un àtom en una molècula per a atreure els electrons cap a ell".¹¹⁵ Allred interpretà *poder* en termes de la força electrostàtica, F , en què un àtom atrau els electrons d'enllaç, en la forma simple¹¹⁶

$$F = \frac{e^2 Z_{\text{eff}}}{r_{\text{cov}}^2}, \quad (\text{G.14})$$

essent e la càrrega del protó i Z_{eff} és la càrrega efectiva dels nuclis. Els electrons d'enllaç es consideren situats a una distància igual al radi covalent r_{cov} . Allred estimà les càrregues efectives segons per les regles de Slater i obtingué, ajustant als valors de Pauling, vegi's la **Figura G.9**, una escala d'electronegativitats absoluta, donada per

$$\chi_A = 0.359 \frac{Z_{\text{eff}A}}{r_{\text{cov}A}^2} + 0.744 \quad (\text{G.15})$$

on χ_A és l'electronegativitat de l'element químic A .

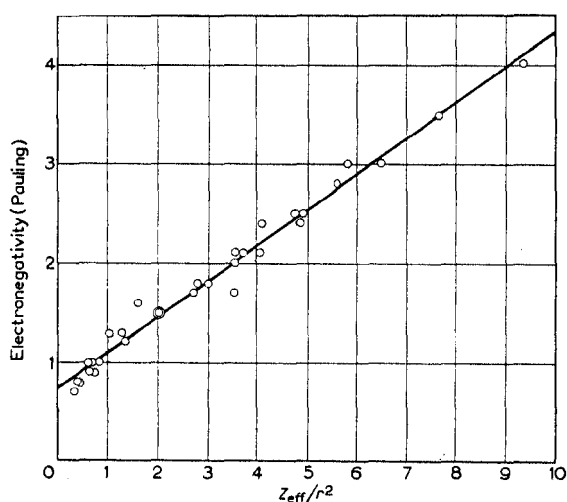


Figura G.9. Correlació entre l'electronegativitat de Pauling i Allred. A. L. Allred. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 5, 264 (1958).

Partint de que les càrregues associades a cada àtom descriuen el potencial electrostàtic de la molècula, aleshores, per analogia amb les expressions (G.14) i (G.15), els electrons de l'enllaç i , entre dos àtoms a i a' de les espècies atòmiques A

i A' , respectivament, es veuran atrets per una força proporcional a la diferència d'electronegativitats, en la forma

$$(\chi_A - \chi_{A'})_i = 0.359 \left(\frac{-eq_a}{r_{ai}^2} - \frac{-eq_{a'}}{r_{a'i}^2} \right) = 0.359 \left(\frac{q_{a'}}{r_{a'i}^2} - \frac{q_a}{r_{ai}^2} \right) \quad (\text{G.16})$$

Per a cada enllaç químic i present a la molècula m tindrem una equació relacionant les càrregues atòmiques dels àtoms a i a' amb la diferència d'electronegativitats dels elements químics A i A' corresponents. Els termes r_{ai} i $r_{a'i}$ són els *radis formals* dels àtoms a i a' per l'enllaç i . Depenen del radi atòmic de l'element, dels entorns moleculars, de l'enllaç on es considera l'electró. Aquests radis formals es calculen proporcionals a la distància de l'enllaç d_i , per l'equació

$$r_{ai} = r_a \frac{d_i}{r_a + r_{a'}}. \quad (\text{G.17})$$

Els termes r_a i $r_{a'}$ s'assignen per la mitjana

$$r_a = \frac{1}{N_m(a)} \sum_{j=1}^{N_m(a)} r_A \frac{d_j}{r_A + r_{A'}}, \quad (\text{G.18})$$

on la suma és pels $N_m(a)$ enllaços en els que intervé l'àtom a de la molècula m , i r_A és el radi covalent de l'element químic A .

Del balanç de càrrega a la molècula hom té l'equació addicional

$$\sum_{a=1}^{n_m} q_a = Q_m \quad (\text{G.19})$$

amb Q_m essent la càrrega formal de la molècula. El total d'equacions és

$$(n_m - 1) + (n^\circ \text{ cicles})_m + (\text{balanç càrrega}) = n_m + (n^\circ \text{ cicles})_m, \quad (\text{G.20})$$

on n_m és el nombre d'àtoms a la molècula m , i també, lògicament, el nombre d'incògnites. Hi haurà la particularitat de que les $(n^\circ \text{ cicles})_m$ equacions seran

combinació lineal de les anteriors, com en el cas del benzè D_{6h} , o quasi-combinació lineal, en general. Tanmateix, hom pot emprar en tots els casos la tècnica de resolució de sistemes per mínims quadrats, coneguda per *descomposició singular del valor*¹¹⁷.

El sistema d'equacions s'escriu, formalment,

$$\begin{pmatrix} \mathbf{E} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta\chi \end{pmatrix}, \quad (\text{G.21})$$

on \mathbf{E} és la matriu d'equacions, \mathbf{q} el vector d'incògnites i $\Delta\chi$ les diferències d'electronegativitats.

Per la comprovació de la validesa d'aquest model s'han comparat les carregues derivades del mètode semiempíric ESP¹¹⁸, usant el programa MOPAC i funcions d'ona AM1, amb els valors provinents del sistema (G.21) i electronegativitats optimitzades per la reproducció d'aquestes càrregues. La funció a minimitzar, Chi^2 , és

$$Chi^2 \equiv \frac{\sum_{m=1}^M \sum_{li=1}^{n_m} (y(x_i) - y_i)^2}{\sum_{m=1}^M n_m} = \frac{\sum_{m=1}^M \sum_{li=1}^{n_m} (ax_i - y_i)^2}{\sum_{m=1}^M n_m}, \quad (\text{G.22})$$

on $y(x_i)$ són els valors MOPAC,

$$y(x_i) = ax_i = 0.359 \left(\frac{q_{a'}}{r_{a'i}^2} - \frac{q_a}{r_{ai}^2} \right), \quad (\text{G.23})$$

i y_i són els valors del model,

$$y_i = (\chi_A - \chi_{A'})_i. \quad (\text{G.24})$$

Aquesta optimització esdevé molt simple si es calculen les diferents electronegativitats en comptes de les càrregues corresponents. Hom té el sistema d'equacions identificant el punt de gradient nul,

$$\frac{\partial \text{Chi}^2}{\partial \chi_A} = \frac{\sum_{m=1}^M \sum_{i=1}^{n_m} (2\chi_A - 2\chi_{A'} \pm 2ax_i)_i}{\sum_{m=1}^M n_m} = 0, \quad (\text{G.25})$$

on el signe serà més o menys segons $\chi_{A'}$ s'hagi escrit sumant o restant. La millora que s'obté en la descripció de les càrregues amb els valors de les noves

	r_{cov}	χ	χ_{qopt}
H	0.37	2.20	2.05
C	0.77	2.55	1.21
N	0.75	3.04	1.07
O	0.73	3.44	0.70
S	1.02	2.58	1.78
Cl	0.99	3.16	1.89

Taula G.2. Electronegativitats en l'escala de Pauling i en la proporcionada per la optimització respecte les càrregues, *QOPT*, juntament amb els radis covalents emprats.

electronegativitats és molt notable. Aquests valors defineixen una nova escala d'electronegativitats, tal i com es desprèn de la correlació que presenten amb els valors de Pauling. La **Taula G.2** conté les electronegativitats en aquesta nova escala, mentre que la seva correlació amb la de Pauling es pot observar en la

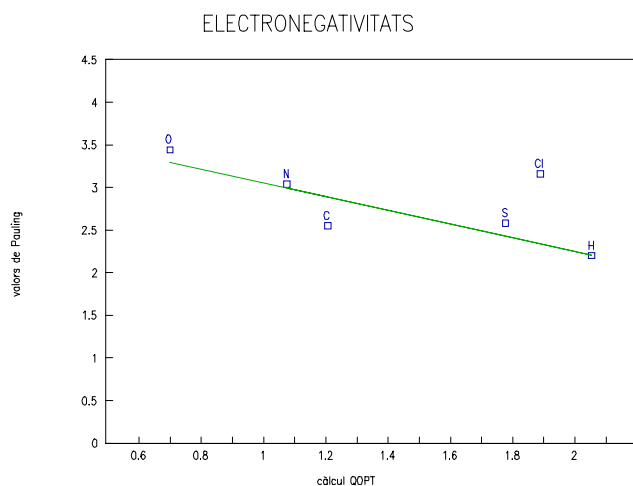


Figura G.10. Correlació entre les electronegativitats de Pauling i els valors obtinguts a través del càlcul QOPT.

Figura G.10. El clor, tanmateix, presenta desviacions respecte l'escala termodinàmica de Pauling, originades pel fet que en la descripció electrostàtica molecular apareix normalment com a donador de càrrega.

Les molècules emprades en aquesta determinació corresponen a una selecció de trenta-una estructures, i es troben en el treball *Estructura cristal·lina de les sals de BEDT-TTF*. Tanmateix, s'ha considerat pertinent incloure'n aquí una subselecció d'onze molècules, donades en la **Figura G.11**, per a il·lustrar la metodologia exposada.

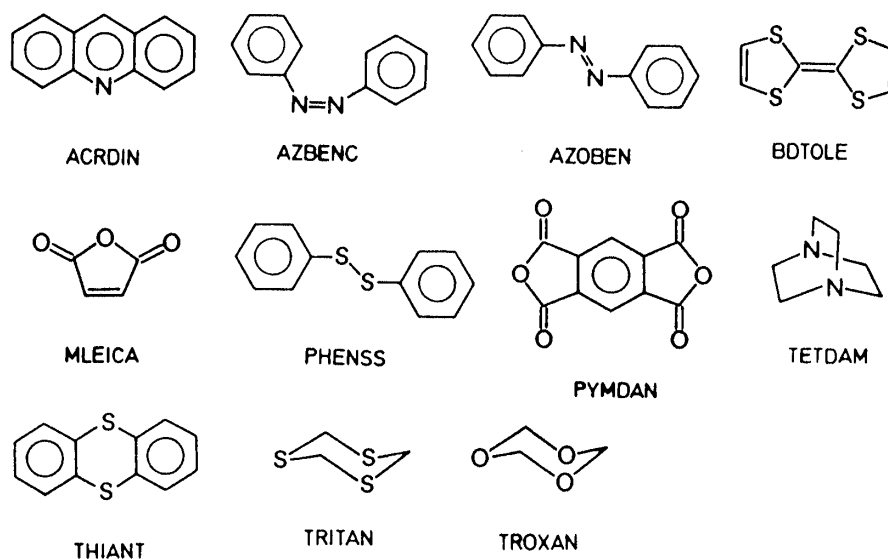


Figura G.11. Representació de les estructures d'algunes de les molècules emprades.

Les estructures i les càrregues ESP/AM1 del MOPAC i les QOPT, amb electronegativitats optimitzades, i les *Allred*, amb valors de Pauling es llisten a continuació.

ACRDIN01 acridine						
	x	y	z	AM1	QOPT	Allred
C	-.019604	1.413717	-2.371098	-.23300	-.16004	-.03488
C	.014035	.747548	-3.566413	-.15400	-.15901	-.03455
C	.050352	-.665152	-3.629664	-.17000	-.15959	-.03455
C	.017767	-1.400450	-2.465677	-.22500	-.15970	-.03446
C	-.038690	-1.457788	.010423	-.39100	-.15837	-.03343
C	-.010235	-1.402205	2.467068	-.23700	-.15964	-.03296
C	.029250	-.672646	3.618750	-.15600	-.15850	-.03262
C	.038844	.746336	3.575621	-.15900	-.15934	-.03268
C	.006198	1.418859	2.376199	-.24200	-.16040	-.03279
N	-.017949	1.378362	-.005345	-.32300	-.29590	-.61035
C	-.012210	.674605	-1.149302	.20200	-.15797	-.03455
C	-.024053	-.763266	-1.201447	.07400	-.15964	-.03433
C	-.025902	-.743204	1.193032	.07700	-.15849	-.03284
C	-.014817	.681168	1.146430	.21600	-.15698	-.03197
H	-.051570	2.493067	-2.352163	.20300	.26212	.11587
H	.012787	1.315278	-4.485167	.16900	.26342	.11643
H	.103374	-1.164465	-4.585762	.17800	.26257	.11611
H	.024183	-2.479164	-2.517623	.17700	.26245	.11609
H	-.059696	-2.537479	.022951	.26300	.26391	.11686
H	-.029782	-2.480983	2.514458	.18200	.26210	.11629
H	.053440	-1.179142	4.572255	.17000	.26348	.11688
H	.072323	1.306260	4.498585	.17400	.26246	.11649
H	-.003563	2.498710	2.360481	.20400	.26106	.11593
TETDAM03 triethylendiamine						
	x	y	z	AM1	QOPT	Allred
C	-1.141329	-.775121	.750621	-.14300	-.28507	.00324

N	-.001393	-.008004	1.272197	-.33300	-.46782	-.71903
C	-1.139658	-.765771	-.762949	-.15700	-.28507	.00324
C	-.097687	1.368089	.765011	-.12500	-.28506	.00330
C	1.236605	-.607333	.754282	-.18600	-.28507	.00327
N	.001416	.007716	-1.272491	-.30300	-.46782	-.71904
C	-.096017	1.377439	-.748559	-.20500	-.28505	.00330
C	1.238275	-.597983	-.759288	-.22500	-.28507	.00327
H	-1.083615	-1.793603	1.105203	.13000	.22049	.11819
H	-2.062958	-.344187	1.113075	.13000	.22053	.11821
H	-2.060490	-.330379	-1.122086	.13100	.22053	.11821
H	-1.081147	-1.779796	-1.129958	.13200	.22049	.11819
H	.729709	1.954633	1.136127	.12500	.22048	.11820
H	-1.000149	1.833015	1.133562	.13000	.22051	.11822
H	1.322393	-1.623698	1.109382	.15000	.22052	.11821
H	2.087698	-.051970	1.119841	.14500	.22051	.11821
H	.741637	1.959310	-1.103621	.14500	.22047	.11820
H	-1.006172	1.835635	-1.106408	.14800	.22050	.11821
H	2.088942	-.035211	-1.114359	.15400	.22051	.11821
H	1.321510	-1.610757	-1.125032	.15800	.22050	.11821

AZOBEN01 trans-azobenzene

	x	y	z	AM1	QOPT	Allred
C	.516247	1.483675	3.583118	.30900	-.16508	.00407
C	1.534868	2.221605	3.006372	-.33200	-.16607	.00410
C	1.371359	3.592237	2.833332	-.07400	-.16482	.00407
C	.237024	4.216521	3.274258	-.23900	-.16464	.00406
C	-.765390	3.476776	3.888501	-.10700	-.16560	.00409
C	-.630008	2.112095	4.041488	-.29300	-.16530	.00408
N	.770364	.079190	3.715237	-.17300	-.32495	-.65780
N	-.249980	-.590770	3.948075	-.17500	-.32495	-.65780
C	.004137	-1.995251	4.080193	.31100	-.16508	.00407
C	-1.014483	-2.733183	4.656940	-.33200	-.16607	.00410
C	-.850975	-4.103816	4.829981	-.07200	-.16482	.00406
C	.283359	-4.728100	4.389054	-.24400	-.16464	.00406
C	1.285774	-3.988353	3.774812	-.10400	-.16560	.00408
C	1.150392	-2.623672	3.621826	-.29500	-.16530	.00408
H	2.448391	1.737885	2.693390	.21000	.26234	.12628
H	2.145583	4.167406	2.347310	.15500	.26387	.12691
H	.121023	5.282431	3.145003	.18100	.26404	.12697
H	-1.655169	3.972164	4.248208	.16400	.26293	.12652
H	-1.412380	1.537824	4.515352	.19800	.26327	.12666
H	-1.928007	-2.249463	4.969923	.21000	.26234	.12628
H	-1.625200	-4.678985	5.316003	.15500	.26387	.12691
H	.399361	-5.794008	4.518311	.18200	.26403	.12697
H	2.175553	-4.483742	3.415106	.16400	.26293	.12652
H	1.932764	-2.049399	3.147961	.19800	.26327	.12666

BDTOLE10 tetrathiafulvalene

	x	y	z	AM1	QOPT	Allred
C	-.014199	-.658962	3.150538	-.44200	-.51494	-.01052
C	-.027590	.655412	3.146070	-.41400	-.51342	-.01054
C	.014969	.000869	.674897	-.44200	-.54837	-.01070
S	.015748	-1.477162	1.623367	.37600	.61373	-.10581
S	.019100	1.477768	1.626493	.37200	.61220	-.10558
C	-.014969	-.000870	-.674896	-.44300	-.54837	-.01070
S	-.015748	1.477161	-1.623366	.36800	.61372	-.10581
S	-.019100	-1.477768	-1.626491	.38100	.61220	-.10558
C	.014198	.658962	-3.150537	-.41000	-.51494	-.01052
C	.027590	-.655413	-3.146069	-.44600	-.51342	-.01054
H	-.021635	-1.212231	4.078027	.27800	.17515	.12150
H	-.066929	1.209700	4.072142	.27100	.17565	.12164
H	.021635	1.212231	-4.078025	.27100	.17515	.12150
H	.066928	-1.209700	-4.072140	.27800	.17565	.12164

PHENSS01 diphenyldisulfide

	x	y	z	AM1	QOPT	Allred
C	.148114	-.346401	-1.888905	-.09400	-.36367	-.05980
C	.442216	1.686717	3.728219	-.17400	-.34686	-.05695
C	.985950	1.731373	2.465902	-.14700	-.34963	-.05741
C	.700975	.729616	1.544263	-.18700	-.34920	-.05734
C	-.981478	.430334	-1.716499	-.12500	-.34815	-.05725
C	-1.319182	1.367240	-2.668151	-.21000	-.34780	-.05719
C	-.528862	1.548191	-3.784266	-.10600	-.34815	-.05725
C	.598520	.771980	-3.957259	-.18600	-.34865	-.05733
C	.951024	-.171152	-3.009857	-.18700	-.35035	-.05761
C	-.122662	-.310458	1.895973	-.04900	-.36246	-.05951
C	-.674195	-.365127	3.171939	-.25300	-.35190	-.05778
C	-.381153	.644297	4.079090	-.10900	-.34905	-.05731
S	.712334	-1.582648	-.724771	.00300	1.01922	-.21123
S	-.637025	-1.610681	.782215	.03100	1.01822	-.21103
H	.661537	2.467940	4.440940	.16800	.21914	.11205
H	1.636822	2.547564	2.189161	.16900	.21751	.11138
H	1.127331	.770042	.552806	.17600	.21777	.11149
H	-1.597564	.303340	-.838601	.16100	.21826	.11165

H	-2.209577	1.964765	-2.539497	.17900	.21846	.11173
H	-.791555	2.294342	-4.519549	.15600	.21826	.11165
H	1.209496	.901925	-4.838292	.16700	.21797	.11153
H	1.842623	-.766644	-3.139643	.22800	.21698	.11112
H	-1.321968	-1.182225	3.453259	.23300	.21621	.11084
H	-.805222	.609680	5.071741	.15300	.21786	.11152

TRITAN10 1,3,5-trithiane

	x	y	z	AM1	QOPT	Allred
C	-.451835	-.798839	-1.375457	-.80500	-.69652	-.04135
C	-.446507	1.593610	-.000358	-.91500	-.69452	-.04149
S	.221853	.881015	-1.529194	.20500	.44486	-.16984
S	.228346	-1.759583	.000395	.20900	.43678	-.16866
S	.221853	.881701	1.528798	.21500	.44486	-.16984
C	-.451835	-.798222	1.375816	-.86900	-.69652	-.04135
H	-.233407	2.652376	-.000596	.38900	.12712	.10538
H	-1.515657	1.440919	-.000323	.30600	.12712	.10538
H	-.285485	-1.333986	-2.298683	.34300	.12671	.10544
H	-1.525487	-.742813	-1.272852	.27000	.12670	.10544
H	-.285482	-1.332958	2.299283	.36300	.12671	.10544
H	-1.525488	-.742245	1.273185	.28700	.12670	.10544

THIANT03 thianthrene

	x	y	z	AM1	QOPT	Allred
S	.853371	-1.607869	.000877	.17700	1.04433	-.18243
C	.181604	-.699499	-1.365866	-.18500	-.33395	-.04699
C	-.343565	-1.374949	-2.458137	-.03700	-.31971	-.04502
C	-.852124	-.687869	-3.528205	-.20100	-.31912	-.04497
C	-.859876	.696723	-3.520838	-.17700	-.32092	-.04525
C	-.348476	1.391876	-2.440778	-.06600	-.32203	-.04544
C	.187579	.695236	-1.360149	-.14500	-.33371	-.04712
S	.880716	1.589648	.002465	.16800	1.04562	-.18254
C	.165544	.693400	1.352820	-.17800	-.33163	-.04703
C	-.365297	1.391129	2.427387	-.04100	-.31991	-.04540
C	-.842388	-.699921	3.526984	-.19100	-.31889	-.04529
C	-.836118	-.681134	3.542688	-.19600	-.31774	-.04516
C	-.358584	-1.380810	2.457003	-.04500	-.31997	-.04550
C	.171251	-.700878	1.357651	-.18000	-.33203	-.04725
H	-.351412	-2.454902	-2.464611	.14600	.22545	.11476
H	-1.246940	-1.225808	-4.377405	.17800	.22577	.11487
H	-1.267425	1.236284	-4.362960	.17300	.22456	.11436
H	-.364535	2.471735	-2.434879	.15000	.22380	.11402
H	-.406154	2.470140	2.405999	.14700	.22461	.11420
H	-1.222341	1.244133	4.378956	.17600	.22520	.11442
H	-1.205978	-1.212667	4.407021	.18000	.22587	.11469
H	-.393835	-2.460232	2.455405	.14900	.22439	.11406

AZBENC01 cis-azobenzene

	x	y	z	AM1	QOPT	Allred
C	.077950	-.752151	1.388870	.27800	-.16725	.00507
C	1.112393	.140553	1.245819	-.30100	-.16490	.00500
C	1.201523	1.223366	2.077987	-.14200	-.16504	.00500
C	.267649	1.429914	3.066820	-.18100	-.16469	.00499
C	-.749382	.532751	3.213223	-.09400	-.16426	.00498
C	-.856083	-.572234	2.409988	-.36500	-.16674	.00505
N	-.001811	-1.973852	.625388	-.15500	-.33128	-.66853
N	.001801	-1.973852	-.625375	-.12700	-.33128	-.66853
C	-.077959	-.752152	-1.388856	.26000	-.16725	.00507
C	-1.112402	.140552	-1.245803	-.29900	-.16490	.00500
C	.856073	-.572234	-2.409973	-.37400	-.16674	.00505
C	-1.201530	1.223366	-2.077971	-.14600	-.16504	.00500
C	.749371	.532752	-3.213206	-.09400	-.16426	.00498
C	-.267657	1.429915	-3.066803	-.18500	-.16469	.00499
H	1.855124	-.012169	.476777	.22400	.26511	.12780
H	2.014524	1.923925	1.956997	.16500	.26493	.12773
H	.338652	2.289191	3.717197	.17200	.26536	.12791
H	-1.489660	.697613	3.982118	.15400	.26590	.12813
H	-1.647957	-1.290255	2.564205	.24100	.26285	.12687
H	-1.855132	-.012168	-.476764	.22100	.26511	.12780
H	1.647949	-1.290253	-2.564192	.24400	.26285	.12687
H	-2.014530	1.923928	-1.956981	.17000	.26493	.12773
H	1.489650	.697614	-3.982102	.15900	.26590	.12813
H	-.338659	2.289192	-3.717181	.17500	.26536	.12791

MLEICA maleic anhydride

	x	y	z	AM1	QOPT	Allred
C	.000023	.111559	-1.118437	.39300	.13130	.34582
C	.001005	-1.285864	-.669879	-.24000	.13616	.36099
C	.003047	-1.296916	.633273	-.27500	.13486	.35896
C	-.000698	.091998	1.120889	.38100	.12504	.33516
O	.018594	.922489	.014685	-.27100	-.54675	-.84644
O	-.010563	.575763	-2.206776	-.21500	-.31989	-.47938
O	-.011005	.557195	2.221201	-.21600	-.33461	-.50360
H	.000178	-2.155765	-1.309934	.21700	.33735	.21466

H	.006864	-2.180679	1.254038	.22600	.33654	.21381
PYMDAN pyromellitic dianhydride						
	x	y	z	AM1	QOPT	Allred
C	-.015279	.692904	-1.162760	-.02700	.16335	.34215
C	-.007023	1.142211	-2.580900	.33900	.15426	.32269
C	-.010321	-1.135393	-2.577982	.32400	.15144	.31780
C	-.023713	-.696385	-1.160920	.01500	.16181	.33913
C	.006761	1.445027	.002756	-.28600	.16009	.33541
O	-.025308	-.000412	-3.371967	-.26400	-.52052	-.86244
O	.021426	2.225461	-3.052258	-.17600	-.30150	-.49221
O	.028661	-2.228474	-3.052052	-.18400	-.31271	-.51121
C	-.006761	-1.445027	-.002757	-.30700	.16009	.33541
C	.023713	.696385	1.160920	-.00500	.16181	.33913
C	-.015279	-.692904	1.162760	-.00500	.16335	.34215
C	.010321	1.135393	2.577982	.32800	.15144	.31780
C	.007022	-1.142211	2.580900	.33400	.15426	.32269
O	.025308	.000412	3.371967	-.26300	-.52052	-.86244
O	-.028661	2.228473	3.052052	-.18400	-.31270	-.51121
O	-.021426	-2.225461	3.052258	-.17500	-.30150	-.49221
H	.010338	2.525021	.003130	.26700	.34377	.20869
H	-.010339	-2.525021	-.003130	.27000	.34377	.20869
TROXAN trioxane						
	x	y	z	AM1	QOPT	Allred
O	.239184	-1.114467	-.746128	-.14500	-.64000	-.82613
O	.239184	1.203399	-.592093	-.14300	-.64000	-.82613
O	.239184	-.088932	1.338221	-.14200	-.64000	-.82613
C	-.223071	.088720	-1.344741	-.17700	.04108	.40135
C	-.223071	1.120220	.749205	-.18700	.04108	.40136
C	-.223070	-1.208940	.595537	-.18200	.04108	.40135
H	.152798	.155689	-2.355036	.21000	.29948	.21240
H	-1.302894	.089810	-1.363379	.11400	.29944	.21237
H	.152798	1.961676	1.312348	.21200	.29948	.21240
H	-1.302893	1.135816	.759469	.11500	.29944	.21237
H	.152798	-2.117365	1.042688	.21100	.29948	.21240
H	-1.302893	-1.225627	.603913	.11400	.29944	.21237

Emprant ara les electronegativitats QOPT, es presenta el llistat corresponent a la molècula de BEDT-TTF en l'estructura cristal·logràfica CIMZON10, no inclosa en les trenta-una molècules d'optimització, cara a una possible avaluació de la predictivitat del model.

MOLECULA = BEDT-TTF						
	x	y	z	AM1	QOPT	
H	1.550396	7.082914	8.722897	.14630	.14974	
C	1.481528	8.115496	9.065145	-.37940	-.62315	
S	.865183	8.112699	10.756134	.22660	.56341	
C	2.826824	8.747618	8.927105	-.37070	-.62396	
H	.776923	8.668045	8.443598	.21330	.14974	
C	2.257330	7.490366	11.609472	-.41290	-.55611	
S	4.153043	7.722517	9.593775	.21320	.56807	
H	2.819926	9.696377	9.463675	.14560	.14950	
H	3.021299	8.919453	7.868449	.21170	.14950	
S	1.929634	7.086200	13.284774	.40470	.58483	
C	3.500638	7.328140	11.170254	-.34450	-.55686	
C	3.504487	6.368769	13.563991	-.47490	-.55464	
S	4.686731	6.749161	12.326338	.38510	.58493	
C	3.795674	5.662527	14.640075	-.38690	-.55871	
S	5.406275	5.023412	14.969489	.40290	.60109	
S	2.648795	5.361849	15.942043	.40550	.59039	
C	4.863813	3.938176	16.240084	-.44840	-.54608	
C	3.614656	4.107395	16.680870	-.33280	-.54805	

S	6.005365	2.837557	16.925577	.27150	.55331
S	2.903465	3.215151	18.000093	.15580	.56765
C	5.648805	3.090685	18.673037	-.63420	-.62477
C	4.295738	3.038940	19.132648	-.16320	-.62282
H	6.196305	2.323170	19.220088	.26520	.15054
H	6.031437	4.077847	18.932274	.22950	.15054
H	4.174871	2.069192	19.615429	.14500	.15096
H	4.193086	3.836888	19.868067	.12610	.15096
moments dipolars a partir de les càrregues (Debyes)					
	px	.28		.14	
	py	.95		-.27	
	pz	.57		.75	
	p	1.149		.811	
	p(AM1)	1.103			

G.1.3.3 Distribucions radials

L'anàlisi de distàncies àtom-àtom intermoleculares ha estat fonamental per esbrinar la naturalesa de les interaccions en els cristalls de BEDT-TTF i la seva relació amb les propietats conductores. La obtenció de les distribucions atòmiques radials permet compactar la informació estructural del conjunt de distàncies interatòmiques, i alhora, permet la seva visualització i comparació.

En un model cristal·lí en el que tots els nuclis estiguin fixos en les posicions d'equilibri, el nombre d'àtoms de l'espècie A' a l'entorn de l'àtom i , de l'espècie química A , entre r_a i r_b , $n_{iA'}(r_a, r_b)$, es pot expressar com

$$n_{iA'}(r_a, r_b) = \sum_{j \in A'} \int_{r_a}^{r_b} \delta(r_{ij} - r') dr', \quad (\text{G.26})$$

on el sumatori és per tots els $N_{A'}$ àtoms de l'espècie atòmica A' presents en el cristall. La funció de densitat radial és el límit d'aquest comptador quan r_a és igual a r_b i igual a r . Aleshores, hom té les següents expressions

$$\begin{aligned} \rho_{iA'}(r) &= \lim_{r_a \rightarrow r, r_b \rightarrow r} \frac{n_{iA'}(r_a, r_b)}{V(r_b) - V(r_a)} \\ &= \sum_{j=1}^{N_{A'}} \lim_{r_a \rightarrow r, r_b \rightarrow r} \frac{\int_{r_a}^{r_b} \delta(r_{ij} - r') dr'}{\frac{4}{3}\pi(r_b^3 - r_a^3)} = \sum_{j=1}^{N_{A'}} \lim_{r_b \rightarrow r} \frac{\int_{r_b}^{r_b} \delta(r_{ij} - r') dr'}{\frac{4}{3}\pi(r_b^3 - r_b^3)}, \end{aligned} \quad (\text{G.27})$$

on s'ha commutat el límit i el sumatori, puix que tots els termes del sumatori són finits i positius. Aplicant l'Hôpital s'obté

$$\rho_{iA'}(r) = \sum_{j \in A'} \frac{\delta(r_{ij} - r)}{4\pi r^2} = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{j \in A'} \delta(r_{ij} - r). \quad (\text{G.28})$$

Finalment, la distribució a l'entorn de l'àtom i serà

$$g_{iA'}(r) \equiv \frac{\rho_{iA'}(r)}{\rho_{A'}} = \frac{1}{4\pi \rho_{A'} r^2} \sum_{j \in A'} \delta(r_{ji} - r), \quad (\text{G.29})$$

i pels àtoms de l'espècie A del cristall serà

$$G_{AA'}(r) \equiv \frac{1}{N_A} \sum_{i, i \in A} g_{iA'}(r) = \frac{1}{n_A} \sum_{i, i \in A} g_{iA'}(r). \quad (\text{G.30})$$

El sumatori de l'equació (G.30) és pot simplificar gràcies a la simetria translacional, expressant-se en funció de només els $n_{A'}$ àtoms de l'espècie A' de la cel·la origen. En funció del volum de la cel·la V_{cel} l'equació (G.30) es reescriu com

$$G_{AA'}(r) = \frac{V_{cel}}{4\pi n_A n_{A'} r^2} \sum_{i \in A, \in (0,0,0)} \sum_{j \in A', \notin m(i)} \delta(r_{ij} - r). \quad (\text{G.31})$$

El volum de la cel·la s'expressa a través del determinant de la matriu mètrica, construïda amb els productes escalars dels vectors fonamentals, és

$$\begin{aligned} V_{cel} &= \begin{vmatrix} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{c} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{c} \cdot \mathbf{c} \end{vmatrix}^{1/2} \\ &= \left| a_x b_y c_z - a_x b_z c_y + a_y b_z c_x - a_y b_x c_z + a_z b_x c_y - a_z b_y c_x \right| \end{aligned} \quad (\text{G.32})$$

Es desprèn fàcilment de l'equació (G.31) la propietat $G_{AA'}(r) = G_{A'A}(r)$.

Per a una representació gràfica de les funcions de distribució radial, les deltes de Dirac s'aproximaren a gaussianes, de manera que, per distribucions A-A s'obté

$$G_{AA}(r) \cong \frac{V_{cel} \sqrt{\alpha/\pi}}{4\pi n_A^2 r^2} \left(2 \sum_{i=1, i \in (0,0,0)}^{N_A} \sum_{j=i+1, j \in (0,0,0), j \notin m(i)}^{N_A} e^{-\alpha(r_{ij} - r)^2} + \sum_{i=1, i \in (0,0,0)}^{N_A} \sum_{j=1, j \in (0,0,0), j \notin m(i)}^{N_A} e^{-\alpha(r_{ij} - r)^2} \right) \quad (G.33)$$

i per distribucions A-A' s'obté

$$G_{AA'}(r) \cong \frac{V_{cel} \sqrt{\alpha/\pi}}{4\pi n_A n_{A'} r^2} \sum_{i \in a', i \in (0,0,0)}^{N_A} \sum_{j \notin m(i)}^{N_{A'}} e^{-\alpha(r_{ij} - r)^2} . \quad (G.34)$$

El programa *DCPAC* visualitza les funcions (G.33) i (G.34). En la **Figura G.12** es pot comprovar l'aspecte d'una d'aquestes funcions.

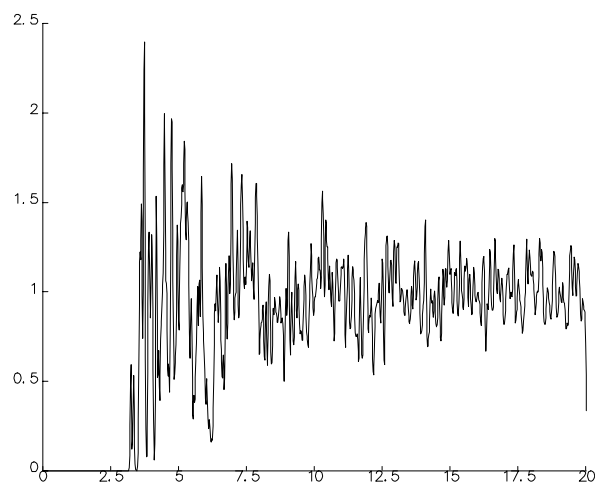


Figura G.12. Distribució radial C-S en el cristall κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br. Les distàncies s'expressen en amstrongs.

G.1.3.4 Suavitat i strain index

Sigui l'energia d'un sistema amb N_A oscil·ladors de cada espècie A

$$U_{sist} \equiv \frac{1}{2} \sum_A U_A \left(\left\{ r_{l_A}, \phi_{l_A}, \varphi_{l_A} \right\}_{l_A} \right), \quad (\text{G.35})$$

en termes dels desplaçaments $r_{l_A}, \phi_{l_A}, \varphi_{l_A}$ de cada oscil·lador l_A respecte les posicions d'equilibri, i en termes de U_A , definit com

$$U_A \left(\left\{ r_{l_A}, \phi_{l_A}, \varphi_{l_A} \right\}_{l_A} \right) \equiv \sum_{l_A} \sum_{A'} \rho_{A'} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} u_{AA'}(r, \phi, \varphi, r_{l_A}, \phi_{l_A}, \varphi_{l_A}) G_{AA'}(r) r^2 \sin \phi d\phi d\varphi dr \quad (\text{G.36})$$

Siguin també els potencials àtom-àtom de la forma

$$u_{AA'}(r, \phi, \varphi, r_{l_A}, \phi_{l_A}, \varphi_{l_A}) = a_{AA'} e^{-b_{AA'} r_A} + \sum_n \frac{a_{AA'n}}{r_A^n}, \quad (\text{G.37})$$

i els desplaçaments r_A

$$r_A = \sqrt{(r_{l_A} \sin \phi_{l_A} \cos \varphi_{l_A} - r \sin \phi \cos \varphi)^2 + (r_{l_A} \sin \phi_{l_A} \sin \varphi_{l_A} - r \sin \phi \sin \varphi)^2 + (r_{l_A} \cos \phi_{l_A} - r \cos \phi)^2} \quad (\text{G.38})$$

de l'oscil·lador l_A a un punt en l'espai (r, ϕ, φ) , definit en un sistema de referència centrat en la posició d'equilibri.

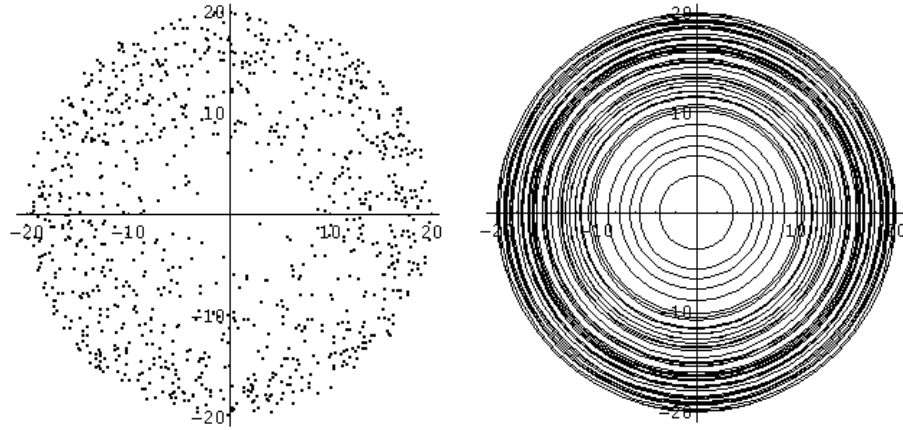


Figura G.13. Representació de la distribució d'àtoms a l'entorn d'un àtom central col·locat a l'origen dels eixos. En l'esquema de la dreta hi ha representada la distribució esfèrica vista pel model d'oscil·ladors isotròpics. Pels cristalls que s'estudien, la densitat seria unes 10 vegades superior a la que esquemàticament es representa aquí.

