

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**Estudio Teórico Conformacional de un
Complejo de Adición Inorgánico**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A
Rachid Charbel Maroun Marún

1 9 7 7



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

... Tesis 1977
... M- [redacted] 252
FECHA _____
RBC _____
• _____



QUIMICA

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DR. JAIME KELLER TORRES

VOCAL: SARA MEZA DE HÓJER

SECRETARIO: HERMUND HÓJER

1er. suplente: ANDONI GARRITZ

2do. suplente: EUGENE BRATOEFF

Esta tesis se desarrolló en el Departamento de Química Teórica de la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química bajo la dirección del Dr. Richard T. Keys* y el Dr. Jaime Keller Torres.

Sustentante: RACHID CHARBEL MAROUN MARUN

Asesor: Dr. JAIME KELLER TORRES

* Department of Chemistry, California State
University, Los Angeles, Calif.

Dedico esta tesis a mis padres, sin los que no hubiera sido posible entrar en el proceso de evolución intelectual en el que me encuentro.

Asimismo, manifiesto mis agradecimientos a todas aquellas personas que de una u otra forma colaboraron para su realización.

I N D I C E

I INTRODUCCION

- A. Los Complejos Moleculares
- B. Cálculos Semiempíricos de Orbitales Moleculares en TFB-TMA (Trifluoruro de Boro-Trimetil Amina).

II DESCRIPCION DE LOS METODOS

- A. La Mecánica Cuántica para Varias Partículas
- B. El Método Variacional
- C. La Teoría de Orbitales Moleculares
- D. La Teoría de Orbitales Moleculares Aproximada

III APLICACION DE LOS CALCULOS SEMIEMPIRICOS A COMPLEJOS MOLECULARES

- A. Aspectos Experimentales
- B. Objetos del Estudio

IV RESULTADOS Y CONCLUSIONES

- A. Estudio de la Geometría del TFB-TMA
- B. Estudio de los Momentos Dipolares, el Potencial de Ionización y la Energética de la Reacción TFB + TMA
- C. Conclusiones

V BIBLIOGRAFIA

I INTRODUCCION

A. Los Complejos Moleculares.

El término "Complejo de Adición" o "Complejo Molecular"¹ abarca una gran variedad de sustancias, partiendo de los compuestos estables de coordinación esencialmente iónicos, como aquéllos formados entre el amoníaco y el trifluoruro de boro, o trimetilamina y iodo, hasta los autocomplejos débiles de benceno y nitroanilina. La naturaleza de las fuerzas intermoleculares entre los componentes de un Complejo Molecular son todavía de considerable controversia. La teoría más ampliamente aceptada está basada en el concepto de transferencia de carga intermolecular², la que postula una transferencia parcial o completa de los electrones del donador al aceptor. De acuerdo a esta teoría, las funciones de onda de un amplio rango de Complejos Moleculares puede representarse por una sola ecuación que incorpora tres parámetros cuyos valores dependerán de las partes moleculares que los componen:

$$\Psi_N(DA) = \alpha\Psi_0(DA) + \beta\Psi_1(D+A^-) + \gamma\Psi_2(D^-A^+) \quad (1)$$

donde la función de no unión Ψ_0 corresponde a estructuras en las cuales la ligadura se origina por fuerzas intermoleculares clásicas o de London.

La relación entre color y resonancia de las formas de un Complejo Molecular forma parte de la Teoría de Mulliken²² de complejos de transferencia de carga. El término "transferencia de carga" tiene un verdadero significado cuando se usa como distintivo para una transición electrónica que va acompañada de una migración de carga de una molécula a otra. Así, el término no tiene significado

si el estado basal de un complejo molecular se describe por Teoría de Orbitales Moleculares. El estudio de complejos moleculares fuertemente iónicos, formados por la interacción de un ácido y base fuerte (como es el caso de TFB-TMA) muestra que no hay impedimento estérico, que los orbitales son fuertemente direccionales y que por lo tanto la unión es fuerte. Debido a la naturaleza tan complicada de las uniones en estos compuestos es conveniente escribir la fórmula en la forma "aceptor-donador", donde el guión (-) denota la interacción entre los dos componentes sin referirse a la verdadera estructura del complejo. En general la formación de un complejo tiene lugar en solución y es difícil obtener complejos moleculares sólidos; sin embargo se han preparado varios complejos sólidos, como el que resulta de la interacción de la trimetilamina (TMA) y el trifluoruro de boro (TFB), compuesto que ha sido investigado por espectroscopía i. r. y Raman; análisis de difracción de rayos X y microscopía³. Estudios intensivos que se han hecho en complejos moleculares reflejan ciertas características de éstos:

1) El equilibrio involucrado en la formación de un complejo se establece rápidamente.

2) Las distancias que separan a las unidades del donador y el aceptor en complejos moleculares cristalinos son mucho más grandes que aquellas correspondientes a uniones covalentes, y mucho menores que las que se esperan debido a las interacciones de Van der Waals.

3) Los complejos de adición se forman en proporciones moleculares simples.

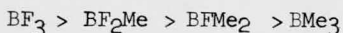
4) La estabilidad de muchos complejos está relacionada con el Potencial de Ionización del donador y la Afinidad Electrónica del aceptor.

En vista de estas evidencias experimentales, el concepto de unión covalente entre donador y aceptor como se postuló originalmente parece ya no ser válida, por lo que se han postulado varias teorías de unión. (La teoría de Lewis no da información acerca de las estabilidades de las uniones involucradas). De acuerdo a Briegleb^{4a}, ciertos complejos moleculares se forman como resultado de una atracción electrostática entre moléculas con dipolos permanentes y especies no polares en los que el momento dipolo puede ser inducido. Weiss^{4b} postula una transferencia de un electrón del donador al aceptor, o sea, una unión intramolecular semipolar:



El efecto de la naturaleza de las especiesceptoras en la estabilidad del complejo molecular es equivalente a aquél de la molécula donadora, como en el caso de los haluros de boro actuando como aceptores.

El TFB-TMA es el miembro más estable de las series que contienen a los aceptores



La estabilidad de los complejos moleculares que incorporan a los donadores arriba mencionados decrece con el desprendimiento gradual del flúor. De acuerdo a esto, la unión dativa Nitrógeno-Boro en

el complejo $\text{Me}_3\text{N}-\text{BF}_3$ es altamente polar debido a la transferencia electrónica del átomo aceptor. Sin embargo es importante hacer notar que la estabilidad de un complejo molecular no está siempre basada en este tipo de consideraciones de electronegatividad. Debido a la unión dativa tenemos que el complejo bajo estudio se puede representar como $\text{Me}_3\text{N}^+ \text{BF}_3^-$. Esta tendencia del boro y sus congéneres de formar complejos moleculares con moléculas donadoras que lo favorecen se conoce desde hace tiempo. Estrictamente hablando, el TFB-TMA no es un verdadero complejo molecular, pues posee una ligadura aceptor-donador muy fuerte y de considerable polaridad (la unión dativa es más débil que las uniones covalentes debido a diferencias en hibridización).

Propiedades^{4c}

Donador	Aceptor	K_p (atm)	G° (kcal/mol)
		ambos a 373.2°K	
NMe ₃	BF ₃	4	----

El complejo se disocia completamente antes del punto de ebullición, pero el vapor no está disociado a 230°C. Los factores que afectan la estabilidad de los complejos de TFB son: estequiometría, estados de agregación y naturaleza del donador. La estructura de estos complejos moleculares sólidos se ha investigado y no hay evidencia de puentes de hidrógeno⁵. La molécula donadora se ve mucho menos afectada por la formación del complejo molecular que la aceptor, mientras que en el complejo estable la distancia de unión es más pequeña que en el inestable. El TFB originalmente planar y con un momento dipolar cero llega a ser tetrahédrico, y

así contribuye al momento dipolar con 1.5 D. Se supone que el momento dipolar del donador permanece inalterado durante la formación del complejo, y que el momento dipolar del complejo molecular es igual a aquel momento de todas las uniones, de forma que la contribución de los pares electrónicos al momento total está ignorada injustificadamente.

Los usos y aplicaciones de los complejos moleculares abarcan un amplio campo desde la Medicina hasta la Química en sus más amplios aspectos. Así, gran parte de la literatura relacionada con el aceptor BF_3 trata del problema de la catálisis⁶. En los años 30's se presenció un marcado resurgimiento del interés en este campo por la marcada actividad del trifluoruro para formar complejos, los que forman un papel muy importante en la catálisis ácida de las reacciones de polimerización, alquilación, condensación, isomerización, degradación y muchas otras síntesis orgánicas. La actividad catalítica del BF_3 es superior en muchas reacciones a la de los ácidos minerales o compuestos entre halógenos y metales y más particularmente desde el momento en que no van acompañadas de reacciones laterales indeseables. Por otro lado los complejos de BF_3 poseen una asombrosa versatilidad, su uso dependiendo en el tipo de reacción estudiada. Su forma de actuar está basada generalmente en el aumento de valencia de los átomos aceptores y donadores durante la formación del complejo; esto da lugar a un debilitamiento de las ligaduras intramoleculares, y a un aumento de las distancias interatómicas en la molécula del complejo. Como resultado las partes donadoras se activan y así entran fácilmente en diferentes reacciones con el sustrato.

B. Cálculos Semiempíricos de Orbitales Moleculares en TFB-TMA.

Los métodos CNDO/2 e INDO son útiles para encontrar geometrías moleculares de equilibrio. En moléculas pequeñas, éstos cálculos para hallar el mínimo de energía con respecto a la geometría molecular se desarrollan con relativa facilidad una vez que se conocen ciertos parámetros; ésto ya no es posible en moléculas grandes, de manera que se establece un conjunto de modelos de geometrías estándares para parámetros estructurales que aparecen comúnmente en moléculas poliatómicas: se asume que éstos están suficientemente cerca a los parámetros de equilibrio para así obtener resultados útiles en propiedades moleculares. Para ésto la geometría completa puede ser definida por tres tipos de información:

i) Distancias de unión para todas las ligaduras especificadas por la fórmula química.

ii) Angulos de valencia, especificando la estereogeometría completa de los átomos vecinos unidos a cada átomo en la molécula.

iii) Angulos dihedros, que especifican rotación interna alrededor de las ligaduras apropiadas.

Con estas convenciones se puede proceder al cálculo de las coordenadas cartesianas de cada uno de los átomos de la molécula, lo que es necesario para cálculos de Orbitales Moleculares.

