



00582
10
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO ENERGÉTICO Y ESTRUCTURAL DE
HALOGENUROS DEL GRUPO 14 POR MEDIO DE
PSEUDOPOTENCIALES-FUNCIONALES
DE LA DENSIDAD**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA
SIGFRIDO ESCALANTE TOVAR



MÉXICO, D.F.

2002

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Caro resulta, en sudor y dolor, aferrarse al fruto deseado
¿Y, cuánto vale una cosecha fuera de temporada?
¿Cuánto más, todas las lecciones mal aprendidas
o que nunca aprenderé ... verdad Roxana?

A Lena Ruiz quiero agradecer, una vez más, el apoyo, la confianza y la
paciencia que no veo sino como las cualidades fundamentales de un guía que
"sabe" por dónde es que uno camina.

También, gracias, mil gracias, al Dr. Alberto Vela Amieva; ¡que digo el Dr.
Alberto! mi amigo Alberto, por quien consolidé mi interés y mi confianza en
los "calculitos", como otros le llaman a este siempre fértil campo de la
química cuántica.

Los estudios de grado realizados fueron apoyados por una beca del Consejo
Nacional de Ciencia y Tecnología.

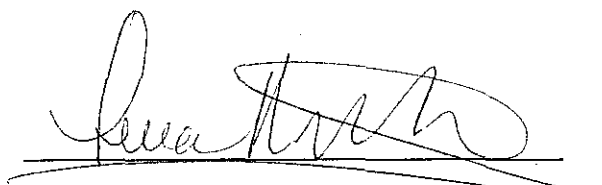
Jurado asignado:

Presidente: Dr. Manuel Fernando Rubio Arroyo
Primer vocal: Dr. Juan Antonio Cogordán Ramírez
Segundo vocal: Dr. Marcelo Galván Espinosa
Tercer vocal: Dr. Roberto Salcedo Pintos
Secretario: Dra. Laura María Gasque Silva
Primer suplente: Dr. Miguel Castro Martínez
Segundo suplente: Dra. Ana María Martínez Vázquez

Lugar donde se desarrolló el trabajo:

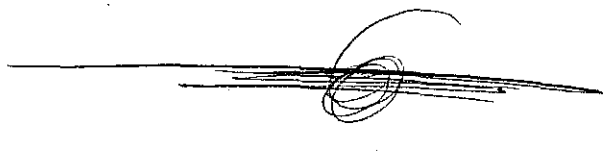
Laboratorio 216 del departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, UNAM.

Asesora:



Dra. Lena Ruiz Azuara

Sustentante:



M. en C. Sigfrido Escalante Tovar

Contenido

	<u>página</u>
Resumen	iv
Glosario y abreviaturas	vi
Prefacio	viii
1- Introducción	1
2- Antecedentes	4
2.1 Los elementos del grupo 14 y sus halogenuros	4
2.2 Estudios teóricos sobre las tendencias en la estabilidad	11
2.2.1 Cálculos mecánico-cuánticos sobre tendencias periódicas	12
2.3 Naturaleza del enlace	15
3- Metodología	18
3.1 Funcionales de la densidad	19
3.2 Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación	21
3.2.1 Aproximación local de la densidad de espín	21
3.2.2 Aproximación por gradientes generalizados	22
3.2.3 Aproximación por funcionales híbridos	23
3.2.4 La correlación electrónica en DFT	24
3.3 Pseudopotenciales	29
3.3.1 Efectos relativistas	30
3.3.2 Pseudopotenciales relativistas	32
3.3.3 Bases atómicas	36
3.4 Análisis de población natural	36
4- Resultados y discusión	38
4.1 Átomos y moléculas diatómicas	38
4.2 Dihalogenuros y tetrahalogenuros del grupo 14	40
4.2.1 Geometrías	40
4.2.2 Energías de disociación	52
4.2.3 Energías de dismutación	57
4.2.4 Reacciones redox de esfera interna	60
4.3 Efectos relativistas	62
4.4 Efectos del funcional de intercambio y correlación	64
4.5 Naturaleza del enlace	69
4.5.1 Estabilidades relativas	69
4.5.2 Hibridación y estabilidad	69
4.5.3 Deslocalización y estabilidad	82
5- Conclusiones	83
Referencias	86
Apéndice (tablas y copia de la publicación)	

Resumen

Se realizó un estudio con Funcionales de la Densidad y Potenciales Efectivos de Core cuasi-relativistas acerca de la estructura y la energética de todos los halogenuros del Grupo 14 del tipo MX_2 y MX_4 ($\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ y $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Se probaron tres funcionales de intercambio y correlación: uno local, otro corregido por gradientes y un funcional híbrido. Para tener una referencia se presentan también los resultados de Hartree-Fock. Las estructuras moleculares óptimas obtenidas están en buen acuerdo con los datos experimentales disponibles así como con otros cálculos teóricos de tipo *ab initio*. Las tendencias sugieren la revisión de las estructuras experimentales de algunos dihalogenuros. Se estudian las diferencias de energía asociadas con la disociación y la dismutación. Se incluyeron en éstas las correcciones por energía de punto cero y por espín-órbita en el caso de las relativistas. Las energías de disociación predichas por Hartree-Fock resultaron subestimadas, con el funcional local quedaron sobrestimadas mientras que los otros dos funcionales produjeron las mejores estimaciones. Se analiza el efecto de la agregación en el estado de valencia preferente sobre las energías de dismutación de los halogenuros de los átomos del grupo 14. Se calculan y analizan las energías de reacciones de esfera interna para dos reacciones representativas. Los resultados son congruentes con las preferencias de valencia mostradas por los elementos de Grupo 14. Se presentan los resultados del análisis natural de población de estos compuestos en relación con un modelo simple sobre la naturaleza del enlace que nutre las propuestas existentes sobre el enlace en este tipo de compuestos.

Publicado: Escalante, S., Vargas, R. Vela, A. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 5590-5601.

Abstract

The complete set of MX_2 and MX_4 ($\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$, and $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Group 14 halides are studied with Density Functional Theory and Quasi-Relativistic Effective Core Potentials. Three different exchange-correlation energy functionals are tested: local, gradient corrected, and a hybrid functional. For comparison, Hartree-Fock results are also presented. Fully optimized geometries are in very good agreement with experimentally available data and with other high-level theoretical calculations. However our trends suggest the revision of some experimental structures. The energy differences associated with the dissociation and disproportionation reactions are reported. Zero-point corrections and atomic spin-orbit effects are included in these reaction energies. The dissociation energies predicted at Hartree-Fock level are underestimated, the local energy differences are overestimated, and both, the semilocal and hybrid approaches provide the best estimates for these reaction energies. The disproportionation energies, that are commonly used to explore the relative stability of different atomic valences, show a behavior that departs from that commonly known for reactions involving a single atom: the local and semilocal disproportionation energies have very similar values and follow the same trends. The role of aggregation in the preferred valence on disproportionation energies of the Group 14 halides is analyzed. The inner sphere redox internal energies are calculated for two representative reactions. The results are in good agreement with the trends shown by the Group 14 elements. Results of a natural bonding orbital analysis are presented. These results are then related to a qualitative model of bonding in accordance with other hypothesis and facts about bonding in this kind of chemical compounds.

Published: Escalante, S., Vargas, R. Vela, A. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 5590-5601.

Glosario y abreviaturas

<i>ab initio</i>	Cálculos a partir de primeros principios.
B3LYP	Funcional de intercambio y correlación de tipo híbrido de 3 parámetros que incorpora el intercambio Hartree-Fock y la correlación por gradientes de la densidad propuesto por Becke, Lee, Yang y Parr.
BDE	Bond Dissociation Energy - Energía de disociación del enlace.
BLYP	Funcional de intercambio y correlación de tipo GGA propuesto por Becke, Lee, Yang y Parr.
CAS	Complete Active Space. Un método de interacción de configuraciones que calcula completo un subconjunto de orbitales denominado el espacio activo.
CASMCSCF	Complete Active Space Multiconfiguration Self Consistent Field - Espacio activo completo multi-configuración de campo auto consistente.
CC	Coupled Cluster – Cúmulos acoplados. Un método de tipo <i>ab initio</i> .
CI	Configuration Interaction – Interacción de configuraciones. Un método correlacionado que construye la función de onda añadiendo determinantes en los cuales se reemplazan uno ó más orbitales ocupados del determinante de HF por orbitales virtuales.
<i>core</i>	Conjunto de orbitales y electrones que no forman parte de la capa de valencia; también denominado kernel.
DFT	Density Functional Theory - Teoría de funcionales de la densidad.
ECP	Effective Core Potential - Potenciales efectivos de core.
GGA	Generalized Gradient Approximation - Aproximación por gradientes generalizados.
HF	Hartree-Fock, un método de tipo <i>ab initio</i> .
KS	Kohn-Sham. Se refiere al método desarrollado por Kohn y Sham.
LSDA	Local Spin Density Approximation – Aproximación local de la densidad de espín.
MP	Moller-Plesset. Un método de cálculo <i>ab initio</i> basado en la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos.
MP2	Moller-Plesset de segundo orden.

MP4	Moller-Plesset de cuarto orden.
MRSDCI	Multi Reference with Singles and Doubles Configuration Interaction - Interacción de configuraciones multi-referencia con excitaciones simples y dobles. Un método de cálculo de tipo <i>ab initio</i> .
NAO	Natural atomic orbital - Orbital natural en el sentido de Löwdin.
NBO	Natural Bond Orbital. Análisis de población basado en los llamados orbitales naturales de enlace propuestos por Reed y Weinhold.
NHO	Natural hybrid orbital - Orbital natural híbrido.
NLMO	Natural Localized Molecular Orbital - Orbital molecular localizado natural.
NR	Non-Relativistic - No relativista.
QCI	Quadratic Configuration Interaction - Interacción de configuraciones cuadrática.
QCISD(T)	Quadratic Configuration Interaction with Singles and Doubles excitations - Interacción de configuraciones cuadrática con excitaciones simples y dobles y con aproximación a las triples.
QR	Quasi-Relativistic - Cuasi-relativista.
RECP	Relativistic Effective Core Potential - Potencial efectivo del <i>core</i> relativista.
SO	Spin-Orbit. Se refiere al acoplamiento espín-órbita.
ZPE	Zero-Point-Energy - Energía de punto cero.

Prefacio

Cuando llega el momento de escribir ocurre mucho más que lo que uno imaginaba. En el intento, se desencadenan emociones y nuevas reflexiones. Al tratar de poner en orden las ideas y los resultados de un trabajo se descubre que la forma de hacerlo no es única. Se va ordenando todo de acuerdo con los objetivos iniciales y, con resignación, se va eliminando de aquel amasijo de datos, conceptos y no pocas sorpresas, todo aquello que no tiene cabida en el texto. Sin embargo todo ese trabajo que no cabe está ahí y uno no alcanza a decidir en donde ponerlo: ¿en la tesis?, ¿en un armario?, ¿en la basura? ¿En dónde ha de quedar la evidencia y el registro de todo lo que se hizo? Cuando se piensa que se está intentando escribir una tesis, creo que cabe, por lo menos, esta reflexión.

Viene después la tarea de presentar con rigor y claridad lo que quedó. Se da entonces ese diálogo en solitario para lograr una narración que permita, al supuesto lector, alcanzar la tercera página sin la sensación de que sufrirá un inminente ataque de narcolepsia o, peor aún, de rechazo.

Pero lo más difícil es descubrirse en este punto con muchas más dudas que revelaciones, pocas respuestas y sí, en cambio, un alud de preguntas y tareas pendientes que superan con creces a las que, en el inicio, animaron el proyecto; así, el escribir nos confronta con la inexorable realidad: mientras más se sabe, tanto o más se ignora.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Como puede verse, es mucho lo que ocurre cuando nos ponemos a escribir. Aparte de las emociones, deseo que este trabajo despierte en el lector el interés por la aplicación de las metodologías teóricas al estudio de los problemas de la química inorgánica, metodologías que hoy están ya al alcance de los químicos experimentales.

Este trabajo es el resultado de lo que no fue, de lo que no salió de aquel ambicioso proyecto inicial, riesgo inevitable del adentrarse en lo que se está por conocer. Como tal, su desarrollo no está exento de sorpresas y desviaciones del original. Pero todo aquello que se planea, y que no llega a ser, es algo en sí mismo, el trabajo reiterado acaba finalmente arrojando sus frutos. Ese algo con sus frutos es esta tesis, llena de resultados y de experiencia. Así la veo.

1- Introducción

A continuación se presentan de manera sucinta los objetivos y la estructura de esta tesis.

Son dos los objetivos principales. El primero consiste en validar una metodología de cálculo con herramientas no empleadas juntas anteriormente para el estudio de halogenuros del grupo 14 que posea una precisión adecuada para el análisis de aspectos estructurales y energéticos. El segundo objetivo es que esta metodología sirva de base para una reflexión sobre la naturaleza del enlace en este tipo de compuestos, así como sus variaciones y tendencias a lo largo del grupo.

