

L'eliminació de la dependència de l'origen en les descomposicions de la polaritzabilitat

Removing origin-dependence in polarizability decompositions

Marc Montilla, Pedro Salvador i Josep M. Luis

Universitat de Girona. Facultat de Ciències. Departament de Química. Institut de Química Computacional i Catàlisi (IQCC)

Resum: La polaritzabilitat molecular dona informació sobre el volum electrònic d'una molècula i, juntament amb altres propietats òptiques (dipol, hiperpolaritzabilitats...), descriu el canvi de l'energia de la molècula sota un camp elèctric. La descomposició d'aquestes propietats és de gran interès, però té un problema: les contribucions obtingudes són dependents de l'origen (canvien quan l'origen de coordenades es mou) i, per tant, no són gaire útils. En aquest estudi presentem la primera metodologia per a una descomposició completament independent de l'origen, basada en una descomposició de l'energia.

Paraules clau: Descomposició, propietats òptiques, independent de l'origen.

Abstract: Molecular polarizability provides information about a molecule's electronic volume and, together with other optical properties (dipole, hyperpolarizabilities...), it describes the change in energy when the molecule is subjected to an electric field. The decomposition of these properties is very interesting but it poses the problem of origin-dependence: the contributions obtained change whenever the arbitrary origin of coordinates is moved. In this study, we present the first genuinely origin-independent energy-based (OIEB) decomposition of (non)linear optical properties.

Keywords: Decomposition, optical properties, origin-independent.

Introducció

Les propietats òptiques lineals i les no lineals (NLOP, de l'anglès *non-linear optical properties*) descriuen com canvia l'energia d'una molècula quan aquesta és sotmesa a un camp elèctric. El motiu del canvi en l'energia és evident: la física bàsica ens explica que els camps elèctrics interaccionen amb partícules carregades (en el nostre cas, els nuclis i, principalment, els electrons), en modifiquen la posició i, per tant, generen un canvi en l'energia.

Si escrivim l'expressió matemàtica de l'energia E com una expansió de Taylor en funció del camp elèctric F :

$$E(F) = E(0) - \mu \cdot F - \frac{1}{2} \cdot \alpha \cdot F^2 + \frac{1}{3!} \cdot \beta \cdot F^3 + \frac{1}{4!} \cdot \gamma \cdot F^4 + \dots \quad \text{Equació 1}$$

apareixen aquestes propietats òptiques lineals i no lineals en les derivades de diferent ordre (μ , α , β , γ , corresponents, respectivament, a dipol, polaritzabilitat, primera i segona hiper-

polaritzabilitats). Són molt interessants les molècules amb valors no nuls per a aquestes propietats, ja que presenten uns comportaments inesperats, com la generació del segon harmònic, fenomen en què una molècula és irradiada amb llum d'una determinada freqüència (ω) i el resultat inesperat és l'emissió de llum amb el doble de freqüència (2ω).

Descomposició de les propietats

Per aquest motiu, és molt important el valor molecular d'aquestes propietats, però també és de gran interès poder descompondre aquest valor total en les contribucions d'àtoms (o de grups funcionals). Això ens donaria informació sobre com diferents grups funcionals contribueixen al valor total, com interaccionen entre ells, quins grups acostumen a augmentar o disminuir el valor..., i tot aquest coneixement ens permetria predir les propietats de qualsevol molècula o dissenyar racionalment molècules amb valors específics per a aquestes propietats.

Dependència de l'origen

Quan s'intenten descompondre aquestes propietats en contribucions atòmiques, apareix un problema molt important: certs termes depenen explícitament de l'origen de coordenades. Aquesta dependència implica dues coses: en primer lloc,

totes les contribucions atòmiques canvien si es desplaça l'origen de coordenades (el qual és una tria arbitrària); en segon lloc, les contribucions obtingudes depenen no només de la natura d'un àtom o grup funcional, sinó també de la seva posició. Per exemple (vegeu la figura 1), si una molècula té dos grups funcionals idèntics i en entorns similars, esperaríem que la descomposició indiqués dues contribucions molt similars, però aquestes dues contribucions poden ser completament diferents si els dos grups es troben a diferents distàncies respecte de l'origen de coordenades.