II BREVE DESCRIPCION DE LOS METODOS

A. La Mecánica Cuántica para Varias Partículas.

Los principales métodos de aproximación existentes en la Mecánica Cuántica Molecular son: la Teoría de Unión Valencia, y la Teoría de Orbitales Moleculares. La primera se origina en el trabajo de Heitler y London y es desarrollada por Pauling. La Teoría de Orbitales Moleculares tiene sus orígenes en los primeros trabajos de investigación que se hicieron en la espectroscopía de bandas de moléculas diatómicas, y que se ha utilizado ampliamente para describir varios aspectos de la estructura molecular y de diversas propiedades moleculares tales como momentos dipolo, espectros de absorción electrónica, resonancia magnética nuclear y resonancia electrónica nuclear. La solución de la ecuación de Schrödinger nos provee una descripción precisa de la estructura electrónica de moléculas sólo para aquéllas que poseen un electrón, pero para moléculas con varios electrones solo nos proporciona una descripción aproximada, lo suficientemente buena para ser útil. El cálculo completo de Orbitales Moleculares para muchos sistemas sepuede reducir al cálculo y diagonalización de una matriz de energía efectiva de interacción. Las teorías de Orbitales Moleculares Aproximadas se basan en los esquemas desarrollados dentro de la estructura matemática de la teoría de Orbitales Moleculares. En las teorías aproximadas se usan frecuentemente datos experimentales, para el ajuste de datos semiempíricos.

Podemos hacer uso de la Teoría de Orbitales Moleculares Aproximada desde 2 puntos de vista básicamente diferentes; uno de éstos

involucra el escoger los valores apropiados para los elementos de la matriz de energía de interacción a partir de consideraciones esencialmente empíricas, lo cual es característico de los métodos Hückel y Hückel extendido. El otro punto de vista se basa explícitamente en el formalismo matemático e involucra la introducción de aproximaciones para las integrales que aparecen en la matriz de energías de interacción. Esta forma de ver las cosas se conoce con el nombre de Teoría Aproximada del Campo Autoconsistente⁷.

La ecuación de Schrödinger para un sistema de un electrón toma la forma:

$$\{-\hbar^2/8\pi^2m\nabla^2 - Ze^2/r\}\Psi(1) = E\Psi(1) \quad (2)$$

donde la función de onda $\Psi(1)$ contiene sólo las coordenadas de este electrón. Estas funciones de onda que sólo dependen de las coordenadas se llaman "orbitales". Para N núcleos y n electrones, el hamiltoniano para varias partículas es:

$$\hat{H}_{\text{tot}}(1, 2, \dots, N; 1, 2, \dots, n) = -\hbar^2/8\pi^2 \sum_A^N M_A^{-1} \nabla_A^2 + \sum_{A < B} e^2 Z_A Z_B r_{AB}^{-1} - \hbar^2/8\pi^2 m \sum_p^n \nabla_p^2 - \sum_A \sum_p e^2 Z_A r_{Ap}^{-1} + \sum_{p < q} e^2 r_{pq}^{-1} \quad (3)$$

donde M_A : masa núcleo A

m, e : masa y carga electrónica

$Z_A e$: carga del núcleo A

r_{ij} : distancia entre partículas i y j

Así, la ecuación de Schrödinger para el sistema completo es:

$$\hat{H}_{\text{tot}} \Psi = E_{\text{tot}} \Psi \quad \text{siendo } E_{\text{tot}} \text{ la energía total del sistema} \quad (4)$$

Considerando sólo el movimiento de los electrones en el campo de un núcleo estacionario (aproximación de Born-Oppenheimer)⁸, el hamiltoniano electrónico expresado en unidades atómicas es:

$$\hat{H}_{\text{elec}} = -\sum_p \frac{1}{2} \nabla_p^2 - \sum_A \sum_p \frac{Z_A}{r_{Ap}} + \sum_{p < q} \frac{r_{pq}^{-1}}{pq} \quad (5)$$

$$H_{\text{elec}} \Psi_{\text{elec}} = \epsilon \Psi_{\text{elec}} \quad (6)$$

La energía del sistema para una dada distancia internuclear está dada por:

$$E = \epsilon + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (7)$$

donde ϵ es la energía electrónica, y el segundo término es la energía de repulsión electrostática para los núcleos. La teoría de Orbitales Moleculares sólo se refiere a las funciones de onda electrónicas.

B. El Método Variacional.

El tratamiento completo de un problema de mecánica Cuántica que involucra estructuras electrónicas es equivalente a la solución completa de la ecuación de Schrödinger. Para sistemas de varios electrones las soluciones se obtienen por el Método Variacional, y de éstas se obtienen valores estacionarios de la Energía. O sea, si Ψ es una solución, para cualquier cambio pequeño $\delta\Psi$:

$$\delta\epsilon = \frac{\delta \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = 0 \quad (8)$$

La gran ventaja de este método es que este criterio puede aún ser aplicado a funciones de onda que no son flexibles

(base no completa), para obtener aproximaciones a las

funciones de onda correctas. Si c_1, c_2, \dots son ciertos parámetros numéricos por medio de los cuales podemos hacer la variación, entonces tenemos: $\Psi = \Psi(c_1, c_2, \dots)$ y debido a ec. (8), $\epsilon = \epsilon(c_1, c_2, \dots)$

$$\delta \epsilon(c_1, c_2, \dots) = \partial \epsilon / \partial c_1 \delta c_1 + \partial \epsilon / \partial c_2 \delta c_2 + \dots \quad (9)$$

Los valores estacionarios de E ec. (4) satisfacen esta ec. La solución de estas ecuaciones algebraicas dará lugar a aproximaciones a las energías ϵ_i de las funciones de onda Ψ_i para los estados estacionarios. Del teorema de variaciones se desprende que la mínima energía calculada para cualquier función de variación inflexible representa una cota superior a la verdadera energía.

C. La Teoría de Orbitales Moleculares.

Para un sistema de n electrones la forma más simple de construir una función de onda aproximada que sea satisfactoria, a partir de una combinación de funciones de onda dependientes de las coordenadas de un electrón es:

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_n(n) \quad (10)$$

A esto se le conoce como un producto de Hartree⁹; Ψ^2 es la función de densidad de probabilidad. Como el hamiltoniano de varios electrones no se puede escribir simplemente como una suma de hamiltonianos mono-electrónicos (pues contiene términos del tipo r_{ij}^{-1}), se aproxima por un operador de tipo hamiltoniano \hat{F} que puede ser descrito como:

$$F(1, 2, \dots, n) = \sum_p F(p) = \sum_p \{ -1/2 \nabla_p^2 + V(p) \} \quad (11)$$

donde $F(i)$ son operadores hamiltonianos mono-electrónicos; aquí $V(p)$ es una función no específica de la energía potencial mono-electrónica, basada en el campo de potencial del núcleo desnudo y en el pro-

medio de los campos instantáneos presentados por los otros $n-1$ electrones. Así, una ecuación del tipo de la ecuación de Schrödinger sería:

$F\Psi = \epsilon\Psi$ (12) con cada orbital individual ψ_i que satisficiera una ecuación de Schrödinger monoeléctrica de la forma:

$$F(1)\psi_i(1) = \epsilon_i\psi_i(1)$$

Como el potencial efectivo $V(p)$ depende de la localización de los $n-1$ electrones, lo cual está determinado por los orbitales moleculares, en realidad se necesita conocer primero éstos antes de que sea posible construirlo. Si los orbitales moleculares que se obtienen al resolver la ecuación de un electrón resultan ser idénticos a aquéllos usados en construir $V(p)$, a estos orbitales se les describe como "Autoconsistentes", esto es, consistentes con su propio campo potencial.

La naturaleza de los problemas químicos hace necesario relacionar los orbitales moleculares a los correspondientes orbitales atómicos, lo que se hace por una simple combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA)¹⁰, lo que se explica en la sección "Orbitales Moleculares CLOA para Capa Cerrada".

La solución de la ecuación de Schrödinger para sistemas atómicos monoeléctricos puede ser escrita de la siguiente forma (en coordenadas polares)¹¹:

$$\Phi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (13)$$

Las partes angulares $Y_{lm}(\theta, \phi)$ son los conocidos armónicos esféricos

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi) \quad (14)$$

La parte radial $R_{nl}(r)$ son polinomios en r (distancia radial),

Como las integrales que intervienen en el cálculo de los orbitales moleculares son difíciles de evaluar, Slater¹² propone una forma analítica simple para $R_{nl}(r)$ (llamados STO):

$$R_{nl}(r) = (2\zeta)^{n+1/2} \{ (2n)! \}^{-1/2} r^{n-1} \exp(-\zeta r) \quad (15)$$

donde ζ está dado por $(z-s)/n^*$

s : constante de apantallamiento; n^* número cuántico principal efectivo.

Como los STO no son ortogonales se usan preferentemente los STO ortogonalizados. Como otra posibilidad para la construcción de funciones tenemos a las Gaussianas (GTO)¹³.

La Teoría de Orbitales Moleculares del Campo Autoconsistente.-

La aproximación CLOA a los orbitales Hartree-Fock da lugar a las ecuaciones de Roothan¹⁰, lo que se discute al final de esta sección. El tratamiento variacional de las soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger involucra al valor esperado de la energía $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$. Una configuración con todos sus orbitales ocupados conteniendo 2 electrones es una configuración de capa cerrada. Para capa cerrada, la función de onda orbital Ψ puede ser, para $2n$ electrones:

$$\Psi = N \sum_P (-1)^P P \{ \psi_1(1) \alpha(1) \psi_1(2) \beta(2) \dots \psi_n(2n) \beta(2n) \} \quad (16)$$

donde α y β son 2 funciones de onda spin mutuamente ortogonales que representan a los dos estados de spin ($\pm \hbar/4\pi$), y donde P es una permutación de 1, 2, ..., $2n$ y $(-1)^P$ es +1 si es

una permutación par, y es -1 si es impar; los orbitales se consideran ortonormales.