El alcance de estos objetivos permitiría, entre otras cosas, disponer de información de calidad aceptable en parametrizaciones de campos de fuerzas; posibilitaría el estudio de algunos aspectos de la química del grupo como la preferencia de la valencia, el efecto del par inerte y la influencia de la relatividad en la química de los elementos pesados del grupo.

Para lograr los objetivos mencionados se realizaron cálculos de todos los dihalogenuros y tetrahalogenuros del grupo 14. Se eligió este grupo de compuestos porque muchos de sus halogenuros son de interés en el campo de la microelectrónica. Además, los elementos del grupo 14 poseen interesantes conductas en la variación de sus propiedades a lo largo del mismo. Se dispone asimismo de un conjunto de

determinaciones experimentales de muchas de sus propiedades estructurales lo que posibilita la discusión de los resultados de los cálculos teóricos.

La tesis da inicio, en el siguiente capítulo, con una breve reseña de aspectos no totalmente aclarados sobre la química de esta familia de halogenuros que hacen interesante su estudio teórico. En este capítulo se comentan además los trabajos precedentes que están en línea directa con éste, como es el caso de estudios termodinámicos o los cálculos mecánico-cuánticos que han abordado problemas relacionados con los que aquí se presentan.

Continúa con la justificación y descripción somera de los métodos empleados para llevar adelante el estudio, tratando siempre de no sobrepasar demasiado el umbral de la vasta sala de la mecánica cuántica actual. No obstante, se hace algo de énfasis en el manejo de la correlación electrónica en funcionales de la densidad así como en la presentación de los potenciales efectivos de *core* de tipo relativista.

Más adelante se presentan con todo detalle los resultados del estudio. Se discuten por separado la estructura y la energética. También se analizan la importancia de los efectos relativistas y de los diferentes funcionales empleados. Se discuten estos resultados en relación con aquellos aspectos de la química del grupo 14 que se mencionan en el capítulo de antecedentes. En este capítulo se dedica también amplio espacio al análisis del enlace en estos compuestos a la luz del llamado análisis natural de población. La discusión aquí pretende reunir, en el mismo discurso, los aspectos interesantes de la química de estos compuestos junto con un modelo simple del enlace construido a partir de los resultados provenientes de los cálculos.

Se compendian, finalmente, todas las afirmaciones que se consideran concluyentes y se esbozan los posibles caminos a seguir para dar respuesta a todas aquellas preguntas no respondidas en el trabajo o a aquellas que surgieron durante el desarrollo mismo del tema.

En el apéndice se compendia algo del material que sirvió de base para las discusiones y que no fue mencionado explícitamente.

La mayor parte del trabajo está publicado. No obstante hay aún más resultados, así como algunos aspectos pendientes de ser estudiados que guardan estrecha relación con los compuestos que calculamos tales como posibles estructuras alternativas estables para algunos de los halogenuros y propiedades de dureza y blandura. Todo esto forma parte de una publicación que se encuentra en preparación.

2- Antecedentes

2.1 Los elementos del grupo 14 y sus halogenuros.

El interés por analizar y explicar mediante cálculos las propiedades de compuestos del grupo 14 reside, en parte, por la importancia actual que muchos de sus compuestos tienen debido a sus aplicaciones en tecnologías de reciente desarrollo dentro de la industria de la microelectrónica^{1,2}. Varios halogenuros participan en el proceso que ocurre a nivel de superficie durante el grabado (etching) de los microcircuitos integrados o en la deposición química de impurezas en semiconductores por medio de plasmas de tres componentes^{3,4}. Muchas de sus propiedades geométricas y termodinámicas no se conocen o bien son imprecisas debido a dificultades tales como su inestabilidad o bien su inexistencia^{5,6}.

El estado natural de la mayoría de los halogenuros metálicos es el estado sólido; solamente algunos halogenuros metálicos hipervalentes son líquidos en condiciones normales. La mayoría forman estructuras cristalinas altamente iónicas con elevados números de coordinación para el metal sin poder discernir moléculas en el cristal. Existen solo unos pocos halogenuros metálicos para los cuales se pueden distinguir moléculas en el cristal. Los halogenuros del grupo 14 se presentan generalmente como sólidos o gases pero también hay algunos que son líquidos.

En el contexto de este trabajo, cuando se hable de estructuras moleculares de halogenuros se estará, en general, haciendo referencia a sus gases ó a sus vapores. La simplicidad de la mayoría de los halogenuros los hace aparecer en muchos libros de texto como ejemplos de las estructuras más fundamentales. La mayoría de ellos son

moléculas pequeñas, las cuales de acuerdo con los modelos más populares de geometría molecular, deben ser muy simétricas. Lo que ocurre en realidad es que sus estructuras están lejos de ser completamente comprendidas⁷.

Dihalogenuros MX_2

Las variaciones de las distancias y los ángulos de enlace siguen las tendencias esperadas: las distancias de enlace M-X se incrementan hacia abajo en el grupo 14 así como de fluoruros a yoduros. Ver figura 2.1.

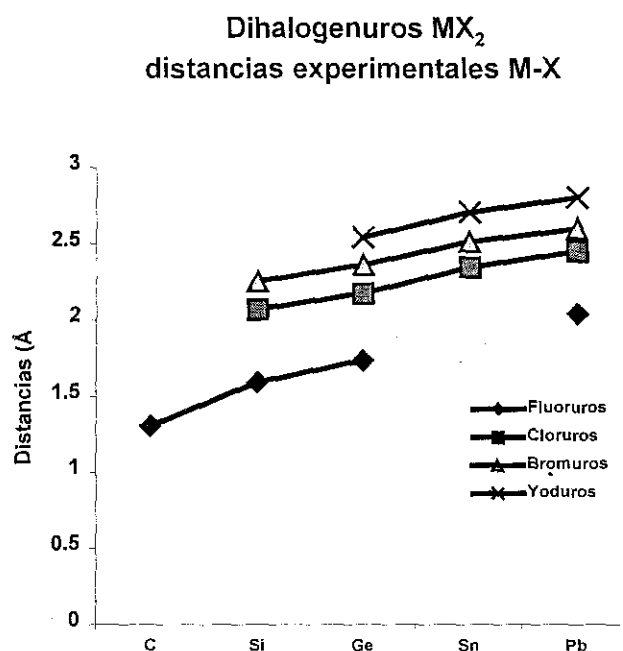


Figura 2.1

Los ángulos de enlace X-M-X de las moléculas en estado basal aumentan de los fluoruros hacia los yoduros. Para un mismo halógeno, los ángulos de enlace van decreciendo hacia abajo en el grupo 14. Ver figura 2.2.

Dihalogenuros MX_2
ángulos experimentales X-M-X

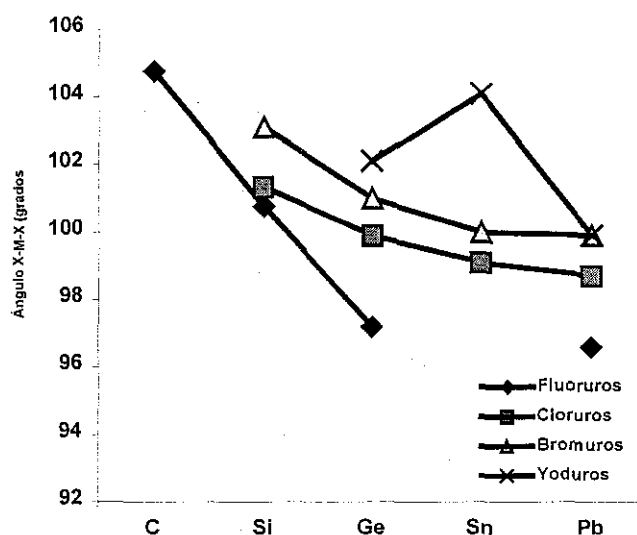


Figura 2.2

Tetrahalogenuros MX_4

Las distancias de enlace M-X se incrementan de forma similar a los dihalogenuros: hacia abajo en el grupo 14 así como de fluoruros a yoduros.

Las tendencias en las propiedades de los elementos químicos, representadas en la tabla periódica de los elementos, han sido objeto de estudio desde la perspectiva de la mecánica-cuántica desde los albores de ésta.

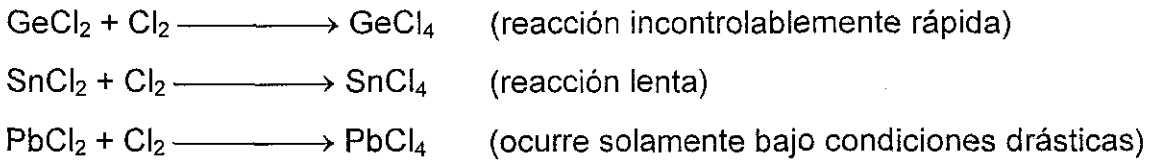
Por otra parte, existen una serie de aspectos de tipo químico que aún no han sido completamente comprendidos.

Todos los elementos del grupo 14 se conocen desde hace más de 100 años y las propiedades de la mayoría, excepto las del silicio y el germanio, han sido aprovechadas desde la antigüedad.

Una característica general y notable de este grupo es la gradualidad de las propiedades de sus elementos y de sus compuestos que a lo largo de éste van modificando progresivamente el carácter de sus elementos desde los débilmente electronegativos hasta los débilmente electropositivos. Todos muestran una valencia de cuatro, pero con el incremento progresivo en el carácter metálico, ocurre una reducción

de dos en su valencia. El grupo 13 presenta un comportamiento similar pues los elementos inferiores manifiestan preferentemente una valencia inferior en dos a la que presentan los elementos superiores del grupo.

Todos los elementos del grupo forman los tetrahalogenuros MX_4 excepto el plomo que solamente forma el PbF_4 y el $PbCl_4$ como especies estables por debajo de 273 y 298 K respectivamente. La estabilidad de los halogenuros posee una variación a lo largo del grupo que indica que ésta es menor hacia los tetrahalogenuros de los elementos pesados como se puede observar de las siguientes reacciones:



Todos forman hidruros covalentes de fórmula MH_4 , aunque con dificultad progresiva conforme aumenta el número atómico. Las temperaturas de disociación térmica de éstos son:

Hidruro	Temperatura de descomposición (°C)
CH_4	800
SiH_4	450
GeH_4	285
SnH_4	150
PbH_4	0

Esta disminución ilustra el cambio de carácter de los elementos de este grupo.

Los potenciales de reducción estándar E_0 son:

ox/red	E_0	ox/red	E_0	ox/red	E_0
C^{4+}/C^{2+}	-0.106	C^{2+}/C	0.517		
Si^{4+}/Si^{2+}	-0.967	Si^{2+}/Si	-0.808		
Ge^{4+}/Ge^{2+}	0.00	Ge^{2+}/Ge	-0.247	Ge^{4+}/Ge	0.124
Sn^{4+}/Sn^{2+}	0.15	Sn^{2+}/Sn	-0.137		
Pb^{4+}/Pb^{2+}	1.69	Pb^{2+}/Pb	-0.1251		

de los cuales se desprende que, en solución acuosa, germanio, estaño y plomo permanecerán en estado de oxidación 2+ mientras que silicio estará como Si⁴⁺ y carbono no se oxidará.

Dentro del grupo 14, el carbono y el plomo pueden considerarse como elementos que difieren en mucho respecto de las propiedades y características del resto.

Por un lado, el carbono se sitúa aparte por su capacidad para formar cadenas y por la constancia en la valencia que presenta. El plomo, por su parte, es el que presenta mayor carácter metálico del grupo y el único que posee en medio acuoso una valencia de 2 exclusivamente. Los elementos pesados del grupo tienden a presentar bajas valencias, lo que indica la participación de menos de 4 electrones en sus enlaces. Por ejemplo, en el plomo un par de electrones no se pierde ni participa en la formación de enlaces covalentes, simplemente permanece inerte. En 1933 Sidwick^{8,9} propuso el así llamado *efecto del par inerte* como la explicación a esta preferencia que ocurre también en otras familias como la 13 y la 15.

La proposición de Sidwick resultó desafortunada ya que para que el par electrónico en el 6s fuera *inerte* debía ser energéticamente inaccesible, lo que implicaría elevadas energías de ionización respecto de los demás miembros del grupo 14. En la tabla 2.1 se presentan éstas en kJ/mol

Energía de ionización	C	Si	Ge	Sn	Pb
I ₁ : M(g) → M ⁺ (g) + e ⁻	1086	786	760	707	715
I ₂ : M ⁺ (g) → M ²⁺ (g) + e ⁻	2354	1573	1534	1409	1447
I ₃ : M ²⁺ (g) → M ³⁺ (g) + e ⁻	4621	3232	3300	2943	3087
I ₄ : M ³⁺ (g) → M ⁴⁺ (g) + e ⁻	6223	4351	4409	3821	4081
I ₃ + I ₄	10844	7583	7709	6764	7168

Tabla 2.1

Como puede verse de la suma de las terceras (I₃) y cuartas (I₄) energías de ionización, el plomo cede con más facilidad que el germanio, el silicio o el carbono, sus electrones

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

6s. No obstante, estos elementos no manifiestan el efecto de par inerte. Más notable resulta el aumento de las energías de ionización al pasar de Sn a Pb.