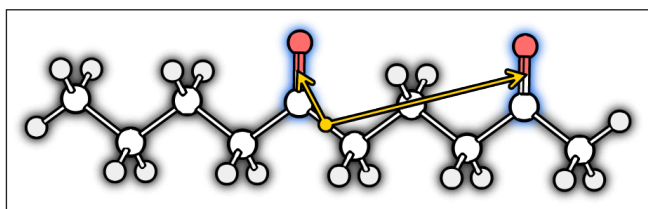


FIGURA 1. Molècula amb dos grups carbonils (resseguits en blau: un carboni, amb un doble enllaç amb un oxigen) en entorns molt similars. La seva distància respecte de l'origen de coordenades (punt groc, al centre de la molècula) està indicada amb les fletxes grogues. Com que aquesta distància és diferent per als dos grups, les dues contribucions corresponents, que esperaríem que fossin molt semblants, seran diferents. Els àtoms estan representats amb el sistema de colors següent: blanc per al carboni, vermell per a l'oxigen i gris clar per a l'hidrogen. Elaboració pròpia.

Clarament, contribucions amb aquesta dependència no poden ser transferibles ni útils.

Matemàticament, aquesta dependència de l'origen es pot observar de manera molt clara i intuïtiva en les fórmules que va plantejar Bader [1] per descompondre aquestes propietats. L'expressió matemàtica del moment dipolar d'una molècula és la integral següent, un simple producte de posició per càrrega:

$$\mu = -\int r \cdot \rho(r) dr \quad \text{Equació 2}$$

on r és la distància respecte de l'origen de coordenades, i $\rho(r)$ és la densitat de càrrega (considerant electrons i nuclis). Dins del context de la teoria quàntica d'àtoms en molècules (QTAIM, de l'anglès *quantum theory of atoms in molecules*) [2], Bader va proposar l'any 1990 que per obtenir la contribució atòmica de l'àtom A a aquest dipol, μ_A , hom simplement havia d'utilitzar la mateixa expressió, però només integrant en el domini que correspon l'àtom en qüestió (Ω_A):

$$\mu_A = -\int_{\Omega_A} r \cdot \rho(r) dr \quad \text{Equació 3}$$

El valor de la contribució de cadascun dels àtoms inclou una dependència explícita respecte de l'origen, ja que implica la multiplicació per la distància respecte de l'origen (r). Per solucionar aquesta dependència de l'origen, Bader va reescriure els termes de la manera següent:

$$\mu_A = -\int_{\Omega_A} (r - R_A) \cdot \rho(r) dr - R_A \cdot \int_{\Omega_A} \rho(r) dr \quad \text{Equació 4}$$

on R_A és la posició del nucli A . D'aquesta manera, el primer terme és completament independent de l'origen, ja que la diferència $(r - R_A)$ serà sempre la mateixa independentment d'on estigui situat l'origen de coordenades. Malauradament, el segon terme que apareix continua depenent de l'origen. Així doncs, Bader va anomenar el primer terme *contribució intrínseca* de cada àtom i el segon, *contribució de transferència de càrrega*.

La nostra metodologia

La nova metodologia que presentem en aquest estudi soluciona completament el problema de la dependència de l'origen, sense cap aproximació ni simplificació.

Eliminant la dependència de l'origen

En aquest subapartat hi ha la demostració matemàtica de com aquesta metodologia elimina la dependència de l'origen. El primer que cal explicar és que, com es pot deduir de l'equació 1, la polaritzabilitat és la segona derivada, amb signe negatiu, de l'energia respecte d'un camp elèctric, i és també la primera derivada del moment dipolar respecte d'un camp elèctric:

$$\alpha = -\left. \frac{\partial^2 E(F)}{\partial F^2} \right|_{F=0} = \left. \frac{\partial \mu(F)}{\partial F} \right|_{F=0} \quad \text{Equació 5}$$