Para el cálculo de $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ el hamiltoniano puede ser separado en las partes correspondientes a 1 electrón y 2 electrones,

$$H = H_1 + H_2$$

donde

$$H_1 = \sum_p H^{\text{core}}(p) ; \quad H^{\text{core}}(p) = -1/2 \nabla_p^2 - \sum_A Z_A r_{pA}^{-1}$$

$$H_2 = \sum_{p < q} \sum_{pq} r_{pq}^{-1} \quad (17)$$

H^{core} es el hamiltoniano monoeléctrico que corresponde al movimiento de 1 electrón en el campo de los núcleos desnudos, siendo la carga del núcleo A, Z_A . Sustituyendo estas expresiones junto con la expansión de Ψ , y tomando en cuenta que los electrones son indistinguibles, obtenemos:

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle + \langle \Psi | H_2 | \Psi \rangle \quad (18)$$

$$\epsilon = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = 2 \sum_i^n H_{ii} + \sum_i^n J_{ii} + \sum_i^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (19)$$

donde ϵ : energía electrónica total

H_{ii} : $\int \psi_i^*(1) H^{\text{core}} \psi_i(1) d\tau_1$ es el valor esperado del hamiltoniano monoeléctrico de core correspondiente al orbital molecular; la integral coulombica:

$$J_{ij} = \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) r_{12}^{-1} \psi_i(1) \psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (20)$$

la integral de intercambio:

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) r_{12}^{-1} \psi_j(1) \psi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (21)$$

Haciendo notar que $K_{ii} = J_{ii}$ y usando como definición de energías de orbital monoeléctricas (ϵ_i)

$$\epsilon_i = H_{ii} + \sum_j^n \{ 2J_{ij} - K_{ij} \} \quad (22)$$

Esta es la energía de un electrón en ψ_i interaccionando con el core y los otros $2n-1$ electrones ($-\epsilon_i$ se puede asociar con el Potencial de Ionización del electrón en ψ_i según Teorema de Koopmans¹³). Con ésto se llega a

$$\epsilon = \sum_i (\epsilon_i + H_{ii}) \quad (23)$$

Ahora intentaremos dar una significación física a los términos anteriores: la integral monoeléctronica H_{ii} representa la energía de un electrón en el orbital molecular ψ_i en el campo de los núcleos desnudos; la integral bielectrónica J_{ij} representa la interacción de las distribuciones de carga $\psi_i^* \psi_j$ y $\psi_j^* \psi_i$. Estas integrales coulombicas dan el valor que la repulsión total electrón-electrón tendría si todos los electrones se movieran independientemente en los orbitales asignados. Las integrales K_{ij} entran con un signo negativo y reducen la energía de interacción entre electrones con espines paralelos en los diferentes orbitales ψ_i y ψ_j . Se nota de la ecuación 23 que la energía electrónica total ϵ no es igual a la suma de las energías monoeléctronicas.

Las ecuaciones Hartree-Fock para orbitales moleculares.-

Una vez que se establece la forma adecuada para la función de onda polielectronica para capas cerradas como un determinante de orbitales-espin, y ya que tenemos la expresión de la energía electrónica, procedemos a la determinación de los orbitales ψ_i para un sistema de capa cerrada. Haciendo uso del Método de Variaciones, podemos deducir las ecuaciones diferenciales para las formas óptimas de los orbitales moleculares. Estas surgieron pri-

mero con Fock¹⁴, basadas en trabajos anteriores de Hartree¹⁵. Por lo tanto, los mejores orbitales moleculares se obtienen variando la contribución de funciones monoeléctricas ψ_1, \dots, ψ_n en el determinante, hasta que la energía alcanza su mínimo valor. Esto nos daría el máximo acercamiento en forma de un determinante de orbitales. A estos orbitales se les llama Orbitales Moleculares Autoconsistentes o de Hartree-Fock. Problemas variacionales de este tipo se manejan usando el método de multiplicadores de Lagrange, con lo que llegamos a las ecuaciones diferenciales:

$$\{H^{\text{core}} + \sum_j (2J_j - K_j)\} \psi_i = \sum_j \epsilon_{ij} \psi_j \quad (24)$$

donde el operador coulombico: $J_j(1) = \int \psi_j^*(2) r_{12}^{-1} \psi_j(2) d\tau_2$ (25)

y el operador de intercambio, que tiene la propiedad de:

$$K_j(1) \psi_i(1) = \int \psi_j^*(2) r_{12}^{-1} \psi_i(2) d\tau_2 \} \psi_j(1) \quad (26)$$

Estas son n funciones de onda monoeléctricas para los orbitales ψ_1, \dots, ψ_n . La cantidad en paréntesis rectangular es el hamiltoniano de Fock, o sea, que se puede escribir

$$F \psi_i = \sum_j \epsilon_{ij} \psi_j \quad i = 1, \dots, n \quad (27)$$

Aquí F puede ser considerado como un hamiltoniano monoeléctrico efectivo para el electrón en su ambiente molecular. H^{core} es el hamiltoniano monoeléctrico para un electrón moviéndose en el campo de los núcleos (sin apantallamiento). $J_i (= K_i)$ es el potencial debido al otro electrón ocupando el mismo orbital molecular ψ_i . $2J_j$ ($j \neq i$) es el potencial electrostático promedio de los 2 electrones en el orbital ψ_j . El potencial de intercambio K_j surge de los efectos de la antisimetría de la función de onda total. Las ecuaciones

ciones diferenciales anteriores tienen todo un conjunto de constantes ϵ_{ij} en los lados derechos, en vez de un solo valor propio, lo que atiene a propiedades generales de determinantes despues de haber hecho una transformación unitaria. Aplicando estas transformaciones, las ecuaciones diferenciales se convierten en una forma análoga al problema común del valor propio : $F\psi_i = \epsilon_i \psi_i$ (28)
 $i = 1, \dots, n$
 Estas se conocen como ecuaciones de Hartree-Fock y dicen que los mejores orbitales moleculares son todos funciones propias del hamiltoniano Hartree-Fock F , el cual se define en términos de estos orbitales a través de los operadores coulombico y de intercambio. El proceso general para resolver estas ecuaciones es el de prueba y error coleccionando un conjunto de funciones de prueba que permite el cálculo de los operadores coulombico y de intercambio, y así el cálculo de una primera aproximación al hamiltoniano de Hartree-Fock. Las funciones propias de este operador constituirán un segundo conjunto de funciones de prueba, repitiendo el proceso hasta que el orbital no cambia más. Este es el llamado Método del Campo Autoconsistente.

Orbitales Moleculares CIOA para capa cerrada.-

Para sistemas moleculares de cualquier tamaño la solución directa de las ecuaciones diferenciales no lineales ya vistas es impráctico, por lo que se ha desarrollado una aproximación a los orbitales Hartree-Fock por medio de las combinaciones lineales de Orbitales Atómicos. En esta aproximación cada orbital se considera como:

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (29)$$

donde las ϕ_{μ} son funciones atómicas reales; las ψ_i formarán un conjunto ortonormal $\sum_{\mu\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij}$; $S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) d\tau_1$

Los 3 tipos de conjuntos de funciones base que se usan en la expansión CLOA son:

- 1) El de base mínima
- 2) El de base extendida
- 3) El de base de valencia

Bajo este tratamiento, la energía electrónica total se transforma a

$$\epsilon = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + .5 \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \{ (\mu\nu | \lambda\sigma) - 1/2 (\mu\lambda | \nu\sigma) \} \quad (30)$$

donde $P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{\text{occ}} c_{\mu i}^* c_{\nu i}$ es la matriz de densidad

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \int \int \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) r_{12}^{-1} \phi_{\lambda}(2) \phi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (31)$$

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(1) H^{\text{core}} \phi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad (32)$$

Ahora, con el método variacional se encuentran los valores óptimos de los coeficientes $c_{\mu i}$, lo que nos conduce a un conjunto de orbitales moleculares CLOA autoconsistentes, e igualando a cero todos los multiplicadores de Lagrange ϵ_i que están fuera de la diagonal se llega a $\sum (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0$ (33)

donde los elementos de la representación matricial del hamiltoniano Hartree-Fock F son

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \{ (\mu\nu | \lambda\sigma) - 1/2 (\mu\lambda | \nu\sigma) \} \quad (34)$$

Estas ecuaciones, conocidas como las ecuaciones de Roothaan¹⁰ difieren de las de Hartree-Fock en que las primeras son ecuaciones algebraicas en vez de ecuaciones diferenciales. Después de haber efectuado una transformación, las ecuaciones de Roothaan quedan como

$$F^T C^T = E C^T \quad (35)$$

D. La Teoría de Orbitales Moleculares Aproximada .

Hasta aquí se ha considerado la teoría de Orbitales Moleculares desde un punto de vista Ab initio. Ahora haremos uso de esta teoría como base para el desarrollo de un acercamiento más aproximado que evita el cálculo de varias integrales difíciles (como son las de repulsión electrónica), y que hace uso de datos experimentales para la evaluación de éstas. Así, las teorías de Orbitales moleculares son semiempíricas por naturaleza.

Se sabe que muchas integrales de repulsión electrónica tienen valores cerca de cero, especialmente aquéllas que involucran la distribución de sobreposición $\phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1), \mu \neq \nu$. Así, una aproximación útil en el desarrollo de esta teoría es la anulación sistemática de integrales de repulsión electrónica que tienen valores muy pequeños. Esto se hace por medio de la aproximación " Sobreposición Diferencial Cero " (ZDO)¹⁶:

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = (\mu\mu | \lambda\lambda) \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \quad (36)$$

$$Y_{\mu\nu}^S = \int \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) d\tau_1 = \delta_{\mu\nu}$$

Las $H_{\mu\nu}$ no se anulan, pero se manejan de una forma semiempírica.

Los distintos niveles de la Teoría del Campo Autoconsistente Aproximada que existen difieren principalmente del grado en el que inter-

viene la aproximación ZDO¹⁷

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad \text{y si } \phi_{\alpha}^{-} = \sum_{\mu} t_{\mu\alpha} \phi_{\mu} \quad (37)$$

$$\text{entonces } \psi_i = \sum_{\alpha} c_{\alpha i} \phi_{\alpha}^{-} \quad (38)$$

Aquí $t_{\mu\alpha}$ es cualquier matriz cuadrada no singular. De hecho, el cálculo puede ser formulado en términos de ϕ_{α}^{-} ya que el conjunto final de orbitales moleculares será el mismo. Las posibles transformaciones que se pueden dar, en orden ascendente de complejidad son:

- i) las que mezclan orbitales en el mismo átomo que tienen el mismo número cuántico principal n y azimutal l ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$);
- ii) las que mezclan cualquier orbital atómico en el mismo átomo. Si se trata con distintos l , los orbitales resultantes se conocen como Orbitales Atómicos Híbridos;
- iii) las que mezclan orbitales atómicos con centros en átomos diferentes.

Se ha visto que el cálculo completo de los orbitales moleculares CLOA dará la misma función de onda total, y las mismas propiedades moleculares calculadas, sea o no que estas transformaciones se apliquen al conjunto base de ϕ_{μ} .

Los cálculos del Campo Autoconsistente CLOA aproximados serán invariantes si satisfacen las siguientes condiciones de transformación:

$$S_{\alpha\beta}^{-} = \sum_{\mu\nu} t_{\mu\alpha} t_{\nu\beta} S_{\mu\nu}; \quad H_{\alpha\beta}^{-} = \sum_{\mu\nu} t_{\mu\alpha} t_{\nu\beta} H_{\mu\nu} \quad (39)$$

$$(\alpha\beta | \gamma\delta) \equiv \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} t_{\mu\alpha} t_{\nu\beta} t_{\lambda\gamma} t_{\sigma\delta} (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (40)$$

El método CNDO^{17,18} .- Este método es la teoría más elemental que retiene las principales características de la repulsión electrónica. Sólo se tratan explícitamente los electrones de valencia. Las capas internas se toman como parte de un core rígido, de suerte que modifican el potencial nuclear en la parte monoeléctronica del hamiltoniano. Las aproximaciones son:

1) Sustituir la matriz de sobreposición por la matriz unitaria de las ecuaciones de Roothaan, anulando las $S_{\mu\nu}$ al normalizar los orbitales moleculares.