Por lo tanto se ha abandonado la idea inicial de que los electrones 6s de los elementos pesados del grupo son intrínsecamente inertes. El efecto del par inerte ha quedado más como una descripción que como una explicación de la valencia de estos elementos.

Una explicación de esta mayor estabilidad de los bajos estados de oxidación para los elementos pesados dentro de una familia es la que la atribuye a una disminución de la fuerza de los enlaces covalentes en compuestos con altos estados de oxidación conforme uno descende en la familia.

Drago¹⁰ atribuye esta disminución en la covalencia a:

- a) una menor superposición de los orbitales atómicos debido al reparto de los electrones de valencia en un volumen mayor.
- b) en menor medida, un incremento en la repulsión entre los electrones internos de los átomos.

Huheey¹¹ propone al respecto que los efectos que determinan las variaciones en la estabilidad termodinámica de los halogenuros ligeros a los pesados son:

- a) la tendencia a formar enlaces covalentes más débiles por parte de los átomos más grandes dentro de una familia.
- b) las propiedades "anómalas" que presentan los elementos que se encuentran después de aquellos que acaban de llenar un determinado tipo de orbital (*s,p,d,f*). Estos elementos tienden a compuestos de menor estabilidad que los de sus congéneres a la derecha e izquierda en la tabla. En los elementos ligeros esto encuentra explicación en un apantallamiento incompleto.
- c) Para los elementos de $Z > 60$ los efectos relativistas deben tomarse en consideración. Estos efectos serán abordados con más detalle en los capítulos 3 y 4.

Hay que distinguir entre los pares solitarios inertes ns^2 que no tienen un papel determinante en el arreglo de los ligantes y aquellos que sí lo hacen. A estos últimos se les denomina pares estereoquímicamente activos.

Conforme se desciende en el grupo cada vez resulta menos evidente la influencia distorsionante de la estructura de ese par no enlazante.

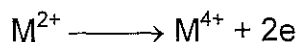
Solamente cuando puede comprobarse que el par electrónico no tiene consecuencias estereoquímicas es razonable asumir que es un par s^2 .

En algunos compuestos de Pb(II) y en la mayoría de los de Sn(II) hay pares activos estereoquímicamente, de hecho, algunos compuestos MX_2 y MR_2 de Ge y Sn pueden actuar como ligantes donadores por medio de ese par precisamente. Un interesante estudio estructural de tipo teórico aborda las preferencias entre estructuras holo y hemidirijidas en compuestos de plomo di y tetraivalentes¹².

Hay otros factores que se mencionan como determinantes de los estados de oxidación tales como las energías de promoción, las energías de red de los compuestos iónicos, las entalpías de hidratación y los efectos entrópicos asociados aunque una racionalización cuantitativa de todos estos datos aún no se ha alcanzado.

En el caso específico de los compuestos iónicos las cosas no son tan simples.

Por un lado el estado de oxidación M^{4+} es favorecido ya que las energías de red de los M^{4+} son mucho mayores que las de los M^{2+} , debido a su mayor carga y menor tamaño iónico. Por otra parte, empero, ocurre que los tamaños de los iones M^{2+} y M^{4+} van creciendo hacia abajo en el grupo lo que hace que las energías de red vayan siendo menores hacia los elementos más pesados pudiendo entonces no favorecer ya la formación del compuesto con M^{4+} respecto del compuesto con M^{2+} debido al considerable gasto de energía requerido para el proceso de formación del ion:



En disolución ningún argumento simple puede esgrimirse debido a que muy probablemente Pb^{4+} no tenga existencia real en agua. Las estabilidades en solución demandan la consideración de factores adicionales como las energías de hidratación de los iones y los efectos entrópicos entre otros.

Por lo tanto, para hacer un análisis mediante cálculos electrónicos de las tendencias dentro del grupo 14 deben de considerarse, para empezar, los efectos presentes en las moléculas aisladas tales como:

- Las energías de enlace
- Los efectos relativistas
- La naturaleza del enlace.

Adicionalmente deberán tomarse en cuenta aspectos específicos como superposición orbital, energías de formación, repulsiones entre *cores*, etcétera.

2.2 Estudios teóricos sobre las tendencias en la estabilidad.

En el trabajo ya mencionado, Drago se apoya en datos termodinámicos experimentales (entalpías de formación, de sublimación, etc) sobre halogenuros de los grupos 13, 14 y 15 donde concluye, después de descartar los factores entrópicos por ser éstos similares para todos los compuestos, que hay cuatro factores puramente energéticos que determinan la estabilidad de los halogenuros sólidos:

- 1- un aumento en la estabilidad de la red cristalina de los halogenuros en los que los elementos más pesados se encuentran en un bajo estado de oxidación.
- 2- una disminución en la energía de la red cristalina de los halogenuros en los que los elementos más pesados se encuentran en un alto estado de oxidación.
- 3- una disminución en la fuerza del enlace covalente de los halogenuros en los que los elementos más pesados se encuentran en un alto estado de oxidación.
- 4- un aumento en la fuerza del enlace covalente de los halogenuros en los que los elementos más pesados se encuentran en un bajo estado de oxidación.

Del análisis de sus resultados él llega a la conclusión de que el punto 3 es el determinante de la inestabilidad. Para evaluarlo sería suficiente con analizar el enlace de las moléculas en estado gaseoso. Ver capítulo de resultados.

Para tratar de explicar esto Drago analiza la formación de los halogenuros con base en enlaces híbridos y evalúa los términos energéticos en la formación de los enlaces con este modelo. Considera la energía de promoción y la energía de formación de enlace que él llama la habilidad para formar el enlace, la cual calcula como la diferencia del ΔH_f en estado gaseoso menos la de promoción y concluye que es la energía del enlace y no la de promoción la determinante en la formación de los enlaces covalentes. Todo lo anterior es válido en estado gaseoso.

2.2.1 Cálculos mecánico-cuánticos sobre tendencias periódicas.

Se han realizado algunos estudios en hidruros y monóxidos de elementos del grupo 14 que abordan el tema de las tendencias periódicas en algunas propiedades moleculares por medio de cálculos de todos los electrones tipo Dirac-Fock^{13,14,15,16}. Un estudio similar exhaustivo y de gran calidad como éstos no ha sido posible hasta ahora en halogenuros aunque los efectos relativistas y de correlación también sean importantes en muchos de ellos. La principal razón: el enorme número de electrones, lo cual representa una gran dificultad para un cálculo que los involucre a todos.

Existen, no obstante, algunos trabajos en donde se han reportado cálculos mecánico-cuánticos de muchas de las moléculas que aquí se analizan; en éstos se emplean métodos de cálculo muy diversos en cuanto al nivel de teoría empleado y casi ninguno usa los métodos que se reportan en el presente trabajo. Bauschlicher¹⁷, Balasubramanian^{18,19,20,21} y otros, por ejemplo, han calculado casi todos los dihalogenuros del grupo 14 y algunos tetrahalogenuros con métodos *ab initio* del tipo multireferenciales (MRSDCI). En cambio, hasta antes de la publicación de este trabajo los cálculos con teoría de funcionales de la densidad (DFT) de halogenuros de elementos del grupo 14 eran escasos^{22,23} comprendiendo solamente algunos de ellos: GeCl_2 , GeBr_2 y GeF_4 . Más adelante se mencionarán éstos nuevamente y se compararán con los resultados de esta tesis.

Debido a los recientes avances en la teoría y los métodos, DFT se ha convertido en una alternativa útil para incorporar los efectos de la correlación en sistemas con muchos electrones^{24,25,26,27}. Por otra parte, después de años de trabajo, varios grupos

han desarrollado potenciales efectivos de *core* (ECPs) que incorporan efectos relativistas para casi todos los elementos de la tabla periódica^{28,29}.

Mención aparte merece el trabajo desarrollado por Schwerdtfeger³⁰ el cual utilizó métodos *ab initio* de tipo QCI, MP2 y MP4 para realizar un amplio estudio de las tendencias periódicas y las preferencias en la valencia de los elementos del grupo 13 y algunos elementos del sexto periodo. En este estudio se analizan los resultados para halogenuros e hidruros de estos elementos. Al usar un nivel de teoría elevado: interacción de configuraciones cuadrática, obtuvo buenos resultados en comparación con los datos experimentales disponibles. Concluye que las bajas valencias de los elementos pesados del sexto periodo son consecuencia de la tendencia hacia una menor fuerza del enlace conforme aumenta el número atómico, en concordancia con el análisis termoquímico realizado por Drago. Los efectos relativistas refuerzan esta tendencia, aunque no la determinan. Dentro del grupo 13 la eliminación del halógeno X₂ en MX₃, aunque resulta endotérmica, lo es menos hacia los elementos pesados siguiendo el orden: F>Cl>Br>I>H. En los elementos del sexto periodo que él analizó, la tendencia hacia la eliminación de X₂ se incrementa abruptamente entre Pb y Bi siendo Bi⁵⁺ un oxidante mucho más fuerte que Pb⁴⁺. Para los compuestos MX_{n-2} del sexto periodo, los fluoruros resisten la dismutación mientras que la dismutación de especies como TIH y PbH₂ es favorecida por los efectos relativistas. Los enlaces TI³⁺—X son más débiles que los enlaces TI⁺—X en más del 30 % excepto cuando X=H. Por último concluye que ni el análisis de población ni las contribuciones relativistas de los elementos pesados aportan evidencia suficiente que soporte la existencia de un par de electrones 6s especialmente inertes.

Schleyer³¹ también ha abordado el problema de la preferencia en la valencia del plomo mediante cálculos *ab initio*. de tipo MP2, MP4 y QCISD(T). Estudió una familia de compuestos tetravalentes de plomo del tipo R_nPbX_{4-n} (R= H, CH₃; X= F, Cl; n= 0-4) así como la de compuestos divalentes de plomo del tipo R_nPbX_{2-n} (n= 0-2).

Después de analizar las estabildades relativas por medio del estudio de reacciones de eliminación, de dismutación y del análisis de población, propone un modelo cualitativo simple del enlace en este tipo de compuestos que pretende satisfacer las siguientes condiciones estructurales y termodinámicas:

- i) Los compuestos de Pb(IV) son fuertemente desestabilizados por sustituyentes electronegativos como F y Cl.
- ii) Los enlaces Pb—X en PbX₄ (X=F, Cl) son más débiles que aquellos en PbX₂, pero los enlaces Pb—R en R₄Pb (R=H, CH₃) son ligeramente más fuertes que aquellos en R₂Pb. Sin embargo, todos los enlaces en las especies tetravalentes son más cortos que en las especies divalentes.
- iii) De acuerdo con la regla de Bent, los ángulos de enlace en las especies tetravalentes sustituidas heterogéneamente, R_nPbX_{4-n} (n= 1-3, R= H, CH₃, SiH₃; X= F, Cl), se desvían considerablemente de 109.5°. Los ángulos X—Pb—X son más pequeños pero los ángulos R—Pb—R son significativamente mayores respecto a los de un tetraedro ideal.
- iv) Tanto los enlaces Pb—R como los Pb—X en las especies tetravalentes mixtas se acortan cuando más grupos electronegativos (X= F, Cl) están presentes.
- v) Como consecuencia de i y iv, aunque sorprendente en apariencia, la disminución de la estabilidad termodinámica de los compuestos de Pb(IV) va acompañada por una disminución en la longitud de los enlaces al plomo conforme se van sustituyendo sucesivamente R por F ó Cl.

El modelo que propone establece que el incremento de la carga positiva sobre el metal al incorporar al halógeno provoca una mayor contracción de los orbitales 6s que de los 6p. Por lo que los orbitales 6p son ahora menos adecuados hacia la hibridación sp^n y los compuestos electronegativamente sustituidos de Pb(IV) son desestabilizados.

En este trabajo se afirma que el origen del efecto del par inerte no reside en una inaccesibilidad energética de los electrones en 6s, sino más bien en diferencias de tamaño entre orbitales 6s y 6p.

Según Schleyer los sustituyentes electronegativos vacían a los orbitales *p* más que a los *s*. La densidad de valencia que queda para el enlace covalente tendrá más carácter *s*. Lo anterior excluye la posibilidad de enlace direccional eficiente y conduce a un debilitamiento del enlace covalente en Pb(IV) cuando están presentes sustituyentes electronegativos.