L'expressió de l'energia en funció del camp elèctric, $E(F)$, és la següent:

$$E(F) = \langle \Psi(F) | H^{(0)} - \hat{\mu} \cdot F | \Psi(F) \rangle = \underbrace{\langle \Psi(F) | H^{(0)} | \Psi(F) \rangle}_{E^{(0)}(F)} - \underbrace{\langle \Psi(F) | \hat{\mu} | \Psi(F) \rangle \cdot F}_{\mu(F) \cdot F} \quad \text{Equació 6}$$

on $\Psi(F)$ és la funció d'ona (que depèn del camp elèctric), $H^{(0)}$ és el hamiltonià (que no depèn del camp elèctric), i el segon terme descriu l'energia resultant de la interacció entre el moment dipolar i el camp elèctric. En aquest context, el problema de la dependència de l'origen prové exclusivament del segon terme (l'operador del moment dipolar $\hat{\mu} = \sum_i q_i \cdot r_i$, que explícitament conté la coordenada r). Per tant, l'objectiu és poder expressar la polaritzabilitat, com a derivada de l'energia, sense utilitzar aquest terme. La segona derivada, amb signe negatiu, de l'energia és:

$$\alpha = \left[\underbrace{-\frac{\partial^2 E^{(0)}(F)}{\partial F^2}}_{\alpha^{(0)}} \Big|_{F=0} + \underbrace{\frac{\partial^2 (\mu(F) \cdot F)}{\partial F^2}}_{\alpha^\mu} \Big|_{F=0} \right] = \alpha^{(0)} + \alpha^\mu \quad \text{Equació 7}$$

El pas següent és desenvolupar la segona derivada en el terme α^μ . Per claredat, comencem fent només la primera derivada (com que és un producte, la derivada del producte serà la derivada del primer, pel segon sense derivar, més la derivada del segon, pel primer sense derivar):

$$\alpha^\mu = \frac{\partial}{\partial F} \left(\frac{\partial \mu(F)}{\partial F} \cdot F + \frac{\partial \mu(F)}{\partial F} \right)_{F=0} \quad \text{Equació 8}$$

A continuació, fem també la segona derivada i obtenim:

$$\alpha^\mu = \left(\frac{\partial^2 \mu(F)}{\partial F^2} \cdot F + \frac{\partial \mu(F)}{\partial F} + \frac{\partial \mu(F)}{\partial F} \right)_{F=0} = 2 \cdot \frac{\partial \mu(F)}{\partial F} = 2 \cdot \alpha \quad \text{Equació 9}$$

on és important veure que el primer terme, que està multiplicat per F , es cancel·la, ja que la derivada és avaluada al límit quan $F = 0$. En els termes que sobreviuen, observem que hi ha una relació lineal entre α^μ i α . Això implica que, substituint α^μ en l'equació 7, hi ha també una relació entre α i $\alpha^{(0)}$:

$$\alpha = \alpha^{(0)} + \alpha^\mu = \alpha^{(0)} + 2 \cdot \alpha \rightarrow \alpha = -\alpha^{(0)} \quad \text{Equació 10}$$

Les contribucions atòmiques a $\alpha^{(0)}$ s'obtenen a través de termes de l'energia que no inclouen l'operador moment dipolar i, per tant, són completament independents de l'origen. Llavors, aquestes contribucions poden ser transformades en contribucions a α , mitjançant la relació lineal de l'equació 10.

D'aquesta manera, hem demostrat que és possible fer una descomposició d'aquestes propietats, basada en l'energia, que és independent de l'origen.

Aquesta demostració és generalitzable a les propietats d'ordre superior: per a una propietat òptica no lineal d'ordre n (essent aquesta la derivada d'ordre n de l'energia respecte del camp elèctric), l'expressió general és:

$$X^\mu = n \cdot \frac{\partial^{n-1} \mu(F)}{\partial F^{n-1}} = n \cdot X \quad \text{Equació 11}$$

$$X = X^{(0)} + X^\mu = X^{(0)} + n \cdot X \quad \text{Equació 12}$$

$$X = -\frac{1}{n-1} \cdot X^{(0)} \quad \text{Equació 13}$$

on, per analogia a l'equació 7, el terme X^μ és l'enèsima derivada del terme $\mu(F) \cdot F$, i el terme $X^{(0)}$ és l'enèsima derivada del terme $E^{(0)}(F)$.