2) Anular la sobreposición diferencial en todas las integrales bielectrónicas tal que:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mu\mu|\lambda\lambda) \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \quad (41)$$

3) Reducir el conjunto residual de integrales de tipo coulombico a un valor por par atómico (con el fin de asumir la invariancia a la rotación),

$$(\mu\mu|\lambda\lambda) = \gamma_{AB}, \quad \phi_{\mu} \text{ en A}; \quad \phi_{\lambda} \text{ en B} \quad (42)$$

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - 1/2 P_{\mu\mu} \gamma_{AA} + \sum_B P_{BB} \gamma_{AB} \quad (43)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - 1/2 P_{\mu\nu} \gamma_{AB} \quad \phi_{\mu} \text{ en A}; \quad \phi_{\nu} \text{ en B} \quad (44)$$

4) Anular sobreposición diferencial monoatómica (de una forma invariante) en las integrales de interacción, tomando en cuenta los cores de otros átomos

$$(\mu|V_B|\nu) = \delta_{\mu\nu} V_{AB} \quad \mu, \nu \text{ en A} \quad (45)$$

Los elementos $H_{\mu\mu}, H_{\mu\nu}$ se separan en contribuciones mono y bicéntricas $H = -1/2V^2 - \sum_B V_B$; $-V_B$: potencial debido al núcleo y capas internas del átomo B.

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} (\mu | V_B | \mu) \quad (46)$$

$$= (\mu | -1/2\nabla^2 - V_A | \mu) - \sum_{B \neq A} (\mu | V_B | \mu) \quad (47)$$

$U_{\mu\mu}$ Es el término monocéntrico, y esencialmente es una cantidad monoatómica (la energía de ϕ_μ en el campo del core de su propio átomo). $-\sum (\mu | V_B | \mu)$: interacción electrostática de un electrón en ϕ_μ con los cores de otros átomos B.

$$H_{\mu\nu} = U_{\mu\nu} - \sum_{B \neq A} (\mu | V_B | \nu) \quad \phi_\mu, \phi_\nu \text{ en A.} \quad (48)$$

$U_{\mu\nu}$ elemento de matriz monoelectrónico (es igual a cero por simetría si los ϕ_μ son del tipo s, p, d, ... ; distinto de cero si los orbitales atómicos son híbridos).

$-\sum_{B \neq A} (\mu | V_B | \nu)$: interacción de la distribución $\phi_\mu \phi_\nu$ con los cores de otros átomos.

En este método, los términos de 2 centros $(\mu | V_B | \nu)$ y $(\mu | V_B | \mu)$ deben ser aproximados de forma que sean consistentes con la manera en que las integrales bielectrónicas van a ser tratadas. Así, anulamiento de la sobreposición diferencial monoatómica $\phi_\mu \phi_\nu$ $\mu \neq \nu$, en el átomo A significa que $(\mu | V_B | \nu) = 0$ y $(\mu | V_B | \mu) = V_{AB}$ con la condición de invariancia que exige que los elementos diagonales $(\mu | V_B | \mu)$ sean los mismos para toda en A. Aquí, $-V_{AB}$ es la interacción de cualquier electrón de valencia en A con el core de B.

5) Como resultado de estas aproximaciones tenemos ahora

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} V_{AB}, \phi_\mu \text{ en A} \quad (49)$$

$$H_{\mu\nu} = 0 \quad \phi_\mu, \phi_\nu \text{ ambos en A} \quad (50)$$

Ahora solo se necesitan los elementos $H_{\mu\nu}$ donde ϕ_μ, ϕ_ν están en átomos diferentes A y B

$$H_{\mu\nu} = (\mu | -1/2\nabla^2 - V_A - V_B | \nu) - \sum_{C \neq A, B} (\mu | V_C | \nu) \quad (51)$$

Aquí, la segunda parte de la interacción de la distribución con los cores de terceros átomos C. Estas integrales pueden ser anuladas, pues son comparables con las integrales bielectrónicas tricéntricas que ya fueron omitidas; $(\mu | -1/2\nabla^2 - V_A - V_B | \nu)$ es llamada la integral de resonancia y se denota $\beta_{\mu\nu}$; esta integral es una medida del abatimiento de los niveles de energía por un electrón que está en el campo electrostático de 2 átomos simultáneamente. En este método estas integrales se manejan semiempíricamente. $\beta_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu}$ o sea, $\beta_{\mu\nu}$ es proporcional a $S_{\mu\nu}$ lo que significa que la capacidad de ligadura de la sobreposición aumenta conforme la sobreposición aumenta. β_{AB}^0 depende solo de la naturaleza de A y B. De aquí se desprende que $H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu}$

Conclusión: Al utilizar todas estas aproximaciones, los elementos de matriz del hamiltoniano de Fock se reducen a la siguiente forma: ϕ_μ en A; ϕ_ν en B

Antes de CNDO

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \{ (\mu\nu | \lambda\sigma) - 1/2 (\mu\lambda | \nu\sigma) \} \quad (52)$$

Con CNDO

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - 1/2P_{\mu\mu}) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} \gamma_{AB} - V_{AB}) \quad (53)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} - 1/2 P_{\mu\nu} \gamma_{AB}, \quad \mu \neq \nu \quad (54)$$

Esta expresión fuera de la diagonal es válida aún si ϕ_μ y ϕ_ν están en A, cuando $S_{\mu\nu} = 0$ y γ_{AB} se reemplazan por γ_{AA} . La expresión del elemento de la diagonal se puede re-arreglar en la forma

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - 1/2P_{\mu\mu}) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} \{ -Q_B \gamma_{AB} + (Z_B \gamma_{AB} - V_{AB}) \} \quad (55)$$

donde Q_B es la carga neta en B $Q_B = Z_B - P_{BB}$

$-Q_B \gamma_{AB}$: efecto del potencial debido a la carga neta en B

$Z_B \gamma_{AB} - V_{AB}$: diferencia entre potenciales debido a los electrones de valencia y el core del átomo neutro B. Este término es llamado la integral de penetración.

Una vez que los coeficientes $c_{\mu i}$ y la correspondiente matriz de densidad $P_{\mu\nu}$ se obtiene, la energía total es

$$\epsilon_{tot} = 1/2 \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) + \sum_{A < B} Z_A Z_B R_{AB}^{-1} \quad (56)$$

En CNDO cada término de la energía total se puede asociar con uno y 2 átomos, por lo que se puede expresar a la energía en contribuciones mono y diatómicas $\epsilon_t = \sum_A \epsilon_A + \sum_{A < B} \epsilon_{AB}$ (57)

$$\epsilon_A = \sum_{\mu}^A P_{\mu\mu} U_{\mu\mu} + 1/2 \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^A (P_{\mu\mu} P_{\nu\nu} - 1/2 P_{\mu\nu}^2) \quad (58)$$

$$\epsilon_{AB} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B (2P_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu} - 1/2 P_{\mu\nu}^2 \gamma_{AB})$$

$$+ (Z_A Z_B R_{AB}^{-1} - P_{AA} V_{AB} - P_{BB} V_{BA} + P_{AA} P_{BB} \gamma_{AB}) \quad (59)$$

Si R_{AB} es grande $V_{AB} \approx R_{AB}^{-1} \gamma_{AB}$ (60)
 de forma que el último grupo de términos se convierte en $Q_A Q_B R_{AB}^{-1}$

La parametrización CNDO/2.¹⁹

En los cálculos CNDO/1¹⁸ se encuentra que la distancia de equilibrio que se predice es mucho menor que la experimental, y la energía de disociación correspondiente es muy grande. Esto es debido principalmente al efecto de "penetración" en el que los electrones en un orbital de un átomo penetran la capa del otro, resultando esto en una atracción neta. Matemáticamente esto está descrito por las integrales de penetración

$$(Z_B \gamma_{AB} - V_{AB}) \text{ que aparecen en}$$

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - 1/2 P_{\mu\mu}) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} \{-Q_B \gamma_{AB} + (Z_B \gamma_{AB} - V_{AB})\} \quad (61)$$

Estos términos de penetración originan energías de unión aún cuando los índices de unión entre dos átomos son cero. En el método CNDO/2 se corrige esta deficiencia al anular las integrales de penetración. Así, los potenciales electrón-core V_{AB} ya no se evalúan por separado, sino que están relacionados con las integrales de repulsión electrónica por $V_{AB} = Z_B \gamma_{AB}$. De todas formas, las energías de repulsión core-core se siguen tomando igual a $Z_A Z_B R_{AB}^{-1}$. En realidad no se puede dar ninguna justificación teórica satisfactoria para este paso, pero sí parece compensar errores de signo opuesto que introduce el anulamiento de las integrales de sobreposición. Así, el método CNDO/2 predice correctamente distancias de unión en el equilibrio en algunos casos.

El segundo cambio en CNDO/2 está relacionado directamente con la forma en que se estima el elemento de matriz del core local $U_{\mu\mu}$ a partir de datos atómicos. En CNDO/1 ésta se obtiene a partir del Potencial de Ionización I_{μ}

$$-I_{\mu} = U_{\mu\mu} + (Z_A - 1) \gamma_{AA} ; \phi_{\mu} \text{ orbital atómico de A} \quad (62)$$

Un procedimiento alternativo sería el usar las Afinidades electrónicas atómicas A_{μ}

$$-A_{\mu} = U_{\mu\mu} + Z_A \gamma_{AA} \quad (63)$$

En CNDO/2 se usa el promedio de ambas relaciones

$$-1/2 (I_{\mu} + A_{\mu}) = U_{\mu\mu} + (Z_A - 1/2) \gamma_{AA} \quad (64)$$

Las ecuaciones básicas de la matriz de Fock se escriben así:

$$F_{\mu\mu} = -1/2 (I_{\mu} + A_{\mu}) + \{ (P_{AA} - Z_A) - 1/2 (P_{\mu\mu} - 1) \} \gamma_{AA} \quad (65)$$

$$+ \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB}$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} - 1/2 P_{\mu\nu} \gamma_{AB} \quad (66)$$

El elemento diagonal $F_{\mu\mu}$ se reduce a $-1/2 (I_{\mu} + A_{\mu})$ si ϕ_{μ} contiene un electrón ($P_{\mu\mu} = 1$) y si todos los átomos tienen carga neta cero ($P_{AA} = Z_A$; $P_{BB} = Z_B$)

Este método ofrece una mejor descripción de la polaridad; utiliza STO y corrige la deficiencia del CNDO/1 de subestimar las Afinidades Electrónicas de átomos electronegativos como el Flúor. Los parámetros β^0 son idénticos a los de CNDO/1.