La discusión anterior pretende dejar en claro que la debilidad de los enlaces en PbF_4 y PbF_2 se debe a que los orbitales $6p$ son demasiado grandes para poder participar en una hibridación sp^3 eficiente. Son estos defectos de hibridación en los compuestos de Pb(IV) los que dan cuenta de la preferencia de compuestos inorgánicos de Pb(II) .

Con base en los resultados del análisis NBO (ver glosario), tales como las diferencias en la deslocalización del enlace entre los elementos ligeros y pesados del grupo 14 Schleyer, propone otros factores como importantes en la desestabilización de ciertos fluorohidruros de Pb(IV) respecto de sus equivalentes fluorometanos y fluorosilanos. En estos últimos, resulta más importante una hiperconjugación negativa $n(\text{F}) \longrightarrow \sigma^*(\text{AH}, \text{AF})$ donde $\text{A} = \text{C}, \text{Si}$. En los pesados, en cambio, proponen que la hiperconjugación geminal $\sigma_{\text{PbH}} \longrightarrow \sigma^*(\text{PbH}, \text{PbF})$ es la dominante.

Los efectos relativistas también contribuyen a la desestabilización de los estados altos de valencia en el plomo al incrementar las diferencias en extensión radiales entre los orbitales $6s$ y el $6p$. Se presenta un incremento relativista considerable (8 a 14 grados) en los ángulos H-Pb-H y R-Pb-R en las especies tetravalentes mientras que el efecto en los ángulos de las divalentes resulta pequeño. Serán comentados más adelante.

2.3 Naturaleza del enlace.

Una discusión profunda sobre la naturaleza del enlace en esta familia de compuestos aún no ha sido realizada. Tan solo unos cuantos trabajos que sugieren lo que falta por hacer.

Conviene analizar las diferencias más sobresalientes entre los elementos del grupo que deben tomarse en cuenta para una discusión del enlace. Según Kutzelnigg³² el concepto de hibridación más allá del primer periodo, aunque aplicable, ya no puede construirse de la forma en que se aplica al primer periodo ya que al ser los orbitales p mucho más externos que los s , la combinación entre ellos resulta muy diferente y, entre otras cosas, se debe renunciar a postular que los orbitales híbridos deban ser ortogonales como ocurre para la hibridación en carbono. Esto tiene consecuencias para la descripción del enlace en compuestos de los periodos inferiores de la tabla periódica

como el hecho de que los ángulos de enlace son considerablemente mayores para el mismo grado de hibridación que sus correspondientes híbridos ortogonales.

Existen actualmente otras perspectivas desde las cuales puede extenderse el estudio de la naturaleza del enlace. Una de ellas es la que se ubica en el estudio de las derivadas de la energía con respecto al número de electrones las cuales conducen a importantes índices globales como la electronegatividad χ y la dureza η , así como a otros índices locales como las funciones de Fukui los cuales, en conjunto, engarzan conceptos de gran significancia en química pues formalizan ideas ya existentes sobre los átomos en moléculas^{33,34,35,36,37}.

Es importante mencionar también el trabajo realizado por el equipo de Bader³⁸ quien establece una interesante propuesta relacionada con los átomos en moléculas. Él sostiene que, en tanto no cambien los núcleos atómicos al formarse una molécula, puede pensarse que sus propiedades se sumarán ó contribuirán de forma consistente en las propiedades de las diferentes moléculas en las que participen esos átomos, es decir, las propiedades de un mismo átomo en diferentes moléculas deben ser, en principio, detectables y transferibles. La idea anterior se apoya en que, en ciertas series de moléculas, los átomos y sus propiedades son efectivamente transferibles de una a otra lo que lleva a proponer esquemas de aditividad. Este planteamiento se aterriza en la definición de un átomo en una molécula como una partición del espacio real de ésta determinada por las propiedades topológicas de la densidad de carga. Las fronteras que establecen las regiones que conforman esta partición se determinan analizando el espacio vectorial del gradiente de la densidad. Estas ideas son, en principio, muy interesantes porque pretenden que conceptos sobre el enlace, la estabilidad y la reactividad de los compuestos químicos que se desarrollaron durante los cien años que van de la segunda mitad del siglo XIX a la primera mitad del siglo XX encuentren una sólida y rigurosa fundamentación en la mecánica cuántica actual. Sin embargo aún falta mucho por hacer.

Es dentro del contexto descrito en donde se inserta el trabajo que se desarrolla a continuación. Su objetivo inmediato es establecer un punto de partida, con una puesta

al día en el cálculo de este tipo de moléculas de forma sistemática, para permitir la discusión de sus propiedades a la luz de las nuevas metodologías que abordan el enlace químico.

3- Metodología

La metodología empleada en este estudio es la teoría de funcionales de la densidad (DFT). Su intensivo desarrollo en los pasados 15 años la han convertido en la más promisoría de las herramientas de la química computacional de los últimos tiempos a pesar de que su nacimiento se remonta casi a la aparición misma de la mecánica cuántica.

Hay principalmente cuatro razones detrás del desarrollo de los métodos mecánico-cuánticos en los últimos 30 años:

1. El continuo perfeccionamiento de las computadoras digitales.
2. El avance en nuevos métodos de cálculo y nuevas teorías, como DFT.
3. El desarrollo de nuevo software: Gaussian, Hondo, Cadpac, DeMon, etc.
4. La gran cantidad de estudios sistemáticos que se han realizado para evaluar la calidad de los cálculos teóricos así como sus problemas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Entre la segunda y tercera décadas del siglo pasado ya se proponía, aunque no plenamente, que la energía electrónica podía expresarse como función de su densidad (Thomas-Fermi y Thomas-Fermi-Dirac). En aquel entonces esto fue visto nada más como un interesante concepto que tuvo aplicaciones limitadas. Fue hasta la década de los años cincuenta cuando Slater da origen al primer tratamiento ó método propiamente dicho para calcular sistemas en estado sólido, conocido como el método Hartree-Fock-Slater ó también $X\alpha$. Después vendría la fundamentación de Hohenberg y Kohn en 1964 que, mediante dos teoremas, sentarían sólidamente las bases de la teoría de funcionales de la densidad. En 1965, Kohn y Sham propondrían un método que serviría como excelente punto de partida para alcanzar nuevas aproximaciones al funcional para la energía. El desarrollo de la DFT no parece estar cerca de su madurez pues existen aún interesantes aspectos por resolver en lo referente a la teoría y, por ende, a sus aplicaciones.

Existen excelentes revisiones que presentan el desarrollo de la DFT desde diferentes perspectivas y con diverso detalle^{33,39,40}.

3.1 Funcionales de la densidad (Kohn-Sham)

En esta sección se presenta de forma sucinta el método de Kohn-Sham. Partiendo de la expresión para la energía como un funcional de la densidad $\rho(\vec{r})$:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho] \quad (3.1)$$

en la cual $v(r)$ es el potencial externo generado por los núcleos. $F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ es el funcional universal de Hohenberg-Kohn que está compuesto por un funcional de la energía cinética y otro que se refiere a la interacción electrón-electrón. El término $V_{ee}[\rho]$ contiene las repulsiones interelectrónicas coulómbicas clásicas además del intercambio y los componentes más importantes de la energía de correlación.

La densidad electrónica del estado basal que minimiza la energía $E[\rho]$ debe satisfacer la ecuación de Euler-Lagrange

$$\mu = v(\vec{r}) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.2)$$

en la cual μ es el multiplicador de Lagrange asociado con la siguiente restricción:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (3.3)$$

y que en DFT tiene el significado de un potencial químico.

Kohn y Sham propusieron una separación diferente para el funcional de la energía $E[\rho]$ que convertiría un problema de n electrones interactuantes en uno con la forma de partículas independientes que sería, en principio, exacto. En su versión de espín polarizado, la energía del estado basal de un sistema de electrones interactuantes se puede escribir como un funcional de las densidades ρ_σ de electrones con espín σ , en unidades atómicas:

$$E[\rho] = T_s[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] + \int d^3\vec{r} v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] \quad (3.4)$$

en donde $\rho(\vec{r}) = \rho_\uparrow(\vec{r}) + \rho_\downarrow(\vec{r})$ es la densidad electrónica total.

El primer término es la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes con densidades de espín ρ_\uparrow y ρ_\downarrow ; el segundo término contiene las atracciones núcleo-electrón; el tercero la interacción coulombica interelectrónica y el último término es la energía de intercambio y correlación.

Las densidades por cada simetría de espín pueden ser calculadas por medio de:

$$\rho_\sigma(\vec{r}) = \sum_i^{\text{occ}} |\varphi_{i\sigma}(\vec{r})|^2 \quad (3.5)$$

en donde los orbitales $\varphi_{i\sigma}$ son soluciones autoconsistentes de la ecuación de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v(\vec{r}) + \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}^\sigma(\vec{r}) \right) \varphi_{i\sigma}(\vec{r}) = \epsilon_{i\sigma} \varphi_{i\sigma}(\vec{r}) \quad (3.6)$$

El potencial de intercambio y correlación $v_{xc}^\sigma(\vec{r})$ es la derivada funcional de la energía de intercambio y correlación

$$v_{xc}^\sigma(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]}{\delta \rho_\sigma(\vec{r})} \quad (3.7)$$

La energía cinética T_s puede expresarse exactamente en términos de los orbitales $\phi_{i\sigma}$ de Kohn-Sham:

$$T_s[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \sum_{i\sigma}^{occ} \int d^3\vec{r} \phi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \phi_{i\sigma}(\vec{r}) \quad (3.8)$$

Por lo tanto, todos los términos de la ecuación 3.4 pueden ser evaluados exactamente excepto el del funcional de intercambio y correlación E_{xc} . Para este término hay que hacer aproximaciones pues no se ha encontrado aún la forma sistemática de ir mejorando las aproximaciones a pesar de que la ecuación 3.4 sea exacta y cada vez se acoten mejor las premisas que debe satisfacer este funcional^{41,42,43}. Sin embargo, Baerends y Gritsenko, entre otros, mantienen un mayor optimismo a este respecto⁵³.

3.2 Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación.

Muchos éxitos se lograron con DFT en el ámbito del estado sólido pero, a partir de Kohn-Sham, tuvieron que pasar casi veinte años antes de que aparecieran las primeras aplicaciones exitosas en moléculas. En la actualidad se dispone de un conjunto importante de diferentes aproximaciones para el funcional de intercambio y correlación para sistemas moleculares. Mencionaremos algunas de éstas.

3.2.1 Aproximación local de la densidad de espín.

Conocida por sus siglas en inglés como LSDA ó LSD ó LDA esta aproximación o, al menos, versiones simplificadas de ésta fueron usadas mucho antes de la formalización de la DFT. La forma general para el funcional de intercambio y correlación E_{xc}^{LSD} en esta aproximación es:

$$E_{xc}^{LSD}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{unif}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow) \quad (3.9)$$

en donde ε_{xc}^{unif} es la energía de intercambio y correlación por partícula de un gas de electrones uniforme con densidades de espín ρ_{\uparrow} y ρ_{\downarrow} .

Este funcional de intercambio y correlación tiene dos componentes: una que incorpora el intercambio y otra la correlación. Para el intercambio se aprovecha el llamado funcional de intercambio de Dirac.

Para la correlación, Vosko, Wilk y Nussair⁴⁴ realizaron interpolaciones de Padé a partir de cálculos Monte Carlo muy precisos en el gas de electrones realizados por Ceperley y Alder. En principio, puede resultar sorprendente que la aproximación LSD dé tan buenos resultados para sistemas atómicos y moleculares dada la cruda suposición de que la energía local de intercambio y correlación por partícula de un gas de homogéneo de electrones pueda ser llevada a sistemas atómicos y moleculares en donde los gradientes de la densidad son grandes³³. Desde los inicios de LDA, algunos autores⁴⁵ consideraron que esta aproximación no daría buenos resultados en sistemas, como los atómicos y moleculares, en donde no se cumpliera la condición de densidades electrónicas con variaciones suaves. Sin embargo, esta aproximación satisface varias propiedades del agujero de intercambio y correlación, lo que le da una sólida fundamentación aunque posea limitaciones tales como la sobreestimación de las energías de disociación, ó las consecuencias de la auto interacción electrónica espuria. En el presente estudio se usará la aproximación de densidad local con la denominación LSDA.