Partició de l'espai real

Dins l'àmbit de la descomposició de propietats moleculars en contribucions atòmiques, un requisit essencial és definir *què* és cada àtom dins de la molècula. En el context de l'espai real, això consisteix a definir quina regió de l'espai correspon a cada àtom. Aquesta informació es dona a través de *funcions de pes* $w_A(r)$, que defineixen, per a cada punt de l'espai r , quin percentatge correspon a cada àtom A . Així doncs, aquestes funcions tenen valors d'1 en la regió propera al nucli de l'àtom A , i decauen cap a 0 a mesura que s'aproximen als nuclis d'altres àtoms. En els nostres estudis, la partició de l'espai real l'hem feta amb TFVC (*topological fuzzy Voronoi cells*) [3], que descriu regions atòmiques utilitzant informació de la densitat electrònica.

Descomposició de l'energia molecular

Un cop obtingudes les funcions de pes $w_A(r)$, la densitat electrònica $\rho(r)$ es descompon naturalment en densitats atòmiques $\rho_A(r) = \rho(r) \cdot w_A(r)$. Llavors, l'energia molecular E es pot descompondre en contribucions d'un o dos centres ($E_{AA'}$, $E_{AB'}$, respectivament) de la manera següent:

$$E = \sum_A E_{AA} + \sum_{A,B>A} E_{AB} \quad \text{Equació 14}$$

on E_{AA} és l'energia intraatòmica de l'àtom A , i E_{AB} descriu la interacció entre els àtoms A i B . El primer (E_{AA}) inclou l'energia cinètica de p_A i les interaccions electroestàtiques (electró-nucli i electró-electró) i d'intercanvi que involucren només partícules de l'àtom A ; mentre que el segon (E_{AB}) inclou interaccions electroestàtiques i d'intercanvi que involucren partícules d'ambdós àtoms (per exemple, electrons de l'àtom A amb el nucli de B , electrons d' A amb electrons de B ...). Finalment, aquestes contribucions de l'equació 14 es poden condensar en *energies atòmiques* ε_A :

$$\varepsilon_A = E_{AA} + \frac{1}{2} \cdot \sum_{B \neq A} E_{AB} \quad \text{Equació 15}$$

D'aquesta manera, l'energia $E^{(0)}(F)$ esmentada en el subapartat anterior es descompon en contribucions atòmiques (a diferents camps elèctrics), i les segones derivades d'aquestes energies atòmiques són obtingudes numèricament, mitjançant diferències finites. Les descomposicions de l'energia han sigut realitzades amb el programa APOST-3D [4], que calcula energies atòmiques utilitzant l'estructura electrònica obtinguda amb el programa GAUSSIAN [5]. Per a aquest estudi, tots els càlculs computacionals han sigut realitzats utilitzant la teoria del funcional de la densitat (DFT, de l'anglès *density functional theory*) al nivell de teoria B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Resultats

Amb aquesta nova metodologia es pot dur a terme la descomposició de les propietats òptiques no lineals de qualsevol molècula. Aquí ens centrem en la descomposició de la polaritzabilitat (sense considerar encara les propietats d'ordre superior), i apliquem aquesta metodologia a dos sets de molècules diferents.

Set 1: hidrurs del grup principal

Per al primer grup de molècules, hem analitzat el resultat de la descomposició de la polaritzabilitat per a quatre hidrurs dels elements del grup principal (HF, H₂O, NH₃, CH₄). La taula següent mostra la contribució de l'hidrogen i la de l'heteroàtom. En tots els casos, la suma de contribucions atòmiques reproduceix perfectament la propietat molecular, i cadascuna de les contribucions atòmiques és positiva i té una magnitud raonable.

TAULA 1. Polaritzabilitat de l'hidrogen (α^H) i del corresponent heteroàtom (α^X) per a quatre hidrurs XH_n, en unitats atòmiques. Elaboració pròpia.