La estimación inicial de los coeficientes CIOA puede obtenerse por una teoría de tipo Hückel, usando elementos de matriz

$$F_{\mu\mu}^0 = -1/2 (I_{\mu} + A_{\mu}) \quad (67)$$

$$F_{\mu\nu}^0 = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} \quad \mu \neq \nu \quad (68)$$

y con iteraciones se llega al valor final.

Los cálculos numéricos se llevan a cabo en un programa de computadora, a partir de las cargas y coordenadas cartesianas del núcleo, la carga neta total y la multiplicidad del espín. Si ésta última es la unidad (estado basal singlete), la solución se basa en Hartree-Fock restringido (ya tratado), y si es 2 o mayor se usa Hartree-Fock no restringido²⁸.

La aproximación INDO.²⁰

La aproximación CNDO no da cabida a las diferentes interacciones que tienen lugar entre 2 electrones con espines paralelos o antiparalelos, particularmente si están en el mismo átomo. Debido al principio de antisimetría, dos electrones en diferentes orbitales atómicos en el mismo átomo tendrán una energía de repulsión promedio menor si tienen espines paralelos. Matemáticamente esta diferencia se muestra como una integral bielectrónica de intercambio del tipo:

$$(\mu\nu | \mu\nu) = \iint \phi_{\mu}(1) \phi_{\mu}(2) r_{12}^{-1} \phi_{\nu}(1) \phi_{\nu}(2) d\tau_1 d\tau_2; \phi_{\mu}, \phi_{\nu} \text{ en el mismo átomo.} \quad (69)$$

En CNDO tales integrales se anulan, y todas las interacciones entre 2 electrones en ²³se sustituyen por γ_{AA} independientemente de su espín.

Para tener en cuenta los términos de intercambio, el procedimiento más simple (que retiene la invariancia rotacional) es retener la sobreposición monoatómica diferencial, pero sólo en integrales monocéntricas. Esto es menos aproximado que CNDO, pero no tan exacto como retener las sobreposiciones diferenciales monoatómicas completamente. Este método llamado INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) utiliza un tiempo computacional adicional despreciable.

Los dos métodos están muy relacionados, pues en cuanto a las aproximaciones básicas se refiere, son iguales; la diferencia radica en los términos monoatómicos. Si se usa un conjunto base s, p, d, ... (no híbridos), muchas de las integrales monoeléctricas se igualan a cero por simetría. Como hay un sólo orbital atómico de cada simetría s, p_x, p_y, p_z en el conjunto base, todos los elementos de core no diagonales desaparecen; además, las únicas integrales bielectrónicas monocéntricas que no se anulan son (μμ|μμ), (μμ|νν), (μν|μν), μ≠ν. Así, $F_{\mu\mu}^{\alpha} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda\sigma}^A \{ P_{\lambda} (\mu\mu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha} (\mu\lambda|\mu\sigma) \} + \sum_{\substack{B \neq A \\ \mu \text{ en } A}} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB}$ (70)

$F_{\mu\nu}^{\alpha} = U_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma}^A \{ P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha} (\mu\lambda|\nu\sigma) \}$ μ≠ν ambos en A (71)

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = 1/2 (\beta_A^0 + \beta_B^0) S_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha} \gamma_{AB} \quad \mu \text{ en } A ; \quad \nu \text{ en } B \quad (72)$$

(que son las expresiones generales para los elementos no restringidos de la matriz de Fock) sin aproximación para las integrales monocéntricas se reducen a :

$$F_{\mu\mu}^{\alpha} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda}^A \{ P_{\lambda\lambda} (\mu\mu | \lambda\lambda) - P_{\lambda\lambda}^{\alpha} (\mu\lambda | \mu\lambda) \} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} \quad (73)$$

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = (2P_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha}) (\mu\nu | \mu\nu) - P_{\mu\nu}^{\alpha} (\mu\mu | \nu\nu) \quad \mu \text{ en } A \quad (74)$$

Ahora sólo falta especificar las integrales monocéntricas.

Usando la notación de Slater, y- asumiendo que los orbitales 2s y 2p tienen las mismas partes radiales, podemos escribir las integrales que no se anulan:

$$(ss/ss) = (ss/xx) = F^0 = \gamma_{AA}$$

$$(sx/sx) = 1/3 G^1$$

$$(xy/xy) = 3/25 F^2$$

$$(xx/xx) = F^0 + 4/25 F^2$$

$$(xx/yy) = F^0 - 2/25 F^2$$

con expresiones similares para (ss/zz), etc. Los parámetros de Slater-Condon F^0 , G^1 y F^2 son integrales bielectrónicas que involucran las partes radiales de los orbitales atómicos. Es de notar que si F^2 es distinto de cero, (xx/xx) y (xx/yy) muestran que las interacciones entre electrones en diferentes orbitales p sí son distinguibles. Las integrales F^0 (γ_{AA}) se evalúan a partir de los STO, y los valores de G^1 y F^2 se escogen semiempíricamente. Los valores para los átomos de interés son:

G^1 F^2

29

B	0.199265	0.13041
C	0.267708	0.17372
N	0.346029	0.219055
F	0.532305	0.31580

Los valores de las integrales de core monoatómicos se encuentran también semiempíricamente restando los términos de interacción electrónica de la media del Potencial de Ionización y la Afinidad Electrónica de los estados atómicos apropiados. Boro a Flúor ;

$$-1/2(I+A)_S = U_{SS} + (Z_A - 1/2)F^0 - 1/5(Z_A - 3/2)G^1 \quad (75)$$

$$-1/2(I+A)_P = U_{PP} + (Z_A - 1/2)F^0 - 1/3G^1 - 2/25(Z_A - 5/2)F^2 \quad (76)$$

Z_A es la carga del core de A

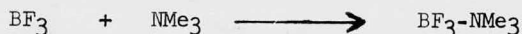
	H	B	C	N	F
$0.5(I+A)_S$	7.176	9.594	14.051	19.316	32.272
$0.5(I+A)_P$	_____	4.001	5.572	7.275	11.080

Con ésto se completa la descripción del método. Todos los demás detalles son iguales a CNDO/2, método al cual el INDO se reduce si las integrales monocéntricas de intercambio G^1 y F^2 se omiten.

III APLICACION DE LOS CALCULOS SEMIEMPIRICOS A COMPLEJOS MOLECULARES

A. Aspectos Experimentales del Trifluoruro de Boro Trimetil Amina .

El trifluoruro de boro trimetilamina es el producto de reacción de un ácido de Lewis y una base de Lewis. La reacción de formación es ¹:



En el T F B (haluro metálico del Grupo III), hay seis electrones en la capa de valencia del Boro (por lo que se comporta como un ácido de Lewis fuerte);² o sea, que es capaz de actuar como aceptor de electrones, pues los electrones enlazantes ocupan tres orbitales híbridos sp^2 (unión sigma), con un ángulo de separación mutua de 120° , dejando así un orbital np (perpendicular al plano que contiene las tres uniones sigma) parcial o totalmente vacante.

La T M A posee una configuración tetrahédrica irregular (sp^3), donde una de las directrices de la pirámide tetrahédrica coincide con el orbital que contiene a los dos electrones libres de valencia del nitrógeno.

En la reacción ocurren cambios geométricos en las moléculas reaccionantes; éstos son:

-- Si el TFB se aproxima a la molécula TMA en una dirección dada por el eje de simetría C_3 del TFB (la intuición química nos indica que otras formas de acercamiento implicarían potenciales mayores), los fluoros se verán repelidos, y la configuración inicial del TFB se transformará a una tetrahédrica irregular. Una de las directrices de la pirámide es ahora la ligadura Boro-Nitrógeno.

— En la TMA sólo se alterará el ángulo de valencia Carbono-Nitrógeno-Orbital.

B. Objeto del Estudio.

El objeto de esta investigación es estudiar la posible aplicación de los Cálculos Semiempíricos SCF a los Complejos Moleculares, cuya importancia química ya ha sido discutida.

No es claro que los métodos CNDO/2 e INDO se puedan usar para Complejos Moleculares. El trabajo conjunto de ésta y otras tesis nos permitirá ver el nivel de funcionamiento de estos métodos; en el Departamento de Química Teórica Armando Sánchez estudió* los complejos de Br₂-Benceno y Br₂-halogenuros de fenil y difenil éteres; Benédicte Lamalle el MeBr-Benceno y Br₂-etileno; Guillermo del Conde estudia los posibles Complejos Intramoleculares en halogenuros derivados de los ácidos fenilcarboxílicos (realizado en el DQT, Fac. Quím. UNAM 1975-77).

En esta contribución se estudia un Complejo Molecular en estado basal (el TFB-TMA) del que se conoce la geometría experimental, el momento dipolar experimental y el de sus componentes así como el Potencial de Ionización de sus componentes. Gracias a estos datos, el compuesto se adecúa a nuestras pretensiones.

Así, en la sección IVA se estudia la geometría; en la IV B los potenciales de ionización, los momentos dipolares y la energética de la reacción; finalmente en la sección IV C se discuten los resultados.

El programa que se empleó para realizar los cálculos en computadora es el CNDMEX escrito por Hójer²⁷, y modificado por el Dr. R. Keys (comunicación privada) para hacer cálculos CNDO/2 e INDO en la misma forma que lo hace el de Pople & Beveridge²⁸. Al programa se le proporcionaron los parámetros estándares usados por Pople & Beveridge²⁸ y ofrece índices de valencia, densidades electrónicas, momentos dipolares, energía electrónica y energía total entre otros.

A. Estudio de la Geometría del TFB-TMA.

Este trabajo se desarrolló con el uso de gráficas, siendo las variables:

- Energía total de la molécula
- Distancia interatómica Boro-Nitrógeno
- Angulo de valencia Flúor-Boro-Nitrógeno
- Angulo azimutal Flúor-Boro-Nitrógeno-Carbono.

El TFB-TMA tiene un número infinito de configuraciones debido a que sus ligaduras son sencillas y en principio tienen completa libertad de giro. Siguiendo las convenciones establecidas en la Introducción acerca del modelo geométrico las configuraciones que más se acercan a la de equilibrio son cuatro; éstas son (según Notación de Newman), respecto al ángulo azimutal Flúor-Boro-Nitrógeno-Carbono:

- i) la eclipsada ($\text{áng}=0^\circ$)
- ii) la alterna ($\text{áng}=60^\circ$)

Cada una de éstas con:

- 3 pares de hidrógenos eclipsados (correspondientes a los metilos)

- 6 pares de hidrógenos eclipsados (correspondientes a los metilos)

Se decidió iniciar el estudio con la configuración eclipsada y 3 pares de hidrógenos eclipsados. Los parámetros empíricos (distancias interatómicas, ángulos de valencia, potenciales de ionización y momentos dipolo) se obtuvieron de datos experimentales en la bibliografía²³.