Desenvolupant aleshores l'energia del sistema a l'entorn de r_{l_A} fins a segon ordre

$$\begin{aligned}
 \text{Taylor}\left[U_{\text{sis}}, \{r_{l_A}\}_{A, l_A}, 0, 2\right] &= \text{Taylor}\left[\frac{1}{2} \sum_A U_A\left(\{r_{l_A}, \phi_{l_A}, \varphi_{l_A}\}_{l_A}\right), \{r_{l_A}\}_{A, l_A}, 0, 2\right] = \\
 &= \frac{1}{2} \sum_A \sum_{l_A} \sum_{A'} \rho_{A'} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \text{Taylor}\left[u_{AA'}(r, \phi, \varphi, r_{l_A}, \phi_{l_A}, \varphi_{l_A}) G_{AA'}(r) r^2 \sin\phi, r_{l_A}, 0, 2\right] d\phi d\varphi dr = \\
 &= \frac{1}{2} \sum_A \sum_{l_A} \sum_{A'} \rho_{A'} \int_0^\infty \left(\frac{2\pi r a_{AA'} (b_{AA'}^2 r r_{l_A}^2 - 2b_{AA'} r_{l_A}^2 + 6r) e^{-b_{AA'} r}}{3} + \sum_n \frac{2\pi c_{ijn} (n^2 r_{l_A}^2 - n r_{l_A}^2 + 6r^2)}{3r^n} \right) G_{AA'}(r) dr = \\
 &= \frac{1}{2} \sum_A \sum_{l_A} \sum_{A'} \sum_{i \in A, \in (0,0,0)} \sum_{j \in A', \notin m(i)} \frac{1}{n_A} \left(\frac{a_{AA'} (b_{AA'}^2 r_{ij} r_{l_A}^2 - 2b_{AA'} r_{l_A}^2 + 6r_{ij}) e^{-b_{AA'} r_{ij}}}{6r_{ij}} + \sum_n \frac{c_{ijn} (n^2 r_{l_A}^2 - n r_{l_A}^2 + 6r_{ij}^2)}{6r_{ij}^{n+2}} \right)
 \end{aligned} \tag{G.39}$$

i agrupant termes,

$$\begin{aligned}
 U_{\text{sis}} &= \frac{1}{2} \sum_A \sum_{A'} \frac{N_A}{n_A} \sum_{i \in A, \in (0,0,0)} \sum_{j \in A', \notin m(i)} \left(a_{AA'} e^{-b_{AA'} r_{ij}} + \sum_n \frac{c_{ijn}}{r_{ij}^n} \right) + \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_A \sum_{A'} \frac{1}{6n_A} \sum_{l_A} \sum_{i \in A, \in (0,0,0)} \sum_{j \in A', \notin m(i)} \left(\frac{a_{AA'} (b_{AA'}^2 r_{ij} r_{l_A}^2 - 2b_{AA'} r_{l_A}^2 + 6r_{ij}) e^{-b_{AA'} r_{ij}}}{r_{ij}} + \sum_n \frac{c_{ijn} (n^2 - n)}{r_{ij}^{n+2}} \right) r_{l_A}^2
 \end{aligned} \tag{G.40}$$

hom obté finalment

$$U_{\text{sis}} = U_{\text{sis}}^0 + \frac{1}{2} \sum_A \sum_{l_A}^{N_A} k_A r_{l_A}^2. \tag{G.41}$$

El terme U_{sis}^0 és l'energia del sistema quan tots els oscil·ladors estan en les posicions d'equilibri, i k_A és la constant de força dels oscil·ladors de tipus A, respectivament. Vindran donades, respectivament, per

$$U_{sis}^0 = \frac{1}{2} \sum_A \sum_{A'} \frac{N_A}{n_A} \sum_{i \in A, \in (0,0,0)} \sum_{j \in A', \notin m(i)} \left(a_{AA'} e^{-b_{AA'} r_{ij}} + \sum_n \frac{c_{AA'n}}{r_{ij}^n} \right) \quad (G.42)$$

i per

$$k_A \equiv \left(\frac{\partial^2 U_A(r_{i_A})}{\partial r_{i_A}^2} \right) \quad (G.43)$$

$$= \frac{1}{6} \sum_{A'} \sum_{i \in A, \in (0,0,0)} \sum_{j \in A', \notin m(i)} \frac{1}{n_A} \left(\frac{a_{AA'} (b_{AA'}^2 r_{ij} - 2b_{AA'}) e^{-b_{AA'} r_{ij}}}{r_{ij}} + \sum_n \frac{c_{AA'n} (n^2 - n)}{r_{ij}^{n+2}} \right).$$

El terme $n=1$ és nul puix que l'energia electrostàtica roman constant dintre de distribucions esfèriques.

Les freqüències associades a aquest sistema d'oscil·ladors isotròpiques seran simplement, en funció de la constant de força i de la massa

$$\omega_A = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_A}{m_A}}. \quad (G.44)$$

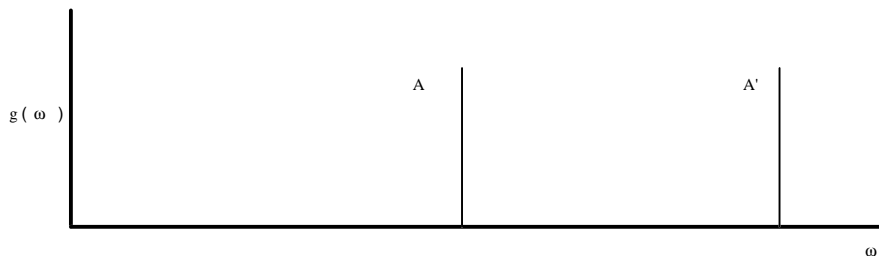


Figura G.14. Representació esquemàtica de la distribució de freqüències per a un sistema amb oscil·ladors de tipus A i A'.

Per a comprovar els ordres de magnitud de les freqüències involucrades es presenten a continuació els valors pels oscil·ladors en el cristall de BEDT-TTF neutre, pel qual hi han disponibles un conjunt autocoherent de paràmetres per l'energia.¹¹⁹

	k (kcal/mol.Å²)	1/λ (cm⁻¹)	E_{vib} (kcal/mol)
H	1.58	136.0	0.388
C	1.09	32.8	0.094
S	2.83	32.2	0.092

Aquests oscil·ladors estan vibrant en la regió de l'IR mig-llunyà. Per a una molècula orgànica les energies de vibració solen estar compreses en l'interval 1-10 kcal/mol.¹²⁰ Òbviament, les energies associades a les libracions són més febles.

Cara a tenir una idea de la *suavitat* en aquests sistemes, s'ha definit el valor esperat del quadrat de les freqüències de la següent manera

$$\langle \omega^2 \rangle_{SI} \equiv \frac{1}{V_{sist}} \int_0^{\infty} \omega^2 g(\omega) d\omega = \sum_A 3\rho_A \omega_A^2 = \frac{\sum_A 3n_A \omega_A^2}{V_{cel}} = \frac{\sum_A \frac{3n_A k_A}{4\pi^2 m_A}}{V_{cel}} \quad (G.45)$$

Definit d'aquesta manera, hom disposa d'una mesura de suavitat que és més simple de tractar en els anàlisis de semblança que seguidament es proposaran, que no pas l'expressió (G.9). S'ha escrit $\langle \omega^2 \rangle_{SI}$ amb subíndex *SI* perquè l'equació (G.45) és una generalització més rigorosa de l'*strain index* de la referència 94.

G.2 Definicions de semblances estructurals

S'ha vist en la secció anterior que el diferent comportament conductor de les tres sals de κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X (X= Cl, Br, I) cal buscar-lo en les estructures cristal·lines, i no pas en les electròniques, que a nivell *Extended Hückel* són molt similars. L'equació de McMillan, aplicant la teoria *BCS*, explicaria les diferències en termes de *suavitat* de les estructures cristal·lines, que, en última instància, implicaria diferències en les distribucions de distàncies interatòmiques i intermoleculares.

La projecció de les funcions de distribució radial en diferents funcions auxiliars permet derivar termes purament estructurals i geomètrics que contenen la informació requerida pel càlcul empíric de l'energia d'interacció i de mesures de *suavitat* del cristall. Aquestes propietats f , i per un cristall C , es poden separar expressar com el producte escalar

$$f_C(\mathbf{P}) = (q_1^C \quad \dots \quad q_n^C) \begin{pmatrix} p_1 \\ \vdots \\ p_n \end{pmatrix}, \quad (\text{G.46})$$

d'un vector $\mathbf{P} = (p_1 \quad \dots \quad p_n)$, contenint la informació referent als paràmetres del potencials, per un vector $\mathbf{Q}^C = (q_1^C \quad \dots \quad q_n^C)$ format pels coeficients derivats de les funcions auxiliars i de les distribucions radials. Aleshores, hom pot contemplar \mathbf{Q}^C com a descriptor vectorial de l'estructura particular de cada cristall C . Les diferències en les propietats f en sèries de cristall es reflectiran en aquest vector, i no en els paràmetres, que són *transferibles* i *universals*.

Aleshores cada estructura esdevé un punt \mathbf{Q}^C en l'espai de funcions auxiliars. Les semblances entre estructures C i C' es defineixen com la distància euclídia entre els dos punts d'aquest hiperespai, en la forma

$$z_{CC'} \equiv \sqrt{\sum_k (q_k^C - q_k^{C'})^2} \quad (\text{G.47})$$

Desglossant \mathbf{Q}^C en subvectors que solament continguin els termes per a una determinada interacció $A \cdots A'$ s'obtenen les informacions parcials sobre quins tipus de contacte són similars. Aquesta anàlisi permet esbrinar de forma numèrica on o en quina distribució d'àtoms cal atribuir les diferències o les similituds.

Es proposen tres tipus de mesures de semblances. En l'apartat H.2.1 se suposa f com una mesura del "valor de les distàncies intermoleculares". En l'apartat H.2.2 es considera l'energia d'empaquetament i en el H.2.3 la propietat f és el valor esperat del quadrat de la banda de fonons definit per l'equació XXX. La definició de cada tipus de mesura s'aplica a l'anàlisi de les estructures cristal·lines, κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl, κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br i les dels cristalls hipotètics de κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]I formats solament per un dels confòrmers, eclipsat i alternat que anomenarem I_e i I_a respectivament. Si bé s'ha explicat la absència de superconductivitat en la sal de I per la mescla aleatòria de dues conformacions dels grups metilens del BEDT-TTF, s'observarà en aquest capítol que hi ha diferències estructurals notables respecte les sals de Cl i Br, associades principalment als contactes S-S i H-anió.

G.2.1 Semblança en les potències inverses de les distàncies

En l'estudi dels superconductors orgànics s'han definit mesures de *sua-
vitat* usant els valors dels contactes intermoleculars. Hom espera que contactes
anormalment curts, inferiors a la suma dels radis de van der Wals, estiguin
associats a modes de vibració d'alta freqüència.

En un primer intent cara a la obtenció de quantitats que puguin donar i-
dea de com la distribució de distàncies pot afectar les energies d'interacció,
pensant en una generalització dels potencials Leonard-Jones, s'ha definit el
següent índex

$$I_{AA'n} \equiv \frac{\int_0^{\infty} r^{-n} G_{AA'}(r) dr}{C_{AA'n}}, \quad (\text{G.48})$$

on $C_{AA'n}$ és una constant per a cada terme n i interacció AA' que té per finalitat
escalar els diferents termes i fer-los adimensionals. Els valors de $I_{AA'n}$ són els
valors esperats de les potències enèsimes inverses de la de les distàncies. Les
constants $C_{AA'n}$ s'han definit en relació al valor que correspondria a una distri-
bució uniforme de distàncies, essent aleshores $I_{AA'n}$

$$I_{AA'n} \equiv \frac{\int_0^{\infty} r^{-n} G_{AA'}(r) dr}{\int_0^{\infty} r^{-n} G_{AA'}^0(r) dr} = \frac{\int_0^{r_{\text{tall}}} \frac{V_{\text{cel}}}{4\pi n_A n_{A'} r^{n+2}} \sum_{i \in A, i \in (0,0,0)} \sum_{j \in A', j \notin m(i)} \delta(r_{ij} - r) dr}{\int_{r_{\text{cov } A} + r_{\text{cov } A'}}^{r_{\text{tall}}} r^{-n} dr} \quad (\text{G.49})$$

Per n igual a 1, prendrà la forma

$$I_{AA'1} = \frac{V_{cel} \sum_{i \in A, i \in (0,0,0)} \sum_{j \in A', j \neq m(i)} \frac{1}{r^3}}{4\pi n_A n_{A'} \ln \left(\frac{r_{tall}}{r_{cov A} + r_{cov A'}} \right)}, \quad (G.50)$$

mentre que la resta de termes seguiran l'expressió

$$I_{AA'n} = \frac{V_{cel} \sum_{i \in A, i \in (0,0,0)} \sum_{j \in A', j \neq m(i)} \frac{1}{r^{n+2}}}{4\pi n_A n_{A'} \left(\frac{r_{tall}^{1-n}}{1-n} - \frac{(r_{cov A} + r_{cov A'})^{1-n}}{1-n} \right)} \quad n \geq 2. \quad (G.51)$$

L'existència de contactes curts es traduirà en valors de $I_{AA'n}$ alts. Es tractaria doncs d'una mesura de la *suavitat* de les diferents interaccions, que en termes de la relació (G.46) seria

$$f_C(\mathbf{P}) = (\mathbf{I}_{AA} \quad \dots \quad \mathbf{I}_{A'A'})_C \cdot \mathbf{1}^t \quad (G.52)$$

La semblança entre el cristall C i el C' vindrà donada per

$$d_{CC'} = \sqrt{\sum_A \sum_{A'} \sum_{n=1}^{15} (I_{AA'n} - I'_{AA'n})^2}, \quad (G.53)$$

mentre que, desglossada per tipus d'interaccions $A \dots A'$ serà

$$d_{CC'}^{AA'} = \sqrt{\sum_{n=1}^{15} (I_{AA'n} - I'_{AA'n})^2} \quad (G.54)$$

La dimensió del vector \mathbf{I} ve donada pel producte del nombre d'interaccions $A \dots A'$ diferents, en tot el conjunt de cristalls a analitzar, pel nombre de potències inverses, que en aquests estudi s'ha limitat a quinze termes (de n igual a u fins a quinze). Lògicament, si un dels cristalls no presenta la interacció $A \dots A'$, tindrà nul·les les components $\mathbf{I}_{AA'}$.

A continuació es presenten les semblances basades en l'índex (G.49) corresponents al conjunt d'estructures κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X, amb X= Cl, Br, I_a i I_e. El compost iodat, no superconductor, presenta desordre conformational, havent-hi molècules de BEDT-TTF alternades i eclipsades. En l'anàlisi de semblances, s'ha considerat les estructures dels cristalls hipotètics constituïts per només molècules en una de les conformacions, i s'han designat per I_a i I_e, per la forma alternada i eclipsada respectivament. La distància de tall en l'avaluació dels índexs ha estat presa com 20 Å, valor pel qual els sumatoris de potències inverses han quasi convergit. Vegi's la **Figura G.15**. Per a facilitar la comparació, s'ha considerat l'element genèric Ar per l'halogen en totes aquestes sals.

```

SEMBLA(DC70.OUT): DC70.INT
Nombre de cristalls      4
Dimensio vector      21  x  15

```

	1	2	3	4
1	0.000	0.040	0.172	0.260
2	0.040	0.000	0.159	0.259
3	0.172	0.159	0.000	0.172
4	0.260	0.259	0.172	0.000

```


```

1	(4.567)	k-(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]X	X=Cl	T=127
2	(4.553)	k-(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]X	X=Br	T=127
3	(4.483)	k-(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]X	X=I	T=127 (E)
4	(4.471)	k-(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]X	X=I	T=127 (A)

```


```

Interaccions C -C		1	2	3	4
1	1	0.000	0.003	0.010	0.003
2	2	0.003	0.000	0.006	0.002
3	3	0.010	0.006	0.000	0.008
4	4	0.003	0.002	0.008	0.000

```


```

Interaccions C -S		1	2	3	4
1	1	0.000	0.001	0.004	0.008
2	2	0.001	0.000	0.003	0.007
3	3	0.004	0.003	0.000	0.004
4	4	0.008	0.007	0.004	0.000

```


```

Interaccions C -H		1	2	3	4
1	1	0.000	0.006	0.020	0.008
2	2	0.006	0.000	0.013	0.014
3	3	0.020	0.013	0.000	0.027
4	4	0.008	0.014	0.027	0.000

```


```

Interaccions C -N		1	2	3	4
1	1	0.000	0.009	0.024	0.004
2	2	0.009	0.000	0.015	0.010
3	3	0.024	0.015	0.000	0.024
4	4	0.004	0.010	0.024	0.000

Interaccions C -Cu				
	1	2	3	4
1	0.000	0.014	0.028	0.046
2	0.014	0.000	0.013	0.031
3	0.028	0.013	0.000	0.020
4	0.046	0.031	0.020	0.000

Interaccions C -Ar				
	1	2	3	4
1	0.000	0.015	0.056	0.081
2	0.015	0.000	0.041	0.066
3	0.056	0.041	0.000	0.025
4	0.081	0.066	0.025	0.000

Interaccions S -S				
	1	2	3	4
1	0.000	0.001	0.028	0.028
2	0.001	0.000	0.027	0.027
3	0.028	0.027	0.000	0.000
4	0.028	0.027	0.000	0.000

Interaccions S -H				
	1	2	3	4
1	0.000	0.005	0.016	0.003
2	0.005	0.000	0.022	0.003
3	0.016	0.022	0.000	0.019
4	0.003	0.003	0.019	0.000

Interaccions S -N				
	1	2	3	4
1	0.000	0.007	0.027	0.027
2	0.007	0.000	0.020	0.020
3	0.027	0.020	0.000	0.000
4	0.027	0.020	0.000	0.000

Interaccions S -Cu				
	1	2	3	4
1	0.000	0.006	0.014	0.014
2	0.006	0.000	0.015	0.015
3	0.014	0.015	0.000	0.000
4	0.014	0.015	0.000	0.000

Interaccions S -Ar				
	1	2	3	4
1	0.000	0.009	0.016	0.016
2	0.009	0.000	0.008	0.008
3	0.016	0.008	0.000	0.000
4	0.016	0.008	0.000	0.000

Interaccions H -H				
	1	2	3	4
1	0.000	0.003	0.065	0.013
2	0.003	0.000	0.062	0.015
3	0.065	0.062	0.000	0.076
4	0.013	0.015	0.076	0.000

Interaccions H -N				
	1	2	3	4
1	0.000	0.014	0.028	0.067
2	0.014	0.000	0.015	0.080
3	0.028	0.015	0.000	0.094
4	0.067	0.080	0.094	0.000

Interaccions H -Cu				
	1	2	3	4
1	0.000	0.008	0.015	0.055
2	0.008	0.000	0.010	0.048
3	0.015	0.010	0.000	0.042
4	0.055	0.048	0.042	0.000

Interaccions H -Ar				
	1	2	3	4
1	0.000	0.010	0.105	0.208
2	0.010	0.000	0.115	0.218
3	0.105	0.115	0.000	0.103
4	0.208	0.218	0.103	0.000

Interaccions N -N				
	1	2	3	4
1	0.000	0.005	0.016	0.016
2	0.005	0.000	0.011	0.011
3	0.016	0.011	0.000	0.000
4	0.016	0.011	0.000	0.000

Interaccions N -Cu				
	1	2	3	4
1	0.000	0.012	0.024	0.024
2	0.012	0.000	0.012	0.012
3	0.024	0.012	0.000	0.000
4	0.024	0.012	0.000	0.000

Interaccions N -Ar				
	1	2	3	4
1	0.000	0.012	0.063	0.063
2	0.012	0.000	0.051	0.051
3	0.063	0.051	0.000	0.000
4	0.063	0.051	0.000	0.000

Interaccions Cu-Cu				
	1	2	3	4
1	0.000	0.006	0.018	0.018
2	0.006	0.000	0.013	0.013
3	0.018	0.013	0.000	0.000
4	0.018	0.013	0.000	0.000

Interaccions Cu-Ar				
	1	2	3	4
1	0.000	0.010	0.026	0.026
2	0.010	0.000	0.016	0.016
3	0.026	0.016	0.000	0.000
4	0.026	0.016	0.000	0.000

Interaccions Ar-Ar				
	1	2	3	4
1	0.000	0.001	0.015	0.015
2	0.001	0.000	0.015	0.015
3	0.015	0.015	0.000	0.000
4	0.015	0.015	0.000	0.000

Les estructures superconductores, corresponents a les sals de clor i de brom, apareixen similars, desmarcant-se de les dues estructures I_a i I_c . Puix que el κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]I tampoc esdevé superconductor a altes pressions, que reduirien o eliminarien el desordre conformacional, hom pot entreveure altres efectes estructurals que n'inhibeixen el comportament superconductor. Observi's també que aquestes mesures de semblança són molt sensibles a petites variacions estructurals. Així, comparant els cristalls I_a i I_c , que solament difereixen en les conformacions dels BEDT-TTF, hom obté una semblança global de 0.172.

En l'anàlisi detallada, la interacció S...S, a la qual hom atribueix el comportament metàl·lic conductor, és pràcticament idèntica en el κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl i el κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br. La diferència més important entre ells correspon als contactes H...X. La naturalesa d'aquesta in-

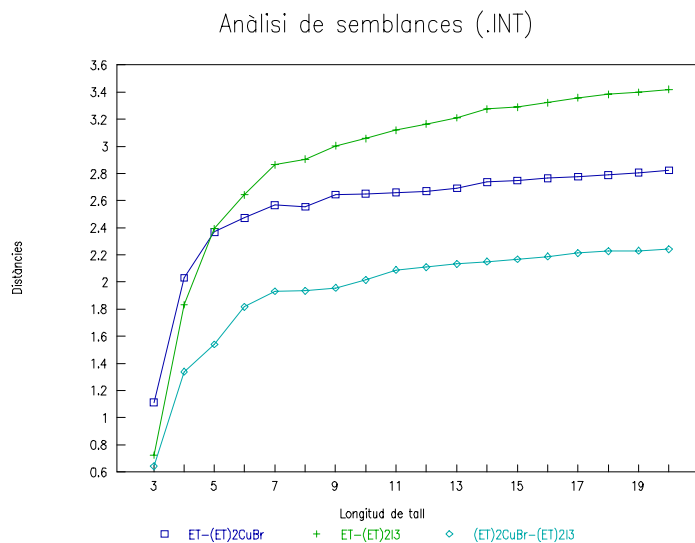


Figura G.15. Variació de la distància entre cristalls en funció de la longitud de tall. Per longituds de tall superiors als 15 Å la convergència és ja pràcticament completa. La convergència, emperò, és lenta a causa dels termes de llarg abast corresponents a les primeres potències.

teracció, que s'ha estimat com fortament atractiva, és la que permetria col·locar les molècules de BEDT-TTF planes, de forma que els àtoms de S formessin un reticulat ordenat. L'àtom de iode, més voluminós, que obliga als metilens de la molècula de BEDT-TTF a estar en la conformació alternada, possiblement provoqui també un gir sencer a la molècula desordenant l'estructura reticular dels sofres.

G.2.2 Semblança en termes energètics

En la secció anterior expressàvem l'energia d'interacció entre molècules en la forma

$$U_{\text{int}}(\mathbf{R}_{m_1}, \dots, \mathbf{R}_{m_M}, \Omega_{m_1}, \dots, \Omega_{m_M}) = \frac{1}{2} \sum_A \sum_{A'} \sum_{i \in A, j \in A', \notin m(i)} u_{AA'}(r_{ij}), \quad (\text{G.55})$$

on l'energia d'interacció és suma dels termes àtom-àtom $u_{AA'}(r_{ij})$, funció de les distàncies interatòmiques. Les funcions $u_{AA'}(r_{ij})$ depenen dels tipus d'àtom A i A' i se suposen independents de l'entorn químic. Contenen un terme exponencial, que modela la repulsió pel solapament del núvols electrònics, i uns termes de potències inverses que inclourien les forces atractives. La forma general dels potencials àtom-àtom és

$$u_{AA'}(r_{ij}) = a_{AA'} e^{-b_{AA'} r_{ij}} + \sum_n \frac{c_{AA'n}}{r_{ij}^n} \quad (\text{G.56})$$

Els paràmetres $a_{AA'}$, $b_{AA'}$ i $c_{AA'n}$ s'obtenen ajustant dades experimentals relacionades amb les energies d'empaquetament. La correlació que s'observa en el procés d'ajust entre els paràmetres $a_{AA'}$ i $b_{AA'}$ fa que a aquest últim se li pugui assignar un valor constant, estimat a partir de la verticalitat de la repulsió electrònica i amb la distància àtom-àtom de mínima energia¹²¹. En aquest supòsit, l'energia depèn linealment d'uns paràmetres transferibles i d'uns termes funció de la distribució de distàncies pròpia de cada cristall. Es podrà expressar com

$$\begin{aligned} \bar{U}_{\text{int}} = & \frac{1}{2} \sum_A \sum_{A'} a_{AA'} \left[\rho_A \rho_{A'} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} e^{-b_{AA'} r} G_{AA'}(r) r^2 \sin\phi d\phi d\theta dr \right] + \\ & \frac{1}{2} \sum_n \sum_A \sum_{A'} c_{AA'n} \left[\rho_A \rho_{A'} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \frac{1}{r^n} G_{AA'}(r) r^2 \sin\phi d\phi d\theta dr \right], \end{aligned} \quad (\text{G.57})$$

on entre claus hi han els termes característics de cada cristall. Per a definir semblances en termes d'energia s'introdueixen els següents índexs $E_{AA'}^{\text{terme}}$, adimensionals i independents dels paràmetres del camp de força. Referent al terme repulsiu, hom té

$$\begin{aligned} E_{AA'}^{(0)\text{exp}} & \equiv \frac{\rho_A \rho_{A'} \int_0^{r_{\text{tall}}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} a_{AA'} e^{-b_{AA'} r} G_{AA'}(r) r^2 \sin\phi d\phi d\theta dr}{\rho_A^0 \rho_{A'}^0 \int_0^{r_{\text{tall}}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} a_{AA'} e^{-b_{AA'} r} G_{AA'}^0(r) r^2 \sin\phi d\phi d\theta dr} = \\ & = \frac{\frac{a_{AA'}}{4\pi V_{\text{cel}}} \int_0^{r_{\text{tall}}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sum_{i \in A, \in (0,0,0)} \sum_{j \in A', \notin m(i)} e^{-b_{AA'} r} \delta(r_{ij} - r) \sin\phi d\phi d\theta dr}{a_{AA'} \int_{r_{\text{cov } A} + r_{\text{cov } A'}}^{r_{\text{tall}}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} e^{-b_{AA'} r} r^2 \sin\phi d\phi d\theta dr} \\ & = \frac{\sum_{i \in A, \in (0,0,0)} \sum_{j \in A', \notin m(i)} e^{-b_{AA'} r_{ij}}}{\frac{4\pi V_{\text{cel}}}{b_{AA'}^3} \left((r_{AA'}^2 b_{AA'}^2 + 2r_{AA'} b_{AA'} + 2) e^{-b_{AA'} r_{AA'}} - (r_{\text{tall}}^2 b_{AA'}^2 + 2r_{\text{tall}} b_{AA'} + 2) e^{-b_{AA'} r_{\text{tall}}} \right)} \end{aligned} \quad (\text{G.58})$$

on $r_{AA'}$ és una simplificació de la notació $r_{\text{cov } A} + r_{\text{cov } A'}$. Els termes de potències inverses de les distàncies seran

$$\begin{aligned}
 E_{AA'n}^{(0)} &\equiv \frac{\rho_A \rho_{A'} \int_0^{r_{tall}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{C_{AA'n}}{r^n} G_{AA'}(r) r^2 \sin\phi d\phi d\varphi dr}{\rho_A^0 \rho_{A'}^0 \int_0^{r_{tall}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{C_{AA'n}}{r^n} G_{AA'}^0(r) r^2 \sin\phi d\phi d\varphi dr} & (G.59) \\
 &= \frac{\frac{C_{AA'n}}{4\pi V_{cel}} \int_0^{r_{tall}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sum_{i \in A, \in(0,0,0)} \sum_{j \in A', \notin m(i)} \frac{\delta(r_{ij} - r)}{r^n} \sin\phi d\phi d\varphi dr}{C_{AA'n} \int_{r_{cov A} + r_{cov A'}}^{r_{tall}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{\sin\phi}{r^{n-2}} d\phi d\varphi dr} \\
 &= \frac{\sum_{i \in A, \in(0,0,0)} \sum_{j \in A', \notin m(i)} \frac{1}{r_{ij}^n}}{\frac{4\pi V_{cel}}{n-3} \left((r_{cov A} + r_{cov A'})^{3-n} - r_{tall}^{3-n} \right)}
 \end{aligned}$$

Cal mencionar el cas especial de n igual a u, o terme electrostàtic. Per aquests cas, els paràmetres són més que propietats atòmiques, propietats moleculars, i no es podran expressar en funció d'una distribució entre espècies atòmiques. Aleshores, s'ha definit el següent terme electrostàtic,

$$\begin{aligned}
 E_{AA'1}^{(0)} &\equiv \frac{\rho_A \rho_{A'} \int_0^{r_{tall}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{C_{ij1}}{r} G_{AA'}(r) r^2 \sin\phi d\phi d\varphi dr}{\rho_A^0 \rho_{A'}^0 \int_0^{r_{tall}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{\tilde{C}_{AA'1}}{r} G_{AA'}^0(r) r^2 \sin\phi d\phi d\varphi dr} & (G.60) \\
 &= \frac{\frac{1}{4\pi V_{cel}} \int_0^{r_{tall}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sum_{i \in A, \in(0,0,0)} \sum_{j \in A', \notin m(i)} \frac{C_{ij1}}{r} \delta(r_{ij} - r) \sin\phi d\phi d\varphi dr}{\int_{r_{cov A} + r_{cov A'}}^{r_{tall}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{\tilde{C}_{AA'1}}{r} r^2 \sin\phi d\phi d\varphi dr} \\
 &= \frac{\sum_{i \in A, \in(0,0,0)} \sum_{j \in A', \notin m(i)} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}}{2\pi \tilde{C}_{AA'1} V_{cel} \left(r_{tall}^2 - (r_{cov A} + r_{cov A'})^2 \right)}
 \end{aligned}$$

on

$$\tilde{C}_{AA'1} \equiv \frac{\sum_{i \in A} q_i \sum_{j \in A'} q_j}{n_A n_{A'}} \quad (G.61)$$

és un promig de les càrregues. Es comprovà a continuació la quasi independència de (G.61) respectes petites distorsions de les càrregues. Partint de la distribució de distàncies H··H del BEDT-TTF neutre, i simulant les càrregues atòmiques aleatòriament, dintre l'interval 0-0.5 unitats atòmiques, s'han obtingut, per deu conjunts diferents de càrregues o experiments

n	$E_{HH1}^{(0)}$	\tilde{c}
1	4.682763	0.285
2	4.683805	0.246
3	4.681104	0.250
4	4.685654	0.263
5	4.690047	0.300
6	4.681723	0.281
7	4.667351	0.250
8	4.681064	0.291
9	4.693983	0.237
10	4.679568	0.246

El valor que hom obtindria usant les càrregues $QOPT$, vistes anteriorment, seria de 4.681873, molt similar als de la taula. En comparar cristall isoestructurals s'ha vist que en compostos diferents les variacions del terme estan en la segona xifra decimal. Es pot concloure, per tant, que $E_{AA'1}^{(0)}$ és quasi independent de les càrregues, requerint-se d'aquestes solament una estimació raonable.

Emprant el vector $\mathbf{E}^{(0)}$, la propietat $f_C(\mathbf{P})$, donada per

$$f_C(\mathbf{P}) = \bar{U}_{int}(\mathbf{P}) = \frac{1}{2} \left(\mathbf{E}_{AA}^{(0)} \quad \dots \quad \mathbf{E}_{A'A'}^{(0)} \right)_C \cdot \mathbf{P}^t \quad (G.62)$$

és l'energia d'empaquetament o calor de sublimació del cristall. El vector de paràmetres \mathbf{P} ve definit per les següents equacions

$$P_{AA'exp} = a_{AA'} \int_{r_{cov A} + r_{cov A'}}^{r_{tot}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} e^{-b_{AA'} r} r^2 \sin\phi d\phi d\theta dr, \quad (G.63)$$

$$P_{AA'1} = \tilde{c}_{AA'1} \int_{r_{\text{cov } A} + r_{\text{cov } A'}}^{r_{\text{tall}}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} r \sin\phi d\phi d\theta dr, \quad (\text{G.64})$$

i

$$P_{AA'n} = c_{AA'n} \int_{r_{\text{cov } A} + r_{\text{cov } A'}}^{r_{\text{tall}}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \frac{\sin\phi}{r^{n-2}} d\phi d\theta dr. \quad (\text{G.65})$$

De manera anàloga a (G.53), la semblança entre el cristall C i el C' serà la distància euclídia

$$d_{CC'} = \sqrt{\sum_A \sum_{A' \geq A} \left((E_{AA'\text{exp}}^{(0)} - E'_{AA'\text{exp}})^2 + \sum_n (E_{AA'n}^{(0)} - E'_{AA'n})^2 \right)}, \quad (\text{G.66})$$

on $A' \geq A$ indica que s'exclouen les interaccions repetides. La semblança per interaccions $A \dots A'$ esdevé

$$d_{CC'}^{AA'} = \sqrt{\left(E_{AA'\text{exp}}^{(0)} - E'_{AA'\text{exp}} \right)^2 + \sum_n \left(E_{AA'n}^{(0)} - E'_{AA'n} \right)^2}. \quad (\text{G.67})$$

A continuació es presenten les semblances basades en la distància (G.66) corresponents al conjunt d'estructures $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{X}$, amb $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}_a$ i I_c . La distància de tall de 20 Å també ha estat suficient, observi's la **Figura G.16**.

```

SEMBLA_E(DC70.OUT): DC70.ENE
Nombre de cristalls      4
Dimensio vector        21  x   9

```

	1	2	3	4
1	0.000	0.320	1.742	1.698
2	0.320	0.000	1.456	1.428
3	1.742	1.456	0.000	0.658
4	1.698	1.428	0.658	0.000

```

1 ( 20.890) k-(BEDT-TTF)2Cu[N(CN)2]X X=Cl T=127
2 ( 20.597) k-(BEDT-TTF)2Cu[N(CN)2]X X=Br T=127
3 ( 19.345) k-(BEDT-TTF)2Cu[N(CN)2]X X=I T=127 (E)
4 ( 19.274) k-(BEDT-TTF)2Cu[N(CN)2]X X=I T=127 (A)

```

Interaccions C -C				
	1	2	3	4
1	0.000	0.132	0.446	0.371
2	0.132	0.000	0.337	0.308
3	0.446	0.337	0.000	0.514
4	0.371	0.308	0.514	0.000

Interaccions C -S				
	1	2	3	4
1	0.000	0.133	0.525	0.586
2	0.133	0.000	0.392	0.454
3	0.525	0.392	0.000	0.083
4	0.586	0.454	0.083	0.000

Interaccions C -H				
	1	2	3	4
1	0.000	0.114	0.452	0.316
2	0.114	0.000	0.338	0.222
3	0.452	0.338	0.000	0.204
4	0.316	0.222	0.204	0.000

Interaccions C -N				
	1	2	3	4
1	0.000	0.040	0.116	0.089
2	0.040	0.000	0.077	0.078
3	0.116	0.077	0.000	0.091
4	0.089	0.078	0.091	0.000

Interaccions C -Cu				
	1	2	3	4
1	0.000	0.036	0.083	0.126
2	0.036	0.000	0.048	0.091
3	0.083	0.048	0.000	0.045
4	0.126	0.091	0.045	0.000

Interaccions C -Ar				
	1	2	3	4
1	0.000	0.036	0.134	0.188
2	0.036	0.000	0.098	0.152
3	0.134	0.098	0.000	0.055
4	0.188	0.152	0.055	0.000

Interaccions S -S				
	1	2	3	4
1	0.000	0.201	1.448	1.448
2	0.201	0.000	1.249	1.249
3	1.448	1.249	0.000	0.000
4	1.448	1.249	0.000	0.000

Interaccions S -H				
	1	2	3	4
1	0.000	0.068	0.232	0.236
2	0.068	0.000	0.203	0.173
3	0.232	0.203	0.000	0.149
4	0.236	0.173	0.149	0.000

Interaccions S -N				
	1	2	3	4
1	0.000	0.036	0.142	0.143
2	0.036	0.000	0.107	0.107
3	0.142	0.107	0.000	0.000
4	0.143	0.107	0.000	0.000

Interaccions S -Cu				
	1	2	3	4
1	0.000	0.020	0.068	0.068
2	0.020	0.000	0.048	0.048
3	0.068	0.048	0.000	0.000
4	0.068	0.048	0.000	0.000

Interaccions S -Ar				
	1	2	3	4
1	0.000	0.018	0.039	0.039
2	0.018	0.000	0.021	0.021
3	0.039	0.021	0.000	0.000
4	0.039	0.021	0.000	0.000

Interaccions H -H				
	1	2	3	4
1	0.000	0.051	0.360	0.221
2	0.051	0.000	0.314	0.177
3	0.360	0.314	0.000	0.273
4	0.221	0.177	0.273	0.000

Interaccions H -N				
	1	2	3	4
1	0.000	0.025	0.078	0.066
2	0.025	0.000	0.056	0.076
3	0.078	0.056	0.000	0.092
4	0.066	0.076	0.092	0.000

Interaccions H -Cu				
	1	2	3	4
1	0.000	0.009	0.026	0.038
2	0.009	0.000	0.019	0.030
3	0.026	0.019	0.000	0.014
4	0.038	0.030	0.014	0.000

Interaccions H -Ar				
	1	2	3	4
1	0.000	0.003	0.057	0.096
2	0.003	0.000	0.056	0.095
3	0.057	0.056	0.000	0.039
4	0.096	0.095	0.039	0.000

Interaccions N -N				
	1	2	3	4
1	0.000	0.002	0.008	0.008
2	0.002	0.000	0.006	0.006
3	0.008	0.006	0.000	0.000
4	0.008	0.006	0.000	0.000

Interaccions N -Cu				
	1	2	3	4
1	0.000	0.002	0.004	0.004
2	0.002	0.000	0.002	0.002
3	0.004	0.002	0.000	0.000
4	0.004	0.002	0.000	0.000

Interaccions N -Ar				
	1	2	3	4
1	0.000	0.001	0.007	0.007
2	0.001	0.000	0.006	0.006
3	0.007	0.006	0.000	0.000
4	0.007	0.006	0.000	0.000

Interaccions Cu-Cu				
	1	2	3	4
1	0.000	0.000	0.001	0.001
2	0.000	0.000	0.001	0.001
3	0.001	0.001	0.000	0.000
4	0.001	0.001	0.000	0.000

Interaccions Cu-Ar				
	1	2	3	4
1	0.000	0.001	0.001	0.001
2	0.001	0.000	0.000	0.000
3	0.001	0.000	0.000	0.000
4	0.001	0.000	0.000	0.000

Interaccions Ar-Ar				
	1	2	3	4
1	0.000	0.000	0.002	0.002
2	0.000	0.000	0.002	0.002
3	0.002	0.002	0.000	0.000
4	0.002	0.002	0.000	0.000

Les diferències entre les estructures superconductores i les no-superconductores són més marcades que en l'anàlisi anterior. En aquest cas els termes venen ponderats per l'abundància de les diferents espècies. Així, en termes energètics, la diferència entre els confòrmers eclipsat i alternat del κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]I són menys manifestes. Si la densitat de partícules

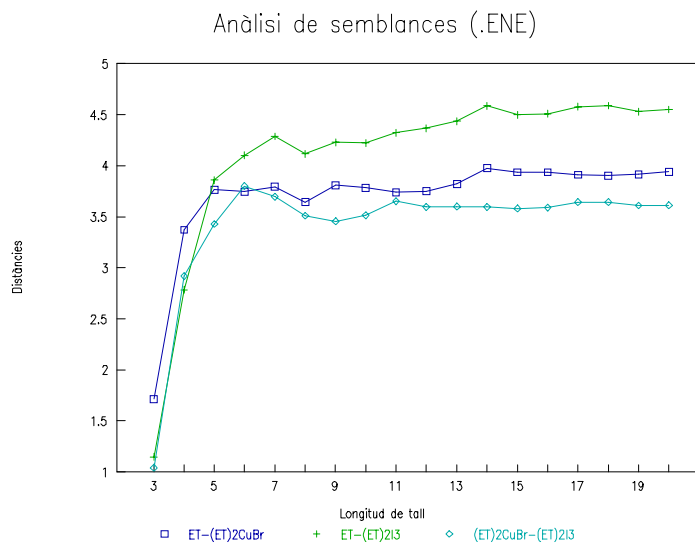


Figura G.16. Variació de la distància entre cristalls en funció de la longitud de tall. Les fluctuacions que s'observen són típiques en els casos en els que apareixen termes de naturalesa electrostàtica. Per longituds de tall de 20 Å observem convergència.

d'una espècie atòmica és baixa, possiblement marcarà diferències menors respecte l'anàlisi global. D'aquí per exemple els valors baixos de la interacció Cu...Cu o H...X. La interacció entre àtoms majoritaris S...S és la que marca realment la diferència en aquesta anàlisi. En la secció propera es presentaran els gràfics de les distribucions radials S...S.