Molècula	α^H	α^X
HF	1,40	4,24
H ₂ O	2,46	4,88
NH ₃	2,87	5,95
CH ₄	2,22	8,06

La polaritzabilitat està relacionada amb el volum que ocupen els electrons d'una molècula. Per tant, esperariem que les polaritzabilitats *atòmiques* ens donessin informació sobre la mida de l'àtom. Efectivament, observem una molt bona correlació entre les polaritzabilitats atòmiques obtingudes i el cub del radi covalent de cadascun d'aquests àtoms (vegeu la figura 2):

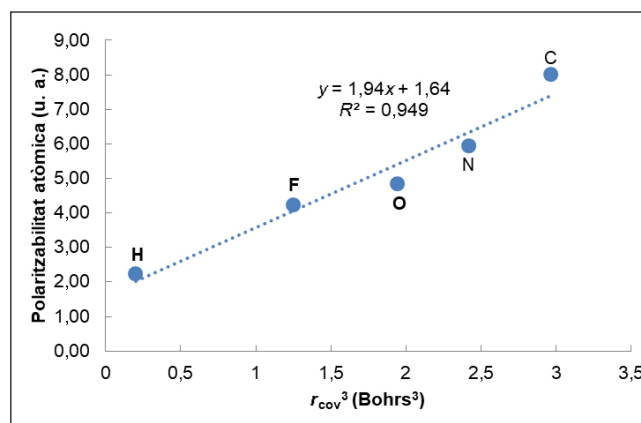


FIGURA 2. Correlació entre les contribucions atòmiques a la polaritzabilitat i el corresponent radi covalent (elevat al cub). Elaboració pròpia.

Set 2: metils substituïts i aminoàcids

Un segon grup de molècules consisteix en metils substituïts CH₃-R, on R representa diversos grups funcionals (alcohol, amina, àcid carboxílic...). Els valors d'alguns dels grups funcionals considerats es troben en la taula 2.

Amb aquests resultats, hem realitzat un estudi de transferibilitat: per a setze aminoàcids, hem predit la polaritzabilitat de cadascun, com a *suma de les contribucions dels seus fragments* (que són els valors recopilats en la taula 2). Els aminoàcids considerats són: alanina, glicina, leucina, prolina, valina, fenilalanina, tirosina, àcid aspàrtic, àcid glutàmic, lisina, serina, treonina, cisteïna, metionina, asparagina i glutamina. La figura 3 mostra la correlació entre la polaritzabilitat calculada compu-

tacionalment i la que hem predit amb aquest procediment: efectivament, la correlació és molt bona, amb una r^2 de 0,997.

TAULA 2. Polaritzabilitat del metil (α^{CH_3}) i del corresponent grup funcional (α^R) per a un conjunt representatiu de les molècules considerades en aquest set en unitats atòmiques. Elaboració pròpia.

Molècula	α^{CH_3}	α^R
CH ₃ OH	14,55	7,08
CH ₃ NH ₂	15,43	11,14
CH ₄	14,67	2,22
CH ₃ COOH	14,34	20,15
CH ₃ CH ₃	14,52	14,52
CH ₃ CHO	14,41	16,26
CH ₃ CONH ₂	14,40	25,73
CH ₃ Ph	17,65	65,10
CH ₃ SH	15,26	22,13

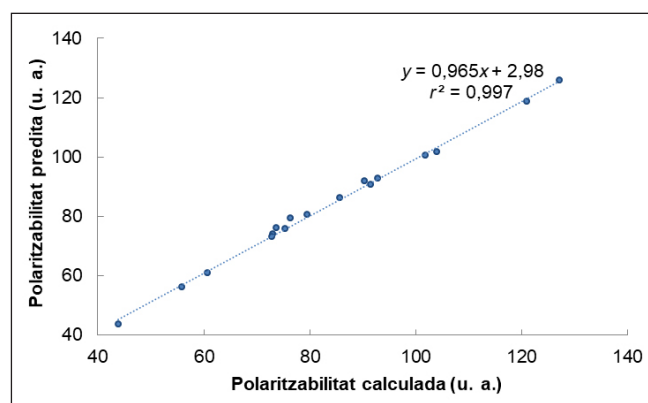


FIGURA 3. Correlació entre la polaritzabilitat predita amb el procediment descrit i la polaritzabilitat calculada computacionalment per a cadascun dels aminoàcids. Elaboració pròpia.