El proceso iterativo que se sigue para encontrar la geometría óptima respecto de la energía total de la molécula es el siguiente: Sea

1) θ el ángulo de valencia que forman entre sí los átomos Flúor-Boro-Nitrógeno

2) ϕ el ángulo azimutal entre los planos FBN y BNC (tomando como 0° la configuración eclipsada)

3) d la distancia interatómica Boro-Nitrógeno

De estas tres variables se procedía a fijar dos de ellas y a variar la restante para observar los efectos de ésta en la energía total. Este proceso se repetía para cada una de las otras dos variables.

Los datos iniciales son los reportados experimentalmente, $d = 1.58$; $\theta = 112^\circ$; ϕ no reportado. En la primera serie de puntos se variaba la distancia internuclear B-N (d) para observar sus efectos en la energía total (manteniendo constantes θ, ϕ). En la segunda serie se reoptimiza ϕ a partir de los resultados de la primera; en la tercera se varía de nuevo " d "; en la cuarta serie se varía el ángulo de valencia θ ; la quinta serie se forma a partir de las variaciones de la distancia internuclear " d ".

Resumiendo en una tabla tenemos,

Serie*	Variabes	Constantes
I	d	θ, ϕ
II	ϕ	θ, d
III	d	θ, ϕ
IV	θ	ϕ, d
V	d	θ, ϕ

Al llegar a la geometría con parámetros $d = 1.575, \phi = 60^\circ, \theta = 109^\circ$ se observa que los valores de la energía total no varían significativamente para variaciones posteriores (éste sucede en ambos métodos, CNDO/2, INDO), de lo que se concluye que éstos son los parámetros de equilibrio teóricos.

* Las gráficas correspondientes a cada serie tienen la misma numeración.

B. Momentos Dipolares; Potenciales de Ionización; Energética de la reacción.

	TFB	TMA	TFB-TMA
Momento dipolar (D)			
Exp.	0	0.63 ²⁹	5*
CNDO/2	0	1.80182	7.74301
INDO	0	1.60691	7.82583
Potencial de Ionización (eV)			
Exp (0°K)	15.5 [±] 0.5**	7.82 [±] 0.02***	-----
CNDO/2	19.96	12.99	14.98
INDO	19.25	11.68	14.49
Energía de Unión (eV)			
CNDO/2	-124.3743	-26.1465	-156.4165
INDO	-119.7103	-25.3918	-161.3169

Energética de la reacción.-

Si $EU_{\text{productos}} - EU_{\text{reactivos}}$ es menor que cero, la reacción es exoérgica y por lo tanto procede. En este caso el producto es TFB-TMA y los reactivos TFB y TMA.

Para CNDO/2: $EU_p - EU_r = -5.8957 \text{ eV}$

Para INDO : $EU_p - EU_r = -16.2148 \text{ eV}$

* Ref. 24; Gas, efecto Stark
 ** Ref. 25; Impacto electrónico
 *** Ref. 26; Potencial vertical

C. CONCLUSIONES

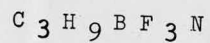
El método ha exagerado el momento dipolar, lo que es común a los Cálculos Semiempíricos aplicados a moléculas aisladas. Los potenciales de ionización se observan más profundos (lo que también es común), por lo que se espera que el potencial de ionización del complejo sea alrededor de 4 eV menor que el determinado teóricamente, o sea, aproximadamente 10-11 eV; en cambio, la distancia intermolecular del complejo aparece sumamente razonable, i. e., ligeramente menor a la experimental.

Con estos cálculos se aporta un nuevo dato, a saber, se señala la configuración alterna como más estable que la eclipsada, lo que está de acuerdo con la Teoría de Transferencia de Carga Intermolecular de Mulliken y con los datos experimentales obtenidos de espectrofotometría i.r., en los que se demuestra que no existe evidencia de puentes de hidrógeno en la serie de complejos de BF_3 con amoníaco, metilamina, acetonitrilo y trimetilamina³¹.

En comunicaciones privadas de los estudios que se han hecho en el Departamento de Química Teórica no ha habido dificultades con el empleo de estos métodos, siempre y cuando se cuide que la parametrización del método semiempírico sea la adecuada para las sustancias en estudio. En este caso se hace notar que los parámetros utilizados para las moléculas o átomos aislados fueron a su vez útiles para el estudio del complejo, sin que ésto quiera decir que en todo caso en que unos parámetros sean útiles para una molécula en general lo sean a su vez para un complejo, a menos que estudios de conformación como el presente así

lo justifiquen.

De todos estos resultados se desprende que no existe contraindicación a utilizar este tipo de métodos para estudios teóricos de Complejos Moleculares, siempre y cuando ésto se haga cuidadosa y sistemáticamente.



	EXPER. 23	INDO	CNDO/2	DIFERENCIA INDO, CNDO/2
Distancia internuclear (Å)	1.580 ± 0.002	1.575	1.575	0.005
Angulo de valencia FBN (°)	112	109	109	3
Angulo azi- mutal FBN y BNC (°)	----	60	60	----

SERIE I INDO

$$\phi = 0^\circ, \theta = 112^\circ$$

$d(\text{\AA})$	E_T (eV)
1.560	-3308.7393
1.570	-3308.7603
1.580	-3308.7736
1.587	-3308.7785
1.589	-3308.7792
1.590	-3308.7795
1.592	-3308.7798
* 1.594	-3308.7800
1.595	-3308.7798
1.596	-3308.7796
1.598	-3308.7791
1.600	-3308.7784

SERIE II INDO

$$d = 1.594, \theta = 112^\circ$$

ϕ ($^\circ$)	E_T (eV)
40, 80	-3309.1700
50, 70	-3309.2556
* 60	-3309.2668

SERIE III INDO

$$\phi = 60^\circ, \theta = 112^\circ$$

$d(\text{\AA})$	E_T (eV)
* 1.560	-3309.2971
1.565	-3309.2975
1.570	-3309.2961
1.585	-3309.2820
1.590	-3309.2741
1.591	-3309.2724

SERIE IV INDO

$$d = 1.565, \phi = 60^\circ$$

θ ($^\circ$)	E_T (eV)
100	-3308.7417
105	-3309.2203
108	-3309.3435
* 109	-3309.3550
110	-3309.3514
111	-3309.3323
111.5	-3309.3169
112.5	-3309.2740
113	-3309.2464
114	-3309.1789

SERIE V

$\phi = 60^\circ,$

$\theta = 109^\circ$

d (Å)	E_T (eV) INDO	E_T (eV) CNDO/2
1.555	-3309.3453	-3452.3092
1.560	-3309.3511	-3452.3148
1.565	-3309.3550	-3452.3187
1.570	-3309.3572	-3452.3207
* 1.575	-3309.3577	-3452.3210
1.580	-3309.3565	-3452.3196
1.585	-3309.3536	-3452.3166
1.590	-3309.3492	-3452.3120
1.595	-3309.3431	-3452.3059

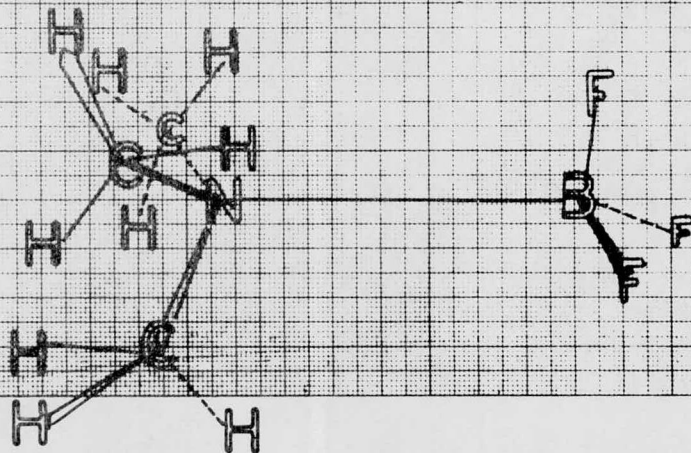
* Estos son los valores óptimos para el conjunto de puntos respectivo.

COORDENADAS DE LA GEOMETRIA OPTIMA

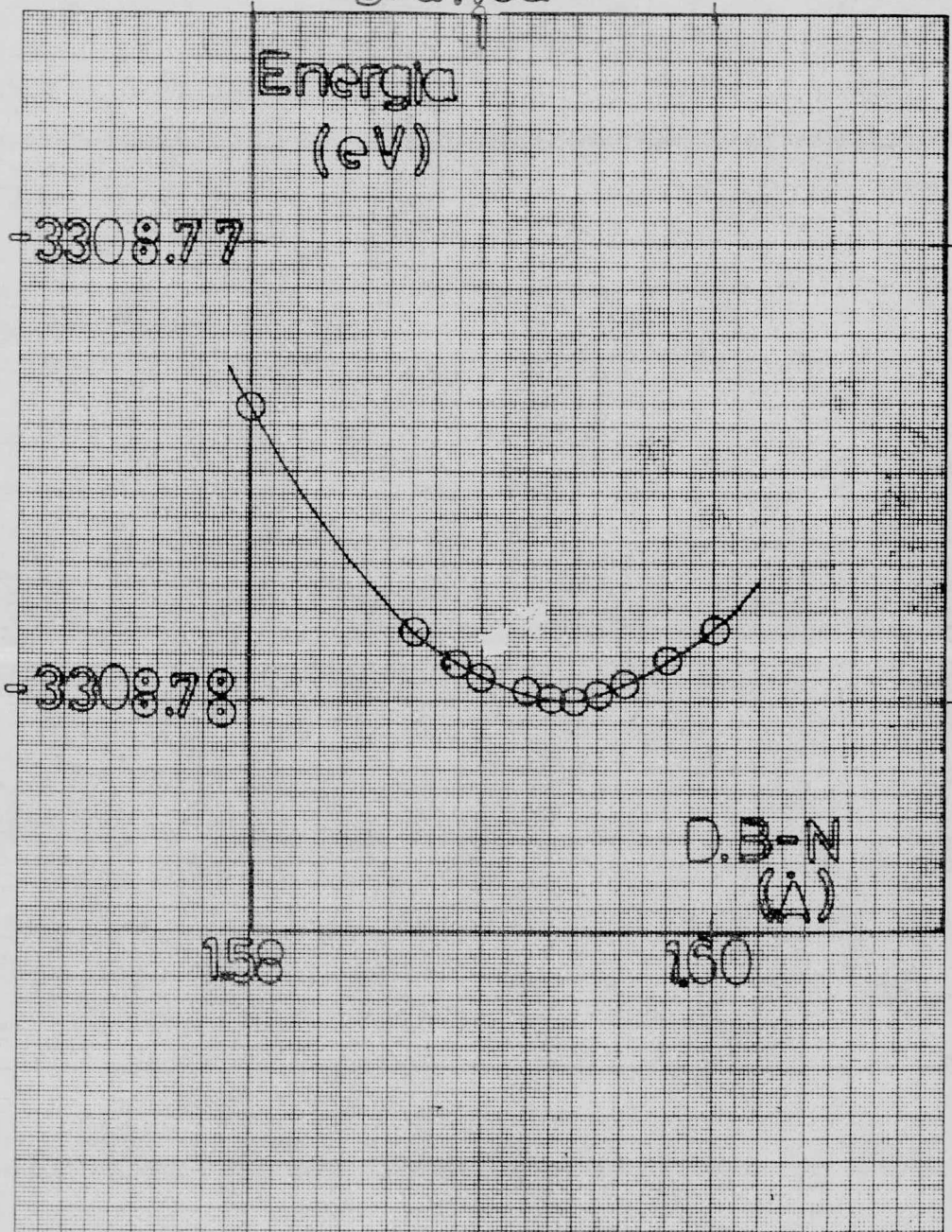
	$d = 1.575$	$\phi = 60$	$\theta = 109$
	X	Y	Z
N	0.0000	0.0000	0.0000
B	1.5750	0.0000	0.0000
F	2.0275	1.3143	0.0000
F	2.0275	-0.6571	-1.1382
F	2.0275	-0.6571	1.1382
C	-0.3882	0.7244	1.2548
C	-0.3882	-1.4489	0.0000
C	-0.3882	0.7244	-1.2548
H	0.4957	1.0170	1.7614
H	-0.9608	0.0680	1.8587
H	-0.9608	1.5758	0.9882
H	0.4957	-2.0340	0.0000
H	-0.9608	-1.6437	-0.8705
H	-0.9608	-1.6437	0.8705
H	0.4957	1.0170	-1.7614
H	-0.9608	1.5758	-0.9882
H	-0.9608	0.0680	-1.8587