Entre els cristalls superconductors la similitud (i diferència important respecte els no-superconductor) H...X és molt notable, resultat que està d'acord amb l'associació que es fa entre aquestes interaccions i la superconductivitat d'aquests compostos de transferència de càrrega.

G.2.3 Semblança en termes de suavitat del cristall

Substituint la constant de força (G.43) en (G.45) el *strain index* quedarà com

$$\langle \omega^2 \rangle_{SI} = \sum_A \sum_{A'} \frac{1}{8\pi^2 m_A V_{cel}} \sum_{i \in A, \epsilon \in (0,0,0)} \sum_{j \in A', \epsilon \in m(i)} \left(\frac{a_{AA'} b_{AA'} (b_{AA'} r_{ij} - 2) e^{-b_{AA'} r_{ij}}}{r_{ij}} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n(n-1) c_{ijn}}{r_{ij}^{n+2}} \right) \quad (G.68)$$

on es pot observar que, en aquesta magnitud, anàlogament a l'energia d'empaquetament, s'hi poden distingir els paràmetres del camp de forces, universals, i uns termes funció de la distribució de distàncies, particular de cada cristall.

Cara a definir uns termes adimensionals com en les seccions anteriors, dividirem cada terme pel que correspondria a una distribució uniforme i de densitat unitat. Per obtenir-los es desenvolupa l'energia d'aquest sistema de distribució uniforme i s' arriba a

$$\begin{aligned} Taylor[U_{sis}^0 \{r_{i_A}\}_{A, i_A}, 0, 2] &= Taylor \left[\frac{1}{2} \sum_A U_A^0 \left(\{r_{i_A}, \phi_{i_A}, \varphi_{i_A}\}_{i_A} \right) \{r_{i_A}\}_{A, i_A}, 0, 2 \right] = \\ &= \frac{1}{2} \sum_A \sum_{i_A} \sum_{A'} \rho_A^0 \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} Taylor[u_{AA'}(r, \phi, \varphi, r_{i_A}, \phi_{i_A}, \varphi_{i_A}) G_{AA'}^0(r) r^2 \sin \phi, r_{i_A}, 0, 2] d\phi d\varphi dr = \\ &= \frac{1}{2} \sum_A \sum_{i_A} \sum_{A'} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} Taylor[u_{AA'}(r, \phi, \varphi, r_{i_A}, \phi_{i_A}, \varphi_{i_A}) r^2 \sin \phi, r_{i_A}, 0, 2] d\phi d\varphi dr = \\ &= \frac{1}{2} \sum_A \sum_{i_A} \sum_{A'} \left(\frac{4\pi}{b_{AA'}^3} (a_{AA'} (r_{AA'}^2 b_{AA'}^2 + 2r_{AA'} b_{AA'}) + 2) e^{-b_{AA'} r_{AA'}} - a_{AA'} (r_{iAll}^2 b_{AA'}^2 + 2r_{iAll} b_{AA'}) + 2) e^{-b_{AA'} r_{iAll}} \right) + \sum_n \frac{4\pi}{n-3} (r_{AA'}^{3-n} - r_{iAll}^{3-n}) \Bigg) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_A \sum_{i_A} \sum_{A'} \frac{4\pi}{3} \left(r_{AA'}^2 a_{AA'} b_{AA'} e^{-b_{AA'} r_{AA'}} - r_{iAll}^2 a_{AA'} b_{AA'} e^{-b_{AA'} r_{iAll}} + \sum_n n c_{AA'} \left(\frac{1}{r_{AA'}^{n-1}} - \frac{1}{r_{iAll}^{n-1}} \right) \right) r_A^2 \end{aligned} \quad (G.69)$$

La constant de força serà

$$k_A^0 = \frac{4\pi}{3} \sum_{A'} \left(r_{AA'}^2 a_{AA'} b_{AA'} e^{-b_{AA'} r_{AA'}} - r_{iAll}^2 a_{AA'} b_{AA'} e^{-b_{AA'} r_{iAll}} + \sum_{n=1}^{\infty} n c_{AA'} \left(\frac{1}{r_{AA'}^{n-1}} - \frac{1}{r_{iAll}^{n-1}} \right) \right) \quad (G.70)$$

i el valor esperat del quadrat de les freqüències

$$\langle \omega^2 \rangle_{SI}^0 = \sum_A 3\rho_A^0 \omega_A^2 = \sum_A \frac{3k_A^0}{4\pi^2 m_A}, \quad (G.71)$$

o, expandit

$$\langle \omega^2 \rangle_{SI}^0 = \sum_A \sum_{A'} \frac{1}{\pi m_A} \left(r_{AA'}^2 a_{AA'} b_{AA'} e^{-b_{AA'} r_{AA'}} - r_{tall}^2 a_{AA'} b_{AA'} e^{-b_{AA'} r_{tall}} + \sum_{n=1}^{\infty} n c_{AA'} \left(\frac{1}{r_{AA'}^{n-1}} - \frac{1}{r_{tall}^{n-1}} \right) \right) \quad (G.72)$$

Els índexs de semblança es defineixen finalment com

$$E_{A' \text{exp}}^{(2)A} \equiv \frac{\frac{1}{8\pi^2 m_A V_{cel}} \sum_{i \in A, \in (0,0,0)} \sum_{j \in A', \notin m(i)} \frac{a_{AA'} b_{AA'} (b_{AA'} r_{ij} - 2) e^{-b_{AA'} r_{ij}}}{r_{ij}}}{\frac{1}{\pi m_A} (r_{AA'}^2 a_{AA'} b_{AA'} e^{-b_{AA'} r_{AA'}} - r_{tall}^2 a_{AA'} b_{AA'} e^{-b_{AA'} r_{tall}})} \quad (G.73)$$

$$= \frac{\sum_{i \in A, \in (0,0,0)} \sum_{j \in A', \notin m(i)} \frac{(b_{AA'} r_{ij} - 2) e^{-b_{AA'} r_{ij}}}{r_{ij}}}{8\pi V_{cel} (r_{AA'}^2 e^{-b_{AA'} r_{AA'}} - r_{tall}^2 e^{-b_{AA'} r_{tall}})}$$

i, referent als termes atractius,

$$E_{A'n}^{(2)A} \equiv \frac{\frac{c_{AA'n}}{8\pi^2 m_A V_{cel}} \sum_{i \in A, \in (0,0,0)} \sum_{j \in A', \notin m(i)} \left(\frac{n(n-1)}{r_{ij}^{n+2}} \right)}{\frac{1}{\pi m_A} \left(n c_{AA'} \left(\frac{1}{r_{AA'}^{n-1}} - \frac{1}{r_{tall}^{n-1}} \right) \right)} \quad (G.74)$$

$$= \frac{\sum_{i \in A, \in (0,0,0)} \sum_{j \in A', \notin m(i)} \left(\frac{1}{r_{ij}^{n+2}} \right)}{\frac{8\pi V_{cel}}{n-1} \left(\frac{1}{r_{AA'}^{n-1}} - \frac{1}{r_{tall}^{n-1}} \right)}.$$

Els vectors $\mathbf{E}^{(2)}$ proporcionen una mesura de la *suavitat* del cristall C a través del producte escalar

$$f_C(\mathbf{P}) = \langle \omega^2 \rangle_{SI}(\mathbf{P}) = \left(\mathbf{E}_{AA}^{(2)A} \quad \cdots \quad \mathbf{E}_{A'A'}^{(2)A'} \right)_C \cdot \mathbf{P}' \quad (G.75)$$

En aquest cas les components dels vector de paràmetres \mathbf{P} vindran donades, en el cas del terme exponencial, per

$$P_{AA'\text{exp}}^A = \frac{a_{AA'}}{\pi m_A} \left(r_{AA'}^2 b_{AA'} e^{-b_{AA'} r_{AA'}} - r_{\text{tall}}^2 b_{AA'} e^{-b_{AA'} r_{\text{tall}}} \right), \quad (\text{G.76})$$

i, en la resta de casos, per

$$P_{AA'n}^A = \frac{c_{AA'}}{\pi m_A} \left(n \left(\frac{1}{r_{AA'}^{n-1}} - \frac{1}{r_{\text{tall}}^{n-1}} \right) \right), \quad (\text{G.77})$$

on s'empra el superíndex A per remarcar que la interacció $A \cdots A'$ està dividida per la massa m_A de l'àtom A i, per tant, el valor la interacció és diferent segons es consideri un oscil·lador A o A' .

La semblança entre el cristall C i el C' serà la distància euclídia

$$d_{CC'} = \sqrt{\sum_A \sum_{A'} \left(\left(E_{AA'\text{exp}}^{(2)A} - E_{AA'\text{exp}}'^{(2)A} \right)^2 + \sum_{n=4}^{10} \left(E_{AA'n}^{(2)A} - E_{AA'n}'^{(2)A} \right)^2 \right)}, \quad (\text{G.78})$$

que, particularitzant en termes de cada oscil·lador A s'escriurà com

$$d_{CC'}^A = \sqrt{\sum_{A'} \left(\left(E_{AA'\text{exp}}^{(2)A} - E_{AA'\text{exp}}'^{(2)A} \right)^2 + \sum_{n=4}^{10} \left(E_{AA'n}^{(2)A} - E_{AA'n}'^{(2)A} \right)^2 \right)}. \quad (\text{G.79})$$

Aquesta no és una anàlisi de semblances estrictament en termes de freqüències, sinó en termes de les constants de força, puix que caldria dividir cada un d'aquest termes per $m_A^{1/2}$. Diferències grans en la constant de força poden ser poc visibles en les freqüències si els àtoms són pesats. Contràriament, els àtoms lleugers modificaran de manera important els seu moviment oscil·lacitori per efecte de petits canvis en la superfícies de potencial. S'ha preferit, però, definir els termes d'aquesta manera per tal de seguir adimensionals, per una banda, i per l'altre, per poder veure de forma més precisa els canvis en les forces.

A continuació es presenten les semblances basades en la distància (G.78), corresponents al conjunt d'estructures κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X, amb X= Cl, Br, I_a i I_e. La distància de tall de 20 Å també ha estat suficient, tal com s'observa en la **Figura G.17**.

```

SEMBLA_<W2>(DC70.OUT): DC70.W2
Nombre de cristalls      4
Dimensio vector         6 x 6 x 8
                        1      2      3      4
1      0.000      0.286      1.363      1.285
2      0.286      0.000      1.154      1.104
3      1.363      1.154      0.000      0.818
4      1.285      1.104      0.818      0.000

1 ( 12.771) k-(BEDT-TTF)2Cu[N(CN)2]X X=Cl T=127
2 ( 12.518) k-(BEDT-TTF)2Cu[N(CN)2]X X=Br T=127
3 ( 11.571) k-(BEDT-TTF)2Cu[N(CN)2]X X=I  T=127 (E)
4 ( 11.624) k-(BEDT-TTF)2Cu[N(CN)2]X X=I  T=127 (A)

Oscil.lador      C
1      0.000      0.172      0.584      0.490
2      0.172      0.000      0.414      0.385
3      0.584      0.414      0.000      0.375
4      0.490      0.385      0.375      0.000

Oscil.lador      S
1      0.000      0.180      1.102      1.120
2      0.180      0.000      0.960      0.956
3      1.102      0.960      0.000      0.261
4      1.120      0.956      0.261      0.000

Oscil.lador      H
1      0.000      0.117      0.492      0.266
2      0.117      0.000      0.456      0.291
3      0.492      0.456      0.000      0.649
4      0.266      0.291      0.649      0.000

Oscil.lador      N
1      0.000      0.061      0.181      0.158
2      0.061      0.000      0.124      0.158
3      0.181      0.124      0.000      0.177
4      0.158      0.158      0.177      0.000

Oscil.lador      Cu
1      0.000      0.033      0.076      0.118
2      0.033      0.000      0.044      0.086
3      0.076      0.044      0.000      0.046
4      0.118      0.086      0.046      0.000

Oscil.lador      Ar
1      0.000      0.030      0.142      0.217
2      0.030      0.000      0.121      0.198
3      0.142      0.121      0.000      0.079
4      0.217      0.198      0.079      0.000

```

El que s'esperaria, d'acord amb la teoria *BCS*, i és el que hom observa en aquesta anàlisi, és que, els punts representant cristalls superconductors apareguin propers, dintre aquesta sèrie de compostos isoestructurals. També en aquest cas les estructures superconductores, per $X = \text{Cl}$ i Br , són similars, diferenciant-se de les no superconductores, $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{I}$. Desglossat en oscil·ladors, la diferència més important és la relacionada amb l'hidrogen, que és l'àtom més proper als halògens, i que, per tant, veurà més afectada la seva constant de força per efectes de la substitució. En termes de constants de força, però, el sofre és el més afectat per la substitució. Tanmateix, pel fet de ser un àtom relativament pesat, en termes de freqüències les diferències són moderades, tal com es despren del següent llistat, on els termes venen dividits per les respectives masses.

```

SEMBLA_<W2>(DC70.OUT): DC70.W2
Nombre de cristalls      4
Dimensio vector          6 x 6 x 8

```

	1	2	3	4
1	0.000	0.132	0.556	0.364
2	0.132	0.000	0.501	0.358
3	0.556	0.501	0.000	0.659
4	0.364	0.358	0.659	0.000

1	(3.821)	$\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{X}$	$X = \text{Cl}$	$T = 127$
2	(3.703)	$\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{X}$	$X = \text{Br}$	$T = 127$
3	(3.502)	$\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{X}$	$X = \text{I}$	$T = 127$ (E)
4	(3.646)	$\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{X}$	$X = \text{I}$	$T = 127$ (A)


```

Oscil.lador      C (12.01100)

```

	1	2	3	4
1	0.000	0.050	0.168	0.142
2	0.050	0.000	0.119	0.111
3	0.168	0.119	0.000	0.108
4	0.142	0.111	0.108	0.000


```

Oscil.lador      S (32.06000)

```

	1	2	3	4
1	0.000	0.032	0.195	0.198
2	0.032	0.000	0.170	0.169
3	0.195	0.170	0.000	0.046
4	0.198	0.169	0.046	0.000


```

Oscil.lador      H (1.007940)

```

	1	2	3	4
1	0.000	0.117	0.490	0.265
2	0.117	0.000	0.454	0.290
3	0.490	0.454	0.000	0.647
4	0.265	0.290	0.647	0.000

Oscil·lador	N (14.00670)			
	1	2	3	4
1	0.000	0.016	0.048	0.042
2	0.016	0.000	0.033	0.042
3	0.048	0.033	0.000	0.047
4	0.042	0.042	0.047	0.000

Oscil·lador	Cu (63.54600)			
	1	2	3	4
1	0.000	0.004	0.009	0.015
2	0.004	0.000	0.006	0.011
3	0.009	0.006	0.000	0.006
4	0.015	0.011	0.006	0.000

Oscil·lador	Ar (39.94800)			
	1	2	3	4
1	0.000	0.005	0.022	0.034
2	0.005	0.000	0.019	0.031
3	0.022	0.019	0.000	0.012
4	0.034	0.031	0.012	0.000

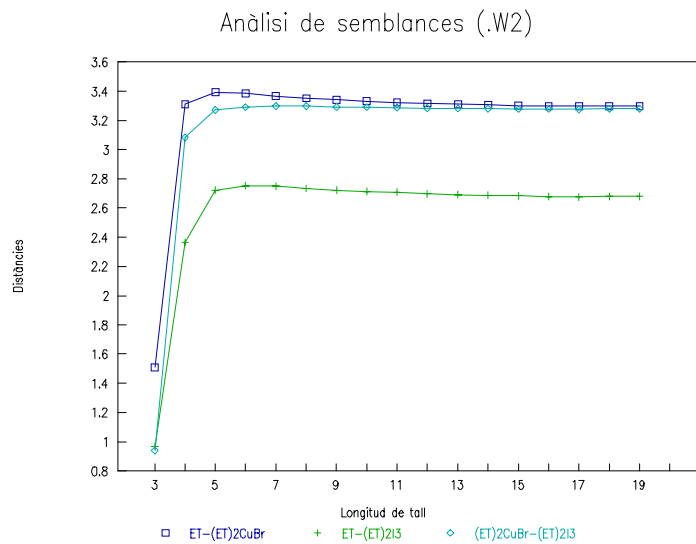


Figura G.17. Variació de la distància entre cristalls en funció de la longitud de tall. La convergència és molt ràpida: els termes emprats són els repulsiu i derivades segones de les potència $n=4$ i superiors.

G.3 Anàlisi de cristalls de BEDT-TTF

Aquesta secció conté els resultats d'aplicar el programa *DCPAC* a l'estudi estructural de les sals de BEDT-TTF. L'anàlisi de les sals κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X ha estat comentada en il·lustrar-se les diferents mesures de semblança. En aquesta secció, es complementa l'anàlisi numèrica anterior presentant els gràfics de diferents funcions de distribució radial $G(r)$.

També en aquesta secció es detallen les anàlisis per les estructures β -(BEDT-TTF)₂X₃, realitzada a igualtat d'anió, que, juntament amb els gràfics de les distribucions radials, permetran connectar l'anàlisi de semblances amb aquestes funcions de distribució.

Finalment, es donen els resultats de l'anàlisi de les sals κ i β realitzada suprimint els anions de les estructures cristal·lines. Es pretén comprovar si existeix algun tipus de semblança entre superconductors de diferent morfologia i, que siguin alhora, diferències amb les estructures no superconductores del κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X amb X= I_a i I_e. Curiosament, la interacció S...S, que no participa del desordre cristal·lí d'aquesta estructura, la que compleix aquests requisits.

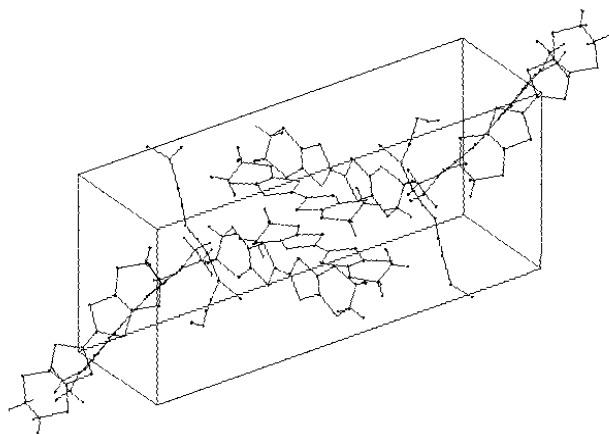


Figura G.18. Cristall de κ -(BBEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X. El grup espacial de simetria és P_{nma} .

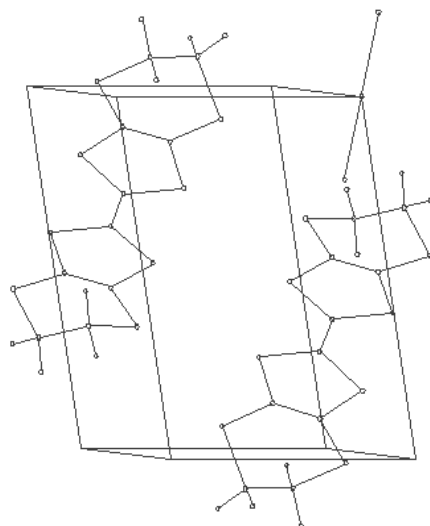


Figura G.19. Cel·la elemental pel cristall β -(BEDT-TTF)₂X₃.

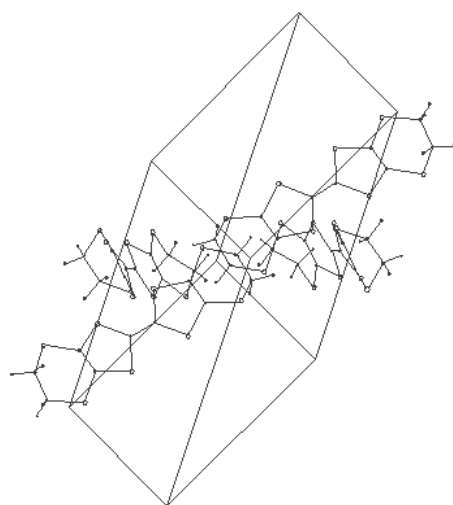


Figura G.20. Cel·la elemental pel cristall de BEDT-TTF neutre.

La **Taula G.1** conté la llista dels compostos que han estat analitzats, juntament amb la referència de la base de dades de Cambridge, i amb informació d'interès cristal·logràfic. Són les sals κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X, β -(BEDT-TTF)₂X₃ i el compost neutre BEDT-TTF. La **Figura G.18**, **Figura G.19** i **Figura G.20** representen les seves estructures cristal·lines. La **Taula G.3** conté les freqüències calculades segons el model d'oscil·ladors isotròpics. Cal considerar-les amb cura perquè, en absència de dades pels paràmetres del Br, I, Cu i Au, s'han agafat per aquests contactes els paràmetres del clor. Es pretén essencialment comparar el model amb els valors experimentals de la **Figura G.21** i la **Figura G.22**, i comprovar, per altra banda, el funcionament de l'anàlisi de *semblances*. En la **Figura G.21** hi ha representada la funció densitat de fonons pel β -(BEDT-TTF)₂I₃.¹²² Els pics a 1.25, 4. i 15. en l'escala de mV corresponen respectivament a 10, 32 i 120 cm⁻¹. La **Figura G.22** correspon a l'espectre Raman per diferents morfologies de (BEDT-TTF)₂I₃.¹²³ El β -(BEDT-TTF)₂I₃ presenta dues conformacions del grup metilè, una alternada i l'altra eclipsada. Podríem pensar que els pics a l'entorn de 120 cm⁻¹ podrien correspondre a dos tipus d'hidrogen, puix que, en el β^* -(BEDT-TTF)₂I₃, corresponent a l'estructura β -(BEDT-TTF)₂I₃ ordenada per efecte d'una pressió externa, solament s'hi observa un pic.

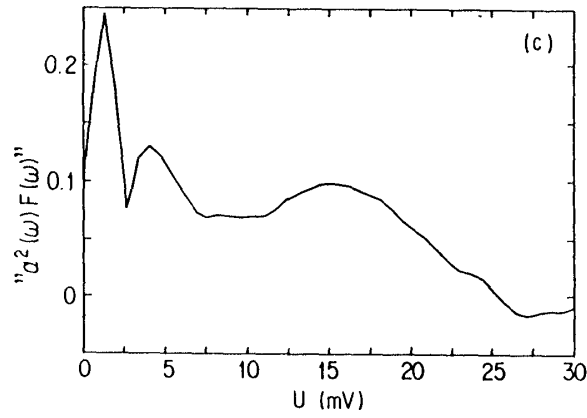


Figura G.21. Funció densitat de fonons pel β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$.

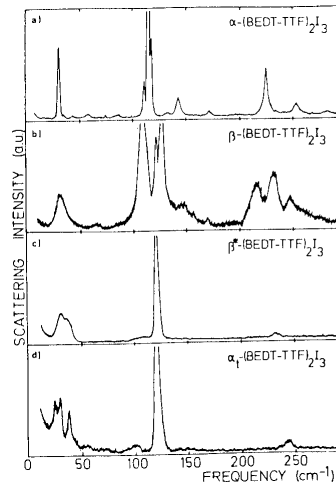


Figure 10. Low energetic parts of the resonance Raman-spectra at 2 K of
 a) α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$
 b) β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ (low temperature superconducting (1.3 K) phase
 c) β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ (high temperature superconducting (8 K) phase, as prepared by optical excitation /21/).
 d) α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ (excitation wave length 4880 Å, 10 mW) /35/.

Figura G.22. Espectres Raman per diferents morfologies del (BEDT-TTF) $_2$ I $_3$.

	cristall	T	T_c	H	C	S	Cl	Br	I	Cu	N	C1
2	k-(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]Cl	15	12.5	161.9	39.0	45.5	39.6	-	-	33.4	66.0	66.8
3	k-(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br	20	11.6	156.3	37.6	44.6	-	25.8	-	32.7	63.5	63.8
4e	k-(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]l ec.	127	-	142.4	35.4	42.4	-	-	17.5	33.7	59.3	60.6
4a	k-(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]l al.	127		174.6	38.0	40.6	-	-	14.1	32.9	66.1	63.7
6	β-(BEDT-TTF) ₂ I ₃	120	1.4	144.5	36.6	37.6	-	-	12.3	-	-	-
8	β-(BEDT-TTF) ₂ Cl ₂	120	-	156.2	35.6	41.0	66.7	-	7.9	-	-	-
9	β-(BEDT-TTF) ₂ BrCl	120	-	285.1	39.2	40.0	180.7	45.4	7.3	-	-	-
10	β-(BEDT-TTF) ₂ Au	120	4.98	115.3	35.5	39.1	-	-	11.6	-	-	-
12	β-(BEDT-TTF) ₂ Cl ₂ Au	120	-	166.0	37.7	42.0	67.7	-	-	-	-	-

Taula G.3. Freqüències associades al model d'oscil·ladors isotròpics. Els paràmetres del àtoms Br, I, Cu i Au s'han pres iguals als del Cl. Les freqüències seran, per tant, orientatives.

G.3.1 Anàlisi de semblances

Aquests són els resultats de l'anàlisi de semblances aplicat a les sals β - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}_3$, suposant igualtat d'anió i emprant una distància de tall de vint angstroms.

```

SEMBLA(DC71.OUT): DC71.INT
Nombre de cristalls      5
Dimensio vector      10 x 15

```

	1	2	3	4	5
1	0.000	0.483	0.916	0.110	0.496
2	0.483	0.000	0.660	0.454	0.047
3	0.916	0.660	0.000	0.934	0.637
4	0.110	0.454	0.934	0.000	0.474
5	0.496	0.047	0.637	0.474	0.000

1	(2.969)	beta (ET)2I3	T=120K	SC
2	(3.012)	beta (ET)2ICl2	T=120K	
3	(3.255)	beta (ET)2IBrCl	T=120K	
4	(2.917)	beta (ET)2I2Au	T=120K	SC
5	(3.036)	beta (ET)2Cl2Au	T=120K	


```

Interaccions S -S

```

	1	2	3	4	5
1	0.000	0.066	0.066	0.015	0.071
2	0.066	0.000	0.000	0.080	0.005
3	0.066	0.000	0.000	0.080	0.005
4	0.015	0.080	0.080	0.000	0.085
5	0.071	0.005	0.005	0.085	0.000


```

Interaccions S -C

```

	1	2	3	4	5
1	0.000	0.015	0.016	0.005	0.011
2	0.015	0.000	0.000	0.020	0.006
3	0.016	0.000	0.000	0.020	0.006
4	0.005	0.020	0.020	0.000	0.015
5	0.011	0.006	0.006	0.015	0.000


```

Interaccions S -H

```

	1	2	3	4	5
1	0.000	0.054	0.045	0.007	0.068
2	0.054	0.000	0.010	0.061	0.015
3	0.045	0.010	0.000	0.052	0.024
4	0.007	0.061	0.052	0.000	0.075
5	0.068	0.015	0.024	0.075	0.000


```

Interaccions S -Ar

```

	1	2	3	4	5
1	0.000	0.249	0.226	0.002	0.259
2	0.249	0.000	0.023	0.249	0.010
3	0.226	0.023	0.000	0.226	0.033
4	0.002	0.249	0.226	0.000	0.259
5	0.259	0.010	0.033	0.259	0.000


```

Interaccions C -C

```

	1	2	3	4	5
1	0.000	0.027	0.028	0.002	0.019
2	0.027	0.000	0.001	0.029	0.008
3	0.028	0.001	0.000	0.029	0.008
4	0.002	0.029	0.029	0.000	0.021
5	0.019	0.008	0.008	0.021	0.000

Interaccions C -H					
	1	2	3	4	5
1	0.000	0.023	0.028	0.017	0.018
2	0.023	0.000	0.007	0.013	0.012
3	0.028	0.007	0.000	0.014	0.019
4	0.017	0.013	0.014	0.000	0.020
5	0.018	0.012	0.019	0.020	0.000

Interaccions C -Ar					
	1	2	3	4	5
1	0.000	0.168	0.207	0.006	0.156
2	0.168	0.000	0.046	0.174	0.012
3	0.207	0.046	0.000	0.214	0.058
4	0.006	0.174	0.214	0.000	0.163
5	0.156	0.012	0.058	0.163	0.000

Interaccions H -H					
	1	2	3	4	5
1	0.000	0.034	0.026	0.039	0.014
2	0.034	0.000	0.008	0.009	0.020
3	0.026	0.008	0.000	0.014	0.013
4	0.039	0.009	0.014	0.000	0.026
5	0.014	0.020	0.013	0.026	0.000

Interaccions H -Ar					
	1	2	3	4	5
1	0.000	0.141	0.790	0.059	0.168
2	0.141	0.000	0.658	0.191	0.032
3	0.790	0.658	0.000	0.836	0.633
4	0.059	0.191	0.836	0.000	0.220
5	0.168	0.032	0.633	0.220	0.000

Interaccions Ar-Ar					
	1	2	3	4	5
1	0.000	0.337	0.335	0.081	0.341
2	0.337	0.000	0.005	0.257	0.004
3	0.335	0.005	0.000	0.256	0.007
4	0.081	0.257	0.256	0.000	0.261
5	0.341	0.004	0.007	0.261	0.000

SEMBLA_E(DC71.OUT): DC71.ENE

Nombre de cristalls 5

Dimensio vector 10 x 9

	1	2	3	4	5
1	0.000	1.944	2.289	0.693	2.397
2	1.944	0.000	1.044	2.057	0.893
3	2.289	1.044	0.000	2.473	1.501
4	0.693	2.057	2.473	0.000	2.297
5	2.397	0.893	1.501	2.297	0.000

1 (19.149)	beta (ET)2I3	T=120K	SC
2 (19.652)	beta (ET)2ICl2	T=120K	
3 (19.444)	beta (ET)2IBrCl	T=120K	
4 (19.764)	beta (ET)2I2Au	T=120K	SC
5 (20.491)	beta (ET)2Cl2Au	T=120K	

Interaccions S -S					
	1	2	3	4	5
1	0.000	0.547	0.672	0.603	0.515
2	0.547	0.000	0.196	1.061	0.495
3	0.672	0.196	0.000	1.229	0.691
4	0.603	1.061	1.229	0.000	0.716
5	0.515	0.495	0.691	0.716	0.000

Interaccions S -C					
	1	2	3	4	5
1	0.000	0.546	0.437	0.237	0.997
2	0.546	0.000	0.109	0.334	0.457
3	0.437	0.109	0.000	0.229	0.564
4	0.237	0.334	0.229	0.000	0.770
5	0.997	0.457	0.564	0.770	0.000

Interaccions S -H					
	1	2	3	4	5
1	0.000	0.438	0.343	0.069	0.671
2	0.438	0.000	0.105	0.403	0.236
3	0.343	0.105	0.000	0.305	0.337
4	0.069	0.403	0.305	0.000	0.634
5	0.671	0.236	0.337	0.634	0.000

Interaccions S -Ar					
	1	2	3	4	5
1	0.000	1.199	1.050	0.029	1.333
2	1.199	0.000	0.149	1.171	0.136
3	1.050	0.149	0.000	1.022	0.284
4	0.029	1.171	1.022	0.000	1.305
5	1.333	0.136	0.284	1.305	0.000

Interaccions C -C					
	1	2	3	4	5
1	0.000	0.649	0.604	0.125	0.826
2	0.649	0.000	0.099	0.611	0.397
3	0.604	0.099	0.000	0.585	0.491
4	0.125	0.611	0.585	0.000	0.733
5	0.826	0.397	0.491	0.733	0.000

Interaccions C -H					
	1	2	3	4	5
1	0.000	0.451	0.394	0.126	0.658
2	0.451	0.000	0.097	0.354	0.246
3	0.394	0.097	0.000	0.284	0.342
4	0.126	0.354	0.284	0.000	0.583
5	0.658	0.246	0.342	0.583	0.000

Interaccions C -Ar					
	1	2	3	4	5
1	0.000	0.815	0.965	0.027	0.820
2	0.815	0.000	0.155	0.832	0.040
3	0.965	0.155	0.000	0.983	0.164
4	0.027	0.832	0.983	0.000	0.836
5	0.820	0.040	0.164	0.836	0.000

Interaccions H -H					
	1	2	3	4	5
1	0.000	0.299	0.261	0.127	0.476
2	0.299	0.000	0.039	0.264	0.201
3	0.261	0.039	0.000	0.233	0.230
4	0.127	0.264	0.233	0.000	0.463
5	0.476	0.201	0.230	0.463	0.000

Interaccions H -Ar					
	1	2	3	4	5
1	0.000	0.378	1.351	0.052	0.461
2	0.378	0.000	0.981	0.426	0.090
3	1.351	0.981	0.000	1.399	0.909
4	0.052	0.426	1.399	0.000	0.508
5	0.461	0.090	0.909	0.508	0.000

Interaccions Ar-Ar					
	1	2	3	4	5
1	0.000	0.180	0.177	0.057	0.181
2	0.180	0.000	0.006	0.123	0.006
3	0.177	0.006	0.000	0.120	0.012
4	0.057	0.123	0.120	0.000	0.124
5	0.181	0.006	0.012	0.124	0.000

SEMBLA_<w2>(DC71.OUT): DC71.W2

Nombre de cristalls 5					
Dimensio vector 4 x 4 x 8					
	1	2	3	4	5
1	0.000	1.882	4.676	0.605	2.245
2	1.882	0.000	3.546	1.951	0.719
3	4.676	3.546	0.000	4.795	3.497
4	0.605	1.951	4.795	0.000	2.252
5	2.245	0.719	3.497	2.252	0.000

1	(11.324)	beta (ET)2I3	T=120K	SC
2	(11.833)	beta (ET)2ICl2	T=120K	
3	(12.710)	beta (ET)2IBrCl	T=120K	
4	(11.697)	beta (ET)2I2Au	T=120K	SC
5	(12.465)	beta (ET)2C12Au	T=120K	

Oscil.lador S					
	1	2	3	4	5
1	0.000	0.941	0.805	0.454	1.247
2	0.941	0.000	0.223	1.047	0.470
3	0.805	0.223	0.000	0.987	0.673
4	0.454	1.047	0.987	0.000	1.207
5	1.247	0.470	0.673	1.207	0.000

Oscil.lador		C				
	1	2	3	4	5	
1	0.000	0.805	1.010	0.253	0.890	
2	0.805	0.000	0.256	0.738	0.414	
3	1.010	0.256	0.000	0.956	0.567	
4	0.253	0.738	0.956	0.000	0.782	
5	0.890	0.414	0.567	0.782	0.000	

Oscil.lador		H				
	1	2	3	4	5	
1	0.000	0.809	3.105	0.295	1.004	
2	0.809	0.000	2.492	0.850	0.310	
3	3.105	2.492	0.000	3.172	2.401	
4	0.295	0.850	3.172	0.000	1.098	
5	1.004	0.310	2.401	1.098	0.000	

Oscil.lador		Ar				
	1	2	3	4	5	
1	0.000	1.163	3.249	0.097	1.298	
2	1.163	0.000	2.500	1.201	0.172	
3	3.249	2.500	0.000	3.323	2.384	
4	0.097	1.201	3.323	0.000	1.341	
5	1.298	0.172	2.384	1.341	0.000	

SEMBLA_<W2>(DC71.OUT): DC71.W2

Nombre de cristalls		5				
Dimensio vector		4	x	4	x	8
	1	2	3	4	5	
1	0.000	0.875	3.152	0.314	1.076	
2	0.875	0.000	2.515	0.912	0.343	
3	3.152	2.515	0.000	3.219	2.430	
4	0.314	0.912	3.219	0.000	1.156	
5	1.076	0.343	2.430	1.156	0.000	

1	(3.358)	beta (ET)2I3	T=120K	SC
2	(3.717)	beta (ET)2ICl2	T=120K	
3	(5.100)	beta (ET)2IBrCl	T=120K	
4	(3.263)	beta (ET)2I2Au	T=120K	SC
5	(4.038)	beta (ET)2Cl2Au	T=120K	

Oscil.lador		S (32.06000)				
	1	2	3	4	5	
1	0.000	0.166	0.142	0.080	0.220	
2	0.166	0.000	0.039	0.185	0.083	
3	0.142	0.039	0.000	0.174	0.119	
4	0.080	0.185	0.174	0.000	0.213	
5	0.220	0.083	0.119	0.213	0.000	

Oscil.lador		C (12.01100)				
	1	2	3	4	5	
1	0.000	0.232	0.291	0.073	0.257	
2	0.232	0.000	0.074	0.213	0.119	
3	0.291	0.074	0.000	0.276	0.163	
4	0.073	0.213	0.276	0.000	0.226	
5	0.257	0.119	0.163	0.226	0.000	

Oscil.lador		H (1.007940)				
	1	2	3	4	5	
1	0.000	0.806	3.093	0.294	1.000	
2	0.806	0.000	2.482	0.847	0.309	
3	3.093	2.482	0.000	3.159	2.392	
4	0.294	0.847	3.159	0.000	1.093	
5	1.000	0.309	2.392	1.093	0.000	

Oscil.lador		Ar (39.94800)				
	1	2	3	4	5	
1	0.000	0.184	0.514	0.015	0.205	
2	0.184	0.000	0.396	0.190	0.027	
3	0.514	0.396	0.000	0.526	0.377	
4	0.015	0.190	0.526	0.000	0.212	
5	0.205	0.027	0.377	0.212	0.000	

Per a racionalitzar tot aquest conjunt de dades se seguirà el següent esquema:

- 1) Superconductor...superconductor. Són similars? Quina o quines són les interaccions similars?
- 2) Superconductor...no-superconductor. Són diferents? Quina o quines són les interaccions més diferents?
- 3) Són les principals similituds en 1) les principals diferències en 2)?

En els tres tipus d'anàlisi, descrits en H.2.1, H.2.2 i H.2.3, observem que els compostos superconductors són similars.

La primera d'aquestes anàlisis, que donaria idea de la semblança en les distribucions radials, o de l'estructura en termes de distàncies, marca una diferència en els dos compostos superconductors de 0.110 enfront de distàncies de 0.4 o superiors respecte els altres compostos, no superconductors. La principal similitud entre els dos superconductors es troba en els contactes S...anió i C...anió. Les principals diferències estarien en els contactes anió...anió i H...anió, la qual cosa semblaria lògica si considerem que entre aquests compostos els canvis són deguts a la substitució de l'anió X. Les principals diferències entre els superconductors i els altres es trobarien en els contactes H...anió, C...anió, S...anió i anió...anió. Responent a la tercera pregunta veiem que a nivell de distàncies el contacte S...anió és la principal similitud entre els superconductors i la principal diferència entre aquests i els no-superconductors.

En la segona de les anàlisis, descrita en H.2.2 i relacionada amb els termes de l'energia, se segueix observant una diferenciació entre superconductors i no-superconductors. Les interaccions S...anió, C...anió i H...anió són similars pels

dos superconductors. Les diferències entre aquests i els no-superconductors estarien principalment en les interaccions S...S, S...anió i H...anió. En aquest cas i responent a la tercera pregunta observem que, segons el que aquí proposem, les interaccions S...anió i H...anió podrien afectar la superconductivitat dels compostos β -(BEDT-TTF)₂X₃.

Observem, per altra banda, que la tercera anàlisi, descrita en H.2.3, proporciona resultats similars, sobre tot si pensem en el paper de S i de H. A la **Taula G.3** es donen les freqüències per fer la comparació, calculades a partir de les equacions (G.43) i (G.44).