3.2.2 Aproximación por gradientes generalizados.

Posteriormente se propuso otra aproximación que modelara mejor el comportamiento del agujero de intercambio para sistemas finitos de densidad electrónica variable. En ésta se propone la expansión por gradientes generalizados, GGA, tanto para la parte del intercambio como para la parte de la correlación y así E_{xc} queda expresada en términos de las densidades de espín y sus gradientes locales. La forma de este funcional es la siguiente:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3r \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) \quad (3.10)$$

Se han propuesto diferentes funciones para ϵ_{xc}^{GGA} . Las correcciones que incorporan los métodos GGA presentan varias ventajas respecto de LSD pues cumplen condiciones exactas que se sabe todos los electrones deben cumplir, es decir condiciones sobre el agujero de intercambio y correlación así como relaciones de escalamiento para la energía de intercambio y correlación. La aproximación GGA funciona mejor en átomos y moléculas que en grandes sistemas como sólidos y superficies. Esto se debe a limitaciones que persisten en las GGAs como su falla en los casos de gradientes de densidad reducida grandes, el comportamiento del agujero de intercambio y correlación a separación cero, etc.⁴⁶. Con todo, la aparición de las aproximaciones tipo GGA despertó el interés general de los químicos cuánticos moleculares por la DFT. Dentro de la aproximación GGA, en el presente estudio se empleará el funcional propuesto por Becke⁴⁷ para el intercambio y de Lee, Yang y Parr⁴⁸ para la correlación, el cual se denominará BLYP.

3.2.3 Aproximación por funcionales híbridos.

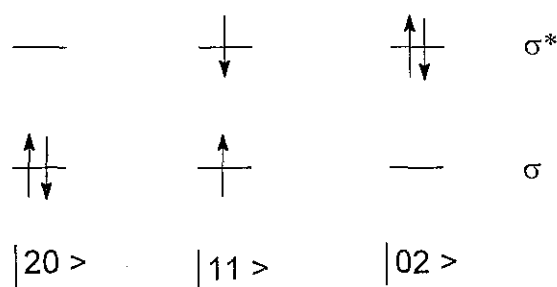
Existen otras aproximaciones como los tratamientos híbridos en los que se define el funcional de intercambio como una combinación lineal de los términos de Hartree-Fock, los términos locales y los corregidos por gradientes. Este funcional de intercambio se combina después con uno de correlación ya sea local o también corregido por gradientes. Al incorporar el intercambio tipo Hartree-Fock en los llamados funcionales híbridos, se corrige parcialmente el comportamiento asintótico del potencial de intercambio y correlación V_{xc} . Para este nivel de aproximación se empleará la formulación híbrida de tres parámetros sugerida también por Becke⁴⁹ que en la implementación de Gaussian 94 aprovecha el funcional de correlación LYP en lugar del de Perdew/Wang originalmente empleado por Becke.

Por último, es necesario mencionar que el desarrollo de funcionales continúa⁴³ en la actualidad con gran efervescencia y promete consolidarse como una poderosa herramienta en el futuro.

3.2.4 La correlación electrónica en DFT.

A pesar de su relativa simplicidad, la aproximación HF ha encontrado aplicaciones prácticas exitosas que abarcan desde la predicción de geometrías moleculares hasta el estudio de barreras rotacionales. No obstante, se hace necesario un tratamiento que dé resultados más precisos para aquellos problemas en donde un solo determinante no es suficiente para describir adecuadamente la distribución electrónica, como por ejemplo cuando se rompen o se forman los enlaces. Se requiere, entonces, de una aproximación que tome en consideración la llamada energía de correlación que, por definición, es la diferencia entre la energía exacta no relativista y la de HF. Una forma de incorporarla es con el método propuesto por Moller y Plesset (MP) basado en teoría de perturbaciones. Otra prominente clase de métodos con correlación son los de interacción de configuraciones (CI). Éstos involucran la construcción variacional de la función de onda añadiendo determinantes en los cuales se reemplazan uno ó más orbitales ocupados del determinante de HF por orbitales virtuales. Cada uno de estos determinantes representa una configuración que contribuye a la representación total.

Si se considera el caso simple de un enlace covalente de tipo sigma entre un metal M y un elemento representativo X



La descripción del estado basal de este enlace correspondería a la primera de las tres configuraciones y sería una función de onda conformada por un solo determinante del tipo:

$$\Psi_{\text{HF}} = |\dots(\sigma)^2 \dots (\sigma^*)^0 \dots| \equiv |20\rangle \quad (3.11)$$

En esta función de onda de un solo determinante no se toma en cuenta la correlación electrónica. Una forma simple de incorporarla sería usar una función de onda compuesta por varios determinantes. La correlación electrónica en este caso se incorpora por medio de una función de onda en la que los dos electrones del enlace se acomodan entre los orbitales sigma de enlace y sigma de antienlace. Una función de onda multiconfiguracional que mantenga la multiplicidad de espín y la simetría deseadas se construye mediante una combinación lineal de las tres configuraciones del esquema anterior. Esta función de onda correlacionada puede escribirse como:

$$\Psi_{MC} = a_1|20\rangle + a_2|11\rangle + a_3|02\rangle \quad (3.12)$$

En esta última se puede observar que una función Hartree-Fock es un caso especial de una función multideterminantal más general en la cual $a_1 = 1$, $a_2 = a_3 = 0$. Sin embargo no hay un solo caso de tipo práctico en la que a_1 sea exactamente la unidad. De hecho, la función de onda exacta para un sistema de muchos electrones interactuando nunca es un solo determinante o una combinación lineal de unos cuantos determinantes. Si se pudieran incluir todos los posibles determinantes sustituidos (full CI), se llegaría a la solución exacta de la ecuación de Schrödinger con el conjunto de funciones base que se empleara. Sin embargo, la tarea computacional que eso requiere, aún para sistemas de tamaño moderado, es enorme. Por lo tanto se acostumbra truncar la expansión basándose en alguna clase de criterio como limitar la expansión solamente a sustituciones sencillas y dobles (CISD). Los métodos CI limitados sufren de falta de consistencia en el tamaño, es decir, no se puede obtener con ellos la energía de un sistema constituido por un conjunto de átomos no interactuantes, separados infinitamente, como la suma de las energías de los átomos aislados.^{50,51,52} Se han desarrollado algunos métodos CI truncados modificados que son consistentes en tamaño tales como el método de cúmulo acoplado CC y el método cuadrático CI.

Aunque la energía de correlación representa una pequeña fracción de la energía total, es de fundamental importancia en problemas atómicos o moleculares en los que existen estados excitados de baja energía como ocurre en los complejos de los elementos del bloque *d* ó *f*. También resulta indispensable en cualquier descripción

precisa de la energética de un sistema y aún para el entendimiento cualitativo del enlace en una familia de compuestos ya sean éstos orgánicos o inorgánicos.

La energía de correlación tiende a permanecer constante para cambios en átomos y moléculas que conserven el número y tipo de enlaces químicos como en las reacciones isodésmicas, pero cambia drásticamente y se vuelve esencial cuando el número y tipo de enlaces sufren modificaciones.

No hay una regla que diga cuando a_1 es demasiado pequeña como para no poder emplear HF. Por eso debe calibrarse un método antes de aplicarlo con datos experimentales de alta calidad o, si no se dispone de éstos, con resultados de parámetros observables con HF y con métodos correlacionados²⁷.

Una regla basada en la observación es que la necesidad para incluir la correlación electrónica se vuelve más importante conforme uno desciende hacia los elementos representativos más pesados que están a la derecha de la primera serie de transición²⁶. Esta observación puede racionalizarse en términos de la formación de enlaces más débiles con los elementos representativos pesados así como con los elementos pesados de la primera serie de transición que favorece estados excitados más bajos y una mayor contribución por correlación electrónica. Es importante mencionar que los métodos post-Hartree-Fock que incluyen correlación escalan entre N^5 y N^7 , donde N es el tamaño del conjunto de funciones de base los cuales serán abordados más adelante.

Con estos métodos puede vislumbrarse un camino a seguir que progresiva y sistemáticamente se acerque a la solución exacta de la ecuación de Schrödinger, ver tabla 3.1. En ésta, cada intersección renglón-columna representa un modelo teórico bien definido.

La esquina superior izquierda corresponde al modelo más simple, es decir, HF con base mínima. Al avanzar hacia la derecha y hacia abajo se aumenta el tamaño del conjunto de funciones base por una parte y el número de términos en la expansión CI por la otra.

	Conjunto de funciones base →				
Correlación ↓	STO-3G	3-21-G	6-31G(d)	...	∞
HF	HF/STO-3G				límite HF
CISD					
CISDT					
...					
Full CI					solución exacta

Tabla 3.1

Una expansión CI completa con un conjunto de funciones base infinito no posee valor práctico desde el punto de vista computacional, en cambio, conceptualmente resulta de la mayor importancia al conectar la solución HF con la solución exacta de la ecuación de Schrödinger.

Desafortunadamente, un análogo de la tabla 3.1 para DFT no está aún bien definido. El funcional exacto de intercambio y correlación no se conoce, ni tampoco el camino para mejorar progresivamente un funcional aunque sí se dispone de algo de experiencia sobre algunas características que un funcional debe satisfacer.

Conviene decir que los términos intercambio y correlación no tienen en DFT el mismo significado que tienen en la química cuántica tipo *ab initio*⁵³. En el tratamiento de Kohn-Sham, KS, la correlación está incorporada desde su origen en el funcional de intercambio y correlación, pero éste se refiere a magnitudes diferentes a las correspondientes en Hartree-Fock (HF); para ver esto con un poco más de detalle se designará como *W* a todo aquel término que contenga puramente la interacción electrón-electrón con los subíndices apropiados. Partiendo de la aceptada definición:

$E_{\text{corr}} = E - E^{\text{HF}}$ se verá que la bien conocida cantidad E_{xc} de DFT no es, simplemente, la suma de W_x^{HF} y E_{corr} ; ni siquiera la suma de W_x y E_{corr} .

Baerends y Gritsenko derivan, de la partición de la energía propuesta en KS, una expresión que descompone a la energía de correlación en dos términos, uno de energía cinética y otro de energía potencial:

$$E_{\text{xc}} = (T - T_s) + W_{\text{xc}} = T_c + W_{\text{xc}} \quad (3.13)$$

en donde T_c es la corrección por correlación a la energía cinética.

Adicionalmente, la contribución asociada solamente a la correlación deberá ser la parte que no corresponde al intercambio, es decir:

$$E_c = E_{\text{xc}} - W_x \quad (3.14)$$

y será, a su vez, igual a la diferencia entre la energía exacta y la de KS:

$$E_c = E - E^{\text{KS}} \quad (3.15)$$

Por otra parte, la energía de correlación tradicional que denotaremos como E_c^{HF} puede descomponerse como:

$$E_c^{\text{HF}} = E - E^{\text{HF}} = T_c^{\text{HF}} + V_c^{\text{HF}} + W_{\text{coul,c}}^{\text{HF}} + W_c^{\text{HF}} \quad (3.16)$$

de la cual resulta:

$$E_{\text{xc}}^{\text{HF}} = T_c^{\text{HF}} + V_c^{\text{HF}} + W_{\text{coul,c}}^{\text{HF}} + W_{\text{xc}}^{\text{HF}} \quad (3.17)$$

Al comparar 3.13 con 3.17 se observa que aunque los términos T_c^{HF} , $W_{\text{xc}}^{\text{HF}}$ y T_c , W_{xc} fueran iguales respectivamente, hay términos adicionales en HF que no están presentes en KS.

Como puede verse, el tratamiento de la correlación en DFT-KS aunque no difiera tanto numéricamente de la correlación tipo *ab initio*, presenta una composición muy diferente a la tradicional. Las contribuciones a la E_c en KS son completamente diferentes que en HF ya que el potencial de HF solamente incluye la correlación correspondiente al agujero de Fermi mientras que el potencial de KS, v_{xc} es el potencial de la correlación del agujero completo, es decir, el de Fermi y el de Coulomb⁵³.

3.3 Pseudopotenciales.

En este estudio se emplean potenciales del *core* efectivos, ECPs por su siglas en inglés, los cuales son una forma particular de los llamados pseudopotenciales.

Desarrollados inicialmente por H. Hellmann⁵⁴ en 1935 son actualmente una aproximación alternativa para el tratamiento de átomos de número atómico grande que evita la inclusión de funciones explícitas para todos los electrones en los cálculos lo cual hacía irrealizables muchos de éstos debido a la demanda computacional que ello involucraba.

Para metales de transición, el trabajo pionero fue realizado entre finales de los años ochenta y principios de los noventa por Hall y Morokuma a los que se suman nombres como los de Bauschlicher, Rappé, Cundari, Gordon, Dedieu y Pitzer²⁸. En particular el trabajo de Schwerdtfeger^{55,56} acerca de los efectos relativistas sobre las propiedades de compuestos de átomos pesados empleando potenciales del *core* efectivos. Estos trabajos derivaron en los pseudopotenciales que se emplean hoy en día, algunos de los cuales se mencionarán más adelante.

La idea básica de la aproximación pseudopotencial postula que en un átomo los electrones internos o del *core* al ser químicamente inertes pueden no ser tratados explícitamente y su presencia puede incluirse en el Hamiltoniano como un operador denominado pseudopotencial o potencial efectivo.