Figura 1

TRIFLUORURO DE
BORO-TRIMETIL AMINA



Gráfica



gráfica

2

Energia vs \angle FBNC
(eV) ($^{\circ}$)

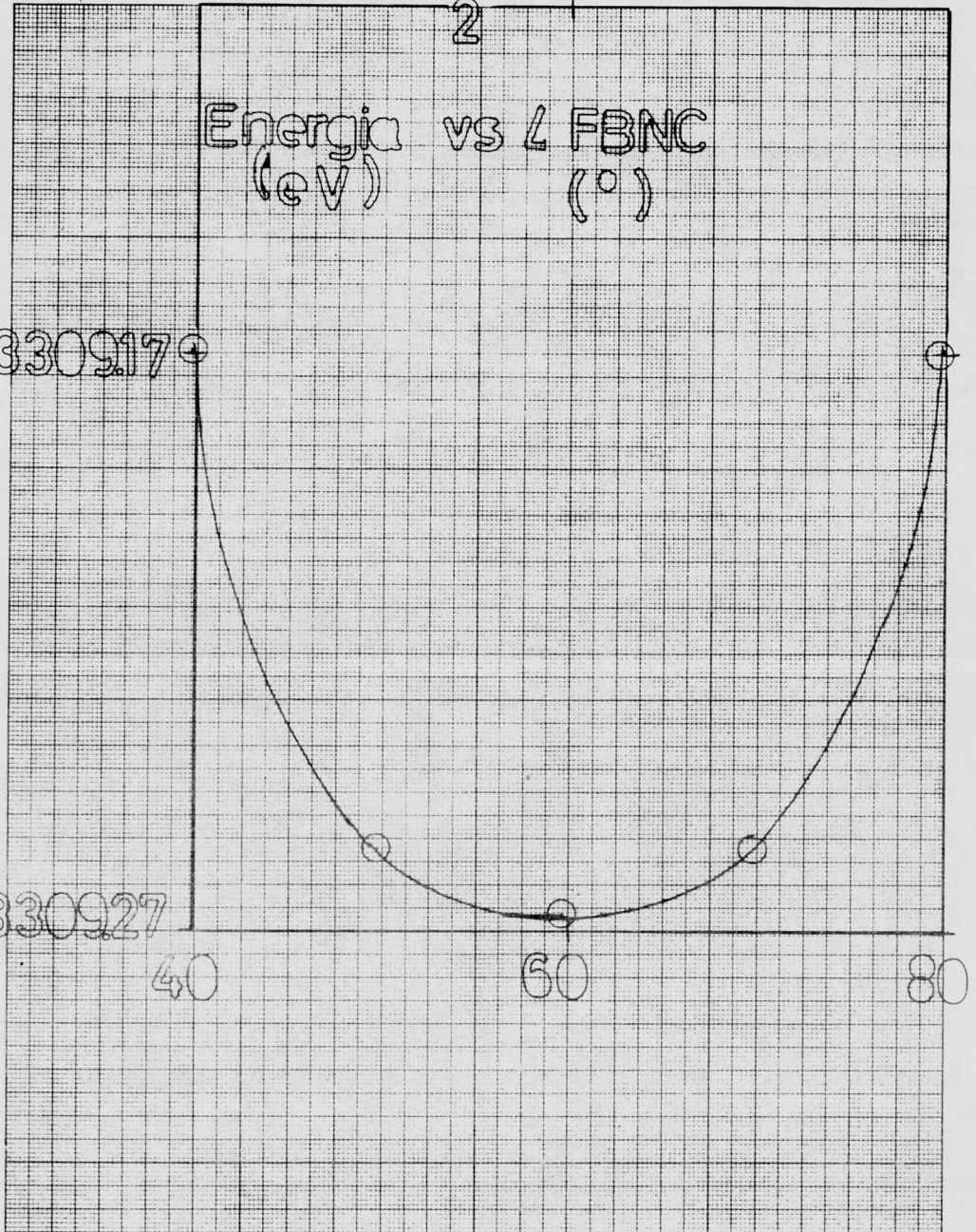
-330917

-330927

40

60

80



gráfica

45

3

Energia
(eV)