Una qüestió oberta és esbrinar si hi han trets comuns entre els superconductors del tipus κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X i els del tipus β -(BEDT-TTF)₂X₃. Evidentment l'estructura d'aquests compostos és molt diferent, tal com s'ha vist en descriure els dos patrons d'empaquetament. A més a més, una de les interaccions que es creu crucial alhora de justificar la superconductivitat, la BEDT-TTF...anió, és essencialment diferent, tenint en compte la forma i tipus d'anions. Ens podem preguntar, però, si aquests compostos tenen quelcom en comú en les interaccions BEDTE-TTF...BEDT-TTF. Recordem aquí que la fase β es caracteritza per tenir aquestes molècules formant columnes, mentre que en la fase κ , dímers de BEDT-TTF empaqueten perpendicularment.

Presentem a continuació l'anàlisi per a aquestes interaccions. Hem emprat les estructures del BEDT-TTF neutre, com a punt de referència, les κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br, κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]I_a, κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]I_c i els tres superconductors β -(BEDT-TTF)₂I₃, β -(BEDT-

TTF)₂IBr₂, i β-(BEDT-TTF)₂I₂Au. Hem marcat en negreta el que considerem la interacció que considerem més important, corresponent a S...S en l'anàlisi H.2.2. Observem que aquesta interacció és la comuna pels superconductors. S'ha atribuït la falta de superconductivitat en el κ-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]I al desordre en els grups metilens, que apareixen en conformació alternada i eclipsada. En les funcions de distribució radial S...S comprovarem que en tots els superconductors aquesta distribució és molt ordenada, en el sentit de que moltes distàncies són repetides i la funció presenta pics pronunciats, en el κ-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]I hi hauria un cert desordre en estructura radial dels sofres. Els pics en la funció radial dels superconductors apareixen sempre a la mateixa distància, un primer molt pronunciat a 3.5-3.6 Å, i un segon, més feble, a 6.6 Å.

SEMBLANCES EN CRISTALLS SUPERCONDUCTORS (SALS DE K i B -BEDT-TTF)
T=298 K S'HAN TRET ELS ANIONS

SEMBLA(DC70.OUT): DC70.INT

Nombre de cristalls		7						
Dimensio vector		6	x	15				
	1	2	3	4	5	6	7	
1	0.000	0.300	0.271	0.299	0.288	0.277	0.276	
2	0.300	0.000	0.050	0.028	0.064	0.066	0.068	
3	0.271	0.050	0.000	0.068	0.063	0.082	0.075	
4	0.299	0.028	0.068	0.000	0.079	0.068	0.076	
5	0.288	0.064	0.063	0.079	0.000	0.047	0.039	
6	0.277	0.066	0.082	0.068	0.047	0.000	0.023	
7	0.276	0.068	0.075	0.076	0.039	0.023	0.000	
1	(2.011)	BEDT-TTF compost neutre T=298						
2	(2.006)	κ-(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]X X=Br T=298 SC						
3	(1.990)	κ-(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]X X=I T=298 (E)						
4	(2.003)	κ-(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]X X=I T=298 (A)						
5	(2.002)	beta (ET) ₂ I ₃ T=298K SC						
6	(2.023)	beta (ET) ₂ IBr ₂ T=298K SC						
7	(2.025)	beta (ET) ₂ I ₂ Au T=298K SC						

Interaccions H -H								
	1	2	3	4	5	6	7	
1	0.000	0.113	0.069	0.131	0.073	0.107	0.090	
2	0.113	0.000	0.044	0.022	0.042	0.007	0.022	
3	0.069	0.044	0.000	0.064	0.006	0.038	0.022	
4	0.131	0.022	0.064	0.000	0.063	0.029	0.042	
5	0.073	0.042	0.006	0.063	0.000	0.036	0.021	
6	0.107	0.007	0.038	0.029	0.036	0.000	0.017	
7	0.090	0.022	0.022	0.042	0.021	0.017	0.000	

Interaccions H -C							
	1	2	3	4	5	6	7
1	0.000	0.124	0.128	0.117	0.098	0.075	0.079
2	0.124	0.000	0.004	0.009	0.027	0.051	0.047
3	0.128	0.004	0.000	0.012	0.031	0.055	0.051
4	0.117	0.009	0.012	0.000	0.019	0.043	0.039
5	0.098	0.027	0.031	0.019	0.000	0.024	0.020
6	0.075	0.051	0.055	0.043	0.024	0.000	0.005
7	0.079	0.047	0.051	0.039	0.020	0.005	0.000

Interaccions H -S							
	1	2	3	4	5	6	7
1	0.000	0.201	0.184	0.202	0.211	0.195	0.190
2	0.201	0.000	0.018	0.002	0.011	0.006	0.011
3	0.184	0.018	0.000	0.019	0.029	0.013	0.008
4	0.202	0.002	0.019	0.000	0.011	0.008	0.012
5	0.211	0.011	0.029	0.011	0.000	0.017	0.022
6	0.195	0.006	0.013	0.008	0.017	0.000	0.006
7	0.190	0.011	0.008	0.012	0.022	0.006	0.000

Interaccions C -C							
	1	2	3	4	5	6	7
1	0.000	0.026	0.028	0.028	0.006	0.005	0.007
2	0.026	0.000	0.002	0.002	0.022	0.029	0.031
3	0.028	0.002	0.000	0.001	0.024	0.031	0.033
4	0.028	0.002	0.001	0.000	0.023	0.030	0.033
5	0.006	0.022	0.024	0.023	0.000	0.007	0.009
6	0.005	0.029	0.031	0.030	0.007	0.000	0.002
7	0.007	0.031	0.033	0.033	0.009	0.002	0.000

Interaccions C -S							
	1	2	3	4	5	6	7
1	0.000	0.043	0.041	0.037	0.016	0.017	0.024
2	0.043	0.000	0.001	0.006	0.028	0.026	0.020
3	0.041	0.001	0.000	0.005	0.027	0.025	0.019
4	0.037	0.006	0.005	0.000	0.022	0.021	0.014
5	0.016	0.028	0.027	0.022	0.000	0.002	0.008
6	0.017	0.026	0.025	0.021	0.002	0.000	0.007
7	0.024	0.020	0.019	0.014	0.008	0.007	0.000

Interaccions S -S							
	1	2	3	4	5	6	7
1	0.000	0.139	0.126	0.126	0.153	0.146	0.157
2	0.139	0.000	0.014	0.014	0.015	0.009	0.020
3	0.126	0.014	0.000	0.000	0.028	0.023	0.033
4	0.126	0.014	0.000	0.000	0.028	0.023	0.033
5	0.153	0.015	0.028	0.028	0.000	0.007	0.005
6	0.146	0.009	0.023	0.023	0.007	0.000	0.011
7	0.157	0.020	0.033	0.033	0.005	0.011	0.000

SEMBLA_E(DC70.OUT): DC70.ENE

Nombre de cristalls 7

Dimensio vector 6 x 9

	1	2	3	4	5	6	7
1	0.000	4.051	4.665	4.678	4.536	3.943	4.326
2	4.051	0.000	1.215	1.222	1.236	1.070	1.101
3	4.665	1.215	0.000	0.277	1.186	1.690	1.352
4	4.678	1.222	0.277	0.000	1.110	1.625	1.285
5	4.536	1.236	1.186	1.110	0.000	0.832	0.437
6	3.943	1.070	1.690	1.625	0.832	0.000	0.525
7	4.326	1.101	1.352	1.285	0.437	0.525	0.000

1 (20.652)	BEDT-TTF compost neutre	T=298					
2 (18.163)	k-(BEDT-TTF)2Cu[N(CN)2]X	X=Br	T=298	SC			
3 (16.978)	k-(BEDT-TTF)2Cu[N(CN)2]X	X=I	T=298	(E)			
4 (16.967)	k-(BEDT-TTF)2Cu[N(CN)2]X	X=I	T=298	(A)			
5 (17.467)	beta (ET)2I3	T=298K			SC		
6 (18.253)	beta (ET)2IBr2	T=298K				SC	
7 (17.775)	beta (ET)2I2Au	T=298K					SC

Interaccions H -H							
	1	2	3	4	5	6	7
1	0.000	1.048	1.264	1.244	1.191	0.992	1.177
2	1.048	0.000	0.278	0.203	0.227	0.063	0.165
3	1.264	0.278	0.000	0.214	0.075	0.308	0.114
4	1.244	0.203	0.214	0.000	0.224	0.264	0.152
5	1.191	0.227	0.075	0.224	0.000	0.246	0.081
6	0.992	0.063	0.308	0.264	0.246	0.000	0.199
7	1.177	0.165	0.114	0.152	0.081	0.199	0.000

Interaccions H -C		1	2	3	4	5	6	7
1	0.000	1.807	2.035	2.000	1.934	1.647	1.825	
2	1.807	0.000	0.239	0.234	0.240	0.295	0.274	
3	2.035	0.239	0.000	0.074	0.174	0.434	0.304	
4	2.000	0.234	0.074	0.000	0.102	0.378	0.234	
5	1.934	0.240	0.174	0.102	0.000	0.294	0.135	
6	1.647	0.295	0.434	0.378	0.294	0.000	0.178	
7	1.825	0.274	0.304	0.234	0.135	0.178	0.000	

Interaccions H -S		1	2	3	4	5	6	7
1	0.000	1.822	1.932	2.007	2.026	1.820	1.915	
2	1.822	0.000	0.207	0.209	0.212	0.025	0.143	
3	1.932	0.207	0.000	0.122	0.185	0.203	0.073	
4	2.007	0.209	0.122	0.000	0.067	0.205	0.096	
5	2.026	0.212	0.185	0.067	0.000	0.209	0.141	
6	1.820	0.025	0.203	0.205	0.209	0.000	0.138	
7	1.915	0.143	0.073	0.096	0.141	0.138	0.000	

Interaccions C -C		1	2	3	4	5	6	7
1	0.000	2.262	2.588	2.565	2.253	1.937	2.174	
2	2.262	0.000	0.332	0.321	0.465	0.669	0.654	
3	2.588	0.332	0.000	0.057	0.553	0.868	0.761	
4	2.565	0.321	0.057	0.000	0.499	0.819	0.706	
5	2.253	0.465	0.553	0.499	0.000	0.353	0.210	
6	1.937	0.669	0.868	0.819	0.353	0.000	0.238	
7	2.174	0.654	0.761	0.706	0.210	0.238	0.000	

Interaccions C -S		1	2	3	4	5	6	7
1	0.000	1.485	1.812	1.849	2.120	1.798	1.965	
2	1.485	0.000	0.391	0.463	1.026	0.748	0.799	
3	1.812	0.391	0.000	0.085	0.710	0.520	0.487	
4	1.849	0.463	0.085	0.000	0.626	0.452	0.405	
5	2.120	1.026	0.710	0.626	0.000	0.331	0.229	
6	1.798	0.748	0.520	0.452	0.331	0.000	0.186	
7	1.965	0.799	0.487	0.405	0.229	0.186	0.000	

Interaccions S -S		1	2	3	4	5	6	7
1	0.000	1.186	1.521	1.520	1.321	1.248	1.321	
2	1.186	0.000	1.018	1.018	0.323	0.213	0.158	
3	1.521	1.018	0.000	0.001	0.726	1.228	0.949	
4	1.520	1.018	0.001	0.000	0.726	1.228	0.949	
5	1.321	0.323	0.726	0.726	0.000	0.518	0.224	
6	1.248	0.213	1.228	1.228	0.518	0.000	0.306	
7	1.321	0.158	0.949	0.949	0.224	0.306	0.000	

SEMBLA_<W2>(DC70.OUT): DC70.W2

Nombre de cristalls		7		8					
Dimensio vector		3	x	3	x	4	5	6	7
1	0.000	3.794	3.831	3.973	4.021	3.530	3.553		
2	3.794	0.000	0.811	0.830	1.224	1.229	1.166		
3	3.831	0.811	0.000	0.515	1.210	1.469	1.302		
4	3.973	0.830	0.515	0.000	1.089	1.343	1.195		
5	4.021	1.224	1.210	1.089	0.000	0.685	0.553		
6	3.530	1.229	1.469	1.343	0.685	0.000	0.225		
7	3.553	1.166	1.302	1.195	0.553	0.225	0.000		

1	(12.063)	BEDT-TTF compost neutre	T=298			
2	(10.319)	k-(BEDT-TTF)2Cu[N(CN)2]X	X=Br	T=298	SC	
3	(9.612)	k-(BEDT-TTF)2Cu[N(CN)2]X	X=I	T=298	(E)	
4	(9.560)	k-(BEDT-TTF)2Cu[N(CN)2]X	X=I	T=298	(A)	
5	(9.761)	beta (ET)2I3	T=298K		SC	
6	(10.318)	beta (ET)2IBr2	T=298K		SC	
7	(10.139)	beta (ET)2I2Au	T=298K		SC	

Oscil.lador		H						
	1	2	3	4	5	6	7	
1	0.000	2.510	2.433	2.556	2.543	2.260	2.261	
2	2.510	0.000	0.248	0.210	0.388	0.518	0.460	
3	2.433	0.248	0.000	0.444	0.434	0.595	0.512	
4	2.556	0.210	0.444	0.000	0.456	0.510	0.477	
5	2.543	0.388	0.434	0.456	0.000	0.373	0.331	
6	2.260	0.518	0.595	0.510	0.373	0.000	0.095	
7	2.261	0.460	0.512	0.477	0.331	0.095	0.000	

Oscil·lador		C						
	1	2	3	4	5	6	7	
1	0.000	1.834	2.016	1.925	1.788	1.398	1.494	
2	1.834	0.000	0.279	0.326	0.851	0.925	0.880	
3	2.016	0.279	0.000	0.149	0.742	0.929	0.860	
4	1.925	0.326	0.149	0.000	0.632	0.806	0.738	
5	1.788	0.851	0.742	0.632	0.000	0.399	0.309	
6	1.398	0.925	0.929	0.806	0.399	0.000	0.106	
7	1.494	0.880	0.860	0.738	0.309	0.106	0.000	

Oscil·lador		S						
	1	2	3	4	5	6	7	
1	0.000	2.175	2.165	2.355	2.550	2.323	2.298	
2	2.175	0.000	0.720	0.734	0.790	0.621	0.610	
3	2.165	0.720	0.000	0.214	0.852	0.970	0.831	
4	2.355	0.734	0.214	0.000	0.761	0.945	0.811	
5	2.550	0.790	0.852	0.761	0.000	0.413	0.318	
6	2.323	0.621	0.970	0.945	0.413	0.000	0.174	
7	2.298	0.610	0.831	0.811	0.318	0.174	0.000	

G.3.2 Distribucions radials

Es presenten aquí les funcions de distribució radial $G(r)$ pels contactes H···anió, H···H, H···S i S···S i pels cristalls de la **Taula G.1**, amb la doble finalitat d'il·lustrar les anàlisi de semblances i veure'n els detalls estructurals.

Observem en la sèrie de compostos β -(BEDT-TTF)₂X₃ que el primer pic de la distribució H···anió apareix, en tots els superconductors, a una distància de tres angstroms, mentre que per a la resta de compostos apareix a distàncies de l'ordre de dos i mig. Aquests és un fet especialment important perquè s'han associat valors grans d'aquesta distància, amb la presència de fonons lleugers, involucrats en la superconductivitat. Observem també que pel I₂Au, el superconductor de temperatura crítica més alta de la sèrie, el pic és a una distància lleugerament més gran. Vegi's en la XXX la freqüència associada a l'oscil·lador H. Observem a través d'aquestes gràfiques i de la taula de freqüències la correlació *distàncies llargues-fonons lleugers*. Per altra banda pels

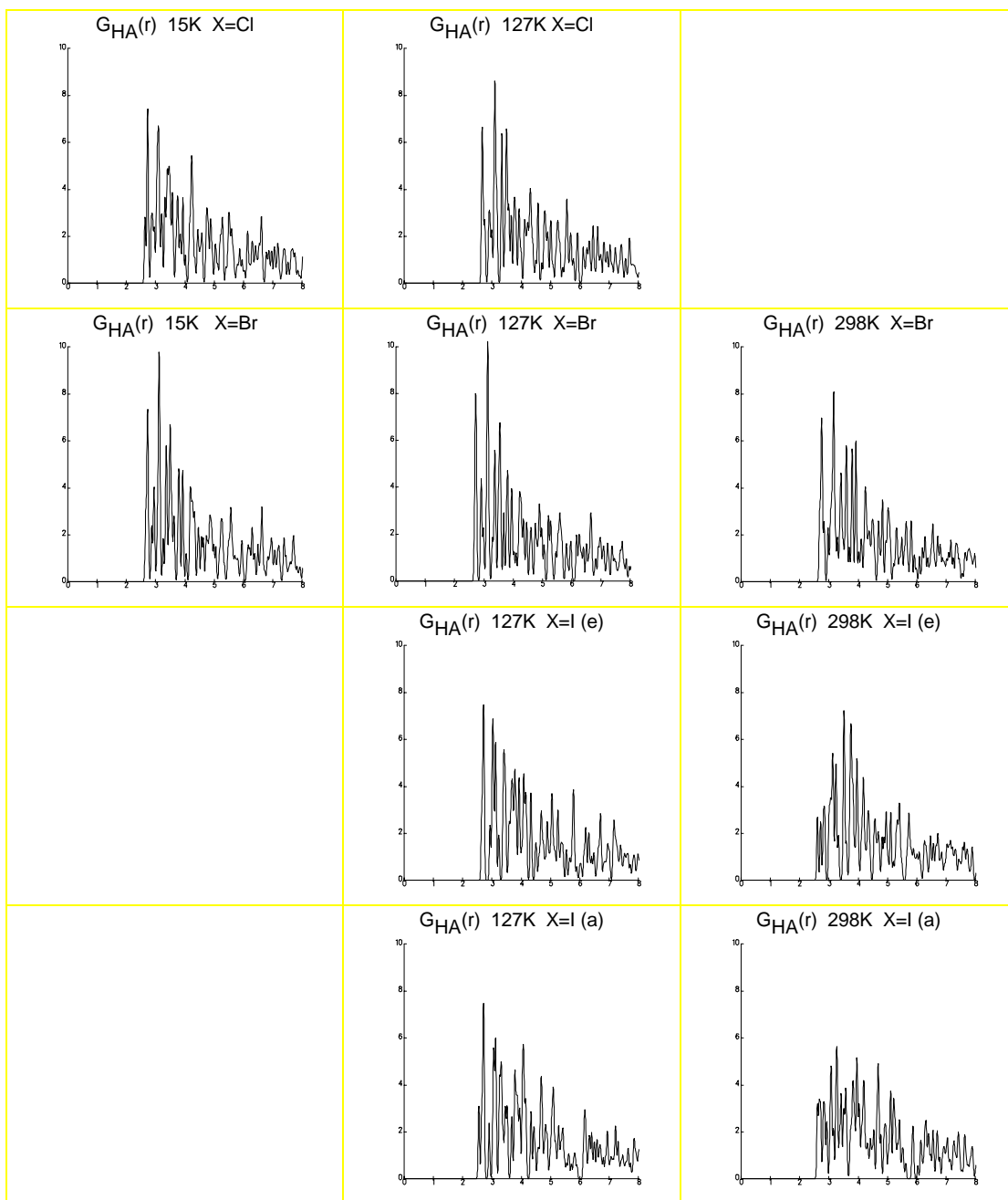
compostos κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X (on s'ha pres com anió tot el polímer) no s'hi dóna aquest tipus de correlació de forma clara com per a poder correlacionar-ho qualitativament amb la temperatura crítica.

És interessant observar també la interacció S...S, present en tots aquests compostos i similar entre els superconductors κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl i κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br, amb un pic molt intens (gran nombre de contactes) a la distància de 3.5 Å. Contràriament, pel κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]I és significativament més ample (dispersió en els contactes). D'aquí es desprèn que, en les dues primeres estructures, els àtoms de sofre apareixen ordenats, en quant que cada àtom presenta estrictament les mateixes distàncies.

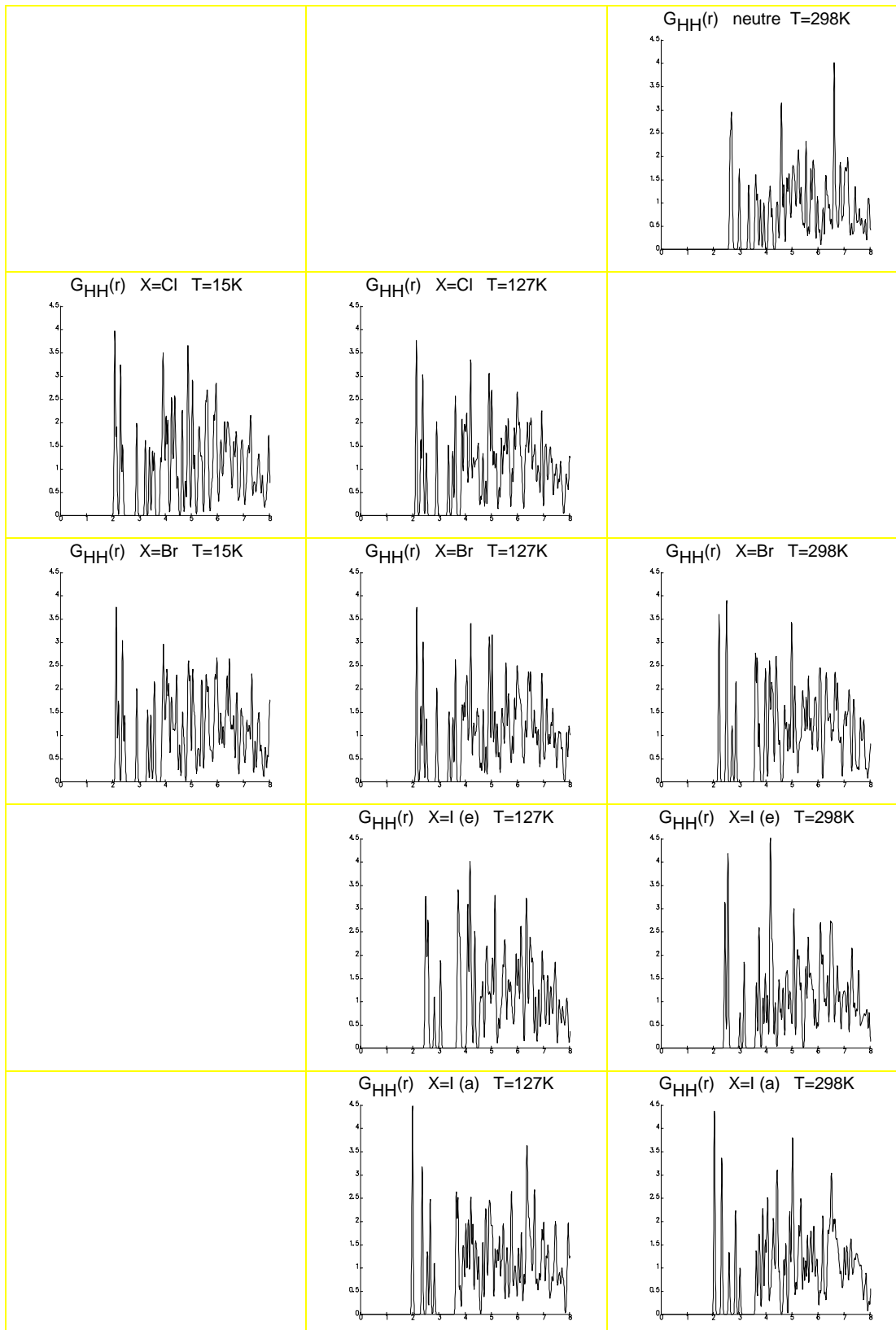
En comparar les estructures superconductores de la sèrie β -(BEDT-TTF)₂X₃, es comprova que aquest pic a 3.5 Å també es troba present. Això significa que la distància intra-columnes és la mateixa que entre columnes, donat lloc a una estructura reticular, amb les bandes electròniques bidimensionals.¹²⁴ Pels superconductors β -(BEDT-TTF)₂X₃ aquest ordre també es produeix a distàncies llargues. S'observa un segon pic a 6.5 Å, que en les estructures no-superconductores, o no apareix, o apareix a distàncies significativament diferents, o apareix quan el primer pic és a distàncies inferiors (distàncies intra-columnes menors que entre columnes).

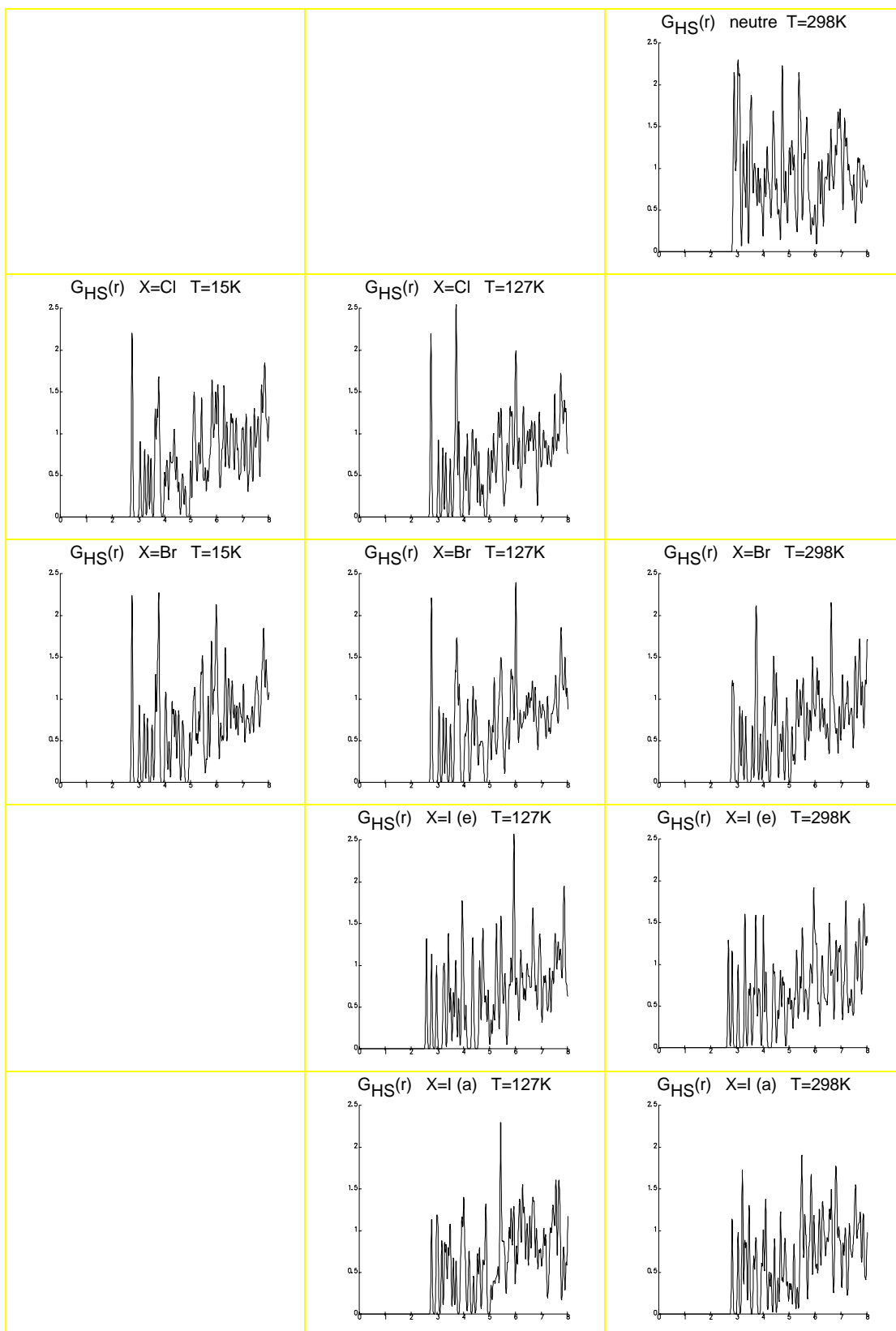
Observant aquestes distribucions i l'anàlisi de semblances marcat en negreta de la secció anterior, podríem preguntar-nos si l'absència de superconductivitat en el κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]I podria ser deguda, no només a la

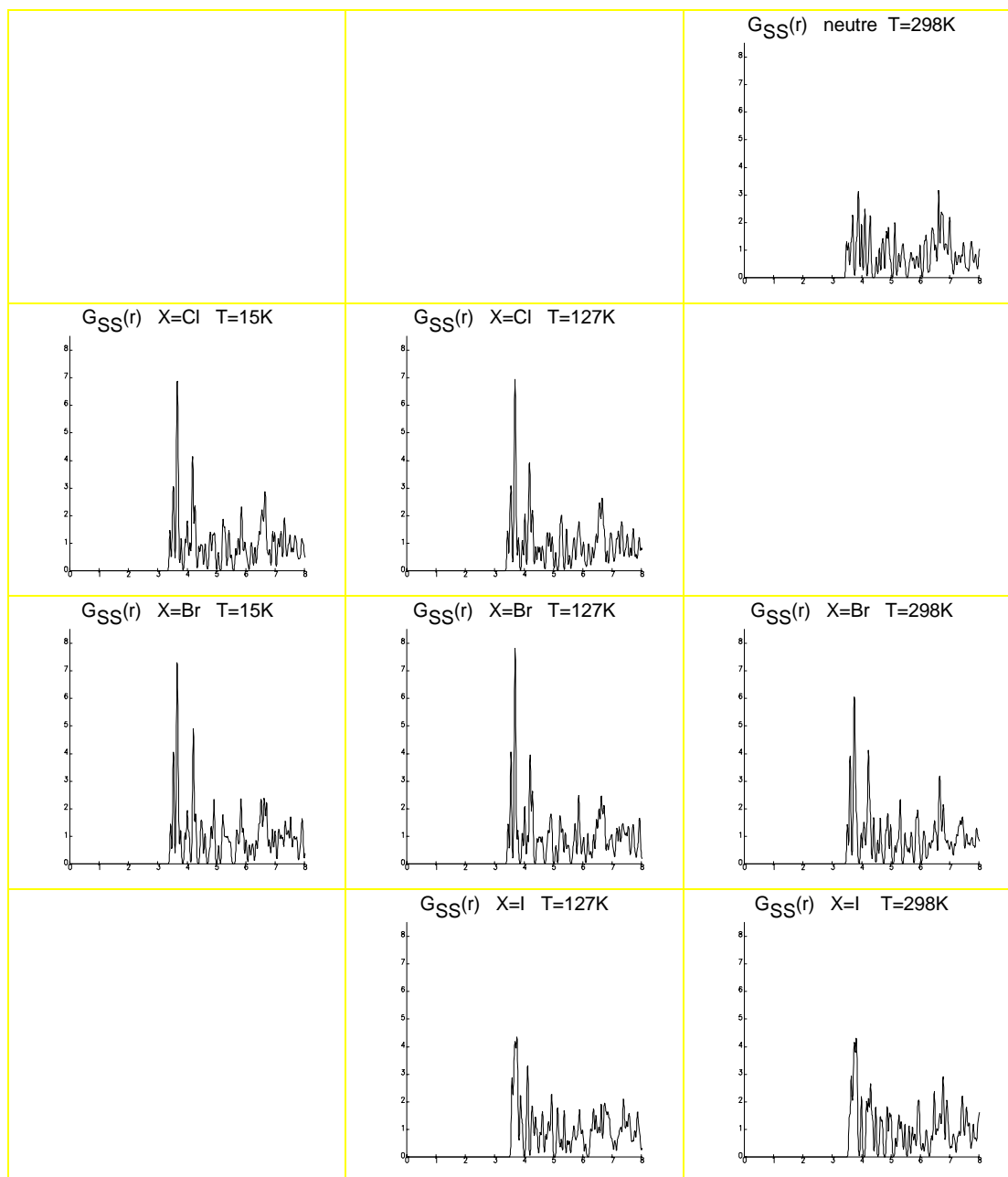
presència de grups metilens desordenats, en termes cristal·logràfics, sinó també a diferències en l'ordre radial dels sofres.

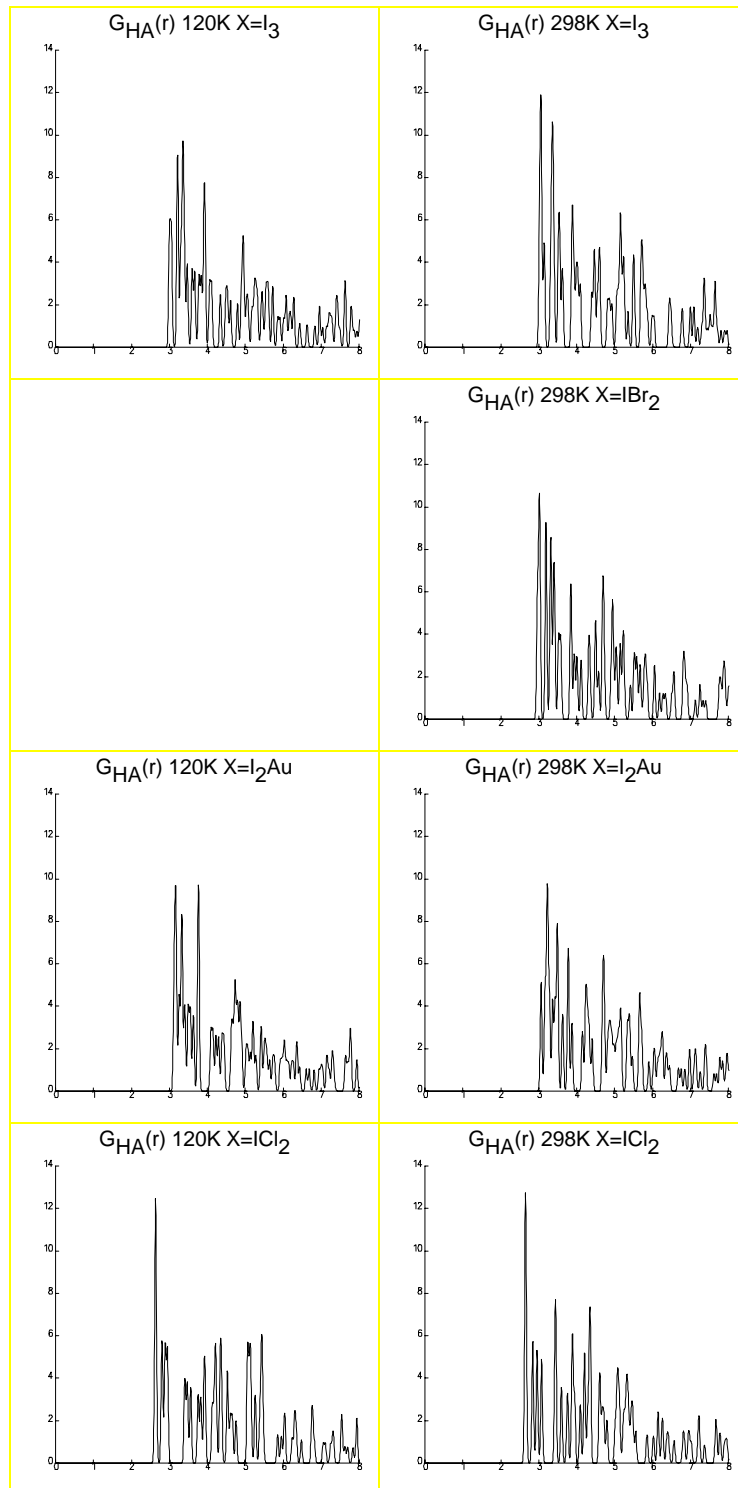
DISTRIBUCIONS RADIALS H-anió κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]X

DISTRIBUCIONS RADIALS H-H κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]X

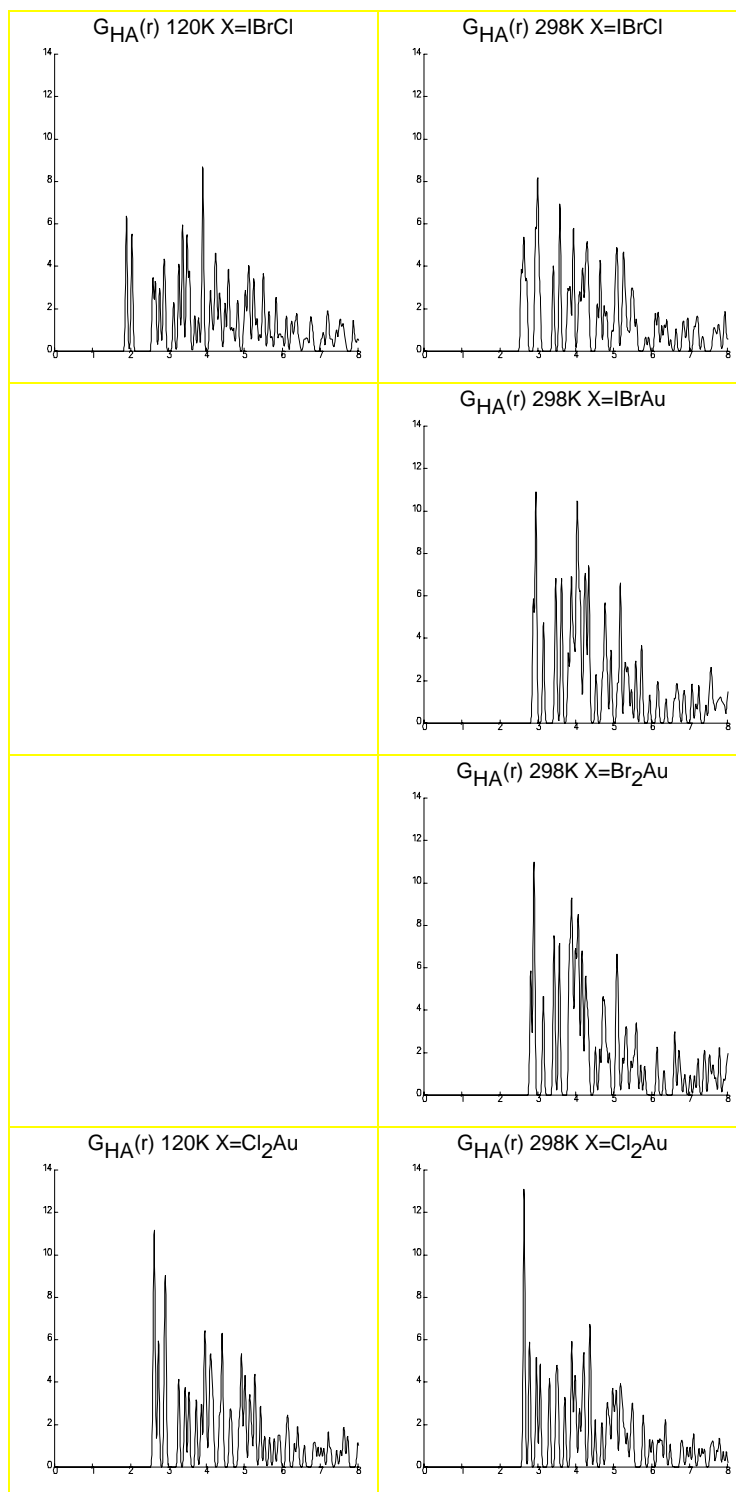


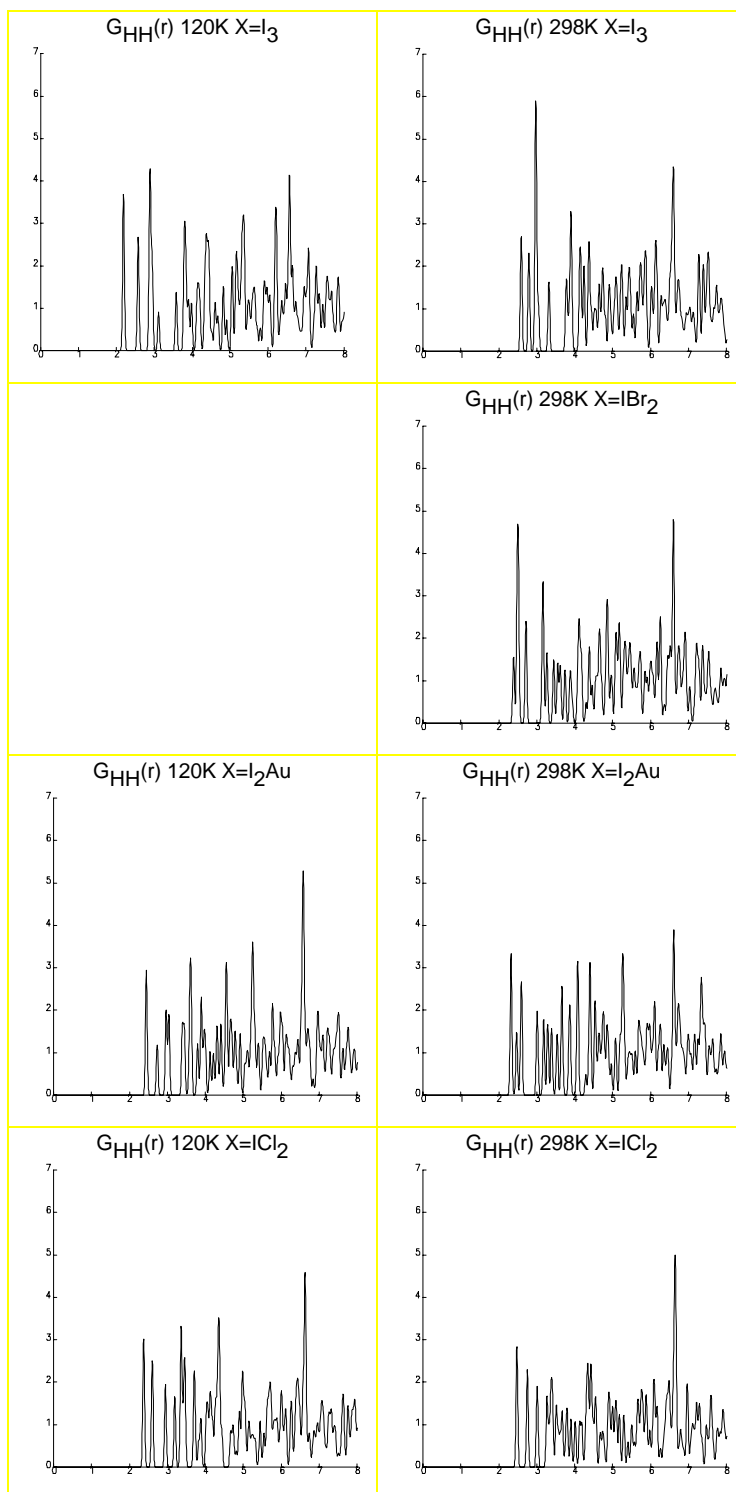
DISTRIBUCIONS RADIALS H-S κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]X