Actualmente existen dos tipos principales de pseudopotenciales: los AIMP (*Ab Initio* Model Potentials) desarrollados por Huzinaga⁵⁷ y los ECPs (Effective Core Potentials) desarrollados por Basch, Hay y Wadt^{58,59}. Ambos tienen en común que reemplazan al *core* por una combinación lineal de funciones gaussianas llamadas "funciones de potencial"; esta es la aproximación llamada "solo orbitales de valencia ó solo-valencia". Esas gaussianas son parametrizadas empleando como referencia datos de cálculos de todos los electrones. La diferencia entre los pseudopotenciales tipo AIMP y ECP es que en los primeros se conserva la estructura nodal correcta para los orbitales de valencia mientras que en los ECPs los orbitales de valencia presentan una forma suave en la región del *core* lo cual, entre otras cosas, reduce el tamaño del conjunto de funciones base haciendo más económicos los cálculos. Parece no haber

grandes ventajas en el uso de los AIMP's respecto de los ECP's en el cálculo de geometrías moleculares y energías de enlace.

Tan importante como el tipo de pseudopotencial empleado es el tamaño del *core* y el número de funciones de base que se empleen para los orbitales de valencia. En general es mejor emplear ECP's de *core* pequeño. También es de fundamental importancia la selección de los estados generadores que se usen para construir el pseudopotencial.

Por último conviene mencionar que el error introducido por la aproximación ECP es despreciable respecto del error inherente por truncamiento del conjunto base así como por la energía de correlación.

Los parámetros empleados en los ECP's son optimizados empleando funciones de onda de todos los electrones como referencia. En algunos casos también se usan datos experimentales.

El uso de pseudopotenciales vino en auxilio de dos de los principales problemas asociados con el cálculo de moléculas que contienen átomos pesados:

- a) El número de integrales bielectrónicas a calcular.

En LCAO-HF escalan como N^4 .

No incluye correlación.

En MP escalan como N^5 .

Sí incluye correlación.

MP4 y CCSD(T) escalan como N^7 .

Sí incluye correlación.

DFT escalan como N^3 y pueden tomar en cuenta la energía de correlación si se emplean funcionales de intercambio y correlación.

- b) Efectos relativistas. Éstos serán abordados con algo más de detalle a continuación.

3.3.1 Efectos relativistas.

Se define como efecto relativista cualquier diferencia entre la medición y la predicción de una propiedad observable que tenga como origen el asignar ó no una velocidad finita para la luz respecto de considerarla infinita. Aunque despreciables en geometrías y energías de enlace de moléculas de elementos del primer al tercer

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

periodos, los efectos relativistas no pueden ignorarse en cálculos de precisión de moléculas con elementos del cuarto período en adelante. Baste recordar que la masa se incrementa de acuerdo con:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - v^2 / c^2}} \quad (3.18)$$

en donde m_0 es la masa en reposo, v es la velocidad de una partícula en movimiento y c es la velocidad de la luz. Por otra parte, la velocidad v de un electrón 1s en un átomo con carga nuclear $+Ze$ está dada por: $v_{1s} = Z a c$ en donde $a = 0.0073$ es una constante adimensional llamada de estructura fina.

Por ejemplo: para un átomo como ^{82}Pb : $v_{1s} = 0.0073 (82) c = 0.5986 c$

Por otra parte, el radio de Bohr:

$$a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi Z e^2 m} \quad (3.19)$$

es inversamente proporcional a la masa m , pero si ésta se incrementa por efectos relativistas entonces los orbitales del *core* se contraerán provocando un profundo efecto en la distribución electrónica cerca del núcleo. Esto afectará también a los orbitales de valencia en átomos polielectrónicos ya que al contraerse el *core* el apantallamiento aumenta. El resultado es una contracción de los penetrantes orbitales s y p que reduce la distancia de enlace y, en menor medida, una expansión de los no penetrantes orbitales d y f .

La contracción del enlace es particularmente significativa en los enlaces de átomos pesados donde llega a ser del orden de 0.2 Å en compuestos con Au y Pt aunque aún en compuestos de Cu llega a ser de 0.02-0.03 Å, todavía superior a la incertidumbre en un experimento de determinación de distancias experimentales.

Por ejemplo, la distancia de enlace M-H en hidruro de oro es menor que la del hidruro de plata (1.52 vs 1.62 Å). Se ha propuesto que otras importantes propiedades de los elementos pesados como la conductividad eléctrica y el efecto del par inerte encuentran una componente importante en las contribuciones relativistas.

Lo anterior pone de manifiesto la importancia que debe darse a estos efectos cuando se estudian moléculas con átomos pesados.

Un efecto relativista de gran importancia es el llamado acoplamiento espín-órbita el cual produce diferencias notables en la separación de los niveles de energía y en las propiedades espectroscópicas de moléculas que contienen elementos pesados.

Los efectos apreciables por espín-órbita provienen del fuerte acoplamiento del momento angular orbital L de un electrón en átomos muy pesados con su espín S . Tanto el espín como el acoplamiento espín-órbita aparecen naturalmente en un tratamiento relativista. El acoplamiento espín-órbita no solamente separa los estados electrónicos sino también mezcla diferentes estados electrónicos que no lo harían en ausencia de este acoplamiento. Esto puede acarrear consecuencias en propiedades relacionadas con la geometría y el enlace.

El acoplamiento espín-órbita, importante de por sí en átomos con capas semillenas, se hace más importante conforme crece el número atómico Z ya que al aumentar la carga aumenta la velocidad de los electrones internos llegando a velocidades apreciables respecto de la de la luz y aumentando como consecuencia la magnitud de la interacción magnética núcleo-electrón.

La magnitud del acoplamiento espín-órbita depende de la carga nuclear. Crece como Z^4 . Por lo tanto es muy pequeño en hidrógeno con desplazamientos muy pequeños en los niveles de energía no mayores a 0.4 cm^{-1} . En cambio en Pb éstos son muy grandes, del orden de miles de cm^{-1} .

El acoplamiento espín-órbita atómico en el presente estudio se incorpora parcialmente mediante correcciones aditivas a las energías electrónicas atómicas provenientes de información espectroscópica.

3.3.2 Pseudopotenciales relativistas.

La realización de cálculos mecánico-cuánticos que permitan incorporar a la descripción los efectos relativistas resulta muy complicada, aún en átomos. La ecuación de Schrödinger no es satisfactoria para esta descripción, ni siquiera lo es la ecuación dependiente del tiempo ya que no contiene los operadores mecánico

cuánticos para la energía cinética y potencial relativísticamente aceptables. Muchos autores propusieron ecuaciones relativistas desde el nacimiento mismo de la mecánica ondulatoria. Actualmente la ecuación propuesta por Dirac es la base para los tratamientos mecánico-cuánticos relativistas. No obstante, se han propuesto muchos métodos y aproximaciones para sortear los problemas que encierra su solución.

Una de estas aproximaciones para incorporar los efectos relativistas es por medio del Hamiltoniano de Breit-Pauli inicialmente desarrollado para su uso en cálculos perturbacionales⁶⁰. Para un problema multielectrónico éste quedaría como:

$$H_{BP} = H_0 + H_D + H_{MV} + H_{SO} \quad (3.20)$$

en donde: H_0 = Hamiltoniano no relativista.

$$H_D = + \frac{\alpha^2}{8} (\nabla^2 V), \quad (3.21)$$

La expresión 3.21 es el Término de Darwin, una corrección relativista característica de la ecuación de Dirac y se asocia con la "adhesividad" de la carga del electrón debido a su movimiento relativista. En general es una corrección positiva para orbitales s y negativa para orbitales p.

$$H_{MV} = - \frac{\alpha^2}{8} \sum_i p_i^4 \quad (3.22)$$

La expresión anterior es la corrección masa-velocidad. Esta corrección relativista se relaciona con el cambio de masa de un electrón debido a su velocidad. Es puramente escalar y no depende del espín de los electrones. El término:

$$H_{SO} = \frac{\alpha^2}{2} \left[\sum_i \frac{Z}{r_i^3} (\mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i) + \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}^3} (\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{P}_i) \cdot (\mathbf{S}_i + 2\mathbf{S}_j) \right] \quad (3.23)$$

es el espín-órbita. Corresponde a la interacción entre los momentos magnéticos de espín y orbital del electrón.

En los términos anteriores α es la constante de estructura fina $\alpha = \frac{e^2}{4\pi}$ y

$$V = -Z \sum_i \frac{1}{r_i} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.24)$$

En la práctica, estos efectos se incorporan en forma de perturbaciones a primer orden a las funciones de onda generadas por el Hamiltoniano H_0 en la ecuación 3.20. Esta aproximación es muy empleada ya que tiene la ventaja adicional de atribuirle significados físicos más o menos concretos a cada término de este Hamiltoniano.

Para tratar moléculas que contengan uno o varios átomos pesados la mayoría de los métodos de cálculo emplean los potenciales efectivos del *core* relativistas, RECPs, los cuales se derivan de las soluciones de cálculos relativistas de todos los electrones tipo Dirac-Fock o de sus aproximaciones. Como ya se dijo, la filosofía detrás de los ECPs en general es reemplazar los electrones del *core* que no tienen gran importancia química por un potencial efectivo y tratar a los restantes electrones de valencia explícitamente.

Para desarrollar los ECPs relativistas y cuasirelativistas se expresa la función de onda para un átomo con N electrones como un producto antisimetrizado de espinores de Dirac de cuatro componentes, o bien de dos componentes si se emplea la aproximación de Pauli:

$$\Psi^R = A[(\psi_1^c \psi_2^c \dots \psi_m^c)(\psi_1^v \psi_2^v \dots \psi_n^v)] \quad (3.25)$$

el primer producto se refiere a los m electrones del *core* y el segundo a los n electrones de valencia.

La energía total sería:

$$E_T^R = \langle \Psi^R | H_D | \Psi^R \rangle = E_c^R + E_v^R + E_{cv}^R \quad (3.26)$$

la cual es separable en tres contribuciones: una debida al *core*, otra a los electrones de valencia y la última a la interacción *core*-valencia.

Si se combinan los dos últimos términos usando un hamiltoniano modificado y la función de onda correspondiente a los electrones de valencia:

$$E_v^R + E_{cv}^R = \langle \Psi_v^R | H_{Dv} | \Psi_v^R \rangle \quad (3.27)$$

Si se aplica el método de Phillips-Kleinman, se obtiene un conjunto ecuaciones que recupera la forma de un simple pseudoproblema de eigenvalores de la forma:

$$(h_D + U^{core})\chi_v^R = \epsilon_v \chi_v^R \quad (3.28)$$

donde U^{core} es el ECP relativista que opera sobre los pseudoespinores χ_v^R .

Lo que sigue es expandir U^{core} como productos de proyectores angulares y funciones radiales que denotaremos como potenciales efectivos radiales, U^{REP} dependientes de los números cuánticos l y j . Los pseudoorbitales asociados reproducirán a los orbitales de un cálculo de todos los electrones en la región de valencia, aunque en la región del *core* no poseerán nodos. Hay otros métodos para lograr esto como el de Christiansen *et al* conocido como consistente en la forma.

En particular, el grupo de Stuttgart: Dolg, Küchle, Preuss y Stoll^{61,62} desarrolló un conjunto de ECPs tanto no-relativistas como cuasirelativistas con un método diferente al de Christiansen *et al*. Ellos proponen unos ECPs que les llaman consistentes en energía pues los ajustan por energía con datos de referencia obtenidos de cálculos de todos los electrones tipo Hartree-Fock no-relativistas ó tipo Wood-Boring cuasirelativistas. Con estos pseudopotenciales cuasirelativistas pretenden incorporar los efectos tipo Darwin, masa-velocidad y espín-órbita. Adicionalmente, incorporan los efectos de correlación entre el *core* y la valencia suplementando a sus ECPs cuasirelativistas con potenciales de polarización del *core* ajustados por energías de ionización experimentales. Junto con sus ECPs incluyen conjuntos de base de valencia optimizados por energía para todos los elementos de la tabla periódica incluyendo lantánidos y actínidos.

La forma general de sus pseudopotenciales V_{pp} puede escribirse como:

$$V_{pp} = V_{av} + V_{so} + V_{cc} + V_{pol} \quad (3.29)$$

Donde V_{av} es un pseudopotencial *ab initio* promedio de espín-órbita. En los cálculos cuasirelativistas se incluye V_{so} , un operador *ab initio* de espín-órbita.

V_{cc} es una corrección a la interacción Coulombiana por repulsiones *core-core* y *core-núcleo* que se da entre *cores* y núcleos de diferentes centros que se interpenetran. Por último, V_{pol} es un potencial semiempírico de polarización del *core* que da cuenta de efectos de correlación entre el *core* y la valencia.

Estos autores combinan las ventajas de las estrategias *ab initio* y semiempíricas en la construcción de sus ECPs.

Aunque no se han usado extensivamente con DFT, resulta de interés un estudio que convalide la aplicación de estas dos metodologías de cálculo.