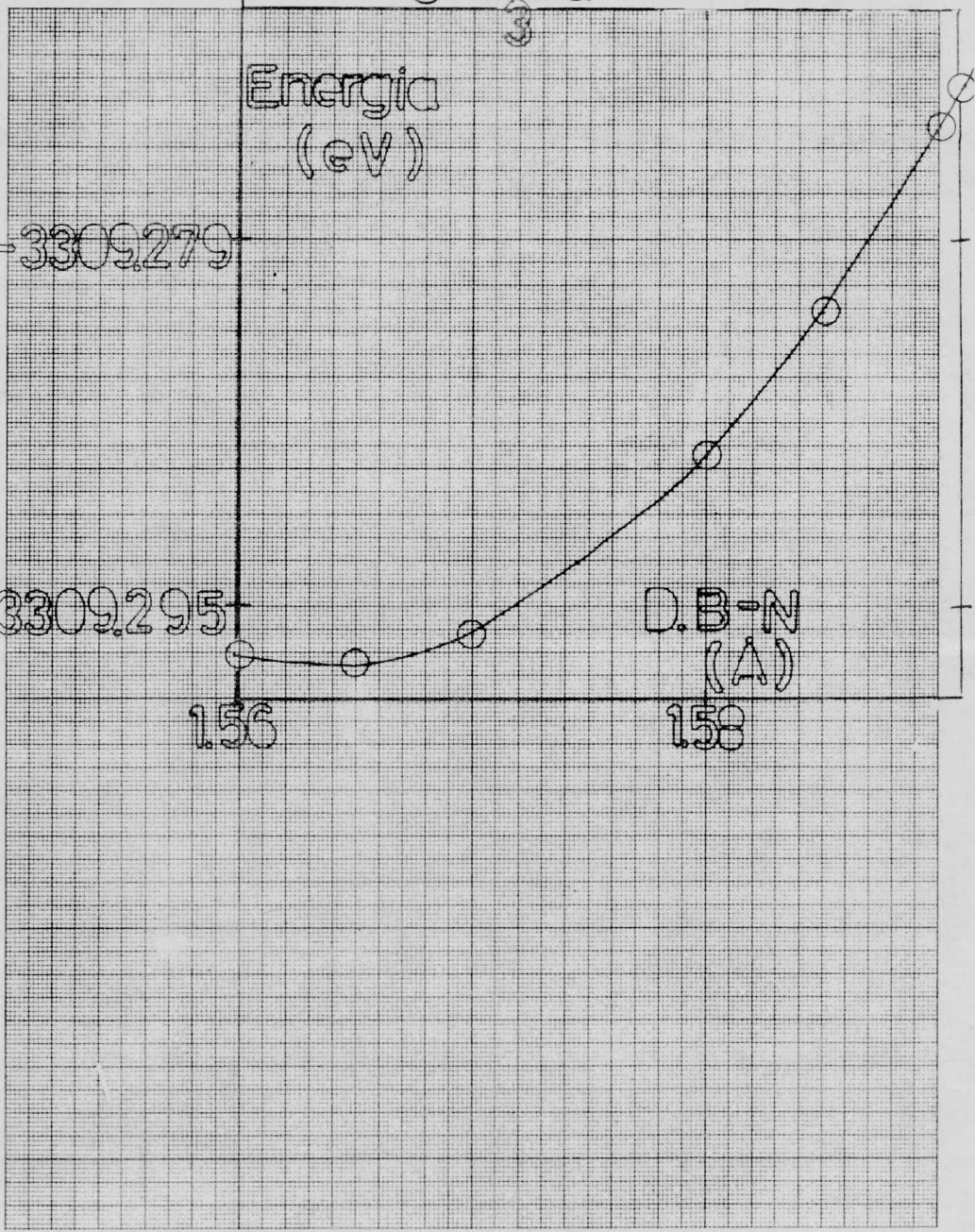
3309.279

3309.295

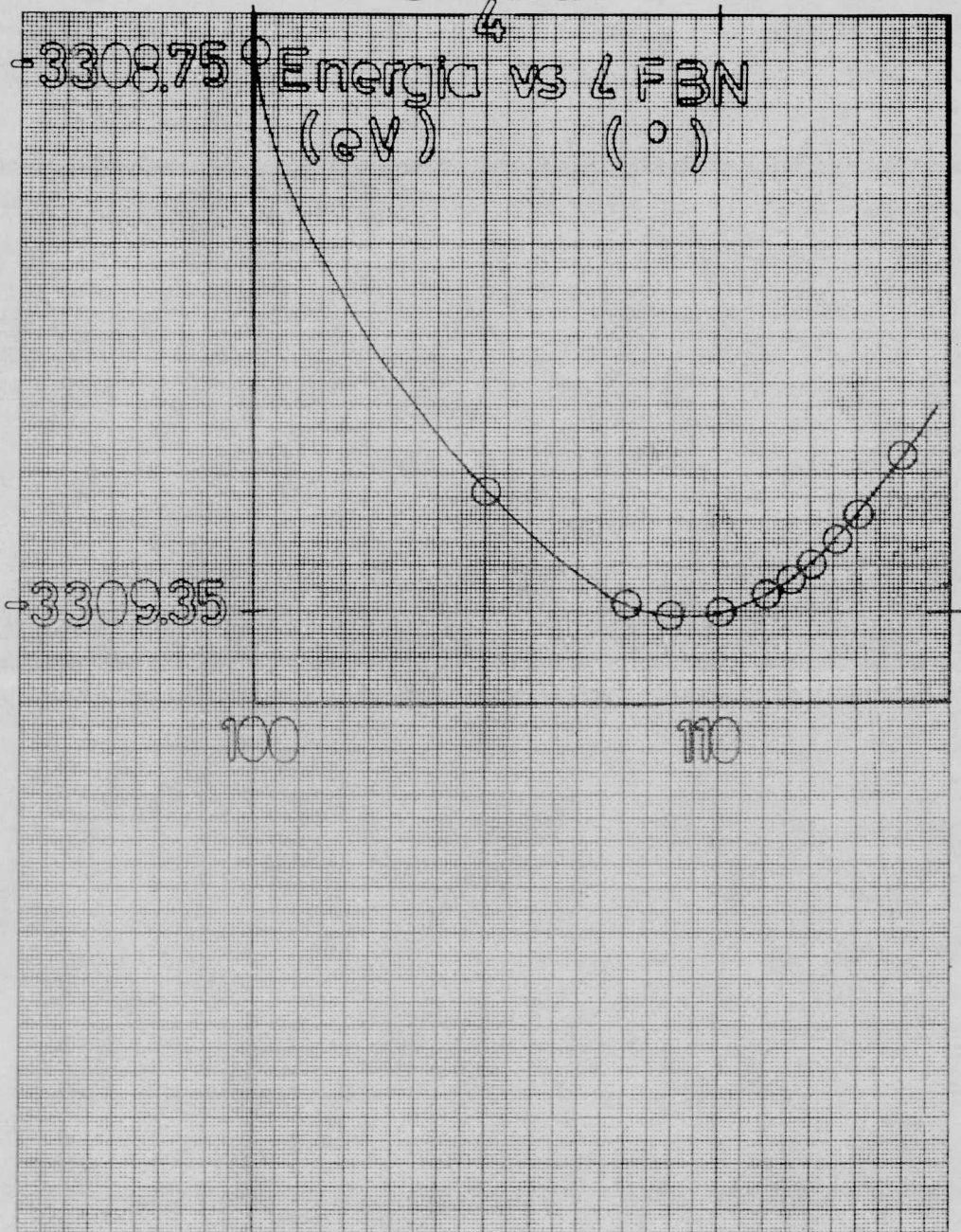
156

D.B-N
(Å)

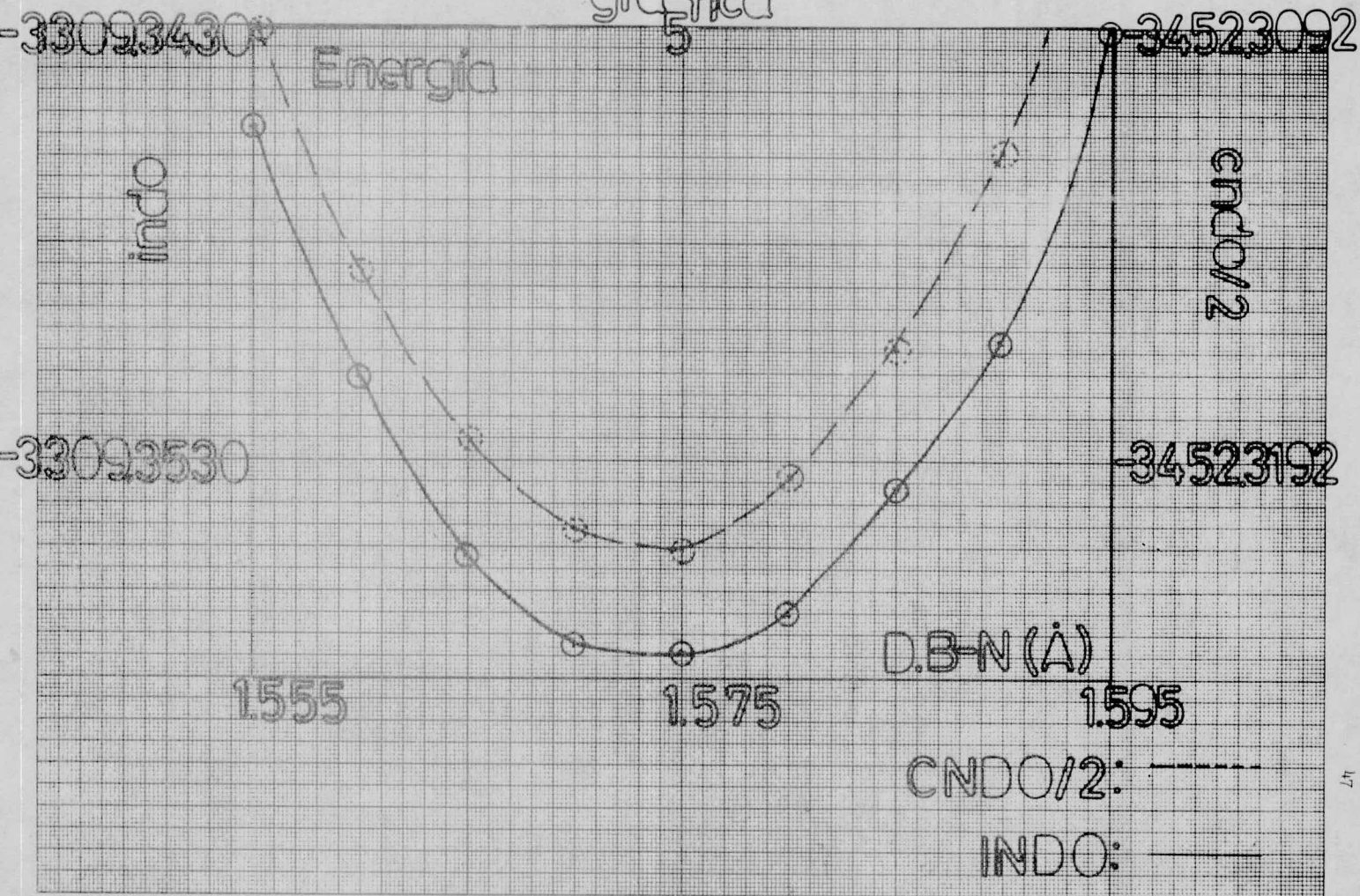
158



gráfica



gráfica



V BIBLIOGRAFIA

- 1) Rose, J. "Molecular Complexes". Pergamon Press. London 1967.
- 2) Mulliken, R. S. Rec. Trav. Chim. 75:845 (1956).
- 3) Amster, R. L. and Taylor, R. C. Spectrochimica Acta 20:1487 (1964).
- 4a) Briegleb, G. Z. Phys. Chem. B16:249 (1932).
- 4b) Weiss, J. J. Chem. Soc. 245 (1942); *ibid* 462 (1943).
- 4c) Burg, A. B. and Green, A. A. J. Amer. Chem. Soc. 65:1838 (1943).
- 5) Hoard, J. L. et al. Acta Cryst. 3:130 (1950).
- 6) Chelintsev, V. V. Organic Catalysts. Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Moscow 1939.
- 7) Pople, J. A. Trans. Faraday Soc. 49:1375 (1953).
- 8) Born, M. and Oppenheimer, J. R. Ann. Physik. 84:457 (1927).
- 9) Hartree, D. R. Proc. Cambridge Phil. Soc. 24:89, 111, 426 (1928).
- 10) Roothaan, C. C. J. Rev. Mod. Phys. 23:69 (1951).
- 11) Pauling, L. and Wilson E. B. "Introduction to Quantum Mechanics" Mc. Graw-Hill Book Co. N.Y. 1935.
- 12) Slater, J. C. Phys. Rev. 36:57 (1930).
- 13a) Salem, L. "The MOT of Conjugated Systems" W.A. Benjamin Inc. N.Y. 1966.
- 13b) Koopmans, T. Physica 1:104 (1933).
- 14) Fock, V. Z. Physik. 61:126 (1930).
- 15) Hartree, D. R. Proc. Cambridge Phil. Soc. 24:89 (1928).
- 16) Parr, R. G. J. Chem. Phys. 20:239 (1952).
- 17) Pople, J. A., Santry, D. P. and Segal, J. A. J. Chem. Phys. 43:8129 (1965).
- 18) Pople, J. A. and Segal, G. A. J. Chem. Phys. 43:8136 (1965).
- 19) Pople, J. A. and Segal, G. A. J. Chem. Phys. 44:3289 (1966).

- 20) Pople, J. A., Beveridge, D. L. and Dobosh, P. A. J. Chem. Phys. 47:2026 (1967).
- 21) Lewis, G. N. J. Franklin Institute 226:293 (1930).
- 22) Mulliken, R. S. J. Amer. Chem. Soc. 74:811 (1952); 72:600,4493 (1950).
- 23) Interatomic Distances. The Chemical Society. L. E. Sutton editor, Special Publication No. 11, London 1958.
- 24) Prokhorov, A. M. and Shipulo, G. P. Optics and Spectroscopy 8:218-9 (1960).
- 25) Low, R. W. and Margrave, J. L. J. Chem. Phys. 25:1086 (1956).
- 26) Watanabe, K. J. Chem. Phys. 26:542 (1957).
- 27) Meza, S. and Höjer, G. Acta Chem. Scand. 26:3723 (1972).
- 28) Pople, J. A. and Beveridge, D. L. "Approximate Molecular Orbital Theory" Mc. Graw-Hill Book Co. N. Y. 1970.
- 29) Mc.Clellan, A. L. " Tables of Experimental Dipole Moments " W. H. Freeman & Co., Sn. Fco. 1963.
- 30) Sánchez, A. Tesis profesional Quím. "Estudios teóricos de Complejos de Transferencia de Carga y su posible Relación con la 3,5,3' Tribromo L-Tironina" Méx. 1975. (Estos cálculos han sido ampliados en 1977 con una versión revisada del CNDO).
- 31) Hoard, J. L. et al., Acta Cryst., 4:396 (1951).

Esta edición se imprimió en los talleres de
TESIS GUADARRAMA IMPRESORES, S. A.
Av. Cuauhtémoc 1201, Col. Vértiz Navarte,
México 13, D. P., Tel. 559-22-77 con tres líneas

Impreso en México