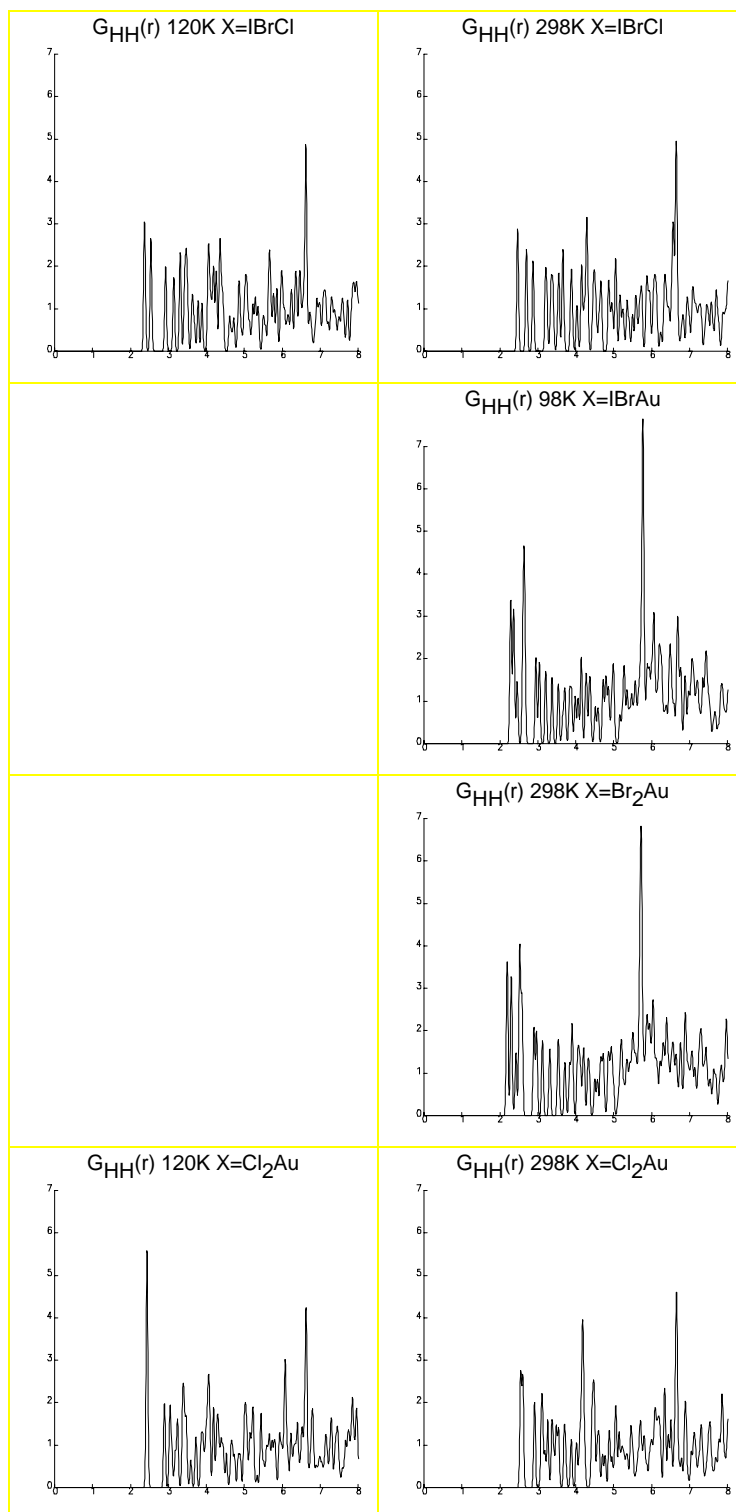
DISTRIBUCIONS RADIALS S-S κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]X

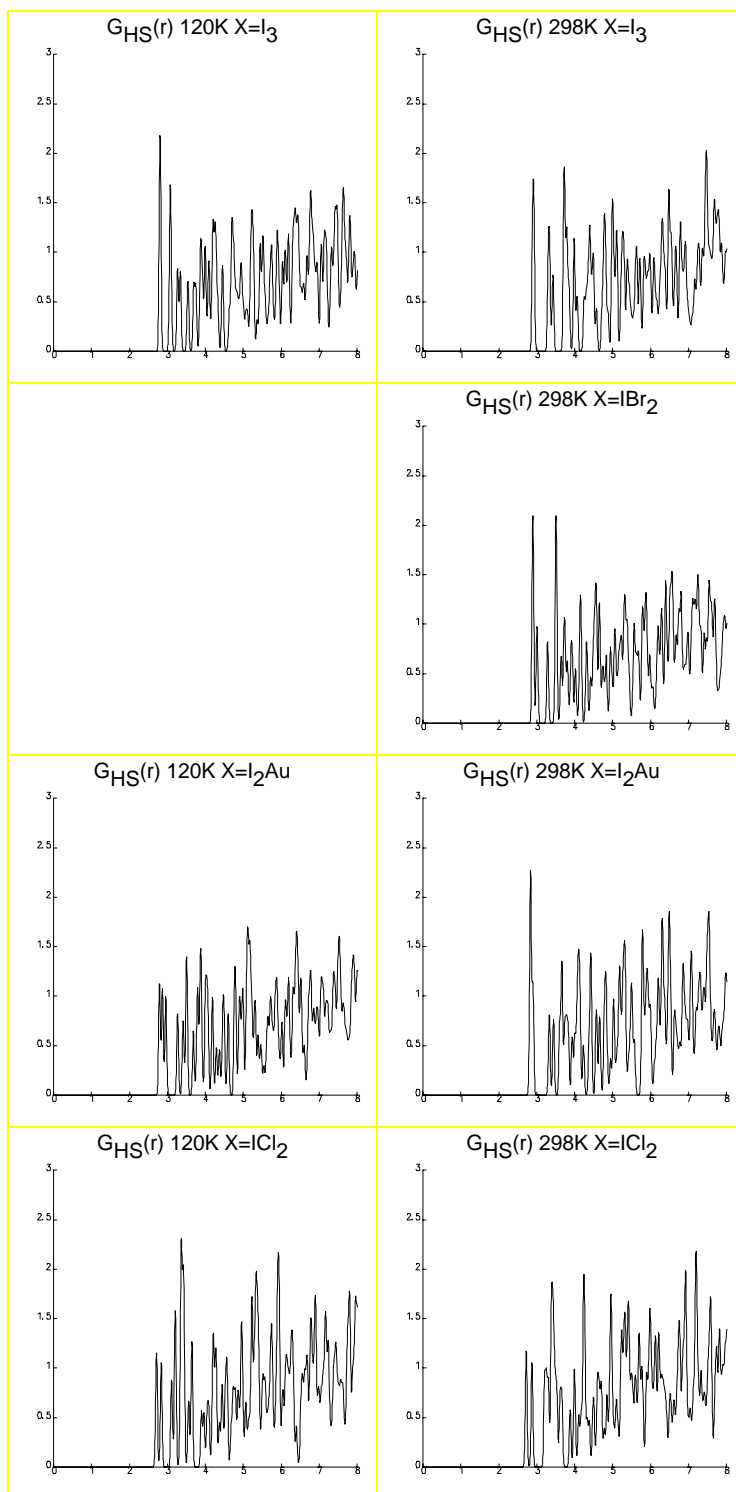
DISTRIBUCIONS RADIALS H-anió $\beta\text{-(ET)}_2\text{X}_3$ 

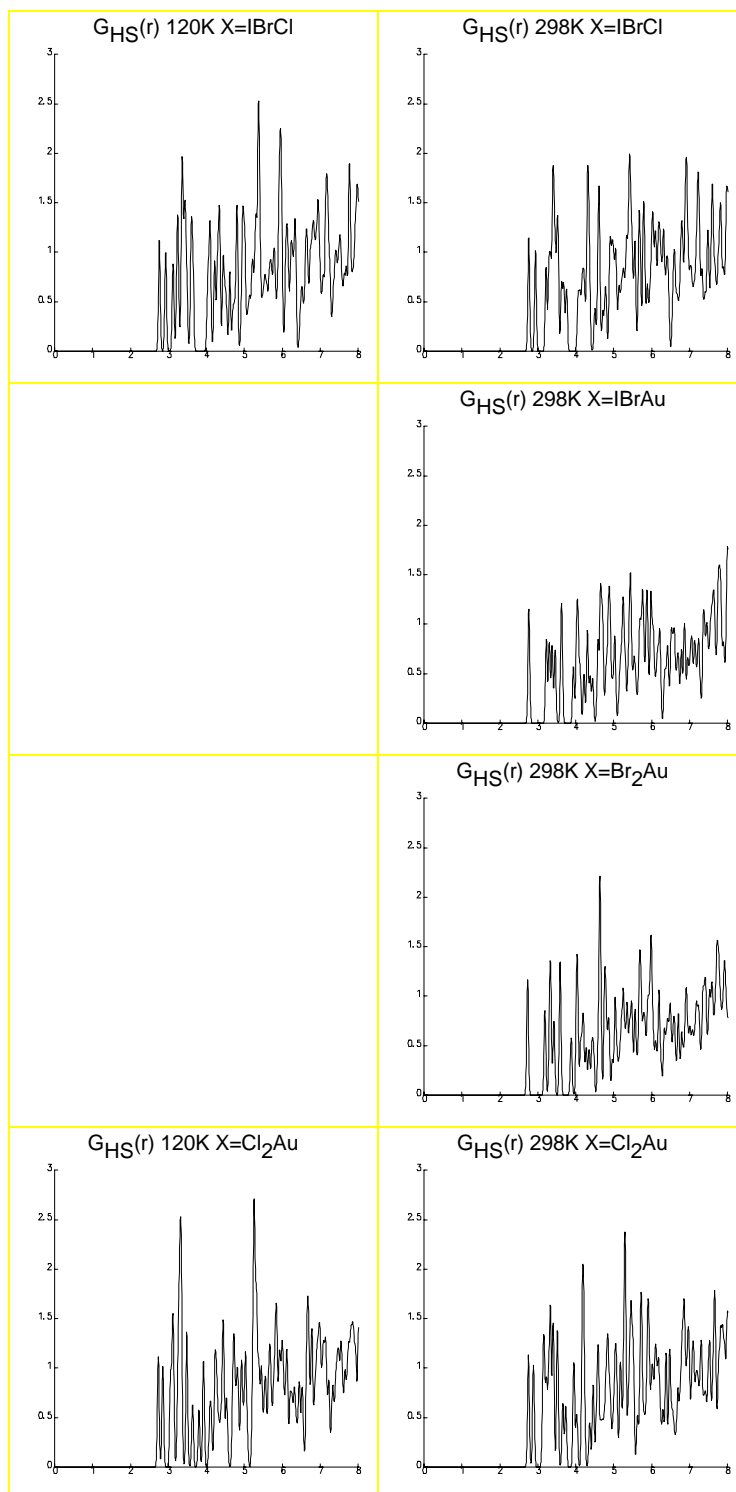
DISTRIBUCIONS RADIALS H-anió β -(ET)₂X₃

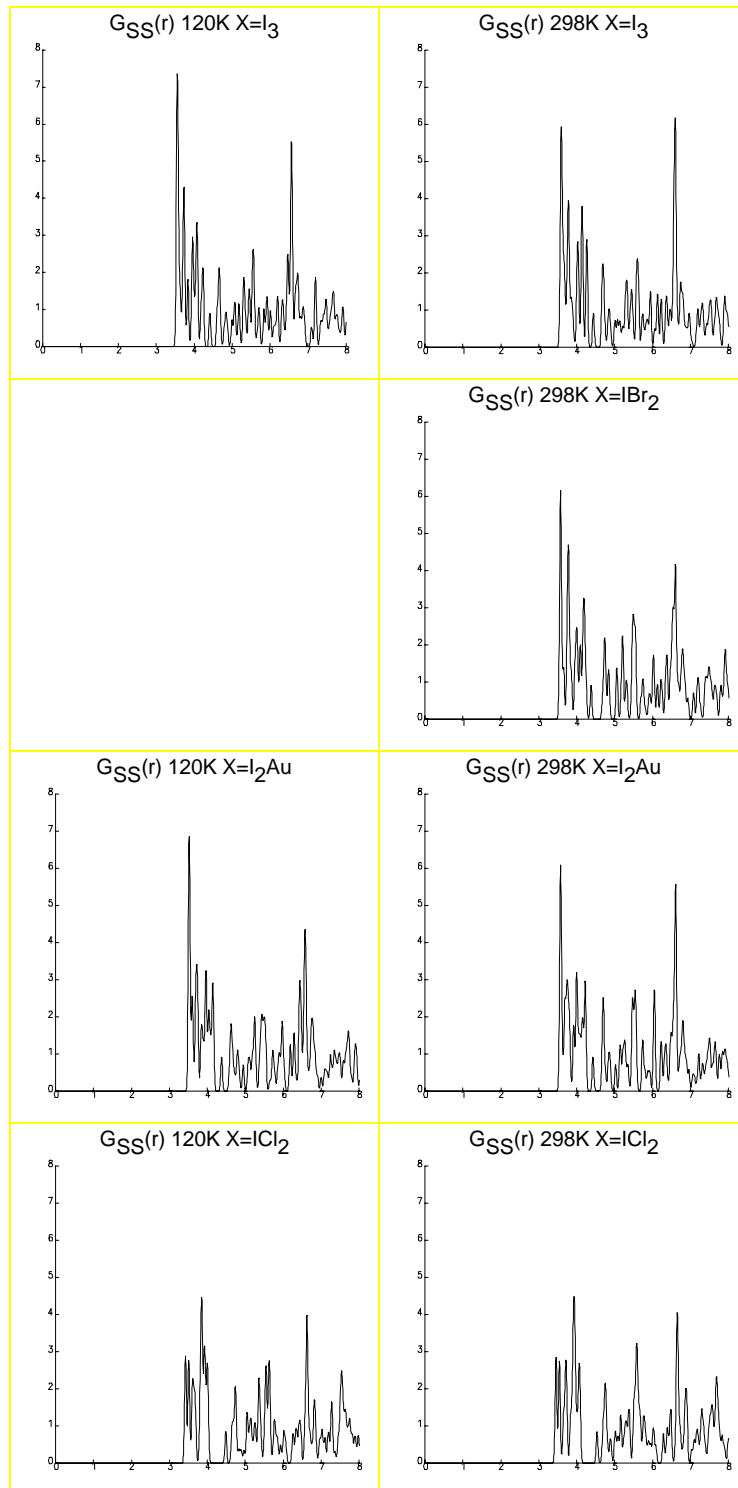


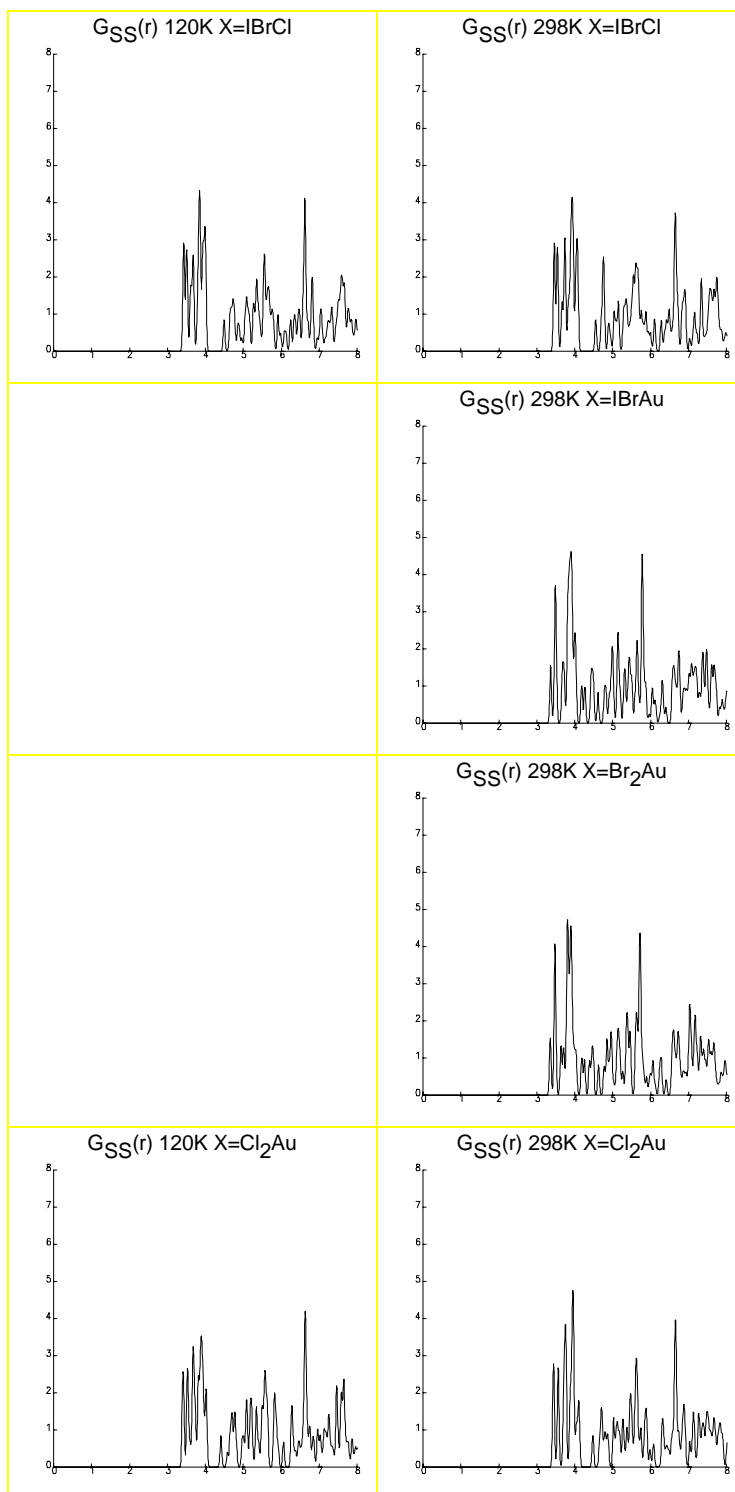
DISTRIBUCIONS RADIALS H-H β -(ET)₂X₃

DISTRIBUCIONS RADIALS H-H β -(ET)₂X₃

DISTRIBUCIONS RADIALS H-S β -(ET)₂X₃

DISTRIBUCIONS RADIALS H-S β -(ET)₂X₃

DISTRIBUCIONS RADIALS S-S β -(ET)₂X₃

DISTRIBUCIONS RADIALS S-S β -(ET)₂X₃

H. CONCLUSIONS

El concepte *semblança*, tot i admetre diferents quantificacions, és de natura ambigua. Probablement, el lector conegui algunes figures habituals en textos bàsics de psicologia, de les que la ment de l'observador en percep més d'un objecte. M'estic referint a una figura, en blanc i negre, on s'hi observa una copa o el perfil de dues cares mirant-se, depenent de si hom considera el fons de color blanc o bé de color negre. També és habitual la caricatura d'una cara, que l'observador farà *semblant* tant a la d'una dona jove, com a la d'una dona gran. La semblança molecular, fonamentada en descripcions matemàtiques de les molècules, possiblement s'escapi d'aquestes ambivalències inherents a la teoria de la percepció. Tanmateix, i estrictament, qualsevol mesura de semblança molecular és heurística, en quant que hom en desconeix els termes, físics, químics i matemàtics, rellevants en les relacions estructura-propietat, i en quant que és l'objecte de la semblança el descobriment d'aquestes relacions.

Al llarg d'aquesta tesi s'han tractat dos aspectes de la semblança molecular, que s'originen en dues descripcions o representacions diferents d'*estructura*. La primera descripció la constitueixen les funcions de densitat de probabilitat electrònica, en llur relació als efectes espacials de les interaccions

l·ligand-receptor i a les analogies dels àtoms en molècules, i inscrita pròpiament en la *semblança molecular quàntica*; mentre que la segona descripció es fonamenta en les funcions radials de distribució atòmica, lligades a les interaccions electró-fonó, i constituents de la *semblança d'estructures cristal·lines*.

En el primer d'aquests aspectes, el que es refereix a la semblança molecular quàntica, aquesta tesi conté principalment les aportacions següents:

- **Model de densitats electròniques *Atomic Shell Approximation*.** L'algorisme *ASA*, en la seva implementació en el programa *ASAC*, constitueix un procediment d'ajust de densitats electròniques, automàtic, precís i independent de la base de representació de les densitats originals. Les densitats *ASA* són simples i suficientment acurades per possibilitar l'avaluació pràctica i rutinària de mesures de semblança molecular quàntica. Aquestes distribucions electròniques apareixen també útils en modelar densitats promoleculars i densitats dinàmiques. Les aproximacions promoleculars faciliten l'avaluació de mesures de semblança, en prescindir de la determinació i ajust de les densitats electròniques, sense afectar notòriament els valors de les mesures. Per altra banda, la comparació de les densitats dinàmiques respecte de les estàtiques ha permès analitzar el reordenament de la distribució electrònica afectada pels desplaçaments vibracionals dels nuclis, d'acord al que constituiria una manifestació del *Principi quàntic de Le Chatelier*. Finalment, la utilitat del model pseudo-atòmic *ASA* és palesa en la deducció dels algorismes de ma-

ximització global de la funció de semblança i en la parametrització lorentzi-ana de les integrals de semblança.

- **Maximitzadors globals de les mesures de semblança molecular quàntica.** Els diferents nivells d'aproximació en la maximització global de la funció de semblança quàntica, implementats en el programa *ASASim*, són procediments ràpids, robustos i fiables per la identificació de sobreposicions moleculars i avaluacions de mesures de semblança. Apareix suficientment establerta la millora quantitativa en eficiència i convergència respecte metodologies generals, basades en algorismes *simplex* i en exploracions estocàstiques. La present contribució al desenvolupament de maximitzadors globals repercuteix tant en la teoria de la semblança molecular quàntica, com en la pràctica de les relacions quantitatives estructura-activitat. Respecte els aspectes teòrics, els maximitzadors globals esdevenen eines fonamentals en l'avaluació de mesures de semblança, puix que aquestes s'identifiquen amb els valors dels màxims globals, a fi de possibilitar-ne una definició unívoca i independent dels sistemes de referència de les molècules a comparar. Els algorismes presentats constitueixen alhora una via d'identificació sistemàtica dels diferents màxims locals de la funció de semblança. En la pràctica de les relacions estructura-activitat, aquests avenços possibiliten la implementació eficient de mesures de semblança quantitatives, i, paral·lelament, proporcionen una metodologia totalment automàtica d'alineació molecular.

Respecte la semblança en estructures cristal·lines, la principal aportació d'aquesta tesi és la pròpia definició de semblança, específica per la comparació dels conceptes de *suavitat* o *softness* de les estructures. La metodologia presentada, en aplicar-se a l'anàlisi de sals de BEDT-TTF, evidencia correlacions estructurals entre sals superconductores i no superconductores, en consonància amb les hipòtesis apuntades a la literatura sobre la rellevància de determinades interaccions.

I. APÈNDIX

Aquest apèndix conté el codi íntegre del programa *ASAC*. El codi s'inclou per a complementar la descripció de l'algorisme *ASA* i del fitxer de comandes *asac.cmd*, descrits en el capítol D, i oferir alhora una visió transparent del procés de càlcul *ASA*. El programa *ASAC* ha estat escrit en Fortran 77. El seu funcionament ha estat comprovat en els compiladors NDP/Fortran en MS-DOS, i en els compiladors de les plataformes Unix Silicon Graphics, IBM i Cray YMP, usant en cada cas les opcions de màxima optimització corresponents a cada compilador.

```

*-----
*                PARAMETERS FOR PROGRAM ASAC.F
*-----
*
*
*   parameter (maxmem=700000)           ! Working Array Dimension
*   parameter (nelem=103)              ! Number of chemical elements
*   parameter (thold=0.0000001d0)     ! Threshold for integration
*
* Numbers and Constants
*
*   parameter (pi=3.1415926535897932385d0, pipi=pi+pi, pi2=pi*pi)
*   parameter (pi3=pi*pi*pi)
*   parameter (pi12=pi/2)
*   parameter (sqrt_pi=1.772453851d0, sqrt_pi2=sqrt_pi/2)
*   parameter (pi32=pi*sqrt_pi)
*   parameter (pi52=pi*pi32)
*   parameter (zero=0.0d0, one=1.0d0, two=2.0d0, three=3.0d0, four=4.0d0)
*   parameter (five=5.0d0, seven=7.0d0, eight=8.0d0)
*   parameter (ten=10.0d0)
*   parameter (half=0.50d0, threetwo=three/two, threefour=three/four)
*   parameter (fourthree=four/three)
*   parameter (fivefour=five/four)
*   parameter (onethree=one/three)
*   parameter (onefour=one/four)
*   parameter (seventwo=seven/two)
*   parameter (potwo=0.20d0)
*   parameter (tenm4=1.0d-4, tenm8=1.0d-8, tenm12=1.0d-12)
*
*
* Miscellaneous (for subroutine necesser)
*
*   parameter (maxq=6) ! s p d f g h i
*                   ! 0 1 2 3 4 5 6
*                   ! 1 3 6 10 15 21 28
*   parameter (maxq2=maxq+maxq, maxq4=maxq2+maxq2)
*   parameter (maxq6=maxq2+maxq2+maxq2)
*   parameter (maxfak=170) ! Maximum: 170 in real*8 and 1754 in real*16
*                   !                   33 when using real*8 in the VAX
*   parameter (maxsfak=19)
*   parameter (maxsf=300)
*   parameter (maxcombi=29)
*
* Machine Dependent Parameters for Memory Allocation
*
*   parameter (nllr8=8)           ! Logical*1 in a Real*8
*   parameter (ni2r8=4)          ! Integer*2 in a Real*8
*   parameter (ni4r8=2)          ! Integer*4 in a Real*8
*-----

```



```

read(ncmd,'(a)') commands
call lowca(commands)
write(*,*) commands
write(*, '(//,1x,79a,//)') ('-',i=1,79)
write(*,*) comen
write(*, '(//)')
*
call fitpar(ncmd,commands)
*
*
rewind(ncmd)
read(ncmd,'(a)') file
read(ncmd,'(a)') file
read(ncmd,'(a)') file
do while (file.ne.' ')
*
*
fileout=file(1:lonc(file))//'.out'
fileedf=file(1:lonc(file))//'.edf'
filefdf=file(1:lonc(file))//'.fdf'
filefck=file(1:lonc(file))//'.fck'
*
write(*, '(//)')
*
if(index(commands,'/g94').ne.0) then
  write(*, '(1x, 'Processing File: ',a15)') filefck
  call READCHK(wa, nedf, fileedf, nfck, filefck, nscr, ierr)
  if(ierr.gt.0) stop 'Error in G94 Format Check Point File.'
end if
*
*-----
* MEMORY ALLOCATION
*-----
*
write(*, '(1x, 'Processing File: ',a15)') fileedf
*
iendwa=0
call PREREAD(fileedf, nedf, na, nfunc, nd1, nd2, wa(1), ierr)
if(ierr.gt.0) then
  write(*,*) 'Error in subroutine PREREAD'
  stop
end if
nas=(na*na+na)/2
nd1s=(nd1*nd1+nd1)/2
nd2s=(nd2*nd2+nd2)/2
nfuncs=(nfunc*nfunc+nfunc)/2
*
* Permanent data
*
ir=iendwa+1
idsq=ir+3*na
idfunn=idsq+nas
idfunmc=idfunn+na
iffunn=idfunmc+na
iffunmc=iffunn+na
iex2=iffunmc+na
ic2=iex2+nd2
icnor2=ic2+nd2
it=icnor2+nd2
igrad=it+nd2
is=igrad+nd2
inat=is+nd2s
ilcen2=inat+InToWP(na, ni2r8)
iendwa=ilcen2+InToWP(nd2, ni2r8)-1
*
* Scratch data
*
idmp=iendwa+1
iex1=idmp+nfuncs
icl=iex1+nd1
idm=icl+nd1
inq=idm+nd1s
ilcen1=inq+InToWP(3*nd1, ni2r8)
imcen=ilcen1+InToWP(nd1, ni2r8)
ilfunc=imcen+InToWP(nd1, ni2r8)
iendA=ilfunc+InToWP(nd1, ni4r8)-1
*
isi=iendwa+1
itinvs=isi+nd2s
isnewi=itinvs+nd2s
igradp=isnewi+nd2s
ign=igradp+nd2
isn=ign+nd2
itp=isn+nd2

```

```

ist=itp+nd2
isnew=ist+nd2
itnew=isnew+nd2s
ignnew=itnew+nd2
izfun=ignnew+nd2
iendB=izfun+InToWP(nd2,nllr8)-1
*
iendwa=max(iendA,iendB)
write(*,'(1x,'Working Scratch Memory: ',i8,' W.',
+      5x,'Required: ',i8,' W.))' ) maxmem,iendwa
if(iendwa.gt.maxmem) stop 'Not Enough Room in Working Array.'
*
-----
*   PERFORMING ATOMIC SHELL APROXIMATION FITTING
*-----
*
if(index(commands,'/no_fit').ne.0) then
*
write(*,*) '/No_Fit Option:  Fitting not performed.'
*
else
*
call ASA(fileout,nout,fileedf,nedf,filefdf,nfdf,commands,comen,
+      na,nas,nfunc,nfuncs,ndl,ndls,nd2,nd2s,
+      wa(ir),wa(idsq),wa(idfunn),wa(idfunmc),wa(iffunn),
+      wa(iffunmc),wa(iex2),wa(ic2),wa(icnor2),wa(it),
+      wa(igrad),wa(is),wa(idmp),wa(iex1),wa(ic1),wa(idm),
+      wa(isi),wa(itinv),wa(isnewi),wa(igradp),wa(ign),
+      wa(isn),wa(itp),wa(ist),wa(isnew),wa(itnew),wa(ignnew),
+      wa(inat),wa(ilcen2),wa(inq),wa(ilcen1),wa(imcen),
+      wa(ilfunc),wa(izfun))
*
end if
*
read(ncmd,'(a)') file
*
*
end do
*
-----
*   END OF PSMFIT PROGRAM
*-----
*
close(ncmd)
*
write(*,'(///,1x,79a)') ('-',i=1,79)
write(*,'(/,5x,'Programm ASAC ended.',/))' )
write(*,'(1x,79a)') ('-',i=1,79)
*
*
end
*
-----
*_*
*-----
*   SUBROUTINE ASA
*
+      (fileout,nout,fileedf,nedf,filefdf,nfdf,commands,comen,
+      na,nas,nfunc,nfuncs,ndl,ndls,nd2,nd2s,
+      r,dsq,dfunn,dfunmc,ffunn,ffunmc,ex2,c2,cnor2,t,
+      grad,s,dmp,ex1,c1,dm,si,tinv,snewi,gradp,gn,
+      sn,tp,st,snew,tnew,gnew,nat,lcen2,nq,lcen1,
+      mcen,lfunc,zfun)
*-----
*   Fitting Molecular Electron Density to a linear combination of
*   Gaussian 1S Functions.
*   Coefficients are restricted to be positive.
*-----
*
*   DECLARATIONS
*-----
*
implicit real*8 (a-h,o-z)
include 'asac.h'
*
character*2  simb(nelem)
character*34 lfit
character*36 blis(nelem)
character*80 linia
character*(*) commands,comen
character*(*) fileout,fileedf,filefdf
integer*2  lcen1(nd1),mcen(nd1),nq(3,nd1),lcen2(nd2)
integer*2  nat(na)

```

```

logical*1 lneg
integer*2 nfinb(nelem)
logical*1 zfun(nd2)
*
common/symb/simb,nfinb
common/basis/blis,ibasnew,irudenb,iothera,iuserpa,iendpar
common/sfak/isf(-1:maxsfak)
common/fak/ifa(0:maxfak)
common/combinat/ic(0:maxcombi,0:maxcombi)
*
dimension r(3,na),dsq(nas)
dimension dfunn(na),dfunmc(na),ffunn(na),ffunmc(na)
dimension ex1(nd1),c1(nd1),lfunc(nd1),dm(nd1s)
dimension ex2(nd2),c2(nd2),cnor2(nd2),t(nd2),grad(nd2),gradp(nd2)
dimension s(nd2s),si(nd2s),snew(nd2s),snewi(nd2s),tinv(nd2s)
dimension gn(nd2),sn(nd2),tp(nd2),st(nd2),tnew(nd2),gnnew(nd2)
dimension dmp(nfuncs)
*
-----
*      INITIALIZING FITTING COMPUTATION
*-----
*
open(unit=nout,file=fileout,status='unknown',access='sequential',
+   form='formatted')
*
call READINP(fileedf,nedf,na,nat,nel,r,nfuncs,lfunc,nd1,
+   nd1s,nq,c1,ex1,lcen1,dm,dmp,ierr)
if(ierr.gt.0) then
write(*,*) 'Error in subroutine READINP'
return
end if
call ATDIS(na,nas,r,dsq)
call DENSBAS(commands,na,nat,nd2,lcen2,ex2,ierr)
if(ierr.gt.0) return
*
write(nout,'(80a)') ('-',i=1,80)
write(nout,'(/,30x,'A S A C',/))
write(nout,'(/,17x,'Molecular Electron Density Fitting Program',
+   /))
write(nout,'(80a)') ('-',i=1,80)
write(nout,'(a)') fileedf
write(nout,'(a)') commands
write(nout,'(a)') comen
write(nout,'(80a)') ('-',i=1,80)
write(nout,'(/)')
write(nout,'(''Delta Operator Fitting in file ''',a15,/)) fileedf
write(nout,100) 'Number of Functions:      ',nfunc
write(nout,100) 'Number of Primitives:      ',nd1
write(nout,100) 'Number of Fitting Functions:',nd2
write(nout,100) 'Number of Electrons:      ',nel
write(nout,100) 'Number of Atoms:          ',na
write(nout,'(/,''Cartesian Atomic Coordinates (a.u.)'')')
do i=1,na
write(nout,'(10x,i2,5x,a2,3(3x,f13.8))') i,simb(nat(i)),r(1,i),
+   r(2,i),r(3,i)
end do
*
100 format(a28,i6)
*
-----
*      COMPUTING EXACT DENSITY MATRIX INFORMATION
*-----
*
open(unit=nedf,file=fileedf,status='old',access='sequential',
+   form='formatted')
*
if(LOCATE(nedf,'Self-similarity',linia,ierr).gt.0) then
write(*,*) 'ERROR:  'Self-similarity' not found in EDF.'
return
end if
if(index(commands,'/read_cts').eq.0.or.
+   index(commands,'/g94').ne.0) then
call ABCD(nd1,nd1s,na,nas,ex1,lcen1,r,nq,dm,dd,nexcl,
+   nnexcl,dsq,mcen)
backspace(nedf)
write(nedf,'(''Self-similarity'',30x,e22.15)') dd
write(nedf,'(80a)') ('-',i=1,80)
else
read(linia,'(45x,e22.15)') dd
end if
*
close(nedf)
*
-----

```

```

*      RENORMALIZING ELECTRON DENSITY IF REQUIRED
*-----
*
  if(index(commands,'/norm_dm').eq.0) then
    nnorm=nel
    scal=one
  else
    nnorm=1
    scal=float(nel)
    do i=1,nd1s
      dm(i)=dm(i)/scal
    end do
    dd=dd/scal**2
  end if
  call EXCINF(na,nas,nat,nd1,nd1s,ex1,nq,lcen1,r,dm,elec,dfunn,
+           dfunmc,scal,dsq)
  if(abs(elec-float(nnorm)).gt.tenm4) write(*,*)
+ 'Warning: Possible error in input electron density.'
*
*-----
*      OVERLAP INTEGRAL COMPUTATION
*-----
*
  call OIFF(nas,nd2,nd2s,cnor2,ex2,lcen2,s,dsq)
  call OIFE(na,nas,r,nd1,nd1s,ex1,nq,dm,lcen1,nd2,cnor2,ex2,lcen2,
+         t,nexc2,nnexc2,dsq)
*
*-----
*      NONRESTRICTED FITTING TO ELECTRON DENSITY
*-----
*
  lfit='Overlap Default Fitting      EQI= '
  eqidef=URFIT(dd,nd2,nd2s,c2,s,si,tinv,t)
  write(nout,'(//)')
  write(nout,('EXCLUDING TERMS IN INTEGRAL COMPUTATION'))
  if(index(commands,'/read_cts').eq.0.or.
+   index(commands,'/g94').ne.0) then
    write(nout,(1x,i10,1x,'non-excluded and ',i10,1x,
+             'excluded in exact selfsimilarity'))
    nnexc1,nexc1
  end if
  write(nout,(1x,i10,1x,'non-excluded and ',i10,1x,
+             'excluded in fitted-exact integrals'))
  nnexc2,nexc2
  call CGRAD(c2,grad,s,t,nd2)
  call FITINF(na,nat,nd2,nd2s,c2,cnor2,ex2,r,lcen2,s,fdd,fele,
+           ffunmc,ffunn,dipx,dipy,dipz,scal)
  write(nout,'(//)')
  if(index(commands,'/norm_dm').eq.0) then
    write(nout,('UNRESTRICTED FITTING RESULTS'))
  else
    write(nout,('UNRESTRICTED AND NORMALIZED FITTING RESULTS'))
  end if
  call PRTINF(nout,dd,na,nat,nd2,lcen2,c2,cnor2,ex2,elec,dfunn,
+           dfunmc,fdd,fele,ffunmc,ffunn,grad,lfit,eqidef,1,
+           dipx,dipy,dipz)
*
*-----
*      POSITIVE RESTRICTED FITTING TO ELECTRON DENSITY
*-----
*
  lneg=.false.
  do i=1,nd2
    lneg=c2(i).lt.zero.or.lneg
  end do
*
  if(lneg) then
*
  do i=1,nd2
    c2(i)=dd/two
  end do
*
  if(index(commands,'/verbose').ne.0) then
    nprint=1
  else
    nprint=0
  end if
*
  if(index(commands,'/lag').eq.0) then
*
  lfit='Overlap Restricted Fitting    EQI= '
  eqires=RFIT(c2,s,snewi,tinv,t,grad,gradp,zfun,dd,nd2,nd2s,
+           nd2n,ncic)