3.3.3 Bases atómicas.

El conjunto de funciones base empleadas fue el propuesto por Stoll y Preuss, ya mencionado. Estas bases fueron optimizadas para su empleo con sus ECPs. Son del tipo doble zeta con polarización para los elementos del grupo 14 (DZ+P).

Gpo. 14	Conjunto base	Gpo. 17	Conjunto base
C	(4S4P1D) / [2S2P1D]	F	(4S4P1D) / [2S2P1D]
Si	(4S4P1D) / [2S2P1D]	Cl	(4S4P1D) / [2S2P1D]
Ge	(4S4P1D) / [2S2P1D]	Br	(4S4P1D) / [2S2P1D]
Sn	(4S4P1D) / [2S2P1D]	I	(4S4P1D) / [2S2P1D]
Pb	(4S4P1D) / [2S2P1D]		

Las bases para los halógenos fueron extendidas con una función de polarización extra⁶³. Los exponentes para flúor, cloro y bromo fueron obtenidos de la referencia 64 y los de yodo de la referencia 65. No se optimizó el conjunto de base atómico para este trabajo. Hay un reporte en el que se observa que las bases empleadas en cálculos de función de onda convencionales en conjunción con ECPs similares a los aquí utilizados pueden no ser apropiados para cálculos de tipo DFT⁶⁶. Por otra parte, estos ECPs se han utilizado ampliamente en cálculos tipo MP y CI. Este trabajo es de los primeros que emplean estos ECPs en conjunción con DFT y, hasta la fecha en que se publicó este trabajo, solamente en dos casos anteriores se había hecho esto^{67,68}.

3.4 Análisis de población natural.

La discusión sobre la naturaleza del enlace en estos compuestos se aborda desde la perspectiva de un esquema de partición de la función de onda. Este esquema es el análisis de orbitales de enlace naturales NBO. Este conjunto de técnicas de análisis de población electrónica desarrollado por Reed y Weinhold^{69,70} se apoyan en un método para transformar una función de onda dada en una forma localizada que corresponda a los elementos tradicionales de la descripción de las estructuras de Lewis empleadas en química, es

decir, funciones de un centro como los pares solitarios, funciones de dos centros como los enlaces. Estas funciones localizadas son los orbitales naturales atómicos, NAOs, los cuales se obtienen a partir de la matriz de densidad reducida de primer orden como eigenvectores de bloques locales dentro de ésta. Los correspondientes eigenvalores vienen a ser los números de ocupación cuyos valores se encuentran entre 0 y 2. Para que esta ocupación corresponda con el número de electrones, estos orbitales se ortogonalizan. A partir de los NAOs pueden obtenerse otros conjuntos como los orbitales naturales híbridos, NHOs, los orbitales naturales de enlace, NBOs, así como los orbitales naturales moleculares localizados, NLMOs.

Con ellos pueden realizarse diferentes análisis para asignar cargas parciales, órdenes y tipos de enlace en términos de unidades de enlace localizadas por pares electrónicos.

Entre las ventajas del NBO sobre el conocido análisis de población de Mulliken destacan el ser menos dependiente de la base empleada, el no asignar ocupaciones orbitales superiores a dos electrones, además de no requerir mucho más cómputo para lograr lo anterior.

4- Resultados y Discusión

Para analizar el papel que juega la relatividad, se realizaron tanto cálculos cuasi-relativistas (QR) como no-relativistas (NR) a todos los niveles de teoría mencionados en el capítulo anterior. Para distinguirlos entre sí, su nombre constará de dos partes separadas por una diagonal: la primera parte se referirá a la inclusión (QR) o no (NR) de las contribuciones escalares relativistas a través del ECP empleado; la segunda denotará el funcional de intercambio y correlación que se usó; LSDA, BLYP, B3LYP ó HF para Hartree-Fock. Las ecuaciones de Kohn-Sham se resolvieron dentro de la aproximación de combinaciones lineales de funciones gaussianas empleando los pseudopotenciales y los funcionales de intercambio y correlación mencionado en el párrafo anterior.

Todos los cálculos de este trabajo se realizaron con el conjunto de programas de *Gaussian*⁷¹.

4.1 Átomos y moléculas diatómicas.

Para lograr la validación de la metodología empleada y tener la confianza en los resultados producidos por el nivel de teoría y los pseudopotenciales elegidos, se

calcularon las energías de ionización y las afinidades electrónicas de los elementos de los grupos 14 y 17. Los resultados se compararon con las afinidades electrónicas experimentales. (Ver tablas 4.1 y 4.2)

Las energías de ionización calculadas para ambos grupos de elementos concuerdan muy aceptablemente con las experimentales. La mayor desviación absoluta fue de 0.53 eV en el grupo 14 correspondiente al cálculo NR-HF y en el grupo 17, al cálculo NR-LSDA, con una desviación absoluta máxima de 1.55 eV.

Con respecto a las afinidades electrónicas puede decirse que todos los modelos teóricos empleados en este estudio tienden a subestimar la afinidad electrónica. Las mayores desviaciones absolutas promedio fueron de 0.84 eV (QR-HF) en el grupo 14 y de 2.0 eV (NR-HF) en el grupo 17. Conviene hacer notar que las máximas desviaciones respecto de los datos experimentales se presentaron en carbono y flúor independientemente del modelo teórico empleado.

También se calcularon las moléculas diatómicas del grupo 17 y nuevamente los resultados se compararon con las distancias experimentales, las energías de disociación y las frecuencias de vibración experimentales. (Ver tabla 4.3)

En general, las distancias calculadas presentan una buena correspondencia con las experimentales. En todos los casos las distancias QR se encuentran más cercanas a las experimentales que las NR. Los métodos HF y LSDA produjeron resultados muy cercanos entre sí y son los que presentan los menores errores absolutos. El método híbrido (B3LYP) predice mejores distancias que el método semilocal (BLYP) pero inferiores a los producidos por HF y LSDA. Las energías de disociación fueron severamente subestimadas por el método HF. El resultado para F_2 merece especial atención ya que tanto NR-HF y QR-HF predijeron energías de enlace negativas para esta molécula diatómica. Esto ya ha sido reportado previamente por Dolg⁷².

En este trabajo, como en muchos otros, las energías de disociación de los cálculos con LSDA resultaron demasiado grandes respecto de las experimentales. La corrección por gradientes (BLYP) mejora considerablemente los valores para esta propiedad. Las mejores fueron las calculadas mediante B3LYP, con un error absoluto promedio de 19.2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. (Ver tabla 4.4)

Las frecuencias armónicas disminuyen conforme uno desciende en el grupo 14, independientemente del nivel de teoría empleado. Las frecuencias obtenidas mediante HF resultaron siempre sobrestimadas. Todas las frecuencias calculadas para F_2 fueron mayores que las experimentales. Con excepción de F_2 , las frecuencias armónicas obtenidas por BLYP y B3LYP dieron valores inferiores a los experimentales.

De la tabla 4.4 puede observarse que, en general, las frecuencias obtenidas por los métodos de funcionales de la densidad (DFT) son las más cercanas a las experimentales. La desviación absoluta promedio respecto de las frecuencias experimentales es menor en más de la mitad respecto a las obtenidas por HF. La menor desviación fue la correspondiente al cálculo cuasirelativista que emplea el funcional semilocal (QR-BLYP), seguido muy de cerca del cuasirelativista con un funcional híbrido (QR-B3LYP).

Con estos resultados para los átomos aislados de los grupos 14 y 17, así como para las moléculas diatómicas de los halógenos, puede afirmarse que, globalmente, la mejor descripción energética es la del método híbrido cuasirelativista. Desde el punto de vista estructural, las diatómicas del grupo 17 son igualmente bien descritas por QR-HF y QR-LSDA, seguidos muy de cerca por QR-B3LYP.

4.2 Dihalogenuros y tetrahalogenuros del grupo 14.

La discusión realizada sobre los cálculos previos permitió adquirir la confianza en los modelos teóricos que se emplearían para calcular los dihalogenuros y tetrahalogenuros de los elementos del grupo 14 para los cuales no se dispone de un conjunto completo de datos experimentales que permita una comparación estadísticamente válida de los parámetros estructurales y energéticos a los que se enfocará el estudio.

4.2.1 Geometrías

Los cálculos de las geometrías óptimas de los dihalogenuros de los elementos del grupo 14 de fórmula general: MX_2 y MX_4 ($M=C, Si, Ge, Sn, Pb$; $X=F, Cl, Br, I$) se llevaron a cabo empleando gradientes analíticos.

Tabla 4.1. Energías de ionización no-relativistas (NR) y cuasirelativistas (QR) de los elementos de los grupos 14 y 17 calculados mediante Hartree-Fock (HF) y los funcionales: local (LSDA), semilocal (BLYP) e híbrido (B3LYP). Los datos experimentales están tomados de la referencia 11. Todas las cantidades están en eV.

	Grupo 14 (IV-A)											
	HF			LSDA			BLYP			B3LYP		
	NR	QR	exp.	NR	QR	exp.	NR	QR	exp.	NR	QR	exp.
C	10.98	10.88		12.05	11.95		11.36	11.26		11.56	11.45	11.26
Si	7.85	7.76		8.74	8.62		8.11	8.02		8.29	8.20	8.15
Ge	7.55	7.50		8.42	8.38		7.86	7.81		8.02	7.97	7.90
Sn	7.02	6.97		7.88	7.84		7.30	7.26		7.46	7.43	7.34
Pb	6.79	6.64		7.64	7.56		7.05	6.99		7.22	7.13	7.42

	Grupo 17 (VII-A)											
	HF			LSDA			BLYP			B3LYP		
	NR	QR	exp.	NR	QR	exp.	NR	QR	exp.	NR	QR	exp.
F	15.69	15.70		18.01	17.99		17.11	17.08		17.30	17.28	17.42
Cl	12.06	11.86		13.77	13.59		13.04	12.84		13.24	13.04	12.97
Br	10.16	10.94		11.92	12.62		11.15	11.88		11.33	12.07	11.81
I	8.54	9.64		10.22	11.25		9.51	10.55		9.66	10.73	10.45

Tabla 4.2. Afinidades electrónicas no-relativistas (NR) y cuasirelativistas (QR) de los elementos de los grupos 14 y 17 calculados mediante Hartree-Fock (HF) y los funcionales: local (LSDA), semilocal (BLYP) e híbrido (B3LYP). Los datos experimentales están tomados de la referencia 11. Todas las cantidades están en eV.

	Grupo 14 (IV-A)												exp.
	HF			LSDA			BLYP			B3LYP			
	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR	
C	-0.21	-0.25	0.97	0.94	-0.07	-0.09	0.18	0.15	1.26				
Si	0.65	0.60	1.71	1.67	0.85	0.80	1.04	0.98	1.24				
Ge	0.71	0.48	1.86	1.56	1.02	0.72	1.17	0.89	1.20				
Sn	0.55	0.53	1.56	1.54	0.74	0.73	0.93	0.91	1.25				
Pb	0.59	0.44	1.54	1.46	0.75	0.68	0.94	0.85	1.04				
Grupo 17 (VII-A)													
F	-0.30	-0.37	1.97	1.87	0.70	0.59	0.97	0.87	3.40				
Cl	2.14	2.03	3.95	3.85	2.97	2.86	3.19	3.07	3.62				
Br	1.83	2.19	3.66	3.91	2.70	2.99	2.89	3.20	3.36				
I	1.80	2.15	3.58	3.81	2.69	2.93	2.84	3.12	3.06				

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 4.3. Cálculos no-relativistas (NR) y cuasirelativistas (QR) de distancias de enlace, energías de disociación (D_0) que incluyen correcciones por energía de punto cero y frecuencias armónicas (ν) de moléculas diatómicas de halógenos calculadas mediante Hartree-Fock (HF) y los funcionales: local (LSDA), semilocal (BLYP) e híbrido (B3LYP). Los datos experimentales son de la referencia 73.

	HF		LSDA		BLYP		B3LYP		Exp.
	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR	
distancias de enlace / angstroms									
F ₂	1.334	1.3355	1.3854	1.3865	1.4281	1.4298	1.3964	1.3979	1.41193
Cl ₂	1.9788	1.9955	2.0158	2.0327	2.0643	2.0816	2.0313	2.0488	1.987
Br ₂	2.3507	2.283	2.3754	2.3043	2.4285	2.3528	2.3959	2.3237	2.281
I ₂	2.7987	2.7062	2.8231	2.7174	2.8813	2.77	2.8458	2.7409	2.666
energías de disociación (D_0) / kJ-mol ⁻¹									
F ₂	-155.26	-154.63	331.53	331.05	190.93	189.52	141.30	140.37	154.77
Cl ₂	47.80	40.38	322.64	318.42	214.08	208.05	200.28	193.81	239.66
Br ₂	60.72	47.60	291.37	293.51	192.52	196.16	184.25	184.66	190.16
I ₂	70.40	45.21	260.74	257.11	171.03	168.11	167.75	160.05	148.95
frecuencias / cm ⁻¹									
F ₂	1224.37	1223.27	1060.82	1058.32	964.35	960.85	1039.14	1036.35	919.00
Cl ₂	620.96	609.29	550.82	541.16	495.61	486.86	534.80	524.62	559.71
Br ₂	335.78	356.36	306.26	329.96	272.12	297.10	293.82	317.48	323.33
I ₂	224.61	233.94	205.07	220.40	183.51	198.56	197.55	210.90	214.52

Tabla 4.4. Desviaciones absolutas promedio de distancias de enlace, energías de disociación y frecuencias para las moléculas diatómicas de los halógenos, X₂.