Conclusions

En aquest estudi hem presentat la primera descomposició de propietats òptiques no lineals independent de l'origen: ens hem centrat només en la polaritzabilitat, però, com hem mostrat en la demostració matemàtica, la generalització a propietats d'ordre superior (hiperpolaritzabilitats) és molt senzilla.

En el primer set de molècules (hidrurs dels elements del grup principal) es pot comprovar que les contribucions obtingudes són lògiques: totes positives i amb certa relació amb la interpretació física dels valors (que està relacionada amb el volum electrònic de cadascun dels àtoms). En el segon set de molè-

cules (aminoàcids) es veu que les contribucions obtingudes són molt transferibles i es poden utilitzar per predir les propietats d'altres molècules.

En el futur, continuarem treballant en nous estudis que se centraran exclusivament en les propietats d'ordre superior.

Agraïments

Aquest estudi ha estat finançat pel Ministeri de Ciència i Innovació (MICINN) del Govern espanyol (PGC2018-098212-B-C22) i la Generalitat de Catalunya (2017SGR39 i beca predoctoral FI 2019 FI_B01001).

Referències i altres fonts

- [1] LAIDIG, K. E.; BADER, R. F. W. «Properties of atoms in molecules: Atomic polarizabilities». *J. Chem. Phys.* [en línia], 93 (10) (1990), p. 7213-7224. <<https://doi.org/10.1063/1.459444>>.
- [2] BADER, R. F. W. *Atoms in molecules: A quantum theory*. Oxford: Clarendon, 1990.
- [3] SALVADOR, P.; RAMOS-CORDOBA, E. «Communication: An approximation to Bader's topological atom». *J. Chem. Phys.* [en línia], 139 (7) (2013), article 071103. <<https://doi.org/10.1063/1.4818751>>.
- [4] SALVADOR, P.; RAMOS-CORDOBA, E.; GIMFERRER, M. *APOST-3D Program*. Girona: Universitat de Girona. Institut de Química Computacional i Catàlisi, 2019.
- [5] FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY, Jr., J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KEITH, T.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, O.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOŚLOWKI, J.; FOX, D. J. *Gaussian 09; Revision E.01*. Wallingford: Gaussian Inc., 2013.



M. Montilla



P. Salvador



J. M. Luis

Marc Montilla va finalitzar el grau en química l'any 2017 a la Universitat de Girona. L'any següent va completar el Màster en Catàlisi Avançada i Modelatge Molecular a la mateixa universitat. Durant el treball final de grau i el treball final de màster, va començar a treballar en temes relacionats amb la descomposició de les propietats òptiques no lineals, sota la supervisió dels doctors Josep M. Luis i Pedro Salvador, que actualment supervisen la seva tesi doctoral.

Pedro Salvador és llicenciat (1997) i doctor (2001) en química per la Universitat de Girona (UdG). Durant la seva etapa predoctoral, va treballar en el camp de les interaccions intermoleculars i els mètodes de correcció de l'error de superposició de base. Part de la metodologia dissenyada va ser incorporada al programa Gaussian98-RevA11 i revisions posteriors (Gaussian09 i Gaussian09), dels quals és coautor. Ha dut a terme diverses estades postdoctorals en els grups del professor Mayer (Budapest) i del professor Dannenberg (Nova York), i altres visites a grups de recerca a Praga, Michigan, Guanajuato i Amsterdam. Des del 2006 és professor agregat del Departament de Química de la UdG. Dins del camp de la química teòrica i computacional, actualment la seva recerca se centra en el disseny i la implementació d'eines d'anàlisi de la funció d'ona.

Josep M. Luis és doctor en química per la Universitat de Girona (UdG, 1999). Els anys 1999-2000 va dur a terme una estada postdoctoral a Santa Barbara (Califòrnia, EUA) amb el professor Kirtman. Va fer també onze estades més, amb una duració total de dos anys. Des del 2005 és professor agregat del Departament de Química de la UdG. La seva recerca i els seus interessos estan centrats, principalment, en el desenvolupament de metodologies noves per calcular propietats òptiques no lineals, i en estudis teòrics de mecanismes de reaccions organometàl·liques.