```



```

call FITINF(na,nat,nd2,nd2s,c2,cnor2,ex2,r,lcen2,s,fdd,fele,
+         ffunmc,ffunn,dipx,dipy,dipz,scal)
write(nout,'(//)')
if(index(commands,'/norm_dm').eq.0) then
  write(nout,('RESTRICTED FITTING RESULTS'))
else
  write(nout,('RESTRICTED AND NORMALIZED FITTING RESULTS'
+         ))
end if
write(nout,(a28,3x,i6)) 'Number of Fitting Functions:',nd2n
write(nout,(a28,3x,i6)) 'Number of Optimizing steps: ',ncic
call PRTINF(nout,dd,na,nat,nd2,lcen2,c2,cnor2,ex2,elec,dfunn,
+         dfunmc,fdd,fele,ffunmc,ffunn,grad,lfit,eqires,nprint,
+         dipx,dipy,dipz)
*
end if
*
lfit='Overlap Lagrange Fitting      EQI= '
eqires=RLFIT(c2,ex2,s,snew,si,snewl,tinv,t,tp,tnew,gn,gnew,
+         sn,st,grad,gradp,zfun,nnorm,dd,nd2,nd2s,nd2n,ncic)
call FITINF(na,nat,nd2,nd2s,c2,cnor2,ex2,r,lcen2,s,fdd,fele,
+         ffunmc,ffunn,dipx,dipy,dipz,scal)
write(nout,'(//)')
if(index(commands,'/norm_dm').eq.0) then
  write(nout,('RESTRICTED FITTING RESULTS. ',
+         'LAGRANGE MULTIPLIER. '))
else
  write(nout,('RESTRICTED AND NORMALIZED FITTING RESULTS. ',
+         'LAGRANGE MULTIPLIER. '))
end if
write(nout,(a28,3x,i6)) 'Number of Fitting Functions:',nd2n
write(nout,(a28,3x,i6)) 'Number of Optimizing steps: ',ncic
call PRTINF(nout,dd,na,nat,nd2,lcen2,c2,cnor2,ex2,elec,dfunn,
+         dfunmc,fdd,fele,ffunmc,ffunn,grad,lfit,eqires,nprint,
+         dipx,dipy,dipz)
*
end if
*
*
call PRTFUN(filefdf,nfdf,comen,na,nel,nd2,nd2n,c2,cnor2,ex2,
+         lcen2,r,nat)
*
*
write(nout,'(//,80a)') ('-',i=1,80)
write(nout,'(/,5x,'Programm ASAC ended.',/))
write(nout,'(80a)') ('-',i=1,80)
close(nout)
*
end
*-----
*_*
*-----
FUNCTION URFIT(dd,nd2,nd2s,c2,s,si,tinv,t)
*-----
*   Fitting Electron Density Using Gaussian 1S Functions.
*-----
*       c2       = fitting functions coefficients
*       nd2      = dimension of basis 2
*       nel      = number of electrons
*       s        = overlap integrals
*       si       = inverse matrix of s
*       t        = overlap integrals t(i)
*-----
*
implicit real*8 (a-h,o-z)
include 'asac.h'
*
dimension c2(nd2),s(nd2s),si(nd2s),tinv(nd2s)
dimension t(nd2)
*
Computing the coefficients of the fitting function
*
call CHDECINV(s,si,tinv,nd2,ierr)
if(ierr.gt.0) then
  write(*,*) ' Error in CHDECINV. Colum ',ierr
  write(*,*) ' Printing Overlap Matrix'
  call ESCSM(s,nd2,4)
  stop 'Ill-conditioning in Overlap Matrix'
end if
*
ii=0
do i=1,nd2
  ii=ii+i
  c2(i)=si(ii)*t(i)

```

```

end do
ii=1
do i=2,nd2
  do j=1,i-1
    c=si(ii+j)
    c2(i)=c2(i)+c*t(j)
    c2(j)=c2(j)+c*t(i)
  end do
  ii=ii+i
end do
*
* Quadratic error integral calculation
*
  ii=1
  ss=zero
  do i=2,nd2
    do j=1,i-1
      ss=ss+c2(i)*c2(j)*s(ii+j)
    end do
    ii=ii+i
  end do
  ss=ss*two
  do i=1,nd2
    ss=ss+(c2(i)*c2(i))
  end do
  ddss=zero
  do i=1,nd2
    ddss=ddss+(c2(i)*t(i))
  end do
  URFIT=dd+ss-(two*ddss)
*
  end
*-----*
*_*
*-----*
FUNCTION RFIT(c,s,snewi,tinv,t,grad,gradp,zfun,dd,n,ns,nn,ncic)
*-----*
* Fitting Electron Density Using Gaussian 1S Functions.
* Coefficients are Restricted to be Positive.
*-----*
*
  implicit real*8 (a-h,o-z)
  include 'asac.h'
*
  logical*1 ziter,zfun(n)
*
  dimension c(n),t(n),grad(n),gradp(n)
  dimension s(ns),snewi(ns),tinv(ns)
*
  Initializing gradients and control variables
*
  call CGRAD(c,grad,s,t,n)
  ncic=0
  ziter=.true.
*
  ITERATING TO THE RESTRICTED MINIMUM
*
  do while(ziter)
*
*
    ncic=ncic+1
    if(ncic.gt.10*n) then
      write(*,*) 'Warning: Supered the number of cicles in RFIT.'
      return
    end if
*
  Reducing Space Dimension form N to NN
*
  nn=0
  do i=1,n
    if(c(i).eq.zero.and.grad(i).gt.zero) then
      zfun(i)=.false.
    else
      zfun(i)=.true.
      nn=nn+1
      c(nn)=c(i)
      grad(nn)=grad(i)
    end if
  end do
*
  Stablishing new dimentioned Overlap Matrix and its inverse
*
  ii=0
  iinew=0

```

```

inew=0
do i=1,n
  if(zfun(i)) then
    inew=inew+1
    jnew=0
    do j=1,i
      if(zfun(j)) then
        jnew=jnew+1
        snewi(iinew+jnew)=s(ii+j)
      end if
    end do
    iinew=iinew+inew
  end if
  ii=ii+i
end do
*
call CHDECINV(snewi,snewi,tinv,nn,ierr)
if(ierr.gt.0) then
  write(*,*) ' Error in CHDECINV. Colum ',ierr
  write(*,*) ' Printing Reduced Overlap Matrix'
  call ESCSM(snewl,nn,4)
  stop 'Ill-conditioning in Reduced Overlap Matrix'
end if
*
* Nearing Path
*
  ii=0
  do i=1,nn
    ii=ii+i
    gradp(i)=snewi(ii)*grad(i)
  end do
  ii=1
  do i=2,nn
    gradpi=gradp(i)
    gradi=grad(i)
    do j=1,i-1
      q=snewi(ii+j)
      gradpi=gradpi+q*grad(j)
      gradp(j)=gradp(j)+q*gradi
    end do
    gradp(i)=gradpi
    ii=ii+i
  end do
*
* Maximum Advancing through Nearing Path QLAN
*
  qlan=one
  do i=1,nn
    if(gradp(i).le.zero.or.c(i).eq.zero) then
      qlani=one
    else
      qlani=c(i)/gradp(i)
    end if
    qlan=min(qlan,qlani)
  end do
*
* New coefficients
*
  do i=1,nn
    c(i)=c(i)-qlan*gradp(i)
    if(c(i).lt.1.0d-10) c(i)=zero
  end do
*
* Restoring Space Dimension to N
*
  ii=nn
  do i=n,1,-1
    if(zfun(i)) then
      c(i)=c(ii)
      ii=ii-1
    else
      c(i)=zero
    end if
  end do
*
* Computing new gradient
*
  call CGRAD(c,grad,s,t,n)
*
* Conditions of a restricted minimum
*
  ziter=qlan.lt.one
  if(.not.ziter) then
    do i=1,n

```



```

*
ncic=ncic+1
if(ncic.gt.10*n) then
  RLFIT=EQI(c,s,t,dd,n,ns)
  write(*,*) 'Warning: Supered the number of cicles in RLFIT.'
  return
end if
*
* Reducing Space Dimension form N to NN
*
nn=0
do i=1,n
  if(c(i).eq.zero.and.grad(i).gt.zero) then
    zfun(i)=.false.
  else
    zfun(i)=.true.
    nn=nn+1
    c(nn)=c(i)
    gnnew(nn)=gn(i)
    tnew(nn)=t(i)
    grad(nn)=grad(i)
  end if
end do
*
* Stablishing new dimentioned Overlap Matrix and its inverse
*
ii=0
iinew=0
inew=0
do i=1,n
  if(zfun(i)) then
    inew=inew+1
    jnew=0
    do j=1,i
      if(zfun(j)) then
        jnew=jnew+1
        snew(iinew+jnew)=s(ii+j)
      end if
    end do
    iinew=iinew+inew
  end if
  ii=ii+i
end do
*
call CHDECINV(snew,sinew,tinv,nn,ierr)
if(ierr.gt.0) then
  write(*,*) ' Error in CHDECINV. Colum ',ierr
  write(*,*) ' Printing Reduced Overlap Matrix'
  call ESCSM(snew,nn,4)
  stop 'Ill-conditioning in Reduced Overlap Matrix'
end if
*
* Computing New Lagrange multiplier
*
ii=0
do i=1,nn
  ii=ii+i
  sn(i)=sinew(ii)*gnnew(i)
  st(i)=sinew(ii)*tnew(i)
end do
ii=1
do i=2,nn
  do j=1,i-1
    q=sinew(ii+j)
    sn(i)=sn(i)+q*gnnew(j)
    sn(j)=sn(j)+q*gnnew(i)
    st(i)=st(i)+q*tnew(j)
    st(j)=st(j)+q*tnew(i)
  end do
  ii=ii+i
end do
rnsn=zero
rnst=zero
do i=1,nn
  rnsn=rnsn+(gnnew(i)*sn(i))
  rnst=rnst+(gnnew(i)*st(i))
end do
qlanda=(float(nnorm)-rnst)/rnsn
*
* Nearing Path
*
do i=1,nn
  tp(i)=tnew(i)+qlanda*gnnew(i)
end do

```

```

call CGRAD(c,grad,snew,tp,nn)
*
  ii=0
  do i=1,nn
    ii=ii+i
    gradp(i)=snew(ii)*grad(i)
  end do
  ii=1
  do i=2,nn
    gradpi=gradp(i)
    gradi=grad(i)
    do j=1,i-1
      q=snew(ii+j)
      gradpi=gradpi+q*grad(j)
      gradp(j)=gradp(j)+q*gradi
    end do
    gradp(i)=gradpi
    ii=ii+i
  end do
*
* Maximum Advancing through Nearing Path QLAN
*
  qlan=one
  do i=1,nn
    if(gradp(i).le.zero.or.c(i).eq.zero) then
      qlani=one
    else
      qlani=c(i)/gradp(i)
    end if
    qlan=min(qlan,qlani)
  end do
*
* New coefficients
*
  do i=1,nn
    c(i)=c(i)-qlan*gradp(i)
    if(c(i).lt.1.0d-10) c(i)=zero
  end do
*
* Restoring Space Dimension to N
*
  ii=nn
  do i=n,1,-1
    if(zfun(i)) then
      c(i)=c(ii)
      ii=ii-1
    else
      c(i)=zero
    end if
  end do
*
  do i=1,n
    tp(i)=t(i)+qlanda*gn(i)
  end do
*
* Computing new gradient
*
  call CGRAD(c,grad,s,tp,n)
*
* Conditions of a restricted minimum
*
  ziter=qlan.lt.one
  if(.not.ziter) then
    do i=1,n
      ziter=ziter.or.(c(i).eq.zero.and.grad(i).lt.zero)
    end do
  end if
*
*
  end do
*-----last step
*
  nn=0
  do i=1,n
    if(c(i).eq.zero) then
      zfun(i)=.false.
    else
      zfun(i)=.true.
      nn=nn+1
      c(nn)=c(i)
      gnnew(nn)=gn(i)
      tnew(nn)=t(i)
    end if
  end do

```

```

        end if
    end do

    ii=0
    iinew=0
    inew=0
    do i=1,n
        if(zfun(i)) then
            inew=inew+1
            jnew=0
            do j=1,i
                if(zfun(j)) then
                    jnew=jnew+1
                    snew(iinew+jnew)=s(ii+j)
                end if
            end do
            iinew=iinew+inew
        end if
        ii=ii+i
    end do
*
    call CHDECINV(snew,sinew,tinv,nn,ierr)
    if(ierr.gt.0) then
        write(*,*) ' Error in CHDECINV. Colum ',ierr
        write(*,*) ' Printing Reduced Overlap Matrix'
        call ESCSM(snew,nn,4)
        stop 'Ill-conditioning in Reduced Overlap Matrix'
    end if

    ii=0
    do i=1,nn
        ii=ii+i
        sn(i)=sinew(ii)*gnnew(i)
        st(i)=sinew(ii)*tnew(i)
    end do
    ii=1
    do i=2,nn
        do j=1,i-1
            q=sinew(ii+j)
            sn(i)=sn(i)+q*gnnew(j)
            sn(j)=sn(j)+q*gnnew(i)
            st(i)=st(i)+q*tnew(j)
            st(j)=st(j)+q*tnew(i)
        end do
        ii=ii+i
    end do
    rnsn=zero
    rnst=zero
    do i=1,nn
        rnsn=rnsn+(gnnew(i)*sn(i))
        rnst=rnst+(gnnew(i)*st(i))
    end do
    qlanda=(float(nnorm)-rnst)/rnsn

*
*   computing fitting function coefficients
*
    do i=1,nn
        tp(i)=tnew(i)+qlanda*gnnew(i)
    end do
    ii=0
    do i=1,nn
        ii=ii+i
        c(i)=sinew(ii)*tp(i)
    end do
    ii=1
    do i=2,nn
        do j=1,i-1
            cc=sinew(ii+j)
            c(i)=c(i)+cc*tp(j)
            c(j)=c(j)+cc*tp(i)
        end do
        ii=ii+i
    end do
*

* Restoring Space Dimension to N
*

    ii=nn

```

```

do i=n,1,-1
  if(zfun(i)) then
    c(i)=c(ii)
    ii=ii-1
  else
    c(i)=zero
  end if
end do
*
do i=1,n
  tp(i)=t(i)+qlanda*gn(i)
end do
*
* Computing new gradient
*
call CGRAD(c,grad,s,tp,n)

do i=1,n
  if(c(i).lt.zero) then
    c(i)=zero
    ineg=ineg+1
    nneg=nneg+1
    print*,' putada : negatiu ',i,nneg,ineg
  end if
end do

if(ineg.gt.0.and.nneg.lt.50) go to 100

*-----
*
  RLFIT=EQI(c,s,t,dd,n,ns)
*
  end
*-----
*_*
*-----
* SUBROUTINE PREREAD(fileedf,nedf,na,nfunc,nd1,nd2,nat,ierr)
*-----
* Pre-reading input files for memory allocation.
*-----
*
  implicit real*8 (a-h,o-z)
  include 'asac.h'
*
  character*(*) fileedf
  character*80 linia
  character*2 simb(nelem)
  integer*2 nfinb(nelem)
*
  dimension nat(1)
*
  common/symb/simb,nfinb
*
  Reading dimension information.
*
  open(unit=nedf,file=fileedf,status='old',access='sequential',
+      form='formatted')
*
  Exact density function size.
*
  if(LOCATE(nedf,'Number of atoms',linia,ierr).gt.0) return
  read(linia,100) na
  if(LOCATE(nedf,'Number of basis functions',linia,ierr).gt.0)
+  return
  read(linia,100) nfunc
  if(LOCATE(nedf,'Number of Gaussian primitives',linia,ierr).gt.0)
+  return
  read(linia,100) nd1
*
  Fitting functional space size.
*
  if(LOCATE(nedf,'Atomic numbers',linia,ierr).gt.0) return
  read(linia,100) n
  if(n.gt.2*maxmem) stop 'ERROR: Not enough memory for PREREAD.'
  call READIA(n,nedf,nat)
  nd2=0
  do i=1,n
    nd2=nd2+nfinb(nat(i))
  end do
*
*
  close(nedf)

```



```

*
100 format(50x,i12)
*
end
-----
*_*
-----
*
SUBROUTINE DENSBAS(commands,na,nat,nd2,lcen2,ex2,ierr)
-----
*
Constructing basis for Density Function.
-----
*
ex2      = exponents of the Gaussian functions for basis 2
lcen2    = list of centers for functions of basis 2
na       = number of atoms
nat      = atomic number
nd2      = dimension of basis 2
simb     = chemical symbols
-----
*
implicit real*8 (a-h,o-z)
include 'asac.h'
*
character*2 simb(nelem)
character*36 blis(nelem)
character*(*) commands
integer*2 nfinb(nelem)
integer*2 nat(na)
integer*2 lcen2(nd2)
*
common/symb/simb,nfinb
common/basis/blis,ibasnew,irudenb,iothera,iuserpa,iendpar
*
dimension ex2(nd2)
*
ierr=0
nf=0
if(index(commands,'/rudenberg').ne.0) then
  istart=irudenb
else
  istart=ibasnew
end if
*
do i=1,na
*
  if(nat(i).le.18) then
    read(blis(istart+nat(i)),100) pp1,pp2,pp3,pp4
  else
    igetp=0
    do ipar=iothera,iendpar
      if(index(blis(ipar),simb(nat(i))).ne.0) then
        igetp=1
        read(blis(ipar),100) pp1,pp2,pp3,pp4
      end if
    end do
    if(igetp.eq.0) then
      write(*,*) 'Error in DENSBAS(): No parameter for ',
+       simb(nat(i)), '.'
      ierr=1
      return
    end if
  end if
*
  nfuncs=nfinb(nat(i))
  beta=pp1*log(float(nfuncs))+pp2
  beta=exp(exp(beta))
  alpha=pp3*log(beta-one)+pp4
  alpha=exp(alpha)
  do ifun=1,nfuncs
    ex2(nf+ifun)=alpha*beta**ifun
    lcen2(nf+ifun)=i
  end do
  nf=nf+nfuncs
*
end do
*
100 format(3x,4(1x,f7.4))
*
end
-----
*_*
-----
*
BLOCK DATA
-----

```

```

*
*   include 'asac.h'
*
*   character*2 simb(nelem)
*   character*36 blis(nelem)
*   integer*2 nfinb(nelem)
*
*   common/basis/blis,ibasnew,irudenb,iothera,iuserpa,iendpar
*   common/symb/simb,nfinb
*
*   data simb/'H ','He','Li','Be','B ','C ','N ','O ','F ','Ne',
+           'Na','Mg','Al','Si','P ','S ','Cl','Ar','K ','Ca',
+           'Sc','Ti','V ','Cr','Mn','Fe','Co','Ni','Cu','Zn',
+           'Ga','Ge','As','Se','Br','Kr','Rb','Sr','Y ','Zr',
+           'Nb','Mo','Tc','Ru','Rh','Pd','Ag','Cd','In','Sn',
+           'Sb','Te','I ','Xe','Cs','Ba','La','Ce','Pr','Nd',
+           'Pm','Sm','Eu','Gd','Tb','Dy','Ho','Er','Tm','Yb',
+           'Lu','Hf','Ta','W ','Re','Os','Ir','Pt','Au','Hg',
+           'Tl','Pb','Bi','Po','At','Rn','Fr','Ra','Ac','Th',
+           'Pa','U ','Np','Pu','Am','Cm','Bk','Cf','Es','Fm',
+           'Md','No','Lw'/
*
*   data nfinb /
*   element  H      He
+           10,    10,
*           Li     Be      B      C      N      O      F      Ne
+           20,    20,    20,    20,    20,    20,    20,    20,
*           Na     Mg     Al     Si     P      S      Cl     Ar
+           25,    25,    25,    25,    25,    25,    25,    25,
*           K      Ca     Sc     Ti     V      Cr     Mn     Fe
+           30,    30,    30,    30,    30,    30,    30,    30,
*           Co     Ni     Cu     Zn     Ga     Ge     As     Se
+           30,    30,    30,    30,    30,    30,    30,    30,
*           Br     Kr     Rb     Sr     Y      Zr     Nb     Mo
+           30,    30,    35,    35,    35,    35,    35,    35,
*           Tc     Ru     Rh     Pd     Ag     Cd     In     Sn
+           35,    35,    35,    35,    35,    35,    35,    35,
*           Sb     Te     I      Xe     Cs     Ba     La     Ce
+           35,    35,    35,    35,    35,    35,    35,    35,
*           Pr     Nd     Pm     Sm     Eu     Gd     Tb     Dy
+           35,    35,    35,    35,    35,    35,    35,    35,
*           Ho     Er     Tm     Yb     Lu     Hf     Ta     W
+           35,    35,    35,    35,    35,    35,    35,    35,
*           Re     Os     Ir     Pt     Au     Hg     Tl     Pb
+           35,    35,    35,    35,    35,    35,    35,    35,
*           Bi     Po     At     Rn     Fr     Ra     Ac     Th
+           35,    35,    35,    35,    35,    35,    35,    35,
*           Pa     U      Np     Pu     Am     Cm     Bk     Cf
+           35,    35,    35,    35,    35,    35,    35,    35,
*           Es     Fm     Md     No     Lw
+           35,    35,    35,    35,    35/
*
*
*   Even-tempered Basis Set Generators
*
*   data ibasnew,irudenb,iothera,iuserpa,iendpar/0,18,36,39,39/
*
*   data blis/
*
*   Parameters for atoms H - Ar derived from program BASNEW.
*   (BASNEW: from 50 to 2 functions, starting alpha = 0.01,
*   starting beta = 1.2,and steepest descent step = 0.0005,
*   URHF/6-311G** density.)
*
+           'H  -0.6870  1.2599  0.5131 -3.9829',
+           'He -0.7144  1.4289  0.5322 -3.9818',
+           'Li  -0.6771  1.4779  0.5789 -3.9969',
+           'Be  -0.6857  1.5127  0.5840 -3.9958',
+           'B   -0.6802  1.5360  0.6027 -3.9989',
+           'C   -0.6869  1.5909  0.6164 -4.0010',
+           'N   -0.6906  1.6164  0.6247 -4.0018',
+           'O   -0.7091  1.6745  0.6209 -3.9995',
+           'F   -0.7277  1.7323  0.6224 -3.9958',
+           'Ne  -0.7568  1.8132  0.6181 -3.9892',
+           'Na  -0.7375  1.7863  0.6331 -3.9970',
+           'Mg  -0.7499  1.8250  0.6356 -3.9943',
+           'Al  -0.7569  1.8448  0.6368 -3.9925',
+           'Si  -0.7673  1.8774  0.6387 -3.9900',
+           'P   -0.7662  1.8732  0.6395 -3.9902',
+           'S   -0.7578  1.8579  0.6472 -3.9931',
+           'Cl  -0.7536  1.8539  0.6537 -3.9949',
+           'Ar  -0.7693  1.8926  0.6525 -3.9897',
*
*   Parameters for atoms H - Ar derived by Rudenberg.

```

```

* (J.Chem.Phys., 71, 3956, 1979)
*
+      'H   -0.4250  0.9280  0.3243 -3.3920',
+      'He  -0.4529  1.0567  0.3966 -3.0913',
+      'Li  -0.5341  1.3575  0.2597 -4.7015',
+      'Be  -0.5230  1.3299  0.3274 -4.1916',
+      'B   -0.5170  1.3096  0.4233 -3.7284',
+      'C   -0.5120  1.2953  0.4782 -3.3667',
+      'N   -0.5085  1.2871  0.4982 -3.0505',
+      'O   -0.5063  1.2788  0.5430 -2.7962',
+      'F   -0.5055  1.2749  0.5487 -2.5436',
+      'Ne  -0.5061  1.2758  0.5587 -2.3315',
+      'Na  -0.5414  1.4733  1.1191 -5.0691',
+      'Mg  -0.5545  1.4995  0.7975 -4.5354',
+      'Al  -0.5500  1.4730  0.6189 -3.9561',
+      'Si  -0.5478  1.4591  0.5599 -3.5959',
+      'P   -0.5455  1.4454  0.5519 -3.3242',
+      'S   -0.5461  1.4398  0.5313 -3.0781',
+      'Cl  -0.5446  1.4316  0.5316 -2.8774',
+      'Ar  -0.5428  1.4224  0.5262 -2.6897',
*
* Parameters for other atoms, derived also from program BASNEW.
* (BASNEW: from 50 to 2 functions, starting alpha = 0.01,
* starting beta = 1.2, and steepest descent step = 0.0005,
* URHF/STO-3G density.)
*
+      'Co  -0.7908  1.9194  0.6690 -3.9721',
+      'Br  -0.8316  2.0464  0.6693 -3.9643',
+      'Re  -0.7663  2.0389  0.7298 -4.0254',
+      64 * ' /
      end
*-----
*_*
*-----
      SUBROUTINE READINP(fileedf, nedf, na, nat, nel, r, nfuncs, lfunc,
+      nd1, nd1s, nq, cl, ex1, lcen1, dm, dmp, ierr)
*-----
* Reading exact density function
*-----
*
*      cl      = matrix density functions coefficients
*      ex1     = exponents of the Gaussian functions for basis 1
*      latom   = atom in which the basis function is centered
*      lcen1   = list of centers for functions of basis 1
*      mfunc   = number of primitive functions in basis 1
*      na      = number of atoms
*      nat     = atomic number
*      nd1     = dimension of the expanded basis 1
*      nel     = number of electrons
*      nfunc   = number of non primitive functions in basis 1
*      nq      = quantum numbers
*      r       = atomic coordinates
*-----
*
      implicit real*8 (a-h,o-z)
      include 'asac.h'
*
      character*2 symb(nelem)
      character*80 linia
      character*(*) fileedf
      integer*2 nat(na)
      integer*2 lcen1(nd1), nq(3, nd1)
      integer*2 nfinb(nelem)
*
      common/symb/symb, nfinb
      common/sfak/isf(-1:maxsfak)
      common/fak/ifak(0:maxfak)
      common/combinat/ic(0:maxcombi, 0:maxcombi)
*
      dimension dmp(nfuncs)
      dimension r(3, na)
      dimension cl(nd1), ex1(nd1), lfunc(nd1), dm(nd1s)
*
      ij(ifil, jcol) = max(ifil, jcol) * (max(ifil, jcol) - 1) / 2 + min(ifil, jcol)
*
*
      open(unit=nedf, file=fileedf, status='old', access='sequential',
+      form='formatted')
*
*
      if(LOCATE(nedf, 'Number of electrons', linia, ierr).gt.0) return
      read(linia, 100) nel
*

```

```

        if(LOCATE(nedf,'Atomic numbers',linia,ierr).gt.0) return
        read(linia,100) n
        read(nedf,*) (nat(i),i=1,n)
*
*
        if(LOCATE(nedf,'Current cartesian coordinates',linia,ierr).gt.0)
+       return
        read(linia,100) n
        call READRA(n,nedf,r)
*
*
        if(LOCATE(nedf,'Primitives to basis functions map',linia,ierr).
+       gt.0) return
        read(linia,100) n
        call READIA(n,nedf,lfunc)
*
*
        nf=1
        do i=1,na
*
*
        if(LOCATE(nedf,'Primitive basis set for '//simb(nat(i))//
+       'N',linia,ierr).gt.0) return
        read(linia,100) n
        call READRA(n,nedf,ex1(nf))
        call READRA(n,nedf,c1(nf))
        read(nedf,*) (nq(1,k),nq(2,k),nq(3,k),k=nf,n+nf-1)
        do j=nf,n+nf-1
            lcen1(j)=i
        end do
        nf=nf+n
*
*
        end do
*
*
        if(LOCATE(nedf,'Total Density',linia,ierr).gt.0) return
        read(linia,100) n
        call READRA(n,nedf,dmp)
*
*
        Eliminating density terms for integration efficiency
*
*
        do i=1,n
            if(abs(dmp(i)).lt.thold) dmp(i)=zero
        end do
*
*
        Renormalizing the Primitive functions
*
*
        do i=1,ndl
            ex=2*ex1(i)
            nx=2*nq(1,i)
            ny=2*nq(2,i)
            nz=2*nq(3,i)
            ns=nx+ny+nz
            ns2=ns/2
            xyz=(isf(nx-1)*isf(ny-1)*isf(nz-1)*pi32)/
+            (2**ns2*sqrt(ex**(ns+3)))
            c1(i)=c1(i)/sqrt(xyz)
        end do
*
*
*
        Multiplaying matrix density function by the function coefficients
*
*
        do i=1,ndl
            do j=i,ndl
                dm(ij(i,j))=c1(i)*c1(j)*dmp(ij(lfunc(i),lfunc(j)))
            end do
        end do
*
*
        close(nedf)
*
        100 format(50x,i12)
*
        end
*-----*
*-----*
*
        SUBROUTINE ATDIS(na,nas,r,dsq)
*-----*
*
        implicit real*8 (a-h,o-z)
        include 'asac.h'
*
        dimension r(3,na),dsq(nas)
*
        Computing Square Atomic Distances
*

```

```

      ii=0
      do i=1,na
        ii=ii+i
        dsq(ii)=zero
      end do
      ii=1
      do i=2,na
        do j=1,i-1
          dsq(ii+j)=(r(1,i)-r(1,j))**2+(r(2,i)-r(2,j))**2+
+             (r(3,i)-r(3,j))**2
        end do
        ii=ii+i
      end do
*
      end
*-----*
*_*
*-----*
      SUBROUTINE ABCD(nd1,nd1s,natom,nas,ex1,lcen1,r,nq,dm,dd,nexcl,
+             nnexcl,dsq,mcen)
*-----*
*      Exact Self-Similarity Integration
*-----*
*      c1          = matrix density functions coefficients
*      ex1         = exponents of the Gaussian functions for basis 1
*      lcen1       = list of centers for functions of basis 1
*      maxa        = maximum number of atoms
*      maxd1       = maximum dimension for basis 1
*      maxs1       = dimension of the array for symmetric matrices
*      nd1         = dimension of the expanded basis 1
*      nq          = quantum numbers
*      r           = atomic coordinates
*-----*
*
      implicit real*8 (a-h,o-z)
      include 'asac.h'
*
      integer*2 lcen1(nd1),mcen(nd1),nq(3,nd1)
      logical*1 zpar(0:maxq4)
*
      common/sfak/isf(-1:maxsfak)
      common/fak/ifak(0:maxfak)
      common/combinat/ic(0:maxcombi,0:maxcombi)
*
      dimension r(3,natom),dsq(nas)
      dimension ex1(nd1),dm(nd1s)
      dimension cpoly(0:maxq4),pow2(0:maxq4)
      dimension perl(3),perl2(3),perl23(3)
      dimension lcase2(0:4),lcase3(0:4),lcase4(0:4),lcase5(0:4)
*
      data lcase2/0,1,1,1,1/
      data lcase3/0,0,1,1,1/
      data lcase4/0,0,0,1,1/
      data lcase5/0,0,0,0,1/
*
*      Initializing
*
      dd=zero
      nexcl=0
      nnexcl=0
*
      pow=one
      do i=0,maxq4
        pow2(i)=pow
        pow=2*pow
      end do
*
      ia=lcen1(nd1)
      ii=nd1
      do i=nd1,1,-1
        if(ia.ne.lcen1(i)) then
          do j=i+1,ii
            mcen(j)=i+1
          end do
          ia=ia-1
          ii=i
        end if
      end do
      do j=1,ii
        mcen(j)=1
      end do
*
      do i=1,maxq4,2
        zpar(i-1)=.true.

```

```

        zpar(i)=.false.
    end do
*
*   Computing D**2 integral
*
        ii12=(nd1*nd1+nd1)/2
*
    do i1=nd1,1,-1
        qido=onethree
        qiido=two
        qldo=fourthree
        qlldo=four
        ii23=(i1*i1+i1)/2
        j1=lcen1(i1)
        j12=(j1*j1-j1)/2
        e1=ex1(i1)
        per1(1)=e1*r(1,j1)
        per1(2)=e1*r(2,j1)
        per1(3)=e1*r(3,j1)
        mcil=mcen(i1)
        mcil1=mcil-1
*
    do i2=i1,1,-1
        ii13=ii12
        ii34=(i2*i2+i2)/2
        j2=lcen1(i2)
        j13=j12
        j23=(j2*j2-j2)/2
        jj12=j12+j2
        dm12=dm(ii12)
        e2=ex1(i2)
        e12=e1+e2
        per12(1)=per1(1)+e2*r(1,j2)
        per12(2)=per1(2)+e2*r(2,j2)
        per12(3)=per1(3)+e2*r(3,j2)
        cap12=e1*e2*dsq(jj12)
*
    do i3=i2,1,-1
        ii14=ii13
        ii24=ii23
        j3=lcen1(i3)
        j14=j13
        j24=j23
        j34=(j3*j3-j3)/2
        jj13=j13+j3
        jj23=j23+j3
        dm13=dm(ii13)
        dm23=dm(ii23)
        e3=ex1(i3)
        e123=e12+e3
        per123(1)=per12(1)+e3*r(1,j3)
        per123(2)=per12(2)+e3*r(2,j3)
        per123(3)=per12(3)+e3*r(3,j3)
        cap13=e1*e3*dsq(jj13)
        cap23=e2*e3*dsq(jj23)
        i4poli=min(i3,mcil1)
*
*
*   MONOCENTRIC INTEGRALS
*
    do i4=i3,mcil1,-1
        dm14=dm(ii14)
        dm24=dm(ii24)
        dm34=dm(ii34)
*
        d1234=dm12*dm34+dm13*dm24+dm14*dm23
*
        if(d1234.eq.zero) then
*
            nexcl=nexcl+1
*
        else
*
            nnexcl=nnexcl+1
            nx=nq(1,i1)+nq(1,i2)+nq(1,i3)+nq(1,i4)
            ny=nq(2,i1)+nq(2,i2)+nq(2,i3)+nq(2,i4)
            nz=nq(3,i1)+nq(3,i2)+nq(3,i3)+nq(3,i4)
*
            if(zpar(nx).and.zpar(ny).and.zpar(nz)) then
                ex=e123+ex1(i4)
                nn=nx+ny+nz
                nn2=nn/2
                xyz=isf(nx-1)*isf(ny-1)*isf(nz-1)/(pow2(nn2)*
                    sqrt(ex**(nn+3)))
+

```

```

        dd=dd+qido*xyz*d1234
    end if
*
*
    end if
*
    qido=qldo
    ii14=ii14-1
    ii24=ii24-1
    ii34=ii34-1
end do
*
*
* POLICENTRIC INTEGRALS
*
do i4=i4poli,1,-1
    dm14=dm(ii14)
    dm24=dm(ii24)
    dm34=dm(ii34)
*
    d1234=dm12*dm34+dm13*dm24+dm14*dm23
*
    if(d1234.eq.zero) then
*
        nexcl=nexcl+1
*
    else
*
        nnexcl=nnexcl+1
*
        j4=lcen1(i4)
        jj14=j14+j4
        jj24=j24+j4
        jj34=j34+j4
        e4=ex1(i4)
        ex=e123+e4
        ex12=sqrt(ex)
        ex32=ex*ex12
        cap14=e1*e4*dsq(jj14)
        cap24=e2*e4*dsq(jj24)
        cap34=e3*e4*dsq(jj34)
        capa=exp(-(cap12+cap13+cap14+cap23+cap24+cap34)/ex)
        xyz=capa
*
        do ixyz=1,3
            na=nq(ixyz,i1)
            nb=nq(ixyz,i2)
            nc=nq(ixyz,i3)
            nd=nq(ixyz,i4)
            nabcd=na+nb+nc+nd
*
* Quantum number equals 1
*
            if(nabcd.eq.1) then
                p=(per123(ixyz)+e4*r(ixyz,j4))/ex
                cpoly(na)=r(ixyz,j1)
                cpoly(nb)=r(ixyz,j2)
                cpoly(nc)=r(ixyz,j3)
                cpoly(nd)=r(ixyz,j4)
                xyz=xyz*(p-cpoly(1))
*
* Quantum number equals 2
*
            else if(nabcd.eq.2) then
                p=(per123(ixyz)+e4*r(ixyz,j4))/ex
                cpoly(lcase2(na))=r(ixyz,j1)
                cpoly(lcase2(nb))=r(ixyz,j2)
                cpoly(lcase2(nc))=r(ixyz,j3)
                cpoly(lcase2(nd))=r(ixyz,j4)
                p1=p-cpoly(1)
                cpoly(lcase3(nd))=r(ixyz,j4)
                cpoly(lcase2(nc))=r(ixyz,j3)
                cpoly(lcase2(nb))=r(ixyz,j2)
                cpoly(lcase2(na))=r(ixyz,j1)
                p2=p-cpoly(1)
                xyz=xyz*(one+2*ex*p1*p2)/(2*ex)
*
* Quantum number equals 3
*
            else if(nabcd.eq.3) then
                p=(per123(ixyz)+e4*r(ixyz,j4))/ex
                cpoly(lcase2(na))=r(ixyz,j1)
                cpoly(lcase2(nb))=r(ixyz,j2)
                cpoly(lcase2(nc))=r(ixyz,j3)

```

```

cpoly(lcase4(nd))=r(ixyz,j4)
p1=p-cpoly(1)
cpoly(lcase2(nb))=r(ixyz,j2)
cpoly(lcase2(na))=r(ixyz,j1)
cpoly(lcase3(nc))=r(ixyz,j3)
cpoly(lcase3(nd))=r(ixyz,j4)
p2=p-cpoly(1)
cpoly(lcase2(na))=r(ixyz,j1)
cpoly(lcase2(nb))=r(ixyz,j2)
cpoly(lcase3(na))=r(ixyz,j1)
cpoly(lcase4(nc))=r(ixyz,j3)
cpoly(lcase2(nd))=r(ixyz,j4)
p3=p-cpoly(1)
xyz=xyz*(p1+p2+p3+2*ex*p1*p2*p3)/(2*ex)
*
* Quantum number equals 4
*
else if(nabcd.eq.4) then
p=(per123(ixyz)+e4*r(ixyz,j4))/ex
cpoly(lcase2(nb))=r(ixyz,j2)
cpoly(lcase2(na))=r(ixyz,j1)
cpoly(lcase3(nb))=r(ixyz,j2)
cpoly(lcase2(nc))=r(ixyz,j3)
cpoly(lcase5(nd))=r(ixyz,j4)
p1=p-cpoly(1)
cpoly(lcase2(na))=r(ixyz,j1)
cpoly(lcase2(nb))=r(ixyz,j2)
cpoly(lcase3(nc))=r(ixyz,j3)
cpoly(lcase4(nd))=r(ixyz,j4)
p2=p-cpoly(1)
cpoly(lcase2(nb))=r(ixyz,j2)
cpoly(lcase2(na))=r(ixyz,j1)
cpoly(lcase4(nc))=r(ixyz,j3)
cpoly(lcase3(nd))=r(ixyz,j4)
p3=p-cpoly(1)
cpoly(lcase2(na))=r(ixyz,j1)
cpoly(lcase2(nb))=r(ixyz,j2)
cpoly(lcase3(na))=r(ixyz,j1)
cpoly(lcase5(nc))=r(ixyz,j3)
cpoly(lcase2(nd))=r(ixyz,j4)
p4=p-cpoly(1)
prod2=p1*(p2+p3+p4)+p2*(p3+p4)+p3*p4
prod4=p1*p2*p3*p4
ex2=ex*ex
xyz=xyz*(three+2*ex*prod2+4*ex2*prod4)/(4*ex2)
*
* Higher Quantum numbers
*
else if(nabcd.gt.4) then
p=(per123(ixyz)+e4*r(ixyz,j4))/ex
pa=p-r(ixyz,j1)
pb=p-r(ixyz,j2)
pc=p-r(ixyz,j3)
pd=p-r(ixyz,j4)
do ii=0,nabcd
cpoly(ii)=zero
end do
pani=one
do iqa=na,0,-1
pai=ic(na,iqa)*pani
pbni=one
do iqb=nb,0,-1
iqab=iqa+iqb
pabi=ic(nb,iqb)*pbni*pai
pcni=one
do iqc=nc,0,-1
iqabc=iqab+iqc
pabci=ic(nc,iqc)*pcni*pabi
pdni=one
do iqd=nd,0,-1
ii=iqabc+iqd
pabcdi=ic(nd,iqd)*pdni*pabci
cpoly(ii)=cpoly(ii)+pabcdi
pdni=pdni*pd
end do
pcni=pcni*pc
end do
pbni=pbni*pb
end do
pani=pani*pa
end do
c=zero
do ii=0,nabcd,2
ii2=ii/2

```



```

        c=c+cpoly(ii)*isf(ii-1)/(pow2(ii2)*ex**ii2)
    end do
    xyz=xyz*c
*
    end if
*
end do
*
*
    dd=dd+qido*d1234*xyz/ex32
*
*
    end if
*
    qido=qldo
    ii14=ii14-1
    ii24=ii24-1
    ii34=ii34-1
end do
*
*
*
    qido=qiido
    qldo=qlldo
    ii13=ii13-1
    ii23=ii23-1
end do
    qido=fourthree
    qiido=four
    qldo=four
    qlldo=eight
    ii12=ii12-1
end do
end do
*
*
    dd=dd*pi32
*
*
end
*-----*
*_*
*-----*
    SUBROUTINE EXCINF(na,nas,nat,ndl,ndls,exl,nq,lcenl,r,dm,elec,
+                   dfunn,dfunmc,scal,dsq)
*-----*
*   Computing information about the exact density function
*-----*
*
    implicit real*8 (a-h,o-z)
    include 'asac.h'
    integer*2 nat(na)
    integer*2 lcenl(ndl),nq(3,ndl)
*
    common/sfak/isf(-1:maxsfak)
    common/fak/ifak(0:maxfak)
    common/combinat/ic(0:maxcombi,0:maxcombi)
*
    dimension dfunn(na),dfunmc(na)
    dimension r(3,na),dsq(nas)
    dimension exl(ndl),dm(ndls)
    dimension cpoly(0:maxq2)
*
    ij(ifil,jcol)=max(ifil,jcol)*(max(ifil,jcol)-1)/2+min(ifil,jcol)
*
*   Computing the number of electrons and Mulliken charges
*
    elec=zero
    do i=1,na
        dfunmc(i)=float(nat(i))/scal
    end do
*
    ii=0
    do i=1,ndl
        icen=lcenl(i)
        ex=2*exl(i)
        nx=2*nq(1,i)
        ny=2*nq(2,i)
        nz=2*nq(3,i)
        ns=nx+ny+nz
        ns2=ns/2
        xyz=(isf(nx-1)*isf(ny-1)*isf(nz-1)*pi32)/
+         (2**ns2*sqrt(ex**(ns+3)))

```

```

        ii=ii+i
        dmij=dm(ii)
        elec=elec+xyz*dmij
        dfunmc(icen)=dfunmc(icen)-xyz*dmij
    end do
    iia=1
    do i=2,ndl
        qmul=zero
        exa=exl(i)
        icen=lcenl(i)
        iicen=(icen*icen-icen)/2
        do j=i-1,1,-1
            exb=exl(j)
            jcen=lcenl(j)
            eab=exa+exb
            capab=exa*exb*dsq(iicen+jcen)
            xyz=exp(-capab/eab)
            do ixyz=1,3
                ma=nq(ixyz,i)
                mb=nq(ixyz,j)
                mab=ma+mb
                p=(exa*r(ixyz,icen)+exb*r(ixyz,jcen))/eab
                pa=p-r(ixyz,icen)
                pb=p-r(ixyz,jcen)
                do ii=0,mab
                    cpoly(ii)=zero
                end do
                pani=one
                do iqa=ma,0,-1
                    pbni=one
                    do iqb=mb,0,-1
                        ii=iqa+iqb
                        cpoly(ii)=cpoly(ii)+(ic(ma,iqa)*ic(mb,iqb)*pani*
+
                            pbni=pbni*pb
                            pbni)
                    end do
                    pani=pani*pa
                end do
                c=zero
                do ii=0,mab,2
                    c=c+cpoly(ii)*float(isf(ii-1))*sqrt(pi/
+
                        (float(2**ii)*eab**(ii+1)))
                end do
                xyz=xyz*c
            end do
            dmij=dm(iia+j)
            xyzdm=xyz*dmij
            elec=elec+two*xyzdm
            qmul=qmul+xyzdm
            dfunmc(jcen)=dfunmc(jcen)-xyzdm
        end do
        iia=iia+i
        dfunmc(icen)=dfunmc(icen)-qmul
    end do
*
*   Computing the value of the matrix density function at nuclear
*   coordinates
*
    do i=1,na
        iia=0
        sum=zero
        do ia=1,ndl
            ifac=1
            iacen=lcenl(ia)
            da=dsq(ia(iacen,i))
            do ib=ia,1,-1
                ibcen=lcenl(ib)
                db=dsq(ib(ibcen,i))
                yf=exp(-exl(ia)*da)*exp(-exl(ib)*db)*dm(iia+ib)
                do ixyz=1,3
                    do j=1,nq(ixyz,ia)
                        yf=yf*(r(ixyz,i)-r(ixyz,iacen))
                    end do
                    do j=1,nq(ixyz,ib)
                        yf=yf*(r(ixyz,i)-r(ixyz,ibcen))
                    end do
                end do
                sum=sum+yf*ifac
                ifac=2
            end do
            iia=iia+ia
        end do
        dfunn(i)=sum
    end do

```

```

*
*   end
*-----
*_*
*-----
*   SUBROUTINE ESCSM(a,n,ndec)
*-----
*   Printing symetric matrices.
*-----
*
*   implicit real*8 (a-h,o-z)
*   parameter (limfix=5,nblanc=1,ncolp=80,nexp=4)
*   parameter (fllow=1.d-50)
*   character*30 fmt1,fmt2
*   dimension a((n*n+n)/2)
*
*   ij(ifil,jcol)=max(ifil,jcol)*(max(ifil,jcol)-1)/2+min(ifil,jcol)
*
*   data fmt1/'(lx, x, ( x,i ))'/,
+   fmt2/'(lx,i , ( x,f . ))'/
*
*   lind=int(log10(float(n)))+1
*
*   amin=a(1)
*   amax=a(1)
*   do i=1,(n*n+n)/2
*       amin=min(amin,a(i))
*       amax=max(amax,a(i))
*   end do
*   lmin=int(log10(abs(amin+fllow)))+1
*   lmax=int(log10(abs(amax+fllow)))+1
*   lnum=max(1,lmin,lmax)
*   if(lnum.gt.limfix) then
*       fmt2(17:17)='e'
*       lnum=ndec+nexp+3
*   else
*       lnum=lnum+ndec+2
*   end if
*   lnum=max(lnum,lind)
*
*   lcol=lnum+nblanc
*
*   ncol=min(n,(ncolp-(lind+nblanc))/lcol)
*
*   ngr=n/ncol
*   if(mod(n,ncol).gt.0) ngr=ngr+1
*
*   write(fmt1(5:7),'(i3)') lind
*   write(fmt1(10:11),'(i2)') ncol
*   write(fmt1(13:14),'(i2)') nblanc
*   write(fmt1(18:20),'(i3)') lnum
*   write(fmt2(6:8),'(i3)') lind
*   write(fmt2(10:11),'(i2)') ncol
*   write(fmt2(13:14),'(i2)') nblanc
*   write(fmt2(18:20),'(i3)') lnum
*   write(fmt2(22:23),'(i2)') ndec
*
*   ii=1
*   if=0
*   do i=1,ngr
*       if=min(if+ncol,n)
*       write(*,fmt1) (nc,nc=ii,if)
*       do nf=1,n
*           write(*,fmt2) nf,(a(ij(nf,nc)),nc=ii,if)
*       end do
*       ii=if+1
*   end do
*
*   end
*-----
*_*
*-----
*   SUBROUTINE CHDECINV(A,AI,TI,N,IERR)
*-----
*   Symmetric matrix inversion by CHOLESKY'S DECOMPOSITION
*-----
*   implicit real*8 (A-H,O-Z)
*   include 'asac.h'
*   INTEGER P,Q,R,S,U,V
*   parameter (toler=1.d-12)
*   dimension A(1:(N*N+N)/2),AI(1:(N*N+N)/2),TI(1:(N*N+N)/2)
*
*

```

```

*      N          MATRIX DIMENSION
*      TI(NN)     INPUT MATRIX TO BE DECOMPOSED
*      TI(NN)     OUTPUT INVERSE OF TRIANGULAR MATRIX
*      TOLER      PROCESS TOLERANCE
*      IERR       ERROR INDICATOR
*                EQ.0 IF DECOMPOSITION ACHIEVED SUCCESFULLY
*                GT.0 SINGULAR MATRIX, GIVES THE ROW IN WHICH PROBLEM
*                APPEARED
*
*      MATRIX DIMENSIONS ARE NN=(N*N+N)/2 (SYMMETRIC MATRICES)
*
*      IERR=0 ! INITIALIZE ERROR CONDITION
*
*      TEST SPECIAL CONDITIONS
*
*      IF(n.le.0) RETURN
*      IF(n.eq.1) then
*      AI(1)=ONE/A(1)
*      return
*      end if
*
*      MATRIX A REMAINS UNCHANGED
*
*      do i=1,(n*n+n)/2
*          TI(i)=A(i)
*      end do
*
*      CHOLESKY'S TRIANGULAR DECOMPOSITION
*
*      P=0
*      do I=1,N
*      Q=P+1
*      R=0
*      do J=1,I
*      X=TI(P+1)
*      IF (Q.le.P) then
*      sum=zero
*      do K=Q,P
*          R=R+1
*          sum=sum+TI(K)*TI(R)
*      end do
*      X=X-sum
*      end if
*      R=R+1
*      P=P+1
*      IF (I.eq.J) then
*          IF(X.LE.toler) then
*      IERR=J ! ERROR CONDITION
*      RETURN
*      end if
*      TI(P)=ONE/SQRT(X)
*      else
*      TI(P)=X*TI(R)
*      end if
*      end do
*
*      TRIANGULAR MATRIX INVERSION
*
*      P=0
*      R=0
*      V=0
*      do I=2,N
*          P=P+1
*          R=R+1
*          Y=-TI(R+1)
*          do J=2,I
*      P=P+1
*      S=V+1
*      V=S
*      U=I-2
*      sum=ZERO
*      K=R
*      do while (k.ge.p .or. k.eq.r)
*          sum=sum+TI(K)*TI(S)
*          S=S-U
*          U=U-1
*          K=K-1
*      end do
*      TI(P)=sum*Y
*      end do
*      end do
*

```

```

* INVERSE MATRIX CALCULATION
*
  ii=0
  ki=0
  do i=1,n
    do j=1,i
      c=zero
      kk=ki
      do k=i,n
        c=c+TI(kk+i)*TI(kk+j)
        kk=kk+k
      end do
      AI(ii+j)=c
    end do
    ii=ii+i
    ki=ki+i
  end do
*
  END
*-----*
*_*
*-----*
  SUBROUTINE CGRAD(c,grad,s,t,n)
*-----*
*
  implicit real*8 (a-h,o-z)
  include 'asac.h'
  dimension c(n),grad(n),s((n*n+n)/2),t(n)
*
* Gradient Calculation. Note that GRAD is half the true gradient,
* in order to simplify the computation of the search path.
*
  do i=1,n
    grad(i)=c(i)-t(i)
  end do
  ii=1
  do i=2,n
    ci=c(i)
    gradi=grad(i)
    do j=1,i-1
      cj=c(j)
      sij=s(ii+j)
      gradi=gradi+cj*sij
      grad(j)=grad(j)+ci*sij
    end do
    grad(i)=gradi
    ii=ii+i
  end do
*
  end
*-----*
*_*
*-----*
  SUBROUTINE FITINF(na,nat,nd2,nd2s,c2,cnor2,ex2,r,lcen2,s,fdd,fele,
+ ffunmc,ffunn,dipx,dipy,dipz,scal)
*-----*
*
  implicit real*8 (a-h,o-z)
  include 'asac.h'
*
  integer*2 nat(na)
  integer*2 lcen2(nd2)
*
  dimension ffunn(na),ffunmc(na)
  dimension r(3,na)
  dimension c2(nd2),cnor2(nd2),ex2(nd2),s(nd2s)
*
* Fitted self-similarity
*
  iia=0
  fdd=zero
  do i=1,nd2
    ifac=1
    do j=i,1,-1
      fdd=fdd+ifac*s(iia+j)*c2(i)*c2(j)
      ifac=2
    end do
    iia=iia+i
  end do
*
* Computing number of electrons for fitted function
*
  fele=zero
  do i=1,nd2

```

```

        ex=ex2(i)
        xyz=pi32/sqrt(ex**3)
        fele=fele+xyz*c2(i)*cnor2(i)
    end do
*
* Computing Mulliken charges for fitted function
*
    do i=1,na
        ffunmc(i)=float(nat(i))/scal
    end do
    do i=1,nd2
        ex=ex2(i)
        icen=lcen2(i)
        xyz=pi32/sqrt(ex**3)
        ffunmc(icen)=ffunmc(icen)-xyz*c2(i)*cnor2(i)
    end do
*
* Fitted Function nucleous value
*
    do i=1,na
        y=zero
        do j=1,nd2
            jcen=lcen2(j)
            ds=((r(1,jcen)-r(1,i))**2+(r(2,jcen)-r(2,i))**2+
+             (r(3,jcen)-r(3,i))**2)
            y=y+exp(-ex2(j)*ds)*c2(j)*(ex2(j)/pi12)**threefour
        end do
        ffunn(i)=y
    end do
*
* Fitted Dipole
*
    dipx=zero
    dipy=zero
    dipz=zero
    do i=1,na
        q=float(nat(i))/scal
        dipx=dipx+q*r(1,i)
        dipy=dipy+q*r(2,i)
        dipz=dipz+q*r(3,i)
    end do
    do i=1,nd2
        lcen=lcen2(i)
        q=c2(i)*cnor2(i)*(pi/ex2(i))**threetwo
        dipx=dipx-q*r(1,lcen)
        dipy=dipy-q*r(2,lcen)
        dipz=dipz-q*r(3,lcen)
    end do
    dipx=dipx*scal
    dipy=dipy*scal
    dipz=dipz*scal
*
    end
*-----*
*_*
*-----*
    SUBROUTINE PRINF(nout,dd,na,nat,nd2,lcen2,c2,cnor2,ex2,elec,
+                   dfunn,dfunmc,fdd,fele,ffunmc,ffunn,grad,lfit,
+                   eqidef,nprt,dipx,dipy,dipz)
*-----*
*
    implicit real*8 (a-h,o-z)
    include 'asac.h'
*
    character*2 simb(nelem),sy
    character*(*) lfit
    integer*2 nat(na),lcen2(nd2)
    integer*2 nfinb(nelem)
*
    common/symb/simb,nfinb
*
    dimension dfunn(na),dfunmc(na)
    dimension ffunn(na),ffunmc(na)
    dimension c2(nd2),cnor2(nd2),ex2(nd2),grad(nd2)
*
    write(nout,*) lfit,eqidef
*
    erdd=(fdd-dd)*100/fdd
    write(nout,150) 'Computed Number of Electrons: ',elec
    write(nout,150) 'Fitted Number of Electrons: ',fele
    write(nout,200) 'Selfsimilarity:',dd,fdd,erdd
    write(nout,('Dipole Moment   Dx: ',e15.8,'
+   '   Dz: ',e15.8')) dipx,dipy,dipz
*

```

```

write(nout,'(a)') 'Atomic Population Analysis'
do i=1,na
  write(nout,'(10x,i2,5x,a2,2(3x,f13.5))') i,simb(nat(i)),
+                                     dfunmc(i),ffunmc(i)
end do
write(nout,'(a)') 'Function Values at nuclear coordinates'
do i=1,na
  errf=(ffunn(i)-dfunn(i))*100/ffunn(i)
  write(nout,'(10x,i2,5x,a2,3(3x,f13.5),'%')') i,simb(nat(i)),
+       dfunmc(i),ffunmc(i),errf
end do
*
write(nout,'(a)') 'Fitted Function Listing'
write(nout,'(19x,'Exponents',11x,'Occ. Num.',7x,'Grad.'')')
do i=1,nd2
  cocu=c2(i)*cnor2(i)*(pi/ex2(i))**threetwo
*
  if(cocu.ne.zero.or.nprt.eq.1) then
    trgrd=two*grad(i)          ! Now TRGRD is the true gradient
    sy=simb(nat(lcen2(i)))
    if(sy(2:2).eq.' ') sy(2:2)='0'
    write(nout,'(1x,i5,3x,a2,i2.2,3x,e16.10,4x,f12.7,4x,e10.4)')
+       i,sy,lcen2(i),ex2(i),cocu,trgrd
  end if
*
end do
*
150 format(a31,2x,f10.5)
200 format(a15,12x,3(4x,f12.5),'%')
*
end
*-----*
*_*
*-----*
FUNCTION EQI(c,s,t,dd,n,ns)
*-----*
implicit real*8 (a-h,o-z)
include 'asac.h'
dimension c(n),s(ns),t(n)
*
* Quadratic Integral Error calculation
*
ii=1
ss=zero
do i=2,n
  ci=c(i)
  do j=1,i-1
    ss=ss+ci*c(j)*s(ii+j)
  end do
  ii=ii+i
end do
ss=ss*two
do i=1,n
  ss=ss+(c(i)*c(i))
end do
ddss=zero
do i=1,n
  ddss=ddss+(c(i)*t(i))
end do
EQI=dd+ss-(two*ddss)
*
end
*-----*
*_*
*-----*
SUBROUTINE OIFF(nas,nd2,nd2s,cnor2,ex2,lcen2,s,dsq)
*-----*
Computing Fitted-Fitted Overlap Integrals.
*-----*
*
*   cnor2      = normalizing constants for basis 2
*   ex2       = exponents of the Gaussian functions for basis 2
*   gn        = integrals n(i)
*   lcen2     = list of centers for functions of basis 2
*   nd2       = dimension of basis 2
*   s         = overlap integrals
*-----*
*
implicit real*8 (a-h,o-z)
include 'asac.h'
*
integer*2 lcen2(nd2)
*
dimension cnor2(nd2),ex2(nd2),s(nd2s)

```

```

        dimension dsq(nas)
*
* Normalizing the set of functions 2 (fitting function)
*
        do i=1,nd2
            cnor2(i)=(ex2(i)/pi12)**threefour
        end do
*
* Computing s(i,j) integrals
*
        ii=0
        do i=1,nd2
            ii=ii+1
            s(ii)=one
        end do
        ii=1
        do i=2,nd2
            icen=lcen2(i)
            iicen=(icen*icen-icen)/2
            do j=1,i-1
                jcen=lcen2(j)
                sumex=ex2(i)+ex2(j)
                s(ii+j)=cnor2(i)*cnor2(j)*(pi/sumex)**threetwo*
+                 exp(-(ex2(i)*ex2(j)/sumex)*dsq(iicen+jcen))
            end do
            ii=ii+i
        end do
*
        end
*-----*
*_*
*-----*
        SUBROUTINE OIFE
+         (natom,nas,r,nd1,nd1s,ex1,nq,dm,lcen1,nd2,cnor2,ex2,lcen2,t,
+         nexcl,nnexcl,dsq)
*-----*
* Computing Fitted-Exact Overlap Integrals.
*-----*
*         cnor2      = normalizing constants for basis 2
*         ex1        = exponents of the Gaussian functions for basis 1
*         ex2        = exponents of the Gaussian functions for basis 2
*         lcen1      = list of centers for functions of basis 1
*         lcen2      = list of centers for functions of basis 2
*         nd1        = dimension of the expanded basis 1
*         nd2        = dimension of basis 2
*         nq         = quantum numbers
*         r          = atomic coordinates
*         t          = overlap integrals t(i)
*-----*
*
        implicit real*8 (a-h,o-z)
        include 'asac.h'
*
        integer*2 lcen1(nd1),nq(3,nd1)
        integer*2 lcen2(nd2)
*
        common/sfak/isf(-1:maxsfak)
        common/fak/ifak(0:maxfak)
        common/combinat/ic(0:maxcombi,0:maxcombi)
*
        dimension ex1(nd1),dm(nd1s)
        dimension cnor2(nd2),ex2(nd2)
        dimension t(nd2)
        dimension r(3,natom),dsq(nas)
        dimension cpoly(0:maxq2),pow2(0:maxq2)
        dimension pers(3),pers1(3),pers12(3)
        dimension lcase2(0:4),lcase3(0:4)
*
        data lcase2/0,1,1,1,1/
        data lcase3/0,0,1,1,1/
*
        ij(ifil,jcol)=max(ifil,jcol)*(max(ifil,jcol)-1)/2+min(ifil,jcol)
*
* Computing t(i) (integrals A.B.S).
*
        nexcl=0
        nnexcl=0
        pow=one
        do i=0,maxq2
            pow2(i)=pow
            pow=2*pow
        end do
*

```



```

*
*   do is=nd2,1,-1
*
*   tint=zero
*   es=ex2(is)
*   js=lcn2(is)
*   pers(1)=es*r(1,js)
*   pers(2)=es*r(2,js)
*   pers(3)=es*r(3,js)
*   ii12=(nd1*nd1+nd1)/2
*
*   do il=nd1,1,-1
*
*   factij=one
*   j1=lcn1(il)
*   j12=(j1*j1-j1)/2
*   e1=ex1(il)
*   es1=es+e1
*   pers1(1)=pers(1)+e1*r(1,j1)
*   pers1(2)=pers(2)+e1*r(2,j1)
*   pers1(3)=pers(3)+e1*r(3,j1)
*   caps1=es*e1*dsq(ij(js,j1))
*
*   do i2=i1,1,-1
*
*   dm12=dm(ii12)
*
*   if(dm12.eq.zero) then
*
*   nexcl=nexcl+1
*
*   else
*
*   nnexcl=nnexcl+1
*   j2=lcn1(i2)
*   jj12=j12+j2
*   e2=ex1(i2)
*   ex=es1+e2
*   ex12=sqrt(ex)
*   ex32=ex*ex12
*   pers12(1)=pers1(1)+e2*r(1,j2)
*   pers12(2)=pers1(2)+e2*r(2,j2)
*   pers12(3)=pers1(3)+e2*r(3,j2)
*   caps2=es*e2*dsq(ij(js,j2))
*   cap12=e1*e2*dsq(jj12)
*   capa=exp(-(caps1+caps2+cap12)/ex)
*   xyz=capa
*
*   do ixyz=1,3
*   na=nq(ixyz,i1)
*   nb=nq(ixyz,i2)
*   nab=na+nb
*   p=pers12(ixyz)/ex
*
*   Quantum number equals 1
*
*   if(nab.eq.1) then
*   cpoly(na)=r(ixyz,j1)
*   cpoly(nb)=r(ixyz,j2)
*   xyz=xyz*(p-cpoly(1))
*
*   Quantum number equals 2
*
*   else if(nab.eq.2) then
*   cpoly(lcase2(na))=r(ixyz,j1)
*   cpoly(lcase2(nb))=r(ixyz,j2)
*   p1=p-cpoly(1)
*   cpoly(lcase2(nb))=r(ixyz,j2)
*   cpoly(lcase2(na))=r(ixyz,j1)
*   p2=p-cpoly(1)
*   xyz=xyz*(one+2*ex*p1*p2)/(2*ex)
*
*   Quantum number equals 3
*
*   else if(nab.eq.3) then
*   cpoly(lcase2(na))=r(ixyz,j1)
*   cpoly(lcase2(nb))=r(ixyz,j2)
*   p1=p-cpoly(1)
*   cpoly(lcase2(nb))=r(ixyz,j2)

```

```

        cpoly(lcase2(na))=r(ixyz,j1)
        p2=p-cpoly(1)
        cpoly(lcase2(na))=r(ixyz,j1)
        cpoly(lcase2(nb))=r(ixyz,j2)
        cpoly(lcase3(na))=r(ixyz,j1)
        p3=p-cpoly(1)
        xyz=xyz*(p1+p2+p3+2*ex*p1*p2*p3)/(2*ex)
*
*   Quantum number equals 4
*
        else if(nab.eq.4) then
        cpoly(lcase2(nb))=r(ixyz,j2)
        cpoly(lcase2(na))=r(ixyz,j1)
        cpoly(lcase3(nb))=r(ixyz,j2)
        p1=p-cpoly(1)
        cpoly(lcase2(na))=r(ixyz,j1)
        cpoly(lcase2(nb))=r(ixyz,j2)
        p2=p-cpoly(1)
        cpoly(lcase2(nb))=r(ixyz,j2)
        cpoly(lcase2(na))=r(ixyz,j1)
        p3=p-cpoly(1)
        cpoly(lcase2(na))=r(ixyz,j1)
        cpoly(lcase2(nb))=r(ixyz,j2)
        cpoly(lcase3(na))=r(ixyz,j1)
        p4=p-cpoly(1)
        prod2=p1*(p2+p3+p4)+p2*(p3+p4)+p3*p4
        prod4=p1*p2*p3*p4
        exex=ex*ex
        xyz=xyz*(three+2*ex*prod2+4*exex*prod4)/(4*exex)
*
*   Higher Quantum numbers
*
        else if(nab.gt.4) then
        pa=p-r(ixyz,j1)
        pb=p-r(ixyz,j2)
        do ii=0,nab
            cpoly(ii)=zero
        end do
        pani=one
        do iqa=na,0,-1
            pai=ic(na,iqa)*pani
            pbni=one
        do iqb=nb,0,-1
            ii=iqa+iqb
            pabi=ic(nb,iqb)*pbni*pai
            cpoly(ii)=cpoly(ii)+pabi
            pbni=pbni*pb
        end do
            pani=pani*pa
        end do
        c=zero
        do ii=0,nab,2
            ii2=ii/2
            c=c+cpoly(ii)*isf(ii-1)/(pow2(ii2)*ex**ii2)
        end do
        xyz=xyz*c
*
        end if
*
        end do
*
        tint=tint+factij*dml2*xyz/ex32
        end if
*
        factij=two
        iil2=iil2-1
        end do
*
        end do
*
        t(is)=tint*cnor2(is)*pi32
*
        end do
*
        end
*-----
*_*
*-----
        SUBROUTINE PRTFUN(filefdf,nfdf,comen,na,nel,nd2,nd2n,c2,cnor2,ex2,
+
            lcen2,r,nat)

```

```

*-----
*
  implicit real*8 (a-h,o-z)
  include 'asac.h'
*
  character*(*) filefdf,comen
  integer*2 nat(na),lcn2(nd2)
*
  dimension r(3,na),c2(nd2),cnor2(nd2),ex2(nd2)
*
*
  open(unit=nfdf,file=filefdf,status='unknown',access='sequential',
+     form='formatted')
*
  write(nfdf,'(80a)') ('-',i=1,80)
  write(nfdf,'(17x,
+   'ASAC FITTING PROGRAM v2.1 DENSITY OUTPUT FILE')')
  write(nfdf,'(80a)') ('-',i=1,80)
  write(nfdf,'(a)') comen
  write(nfdf,'(''Number of atoms'',28x,'N='',4x,i8)') na
  write(nfdf,'(''Number of electrons'',24x,'N='',4x,i8)') nel
  write(nfdf,'(''Number of shells'',27x,'N='',4x,i8)') nd2n
  write(nfdf,'(''Atomic numbers'',29x,'N='',4x,i8)') na
  write(nfdf,'(13i6)') (nat(i),i=1,na)
  write(nfdf,'(''Atomic cartesian coordinates'',15x,'N='',4x,i8)')
+   3*na
  call WRITERA(3*na,nfdf,r)
  write(nfdf,'(''Centers, coefficients and exponents'',8x,'N='',
+   4x,i8)') nd2n
  ii=0
  do i=1,nd2
    if(c2(i).ne.zero) then
      ii=ii+1
      write(nfdf,150) lcn2(i),c2(i)*cnor2(i),ex2(i)
    end if
  end do
*
  write(nfdf,'(80a)') ('-',i=1,80)

  if(ii.ne.nd2n) print*,'NO SON IGUALS! ',ii,nd2n

  close(nfdf)
*
150 format(1x,i6,2(1x,e16.10))
*
  end
*-----
*_*
*-----
integer function InToWP(NInts,NKind)
*
* Dummy function to return the number of working precision values
* required to hold NInts integers.
*
  implicit integer*4 (A-Z)
*
  InToWP = (NInts + NKind - 1) / NKind
*
  end
*-----
*_*
*-----
subroutine necesser
*-----
*
  implicit real*8 (A-H,O-Z)
  include 'asac.h'
  common/sfak/isf(-1:maxsfak)
  common/fak/ifak(0:maxfak)
  common/combinat/ic(0:maxcombi,0:maxcombi)
*
* Factorial & Semifactorial numbers
*
  ifak(0)=1
  isf(-1)=1
  isf(0)=1
  do i=1,maxfak
    ifak(i)=i*ifak(i-1)
  end do
  do i=1,maxsfak
    isf(i)=isf(i-2)*i
  end do
*
* Combinatory numbers

```

```

*
  do i=0,maxcombi
    ic(i,0)=one
    do j=0,i-1
      ic(i,j+1)=ic(i,j)*float(i-j)/(j+1)
    end do
  end do
end do
end

*-----
*_*
*-----
      subroutine lowca(line)
*-----
character line*(*)
  ilowa = ichar('a')
  icapa = ichar('A')
  icapz = ichar('Z')
  do i=1,len(line)
    iline=ichar(line(i:i))
    if(iline.ge.icapa.and.iline.le.icapz) then
      line(i:i)=char(iline-icapa+ilowa)
    endif
  end do
end
*-----
*_*
*-----
      function LONC(caract)
*-----
character*(*) caract
  do lonc=len(caract),1,-1
    if(caract(lonc:lonc).ne.' ') return
  end do
end
*-----
*_*
*-----
      subroutine READIA(n,nfile,ia)
*
  dimension ia(n)
  read(nfile,*) (ia(i),i=1,n)
*
end
*-----
*_*
*-----
      subroutine WRITEIA(n,nfile,ia)
*
  dimension ia(n)
  write(nfile,'(13i6)') (ia(i),i=1,n)
*
end
*-----
*_*
*-----
      subroutine READRA(n,nfile,ra)
*
  real*8 ra(n)
  read(nfile,*) (ra(i),i=1,n)
*
end
*-----
*_*
*-----
      subroutine WRITERA(n,nfile,ra)
*
  real*8 ra(n)
  write(nfile,'(5(1x,e15.9))') (ra(i),i=1,n)
*
end
*-----
*_*
*-----
      function LOCATE(nfile,string,linia,ierr)
character*(*) string,linia
integer LOCATE
*
  rewind(nfile)
  ierr=0
  LOCATE=ierr
100 read(nfile,'(a)',end=105,err=105) linia
   if (index(linia,string(1:lonc(string))).ne.0) return
  goto 100
105 ierr=1

```

```

LOCATE=ierr
*
end
*-----*
*_*
*-----*
SUBROUTINE READCHK(wa,nedf,fileedf,nchk,filechk,nscr,ierr)
*-----*
* Converting the Gaussian 94 Formatted Check Point File to EDF file.
*-----*
*
implicit real*8 (a-h,o-z)
include 'asac.h'
*
character*79 linia,titol,job
character*(*) fileedf,filechk
*
dimension wa(maxmem)
*
open(unit=nchk,file=filechk,status='old',access='sequential',
+ form='formatted')
open(unit=nedf,file=fileedf,status='unknown',access=
+ 'sequential',form='formatted')
open(unit=nscr,status='scratch',access='sequential',
+ form='unformatted')
*
*
write(nedf,'(80a)') ('-',i=1,80)
write(nedf,'(17x,
+ 'ASAC FITTING PROGRAM v2.1 DENSITY INPUT FILE')')
write(nedf,'(80a)') ('-',i=1,80)
read(nchk,'(a)') titol
write(nedf,'(a)') titol
read(nchk,'(a)') job
write(nedf,'(a)') job
call lowca(job)
*
if(LOCATE(nchk,'Number of atoms',linia,ierr).gt.0) return
write(nedf,'(2a)') linia(1:40),linia(45:lonc(linia))
read(linia,100) na
*
if(LOCATE(nchk,'Charge',linia,ierr).gt.0) return
write(nedf,'(2a)') linia(1:40),linia(45:lonc(linia))
*
if(LOCATE(nchk,'Multiplicity',linia,ierr).gt.0) return
write(nedf,'(2a)') linia(1:40),linia(45:lonc(linia))
*
if(LOCATE(nchk,'Number of electrons',linia,ierr).gt.0) return
write(nedf,'(2a)') linia(1:40),linia(45:lonc(linia))
read(linia,100) ne
*
if(LOCATE(nchk,'Number of basis functions',linia,ierr).gt.0)
+ return
write(nedf,'(2a)') linia(1:40),linia(45:lonc(linia))
read(linia,100) nbf
*
if(LOCATE(nchk,'Number of contracted shells',linia,ierr).gt.0)
+ return
write(nedf,'(2a)') linia(1:40),linia(45:lonc(linia))
read(linia,100) ncs
*
if(LOCATE(nchk,'Number of primitive shells',linia,ierr).gt.0)
+ return
write(nedf,'(2a)') linia(1:40),linia(45:lonc(linia))
read(linia,100) nps
*
if(LOCATE(nchk,'Total Energy',linia,ierr).gt.0) return
write(nedf,'(2a)') linia(1:40),linia(45:lonc(linia))
*
if(LOCATE(nchk,'RMS Density',linia,ierr).gt.0) return
write(nedf,'(2a)') linia(1:40),linia(45:lonc(linia))
*
if(LOCATE(nchk,'Dipole Moment',linia,ierr).gt.0) return
read(nchk,*) dipx,dipy,dipz
write(nedf,'(''Dipole Moment Dx: ',e15.8,' Dy: ',e15.8,
+ ' Dz: ',e15.8)') dipx,dipy,dipz
*
*
iendwa=0
inat=iendwa+1
ir=inat+InToWP(na,ni4r8)
iex=ir+3*na
ic=iex+nps

```

```

icsp=ic+nps
inst=icsp+nps
incc=inst+InToWP(ncs,ni4r8)
inms=incc+InToWP(ncs,ni4r8)
iendwa=inms+InToWP(ncs,ni4r8)-1
write(*,'(1x,'Working Scratch Memory: ',i8,' W.',
+      5x,'Required: ',i8,' W.))' maxmem,iendwa
if(iendwa.gt.maxmem) stop 'Not Enough Room in Working Array.'
*
if(LOCATE(nchk,'Atomic numbers',linia,ierr).gt.0) return
write(nedf,'(2a)') linia(1:40),linia(45:lonc(linia))
read(linia,100) n
call READIA(n,nchk,wa(inat))
call WRITEIA(n,nedf,wa(inat))
*
if(LOCATE(nchk,'Current cartesian coordinates',linia,ierr).gt.0)
+ return
write(nedf,'(2a)') linia(1:40),linia(45:lonc(linia))
read(linia,100) n
call READRA(n,nchk,wa(ir))
call WRITERA(n,nedf,wa(ir))
*
call RDBASIS(nchk,nscr,na,nps,ncs,nprim,wa(iex),wa(ic),wa(icsp),
+          wa(inst),wa(incc),wa(inms),wa(inat))
*
*
*
iendwa=0
inat=iendwa+1
iex=inat+InToWP(na,ni4r8)
ic=iex+nprim
ilfunc=ic+nprim
inx=ilfunc+InToWP(nprim,ni4r8)
iny=inx+InToWP(nprim,ni4r8)
inz=iny+InToWP(nprim,ni4r8)
ilend=inz+InToWP(nprim,ni4r8)
iendwa=ilend+InToWP(na,ni4r8)-1
write(*,'(1x,'Working Scratch Memory: ',i8,' W.',
+      5x,'Required: ',i8,' W.))' maxmem,iendwa
if(iendwa.gt.maxmem) stop 'Not Enough Room in Working Array.'
*
call WRBASIS(nedf,nscr,na,nprim,wa(iex),wa(ic),wa(ilfunc),wa(inx),
+          wa(iny),wa(inz),wa(ilend),wa(inat))
*
*
*
if(index(job,'freq').ne.0) then
*
iendwa=0
ihes=iendwa+1
na3=na*3
ifc=ihes+((na3*na3+na3)/2)
iendwa=ifc+na-1
write(*,'(1x,'Working Scratch Memory: ',i8,' W.',
+      5x,'Required: ',i8,' W.))' maxmem,iendwa
if(iendwa.gt.maxmem) stop 'Not Enough Room in Working Array.'
*
call RDFCTS(nchk,na,wa(ihes),wa(ifc),ierr)
if(ierr.gt.0) return
write(nedf,'(''Isotropic Force Constants'',18x,'N='',4x,i8)') na
call WRITERA(na,nedf,wa(ifc))
*
end if
*
*
*
iendwa=0
idm=iendwa+1
iendwa=idm+((nbf*nbf+nbf)/2)-1
write(*,'(1x,'Working Scratch Memory: ',i8,' W.',
+      5x,'Required: ',i8,' W.))' maxmem,iendwa
if(iendwa.gt.maxmem) stop 'Not Enough Room in Working Array.'
*
if(LOCATE(nchk,'Total MP2 Density',linia,ierr).eq.0) then
read(linia,100) n
write(nedf,'(''Total Density'',30x,'N='',4x,i8)') n
call READRA(n,nchk,wa(idm))
call WRITERA(n,nedf,wa(idm))
*
else if(LOCATE(nchk,'Total SCF Density',linia,ierr).eq.0) then
read(linia,100) n
write(nedf,'(''Total Density'',30x,'N='',4x,i8)') n
call READRA(n,nchk,wa(idm))
call WRITERA(n,nedf,wa(idm))

```

```

    if(index(job,'mp2').ne.0) write(*,*) 'Warning: MP2 computation but
+ SCF density in FChk.'
*
    else
        return
    end if
*
    write(nedf,('Number of Gaussian primitives',14x,'N=',
+ 4x,i8)) nprim
*
    write(nedf,('Self-similarity',30x,'(not computed yet)'))
*
    write(nedf,'(80a)') ('-',i=1,80)
*
*
    close(nedf)
    close(nchk)
    close(nscr)
*
100 format(50x,i12)
*
    end
*-----*
*_*
*-----*
subroutine RDFCTS(nchk,n,hess,afca,ierr)
*-----*
    implicit real*8 (A-H,O-Z)
    character*79 linia
    dimension hess((n*n+n)/2),afca(n)
    ij(ifil,jcol)=max(ifil,jcol)*(max(ifil,jcol)-1)/2+min(ifil,jcol)
*
* Reading and Computing Isotropic Atomic Force Constants
*
    if(LOCATE(nchk,'Cartesian Force Constants',linia,ierr).eq.0) then
        read(linia,100) ncf
        call READRA(ncf,nchk,hess)
    else
        write(*,*) 'Cartesian Force Constants not in FChk.'
    end if
*
    do i=1,n
        i3=3*i
        afca(i)=(hess(ij(i3,i3))+hess(ij(i3-1,i3-1))+
+ hess(ij(i3-2,i3-2)))/3
    end do
*
*
100 format(50x,i12)
*
    end
*-----*
*_*
*-----*
subroutine RDBASIS(nchk,nscr,na,nps,ncs,nprim,ex,c,csp,nst,ncc,
+ nsm,nat)
*-----*
    implicit real*8 (A-H,O-Z)
    character*79 linia
    dimension ex(nps),c(nps),csp(nps)
    dimension nat(na),nst(ncs),ncc(ncs),nsm(ncs)
*
*
    if(LOCATE(nchk,'Primitive exponents',linia,ierr).gt.0) return
    read(linia,100) n
    call READRA(n,nchk,ex)
*
    if(LOCATE(nchk,'Contraction coefficients',linia,ierr).gt.0) return
    read(linia,100) n
    call READRA(n,nchk,c)
*
    if(LOCATE(nchk,'P(S=P) Contraction coefficients',linia,ierr).eq.0)
+ then
        read(linia,100) n
        call READRA(n,nchk,csp)
    end if
*
    if(LOCATE(nchk,'Shell types',linia,ierr).gt.0) return
    read(linia,100) n
    call READIA(n,nchk,nst)
*
    if(LOCATE(nchk,'Number of primitives per shell',linia,ierr).gt.0)
+ return
    read(linia,100) n

```

```

call READIA(n,nchk,ncc)
*
if(LOCATE(nchk,'Shell to atom map',linia,ierr).gt.0) return
read(linia,100) n
call READIA(n,nchk,nsm)
*
*
ips=0
ibf=0
nprim=0
*
do i=1,ncs
  if(nst(i).eq.0) then                ! SHELL S
    ibf=ibf+1
    nprim=nprim+ncc(i)
    do j=1,ncc(i)
      write(nscr)
+      ex(ips+j),c(ips+j),0,0,0,nat(nsm(i)),nsm(i),ibf
    end do
  else if(nst(i).eq.-1) then          ! SHELL SP
    ibf=ibf+1
    nprim=nprim+ncc(i)*4
    do j=1,ncc(i)
      write(nscr)
+      ex(ips+j),c(ips+j),0,0,0,nat(nsm(i)),nsm(i),ibf
    end do
    ibf=ibf+1
    do j=1,ncc(i)
      write(nscr)
+      ex(ips+j),csp(ips+j),1,0,0,nat(nsm(i)),nsm(i),ibf
    end do
    ibf=ibf+1
    do j=1,ncc(i)
      write(nscr)
+      ex(ips+j),csp(ips+j),0,1,0,nat(nsm(i)),nsm(i),ibf
    end do
    ibf=ibf+1
    do j=1,ncc(i)
      write(nscr)
+      ex(ips+j),csp(ips+j),0,0,1,nat(nsm(i)),nsm(i),ibf
    end do
  else if(nst(i).eq.1) then           ! SHELL P
    ibf=ibf+1
    nprim=nprim+ncc(i)*3
    do j=1,ncc(i)
      write(nscr)
+      ex(ips+j),c(ips+j),1,0,0,nat(nsm(i)),nsm(i),ibf
    end do
    ibf=ibf+1
    do j=1,ncc(i)
      write(nscr)
+      ex(ips+j),c(ips+j),0,1,0,nat(nsm(i)),nsm(i),ibf
    end do
    ibf=ibf+1
    do j=1,ncc(i)
      write(nscr)
+      ex(ips+j),c(ips+j),0,0,1,nat(nsm(i)),nsm(i),ibf
    end do
  else if(nst(i).eq.2) then           ! SHELL D6
    ibf=ibf+1
    nprim=nprim+ncc(i)*6
    do j=1,ncc(i)
      write(nscr)
+      ex(ips+j),c(ips+j),2,0,0,nat(nsm(i)),nsm(i),ibf
    end do
    ibf=ibf+1
    do j=1,ncc(i)
      write(nscr)
+      ex(ips+j),c(ips+j),0,2,0,nat(nsm(i)),nsm(i),ibf
    end do
    ibf=ibf+1
    do j=1,ncc(i)
      write(nscr)
+      ex(ips+j),c(ips+j),0,0,2,nat(nsm(i)),nsm(i),ibf
    end do
    ibf=ibf+1
    do j=1,ncc(i)
      write(nscr)
+      ex(ips+j),c(ips+j),1,1,0,nat(nsm(i)),nsm(i),ibf
    end do
    ibf=ibf+1
    do j=1,ncc(i)
      write(nscr)
+      ex(ips+j),c(ips+j),1,0,1,nat(nsm(i)),nsm(i),ibf

```



```

        end do
        ibf=ibf+1
        do j=1,ncc(i)
            write(nscr)
+           ex(ips+j),c(ips+j),0,1,1,nat(nsm(i)),nsm(i),ibf
        end do
    else if(nst(i).eq.3) then          ! SHELL F10
        ibf=ibf+1
        nprim=nprim+ncc(i)*10
        do j=1,ncc(i)
            write(nscr)
+           ex(ips+j),c(ips+j),3,0,0,nat(nsm(i)),nsm(i),ibf
        end do
        ibf=ibf+1
        do j=1,ncc(i)
            write(nscr)
+           ex(ips+j),c(ips+j),0,3,0,nat(nsm(i)),nsm(i),ibf
        end do
        ibf=ibf+1
        do j=1,ncc(i)
            write(nscr)
+           ex(ips+j),c(ips+j),0,0,3,nat(nsm(i)),nsm(i),ibf
        end do
        ibf=ibf+1
        do j=1,ncc(i)
            write(nscr)
+           ex(ips+j),c(ips+j),1,2,0,nat(nsm(i)),nsm(i),ibf
        end do
        ibf=ibf+1
        do j=1,ncc(i)
            write(nscr)
+           ex(ips+j),c(ips+j),2,1,0,nat(nsm(i)),nsm(i),ibf
        end do
        ibf=ibf+1
        do j=1,ncc(i)
            write(nscr)
+           ex(ips+j),c(ips+j),2,0,1,nat(nsm(i)),nsm(i),ibf
        end do
        ibf=ibf+1
        do j=1,ncc(i)
            write(nscr)
+           ex(ips+j),c(ips+j),1,0,2,nat(nsm(i)),nsm(i),ibf
        end do
        ibf=ibf+1
        do j=1,ncc(i)
            write(nscr)
+           ex(ips+j),c(ips+j),0,1,2,nat(nsm(i)),nsm(i),ibf
        end do
        ibf=ibf+1
        do j=1,ncc(i)
            write(nscr)
+           ex(ips+j),c(ips+j),0,2,1,nat(nsm(i)),nsm(i),ibf
        end do
        ibf=ibf+1
        do j=1,ncc(i)
            write(nscr)
+           ex(ips+j),c(ips+j),1,1,1,nat(nsm(i)),nsm(i),ibf
        end do
    else
        stop 'ERROR: Shell type not available for program ASAC.'
    end if
    ips=ips+ncc(i)
end do
*
*
100 format(50x,i12)
*
end
*-----*
*_*
*-----*
subroutine WRBASIS(nedf,nscr,na,nprim,ex,c,lfunc,nx,ny,nz,lend,
+               nat)
*-----*
implicit real*8 (A-H,O-Z)
include 'asac.h'
character*2 simb(nelem)
integer*2 nfinb(nelem)
*
dimension ex(nprim),c(nprim),lfunc(nprim),nx(nprim),ny(nprim),
+         nz(nprim),lend(na),nat(na)
*
common/symb/simb,nfinb
*
```

```

rewind(nscr)
do i=1,nprim
  read(nscr) ex(i),c(i),nx(i),ny(i),nz(i),ndum,nac,lfunc(i)
  lend(nac)=i
end do
*
*
  lini=1
do i=1,na
  nppa=lend(i)-lini+1
  if(nat(i).gt.0) then
    write(nedf,(''Primitive basis set for ',a2,17x,'N='',
+      4x,i8)') simb(nat(i)),nppa
    call WRITERA(nppa,nedf,ex(lini))
    call WRITERA(nppa,nedf,c(lini))
    write(nedf,'(40i2)') (nx(k),ny(k),nz(k),k=lini,lend(i))
    do j=i+1,na
      if(nat(j).eq.nat(i)) nat(j)=0
    end do
  end if
  lini=lend(i)+1
end do
*
*
write(nedf,(''Primitives to basis functions map'',10x,'N='',4x,
+  i8)') nprim
call WRITEIA(nprim,nedf,lfunc)
*
*
end
*-----*
*_*
*-----*
subroutine FITPAR(ncmd,commands)
*-----*
*
* Reading user's parameters for fitting starting basis.
*
  implicit real*8 (A-H,O-Z)
  include 'asac.h'
  character*80 linia
  character*2  simb(nelem)
  character*36 blis(nelem)
  character*(*) commands
  integer*2  nfinb(nelem)
*
  common/symb/simb,nfinb
  common/basis/blis,ibasnew,irudenb,iothera,iuserpa,iendpar
*
  if(LOCATE(ncmd,'NatFuncs',linia,ierr).eq.0) then
    read(ncmd,*) n
    read(ncmd,*) nz,naf
    if(nz.eq.0) then
      do i=1,nelem
        nfinb(i)=naf
      end do
    else
      nfinb(nz)=naf
      do i=2,n
        read(ncmd,*) nz,naf
        nfinb(nz)=naf
      end do
    end if
  end if
*
  if(index(commands,'/rudenberg').ne.0) then
    istart=irudenb
  else
    istart=ibasnew
  end if
  if(LOCATE(ncmd,'AtParams',linia,ierr).eq.0) then
    read(ncmd,*) n
    do i=1,n
      read(ncmd,*) nz,pp1,pp2,pp3,pp4
      if(nz.le.18) then
        write(blis(istart+nz),100) simb(nz),pp1,pp2,pp3,pp4
      else
        iget=0
        do ipar=iothera,iendpar
          if(index(blis(ipar),simb(nz)).ne.0) then
            write(blis(ipar),100) simb(nz),pp1,pp2,pp3,pp4
            iget=1
          end if
        end do
      end do
    end do
  end if

```

```
        if(iget.eq.0) then
            iendpar=iendpar+1
            if(iendpar.gt.nelem) stop 'Too many parameters.'
            write(blis(iendpar),100) simb(nz),pp1,pp2,pp3,pp4
        end if
    end if
end do
end if
*
*
100 format(a2,1x,4(1x,f7.4))
*
end
*-----
```

J. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

- J. J. Novoa, P. Constans, M.-H. Whangbo. *On the strength of the C-H...O hydrogen bond and the eclipsed arrangement of the methyl group in a tricyclic orthoamide trihydrate*. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 588-589 (1993).
- C. Rovira, P. Constans, M.-H. Whangbo, J. J. Novoa. *Theoretical study of the structure and vibrational spectra of the (H₂O)₂...HF and H₂O...(HF)₂ molecular complexes*. *International Journal of Quantum Chemistry*, **52**, 177-189 (1994).
- P. Constans, R. Carbó. *Atomic Shell Approximation: Electron density fitting algorithm restricting coefficients to positive values*. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, **35**, 1046-1053 (1995).
- P. Constans, L. Amat, X. Fradera, R. Carbó. *Quantum Molecular Similarity Measures and the Atomic Shell Approximation*. In *Advances in Molecular Similarity (Proceedings of the 2nd Girona Seminar on Molecular Similarity)*, R. Carbó and P. G. Mezey (Editors), vol. 1, JAI PRESS INC, Greenwich (Conn.), (1996).
- J. Cioslowski, B. B. Stefanov, P. Constans. *Efficient algorithm for quantitative assessment of similarities among atoms in molecules*. *Journal of Computational Chemistry*, **17**, 1352-1358 (1996).
- X. Fradera, L. Amat, M. Torrent, J. Mestres, P. Constans, E. Besalú, J. Martí, S. Simon, M. Lobato, J. M. Oliva, J. M. Luís, J. L. Andrés, M. Solà, R. Carbó, M. Duran. *Analysis of the changes on the potential energy surface of Menshutkin reactions induced by external perturbations*. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **371**, 171-183 (1996).
- L. Amat, R. Carbó, P. Constans. *Algorisme d'optimització global de les mesures de semblança quàntica molecular*. *Scientia Gerundensis*, **22**, 109-121 (1996).
- P. Constans, L. Amat, R. Carbó-Dorca. *Toward a global maximization of the molecular similarity function: Superposition of two molecules*. *Journal of Computational Chemistry*, (1997).

- P. Constans, R. Carbó-Dorca, P. G. Mezey. *A manifestation of atomic shell structure in the dynamic ASA electron density distribution of molecules*. Chemical Physics, (enviat).
- P. Constans, L. Amat, R. Carbó-Dorca. *Algorithmic advances in quantum similarity computations*. International Journal of Quantum Chemistry, (en preparació).
- X. Fradera, L. Amat, P. Constans, R. Carbó-Dorca. *Simple atomic electron densities for quantum molecular alignments*. (en preparació).

* * *

- ¹ a) *Advances in Molecular Similarity*. R. Carbó-Dorca, P. G. Mezey (Eds.), vol. 1, JAI PRESS Inc, Greenwich, Conn. (1996).
- b) J. P. Doucet, J. Weber. *Computer-Aided Molecular Design. Theory and Applications*. Academic Press, London (1996).
- c) *Molecular Similarity and Reactivity: From Quantum Chemical to Phenomenological Approaches*. R. Carbó (Ed.), Kluwer Academic Publishers, Amsterdam (1995).
- d) *Molecular Similarity in Drug Design*. P. M. Dean (Ed.), Blackie Academic & Professional, London (1995).
- e) *Topics in Current Chemistry. Molecular Similarity II*. vol. 174, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1995).
- f) *Topics in Current Chemistry. Molecular Similarity I*. vol. 173, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1995).
- g) *3D QSAR in Drug Design*. H. Kubinyi (Ed.), ESCOM Science Publishers B. V., Leiden (1993).
- h) *Concepts and Applications of Molecular Similarity*. M. A. Johnson, G. M. Maggiora (Eds.), Wiley Interscience, New York (1990).
- i) *Reviews in Computational Chemistry*. K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd (Eds.), VCH Publishers Inc., New York (1990).
- ² S. R. Heller. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **32**, 578 (1992).
- ³ J. Greer, J. W. Erickson, J. J. Baldwin, M. D. Varney. *J. Med. Chem.* **37**, 1035 (1994).
- ⁴ Per reviews recents vegi's:
- a) M. Karelson, V. S. Lobanov. *Chem. Rev.* **96**, 1027 (1996).
- b) C. Hansch, D. Hoekman, H. Gao. *Chem. Rev.* **96**, 1045 (1996).
- c) H.-J. Böhm, G. Klebe. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 2588 (1996).
- ⁵ a) R. G. Woolley. *Adv. in Phys.* **25**, 27 (1976).
- b) R. G. Woolley. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1073 (1978).

- c) P. Claverie, G. Jona-Lasinio. *Phys. Rev. A* **33**, 2245 (1986).
- d) H. J. Monkhorst. In *Modelling of Structure and Properties of Molecules*. Z. B. Maksic (Ed.), Ellis Horwood Limited, New York (1987).
- e) B. R. Fischer, P. Mittelstaedt. *Phys. Lett. A* **147**, 411 (1990).
- f) R. G. Woolley. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **230**, 17 (1991).
- g) R. G. Woolley. *Mol. Phys.* **85**, 539 (1995).
- ⁶ a) J. V. Newman. *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics*.
 b) F. W. Byron, R. W. Fuller. *Mathematics of Classical and Quantum Physics*. Dover Publications Inc., New York (1992).
- ⁷ a) M. Born, J. R. Oppenheimer. *Annln. Phys.* **84**, 457 (1927).
 b) M. Born, K. Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices. Appendix 8*. Oxford University Press, Oxford (1954).
- ⁸ P. G. Mezey, *Potential Energy Hypersurfaces*, Elsevier, Amsterdam (1987).
- ⁹ P. G. Mezey, in *Molecular Similarity and Reactivity: From Quantum Chemical to Phenomenological Approaches*. R. Carbó (Ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p57 (1995).
- ¹⁰ R. F. W. Bader, P. F. Zou. *Chem. Phys. Lett.* **191**, 54 (1992).
- ¹¹ a) T. L. Gilbert. *Phys. Rev. B.* **12**, 2111 (1975).
 b) E. H. Lieb. *Int. J. Quantum Chem.* **24**, 243 (1983).
- ¹² P. Hohenber, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
- ¹³ R. G. Parr, W. Yang. *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, New York (1989).
- ¹⁴ a) E. Steiner. *J. Chem. Phys.* **39**, 2365 (1963).
 b) W. A. Bingel. *Z. Naturforsch.* **A18**, 1249 (1963).
- ¹⁵ Bader, R. F. W., *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Calderon Press. Oxford, 1990.
- ¹⁶ R. F. W. Bader, H. Essén. *J. Chem. Phys.* **80**, 1943 (1984).
- ¹⁷ J. Cioslowski, S. T. Mixon. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 4382 (1992).
- ¹⁸ J. Cioslowski, S. T. Mixon. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 4382 (1992).
- ¹⁹ J. Cioslowski, S. T. Mixon. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4142 (1991).
- ²⁰ a) J. Cioslowski, S. T. Mixon. *Inorg. Chem.* **32**, 3209 (1993).
 b) J. Cioslowski. *Int. J. Quant. Chem.* **S24**, 15 (1990).
- ²¹ J. Cioslowski, S. T. Mixon. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 1084 (1993).
- ²² J. Cioslowski, P. R. Surjan. *J. Molec. Struct. (THEOCHEM)* **255**, 9 (1992).
- ²³ L. Cohen. *J. Chem. Phys.* **70**, 788 (1979).
- ²⁴ a) R. Carbó, L. Leyda, M. Arnau. *Int. J. Quantum Chem.* **17**, 1185 (1980).
 b) R. Carbó, L. Domingo. *Int. J. Quantum Chem.* **32**, 517 (1987).
 c) R. Carbó, B. Calabuig. *Int. J. Quantum Chem.* **42**, 1681 (1992).
 d) R. Carbó, B. Calabuig. *Int. J. Quantum Chem.* **42**, 1695 (1992).

- e) R. Carbó, B. Calabuig, L. Vera, E. Besalú. *Adv. Quantum Chem.* **25**, 253 (1994).
- f) E. Besalú, R. Carbó, J. Mestres, M. Solà. In *Topics in Current Chemistry*, **173**, 31 (1995).
- g) R. Carbó, E. Besalú. In *Molecular Similarity and Reactivity: From Quantum Chemical to Phenomenological Approaches*. R. Carbó (Ed.) Kluwer Academic Publishers. Amsterdam (1995).
- ²⁵ J. Cioslowski, E. D. Fleischmann. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 64 (1991).
- ²⁶ R. F. W. Bader, A. Larouche, C. Gatti, M. T. Carroll, P. J. MacDougall, K. B. Wiberg. *J. Phys. Chem.* **87**, 1142 (1987).
- ²⁷ R. W. F. Bader, M. T. Carroll, J. R. Cheeseman, C. Chang. *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 7968 (1987).
- ²⁸ R. W. F. Bader. *Can. J. Chem.* **64**, 1036 (1986).
- ²⁹ R. W. F. Bader, T. A. Keith, K. M. Gough, K. E. Laidig. *Mol. Phys.* **75**, 1167 (1992).
- ³⁰ R. W. F. Bader, T. A. Keith. *J. Chem. Phys.* **99**, 3693 (1993).
- ³¹ C. Chang, R. W. F. Bader. *J. Phys. Chem.* **96**, 1654 (1992).
- ³² a) P. G. Mezey. *J. Comput. Chem.* **8**, 462 (1987).
b) P. G. Mezey. *J. Math. Chem.* **2**, 299 (1988).
- ³³ J. Cioslowski, A. Nanayakkara. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 11213 (1993).
- ³⁴ B. B. Stefanov, J. Cioslowski. *Can. J. Chem.* **74**, 1263 (1996).
- ³⁵ M. D. Newton. *J. Chem. Phys.* **51**, 3917 (1969).
- ³⁶ R. F. Stewart. *Acta Cryst.* **A32**, 525 (1976).
- ³⁷ a) B. Dawson. *Proc. Roy. Soc.* **A298**, 255 (1967).
b) K. Kurki-Suonio. *Acta Cryst.* **A24**, 379 (1968).
c) F. L. Hirshfeld. *Acta Cryst.* **B27**, 769 (1971).
- ³⁸ a) R. F. Stewart. *J. Chem. Phys.* **51**, 4569 (1969).
b) E. Hellner. *Acta Cryst.* **B33**, 3813 (1977).
- ³⁹ P. Coppens, P. J. Becker. *International Tables for Crystallography*. **C**, 627-629 (1992).
- ⁴⁰ P. Coppens, T. N. Guru Row, P. Leung, E. D. Stevens, P. J. Becker, Y. W. Yang. *Acta Cryst.* **A35** 63 (1979).
- ⁴¹ P. Coppens. *International Tables for Crystallography*. **B**, 10-16 (1993).
- ⁴² K. Ruedenberg, W. H. E. Schwarz. *J. Chem. Phys.* **92**, 4956 (1990).
- ⁴³ a) K. L. Kunze, M. B. Hall. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 5122 (1986).
b) K. L. Kunze, M. B. Hall. *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 7617 (1987).
c) W. H. E. Schwarz, P. Valtazanos, K. Ruedenberg. *Theor. Chim. Acta* **68**, 471 (1985).
d) H. E. Schwarz, L. Mensching, P. Valtazanos, W. VonNiessen. *Int. J. Quantum Chem.* **29**, 909 (1986).
e) W. H. E. Schwarz, L. Mensching, P. Valtazanos, W. VonNiessen. *Int. J. Quantum Chem.* **30**, 439 (1986).
- ⁴⁴ a) H. Sambe, R. H. Felton. *J. Chem. Phys.* **62**, 1122 (1975).

- b) M. Yáñez, R. F. Stewart, J. A. Pople. *Acta Cryst.* **A34**, 641 (1978).
- c) B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly, J. R. Sabin. *J. Chem. Phys.* **71**, 3396 (1979).
- d) B. I. Dunlap, D. W. Brenner, J. W. Mintmire, R. C. Mowrey, C. T. White. *J. Phys. Chem.* **95**, 5763 (1991).
- e) A. C. Good, W. G. Richards. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **33**, 112 (1992).
- f) J. Mestres, M. Solà, M. Duran, R. Carbó. *J. Comp. Chem.*, **15**, 1113 (1994).
- g) J. Mestres, M. Solà, M. Duran, R. Carbó. In *Molecular Similarity and Reactivity: From Quantum Chemical to Phenomenological Approaches*. R. Carbó (Ed.) Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1995).
- h) P. M. W. Gill. *J. Phys. Chem.* **100**, 15421 (1996).
- ⁴⁵ Unsöld, A. *Ann. Physik*, **82**, 355 (1927).
- ⁴⁶ Y. Tal. *Phys. Rev. A*, **18**, 1781 (1978).
- ⁴⁷ a) P. Coppens, D. Pautler, J. F. Griffin. *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1051 (1971).
b) M. Yáñez, R. F. Stewart. *Acta Cryst.* **A34**, 648 (1978).
- c) W. H. E. Schwarz, A. Lagenbach, L. Birkenbach. *Theor. Chim. Acta*, **88**, 437 (1994).
- ⁴⁸ a) J. A. Grant, B. T. Pickup. *J. Phys. Chem.* **99**, 3503 (1995).
b) J. D. Augspurger, H. A. Sheraga. *J. Comput. Chem.* **17**, 1549 (1996).
- ⁴⁹ a) P. D. Walker, G. A. Arteca, P. G. Mezey. *J. Comp. Chem.*, **12**, 220 (1991).
b) G. A. Arteca, N. D. Grant, P. G. Mezey. *J. Comp. Chem.*, **12**, 1198 (1991).
c) X. Luo, G. A. Arteca, P. G. Mezey. *Int. J. Quant. Chem.*, **42**, 459 (1992).
d) J. A. Grant, M. A. Gallardo, B. T. Pickup. *J. Comput. Chem.* **17**, 1653 (1996).
- ⁵⁰ A. C. Good, E. E. Hodgkin, W. G. Richards. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **32**, 188 (1992).
- ⁵¹ a) S. Huzinaga. *J. Chem. Phys.* **42**, 1293 (1965).
b) S. Huzinaga. *J. Chem. Phys.* **67**, 5973 (1977).
- ⁵² R. Carbó, E. Besalú. *Computers Chem.* **18**, 117 (1994).
- ⁵³ R. Carbó. *ATOMIC Program 1995*. Sobre una modificació de *A general program for calculation of SCF orbitals by the expansion method*. B. Roos, C. Salez, A. Veillard, E. Clementi, IBM Research /RJ518(#10901) 1968.
- ⁵⁴ a) P. Cortona, A. V. Monteleone, P. Becker. *Int. J. Quantum Chem.* **56**, 831 (1995).
b) P. Cortona. *Phys. Rev. B* **46**, 2008 (1992).
- ⁵⁵ R. S. Mülliken. *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
b) Frost, A.A. *J. Chem. Phys.*, **1967**, 47, 3707.
c) Moncrieff, D.; Wilson, S. *Molecular Physics*, **1994**, 82, 523-530.
- ⁵⁶ Reeves, C.M.; Harrison, M.C. *J. Chem. Phys.*, **1963**, 39, 11-17.
- ⁵⁷ a) Ruedenberg, K.; Raffanetti, R.C.; Bardon, D. *Energy, Structure and Reactivity*, Proceedings of the 1972 Boulder Conference on Theoretical Chemistry (Wiley, New York), 164 (1973).
b) Schmidt, M.W.; Ruedenberg, K. *J. Chem. Phys.*, 71, 3951 (1979).

- c) Feller, D.F.; Ruedenberg, K. *Theoret. Chim. Acta*, **52**, 231 (1979).
- ⁵⁸ J. W. Thompson, S. Wilson. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **23**, 2205 (1990).
- ⁵⁹ a) Politzer, P.; Parr, R.G. *J. Chem. Phys.*, **1976**, *64*, 4634-4637.
b) Proft, F.; Geerlings, P. *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *220*, 405-410.
- ⁶⁰ Dunning, T.H.; Hay, P.J. *Modern Theoretical Chemistry*. **1**, 1-28. Plenum. New York, 1976.
- ⁶¹ a) P. G. Mezey. *Can. J. Chem.* **72**, 928 (1994).
b) P. G. Mezey. *Shape in Chemistry: An Introduction to Molecular Shape and Topology*. VCH Publishers, New York (1993).
c) P. G. Mezey. In *Concepts and applications of molecular similarity*. M. A. Johnson and G. M. Maggiora. Wiley, New York (1990).
d) P. G. Mezey. *J. Comput. Chem.* **8**, 462 (1987).
- ⁶² R. Carbó, L. Domingo. *Algebra Matricial y lineal*. McGraw-Hill, Madrid.
- ⁶³ C. A. Coulson, M. W. Thomas. *Acta Crystallogr.* **B27**, 1354 (1971).
- ⁶⁴ a) C. Scheringer. *Acta Cryst.* **A32**, 271 (1976).
b) K. Kurki-Suonio. *Isr. J. Chem.* **16**, 132 (1977).
c) F. L. Hirshfeld. *Isr. J. Chem.* **16**, 168 (1977).
d) P. Coppens, E. D. Stevens. *Isr. J. Chem.* **16**, 175 (1977).
e) E. D. Stevens, J. Rys, P. Coppens. *Acta Cryst.* **A33**, 333 (1977).
f) P. Coppens. In *International Tables for Crystallography*. **B**, 18-20. Kluwer Academic Publishers (1992).
g) P. Coppens, J. Becker. In *International Tables for Crystallography*. **C**, 634-635. Kluwer Academic Publishers (1992).
h) P. Azavant, A. Lichanot, M. M. Rerat. *Int. J. Quant. Chem.* **58**, 419 (1996).
- ⁶⁵ a) B. Dawson, A. C. Hurley, V. W. Maslen. *Proc. R. Soc. London Ser. A* **298**, 289 (1967).
b) C. Scheringer. *Acta Cryst.* **A41**, 73 (1985).
c) J. K. Mackenzie, S. L. Mair. *Acta Cryst.* **A41**, 81 (1985).
- ⁶⁶ *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 70th ed. 1989-1990. CRC Press.
- ⁶⁷ B. K. Vainshtein. *Fundamentals of Crystals. Symmetry and Methods of Structural Crystallography*. 2nd ed. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 232 (1981).
- ⁶⁸ a) P. G. Mezey. *Int. J. Quant. Chem.* **25**, 853 (1984).
b) P. G. Mezey. *Non-visual Molecular Shape Analysis: Shape Changes in Electronic Excitations and Chemical Reactions*. In *Computational Advances in Organic Chemistry (Molecular Structure and Reactivity)*. C. Ogretir and I. Csizmadia (Eds.) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1991).
c) P. G. Mezey. *Shape in Chemistry: An Introduction to Molecular Shape and Topology*. 18-19, VCH Publishers, New York (1993).
- ⁶⁹ W. Kutzelnigg. *Int. J. Quant. Chem.* **51**, 447 (1994).

- ⁷⁰ a) A. Itai, N. Tomioka, M. Yamada, A. Inoue and Y. Kato, in *3D QSAR in Drug Design. Theory, Methods and Applications*. H. Kubinyi (Ed.), Leiden, The Netherlands, p. 200 (1993).
- b) C.G. Wermuth and T. Langer, in *3D QSAR in Drug Design. Theory, Methods and Applications*. H. Kubinyi (Ed.), Leiden, The Netherlands, p. 117 (1993).
- c) A.K. Ghose, M.E. Logan, A.M. Treasurywala, H. Wang, R. Wahl, B.E. Tomczuk, M.R. Gowravaram, E.P. Jaeger and J.J. Wendoloski, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 4671-4682 (1995).
- d) D.M. Mottola, S. Laiter, V.J. Watts, A. Tropsha, S.D. Wyrick, D.E. Nichols and R.B. Mailman, *J. Med. Chem.* **39**, 289-296 (1996).
- e) B.F. Thomas, I.B. Adams, S.W. Mascarella, B.R. Martin and R.K. Razdan, *J. Med. Chem.* **39**, 471-479 (1996).
- ⁷¹ Nyburg, S.C. *Acta Cryst.* **B30**, 251-253 (1974).
- ⁷² a) Martin, Y.C.; Bures, M.G.; Willet, P. In *Reviews in Computational Chemistry*. **1990**, K.B. Lipkowitz and D.B. Boyd (Eds.), VCH Publishers, Inc., 213.
- b) Martin, Y.C. *J. Med. Chem.* **1992**, 35, 2145.
- c) Willet, P. In *Molecular Similarity in Drug Design*. **1995**, P.M. Dean (Ed.), Blackie Academic & Professional, 110.
- d) Mason, J.S. In *Molecular Similarity in Drug Design*. **1995**, P.M. Dean (Ed.), Blackie Academic & Professional, 138.
- ⁷³ V. Y. Lunin, N. L. Lunina. *Acta Cryst.* **A52**, 365 (1996).
- ⁷⁴ a) McLachlan, A.D. *Acta Cryst.* **1972**, A28, 656.
- b) Gavuzzo, E.; Pagliuca, S.; Pavel, V.; Quagliata, C. *Acta Cryst.* **1972**, B28, 1968-1969.
- c) Kabsch, W. *Acta Cryst.* **1976**, A32, 922.
- d) Mackay, A.L. *Acta Cryst.* **1977**, A33, 212.
- e) McLachlan, A.D. *Acta Cryst.* **1982**, A38, 871.
- ⁷⁵ a) Danziger, D.J.; Dean, P.M. *J. theor. Biol.* **1985**, 116, 215.
- b) Lewis, R.A.; Dean, P.M. *Proc. R. Soc. Lond.* **1989**, B236, 141.
- c) Barakat, M.T.; Dean, P.M. *J. Comput.-Aided Molecular Design* **1990**, 4, 295.
- d) Barakat, M.T.; Dean, P.M. *J. Comput.-Aided Molecular Design* **1990**, 4, 317.
- e) Barakat, M.T.; Dean, P.M. *J. Comput.-Aided Molecular Design* **1991**, 5, 107.
- f) Papadopoulos, M.C.; Dean, P.M. *J. Comput.-Aided Molecular Design* **1991**, 5, 119.
- g) Diana, G.; Jaeger, E.P.; Peterson, M.L.; Treasurywala, A.M. *J. Comput.-Aided Molecular Design* **1993**, 7, 325.
- ⁷⁶ Khul, F.S.; Crippen, G.M.; Freisen, D.K. *J. Comput. Chem.* **1984**, 5, 24.
- ⁷⁷ a) Piela, L.; Kostrowicki, J.; Scheraga, H.A. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3339.
- b) Kostrowicki, J.; Piela, L.; Cherayil, B.J.; Sheraga, H.A. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4113.
- c) Pillardy, J.; Olszewski, K.A.; Piela, L. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 4337.
- d) Pillardy, J.; Piela, L. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 11805.

- ⁷⁸ Press, W.H.; Teukolsky, S.A.; Vetterling, W.T.; Flannery, B.P. *Numerical Recipes. The art of scientific computing*. Cambridge University Press, **1992**.
- ⁷⁹ Wolfe, M.A. *Numerical Methods for Unconstrained Optimization*. Van Nostrand Reinhold Company Ltd. **1978**, Berkshire, England. 89-94.
- ⁸⁰ Allen, F.H.; Kennard, O. *3D Search and Research using the Cambridge Structural Database*. *Chemical Design Automation News* **1993**, 8, 31.
- ⁸¹ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 94, Revision B.3*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1995**.
- ⁸² J. A. Nelder and R. Mead, *Comput. J.*, **7**, 308 (1965).
- ⁸³ Artymiuk, P.; Grindley, H.M.; Mackenzie, A.B.; Rice, D.W.; Ujah, E.C.; Willett, P. In *Molecular Similarity and Reactivity: From Quantum Chemical to Phenomenological Approaches*. R. Carbó (De.) Kluwer Academic Publishers. Amsterdam, **1995**.
- ⁸⁴ Shapiro, L.; Fannon, A.M.; Kwong, P.D.; Thompson, A.; Lehmann, M.S.; Grübel, G.; Legendrand, J.F.; Als-Nielsen, J.; Colman, D.R.; Hendrickson, W.A. *Nature* **1995**, 374, 327.
- ⁸⁵ J. Cioslowski, B. B. Stefanov. *Mol. Phys.* **84**, 707 (1995).
- ⁸⁶ B. B. Stefanov, J. Cioslowski. *J. Comput. Chem.* **16**, 1394 (1995).
- ⁸⁷ J. Cioslowski, A. Nanayakkara, M. Challacombe. *Chem. Phys. Lett.* **203**, 137 (1993).
- ⁸⁸ J. Cioslowski. *Int. J. Quant. Chem.* **37**, 291 (1990).
- ⁸⁹ a) R. Fletcher. *Comput. J.* **13**, 317 (1970).
b) D. Goldfarb. *Math. Comput.* **24**, 23 (1970).
c) D. F. Shanno. *Math. Comput.* **21**, 647 (1967).
d) C. G. Broyden. *Math. Comput.* **21**, 368 (1967).
- ⁹⁰ *Gaussian 94, Revision D.2*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1995).
- ⁹¹ Link L609 is based on concepts and algorithms appearing in CPL 219 (1994) 151, CPL 203 (1993) 137, CPL 194 (1992) 73, JACS 114 (1992) 4392, Theochem 255 (1992) 9, JACS 113 (1991) 4142, IJQC S24 (1990) 15.
- ⁹² J. Cioslowski, A. Nanayakkara, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, (1993) 11213.
- ⁹³ I. Riess, W. Munch, *Theor. Chim. Acta*, **58**, (1981) 295.

- R.F.W. Bader, P. Becker, *Chem. Phys. Lett.*, **148**, (1988) 452.
- ⁹⁴ Geiser, U., Schultz, A.J., Wang, H.H., Watkins, D.M., Stupka, D.L., Williams, J.M., Schirber, J.E., Overmyer, D.L., Jung, D., Novoa, J.J., Whangbo, M.-H., *Physica C*, **174**, 475 (1991).
- ⁹⁵ Williams J.M., Wang H.H., Beno M.A., Emge T.J., Sowa L.M., Coppins P.T., Behroozi F., Hall L.N., Carlson K.D., *Inorg. Chem.* **23**, 3839 (1984).
- ⁹⁶ Bardeen, J., Cooper, L.N., Schrieffer, J.R., *Phys. Rev.*, **106**, 162 (1957); **108**, 1175 (1957).
- ⁹⁷ Williams J.M., Ferraro J.R., *Introduction to Synthetic electrical Conductors*. Academic Press, New York (1987).
- ⁹⁸ Per una monografia del tema veure Ishiguro T., Yamaji K., *Organic Superconductors*, Springer-Verlag (1990).
- ⁹⁹ Jerome D., Mazaud A., Ribault M., Bechgard K., *J. Phys. Lett.* **41**, L195 (1980).
- ¹⁰⁰ Reynolds, C.A., Serin, B., Wright, W.H., Nesbitt, L.B., *Phys. Rev.*, **78**, 487 (1950).
- ¹⁰¹ Maxwell, E., *Phys. Rev.*, **78**, 477 (1950).
- ¹⁰² Frölich, H., *Phys. Rev.*, **79**, 845 (1950).
- ¹⁰³ Cooper, L.N., *Phys. Rev.*, **104**, 1189 (1956).
- ¹⁰⁴ McMillan, W.L., *Phys. Rev.*, **167**, 331 (1968).
- ¹⁰⁵ Whangbo, M.-H., Williams, J.M., Schultz, A.J., Emge, T.J., Beno, M.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 90-94 (1987).
- ¹⁰⁶ Nowark, A., Weger M., Schweitzer D., Keller, H.J., *Solid State Commun.*, **60**, 199 (1986).
- ¹⁰⁷ Gavezzotti A., Simonetta M., *Chem. Rev.* **82**, (1982).
- ¹⁰⁸ Per possibles expansions en sèries i limitacions de l'equació anterior, vegi's: *Dinamics and interactions. Intermolecular forces*. Stone, A.J., NATO ASI series. Series C, Mathematical and physical sciences; v.135.
- ¹⁰⁹ Per potencials àtom-àtom anisotròpics, vegi's: Stone A.J., Price S.L., *J. Phys. Chem.* **92**, 3325 (1988).
- ¹¹⁰ Kitaigorodski A.I., *Advances in Structure Research by Diffraction Methods*, **3**, 173-247. Pergamon Press. Oxford 1970.
- ¹¹¹ Mirsky K., *Proceedings of an International Summer School i Crystallographic Computing*, Delf University Press, 1978.
- ¹¹² Williams D.E., *Acta Crystallogr. A* **36**, 277 (1980).
- ¹¹³ Kaplan I.G., *Theory of molecular interactions*, Studies in physical and theoretical chemistry, **42**, Elsevier Science Publishers (1986).
- ¹¹⁴ Williams, D.E., Cox, S.R., *Acta Cryst.*, **B40**, 404 (1984).
- ¹¹⁵ Pauling L., *The nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York (1939).
- ¹¹⁶ Allred, A.L., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 264 (1958).

- ¹¹⁷ *Numerical Recipes. The art of the scientific computing.*, Press W.H., Flannery B-P., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Cambridge University Press, 1990.
- ¹¹⁸ Besler B.H., Merz K.M., Kollman P.A., *J. Comput. Chem.*, **11** 431-439 (1990).
- ¹¹⁹ Fillippini G., Gavezzotti A. *A set of transferable intermolecular potential functions for organic crystals containing C,H,N,O,S and Cl, without hydrogen bonds.* (no publicat).
- ¹²⁰ Streitwieser A., Heathcock C.H., *Química Orgánica*, McGraw-Hill (1987).
- ¹²¹ Williams D.E., Cox S.R., *Acta. Cryst.*, **B40**, 404 (1984).
- ¹²² Nowack A., Poppe U., Weger M., Schweitzer D., Schwenk H., *Phys. B*, **68**, 41-47 (1987).
- ¹²³ Schweitzer D., Keller J., *Molecular metal and superconductors: BEDT-TTF radical salts*, NATO series (Organic and inorganic Low-dimensional Crystalline Materials).
- ¹²⁴ Whangbo M.-H. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2016 (1987).