	HF		LSDA		BLYP		B3LYP	
	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR
distancias de enlace (angstroms)	0.0721	0.0318	0.0767	0.0365	0.1141	0.0721	0.0886	0.0484
energías de disociación (kJ·mol ⁻¹)	177.5	188.7	118.2	116.7	21.6	22.9	19.4	19.2
frecuencias (cm ⁻¹)	97.29	101.57	44.31	42.59	47.92	39.22	47.88	40.48

Para los tetrahalogenuros se calcularon las geometrías D_{4h} y T_d . En todos los casos las geometrías T_d resultaron ser, efectivamente, las de mínima energía. El grupo puntual elegido para los tetrahalogenuros fue T_d y la multiplicidad para todos fue de uno, es decir, todas las moléculas están en estado de singulete. Como en toda molécula, la energía electrónica debe corregirse aditivamente con la energía de punto cero (ZPE) para incluir los efectos vibracionales que persisten aún en el cero absoluto. Por lo tanto, para cada molécula y para todos los niveles de teoría, se realizaron cálculos de frecuencias armónicas con el fin de caracterizar la naturaleza de los mínimos y evaluar la energía de punto cero (ZPE).

Los resultados para MX_2 se presentan en las tablas 4.5 y 4.6 y los de MX_4 en la tabla 4.7. Con el fin de poder comparar los presentes resultados con otros cálculos de tipo *ab initio* disponibles en la literatura se obtuvieron las desviaciones absolutas promedio respecto de esos otros cálculos así como de datos experimentales⁷⁴. Esto fue posible para los dihalogenuros más no para los tetrahalogenuros ya que únicamente se encontró un cálculo multireferencial en la base de datos especializada en literatura de química cuántica QCLDB⁷⁵. Por lo tanto, para éstos últimos se emplearon resultados de cálculos SCF para obtener las desviaciones absolutas promedio para las distancias de enlace. En la tabla 4.8 aparecen estas comparaciones en donde se observa que, en general, las distancias HF calculadas con la presente metodología son las mejores. Dentro de los métodos con funcionales de la densidad, se obtuvieron distancias de enlace similares con el funcional local y con el híbrido, que en el peor de los casos, quedó a 0.017 Å del resultado HF.

Un comentario aparte merece el resultado obtenido con el funcional semilocal ya que produjo las mayores desviaciones por lo que no se le recomienda para optimizar con la presente metodología la geometría de moléculas similares a las aquí calculadas.

Las variaciones en las distancias de enlace de los dihalogenuros a lo largo del grupo 14 se ilustran adecuadamente con solo presentar los resultados obtenidos con el método Hartree-Fock ya que las tendencias son similares en todos los métodos y éstas concuerdan con las tendencias experimentales. Ver figura 1.

Tabla 4.5. Distancias de enlace no-relativistas (NR), cuasirelativistas (QR) y experimentales de moléculas MX₂, calculadas a nivel Hartree-Fock (HF), local (LSDA), semilocal (BLYP) e híbrido (B3LYP). Las distancias están en angstroms.

	HF		LSDA		BLYP		B3LYP		valores exp. ^a	otros cálculos ^b	Δ (exp. - B3LYP)
	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR			
CF ₂	1.2649	1.2729	1.3009	1.3082	1.3169	1.3246	1.2971	1.3048	1.3035(1) (mw) ⁷⁶	1.347(MR) ⁷⁷ 1.299(CAS) ⁷⁸	-0.0013
CCl ₂	1.6927	1.7106	1.7385	1.7523	1.769	1.7836	1.737	1.7525	1.7157(mw) ⁷⁹	1.756(MR-pol), 1.713(CISD)	-0.0368
CB ₂	1.8776	1.8756	1.9257	1.9143	1.9602	1.9485	1.9242	1.9167	1.74(eldif) ⁸⁰	1.958(MC),	-0.1767
Cl ₂	2.0791	2.1116	2.132	2.1454	2.1679	2.1828	2.1254	2.1496			---
SIF ₂	1.5968	1.5909	1.6283	1.6242	1.6343	1.6305	1.6195	1.6149	1.591(mw) ⁸¹	1.584(CISD) 1.5798(CAS) ⁸²	-0.0239
SiCl ₂	2.067	2.0829	2.097	2.1155	2.118	2.1368	2.0961	2.1138	2.0653(mw) ⁸³	2.073(MP2)	-0.0485
SiBr ₂	2.2728	2.2563	2.3031	2.2821	2.3314	2.3087	2.3068	2.2847	2.24 ⁸⁴	2.257(MP2) ⁸⁵	-0.0447
Sil ₂	2.5186	2.5067	2.5438	2.5229	2.581	2.5589	2.552	2.5324		2.5(HF)	---
GeF ₂	1.7474	1.7549	1.7845	1.7849	1.7942	1.7934	1.7759	1.7771	1.732(mw) ⁸⁶	1.723(MR) ⁸⁷ 1.732(CCSD)	-0.0541
GeCl ₂	2.1964	2.209	2.2217	2.2329	2.2473	2.2586	2.2249	2.2359	2.1694(mw) ⁸⁸	2.191(MR)	-0.0665
GeBr ₂	2.3921	2.369	2.4146	2.3842	2.4487	2.4149	2.4234	2.3919	2.337 ⁸⁹	2.373(MR)	-0.0549
GeI ₂	2.6309	2.6062	2.6459	2.6108	2.6883	2.6479	2.6602	2.6242	2.540(5) ⁹⁰	2.574(MR)	-0.0842
SnF ₂	1.8874	1.9238	1.9163	1.9585	1.92	1.9641	1.9065	1.9477		1.865(MR)	---
SnCl ₂	2.3313	2.3926	2.3544	2.4171	2.371	2.4378	2.3527	2.4166	2.347 (eldif) ⁹¹	2.363(MR) ^c 2.073(MP2)	-0.0696
SnBr ₂	2.5315	2.547	2.5531	2.5628	2.5783	2.588	2.5569	2.567	2.504 ^c	2.535(MR) ^c	-0.063
SnI ₂	2.7693	2.7786	2.7864	2.785	2.821	2.8182	2.7956	2.7955	2.699 ^c	2.738(MR) ^c	-0.0965
PbF ₂	1.9725	1.9998	2.0168	2.0279	2.0196	2.0352	2.0014	2.0183	2.033 (eldif) ⁹²	2.139(MR) 2.047(MP2)	0.0147
PbCl ₂	2.4628	2.4912	2.4932	2.4988	2.5087	2.5234	2.4888	2.505	2.46 ^c	2.542(MR) ^c	-0.045
PbBr ₂	2.6626	2.6402	2.6931	2.6383	2.7183	2.667	2.6942	2.6485	2.6 ^c	2.684(MR) ^c	-0.0485
PbI ₂	2.8989	2.8611	2.9255	2.8493	2.9604	2.8847	2.9324	2.8656	2.79 ^c	2.878(MR) ^c	-0.0756

^a Valores experimentales de espectroscopia de microondas (mw) ó difracción electrónica (eldif). ^b Otros valores teóricos de cálculos multiferenciales (MR), de espacio activo completo (CAS), de interacción de configuraciones (CISD), Moller-Pleset (MP) ó Hartree-Fock (HF). ^c Ver referencia 20.

Tabla 4.6. Ángulos de enlace no-relativistas (NR), cuasirelativistas (QR) y experimentales de moléculas MX₂, calculadas a nivel Hartree-Fock (HF), local (LSDA), semilocal (BLYP) e híbrido (B3LYP). Los ángulos están en grados.

	HF		LSDA		BLYP		B3LYP		valores exp. ^a	otros cálculos ^b	Δ (exp. - B3LYP)
	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR			
	CF ₂	105.0	104.7	104.0	103.8	104.2	103.9	104.4			
CCl ₂	110.3	109.9	108.8	108.6	109.2	109.0	109.4	109.1	(mw) 109.2 ¹	104.7(CAS) 109.4(MR) 109.4(CISD)	0.1
CBr ₂	114.4	110.8	112.2	109.5	112.7	110.3	112.9	110.2	114	110.6(MR)	3.8
Cl ₂	120.0	112.6	116.4	110.9	116.9	112.2	117.5	111.9			---
SiF ₂	99.0	98.8	99.9	99.7	100.8	100.7	100.3	100.2	100.8	99.9(CISD) 99(CAS)	0.6
SiCl ₂	101.2	101.1	101.0	101.2	102.4	102.7	101.8	102.0	101.3	101.7(MP2)	-0.7
SiBr ₂	103.3	102.0	102.6	102.0	104.4	103.8	103.8	103.0	103	102.2(MP2)	0
SiI ₂	105.8	103.4	105.4	103.4	107.2	105.7	106.4	104.6	102.1	103(HF)	---
GeF ₂	96.3	96.4	97.5	97.6	98.3	98.4	97.8	97.8	97.2	97.1(MR) 97.6(CCSD)	-0.6
GeCl ₂	99.7	99.8	99.7	100.0	101.5	101.7	100.6	100.9	99.9	100.5(MR)	1
GeBr ₂	101.8	101.1	101.3	101.1	103.4	103.2	102.6	102.3	101.2	101.8(MR)	-1.1
GeI ₂	104.4	102.7	104.3	103.1	106.5	105.5	105.5	104.4	102.1	102.8(MR)	-2.3
SnF ₂	95.3	94.6	96.9	95.8	97.5	96.4	97.0	96.0	99	92(MR)	---
SnCl ₂	98.2	97.7	98.5	97.9	100.1	99.7	99.3	98.9	99	98.4(MR) ^c 101.7(MP2)	0.1
SnBr ₂	100.2	98.8	99.6	98.7	101.9	100.9	101.0	100.0	98.6 ^c	99.7(MR) ^c	-1.4
SnI ₂	102.4	100.5	102.1	100.7	104.5	103.3	103.5	102.3	103.5 ^c	100.9(MR) ^c	1.2
PbF ₂	93.5	95.4	94.3	95.4	94.7	95.8	94.5	95.8	97.8	98.5(MR) 96.7(MP2)	2.0
PbCl ₂	96.1	99.1	96.1	98.6	97.7	100.4	97.0	99.8	96 ^c	100.8(MR) ^c	-3.8
PbBr ₂	97.9	100.1	96.8	99.2	99.1	101.5	98.4	100.8	98.8 ^c	101.5(MR) ^c	-2
PbI ₂	100.0	101.6	99.2	101.1	101.8	103.9	100.8	103.0	99.7 ^c	103.6(MR) ^c	-3.3

^a Valores experimentales de espectroscopia de microondas (mw). ^b Otros valores teóricos de cálculos multireferenciales (MR), de espacio activo completo (CAS), de interacción de configuraciones (CISD), Moller-Pleset (MP) ó Hartree-Fock (HF). ^c Ver referencia 20.

Tabla 4.7. Distancias de enlace no-relativistas (NR), cuasirelativistas (QR) y experimentales de moléculas MX₄, con simetría T_d, calculadas a nivel Hartree-Fock (HF), local (LSDA), semilocal (BLYP) e híbrido (B3LYP). Las distancias están en angstroms.

	HF				LSDA				BLYP				B3LYP				valores exp. ^a		otros cálculos ^b	
	NR		QR		NR		QR		NR		QR		NR		QR		exp. ^a	otro	cálculos ^b	
	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR				
CF ₄	1.2887	1.2928	1.3164	1.3195	1.3341	1.338	1.3176	1.3214	1.319 ⁹³	1.301(HF)										
CCl ₄	1.7517	1.7661	1.7697	1.7819	1.8031	1.8167	1.7808	1.7942	1.769 ⁹⁴	1.765(HF) ⁹⁵										
CBr ₄	1.9716	1.9358	1.982	1.9449	2.0241	1.9851	1.9992	1.9616	1.942	1.934(HF)										
Cl ₄	2.228	2.1866	2.2308	2.1872	2.2813	2.2361	2.2528	2.21	2.1 ⁹⁶	2.162(MR)										
SiF ₄	1.565	1.5485	1.5838	1.5762	1.5903	1.5826	1.5776	1.5699	1.552	1.557(HF)										
SiCl ₄	2.0124	2.0246	2.0318	2.0457	2.0505	2.0646	2.0332	2.0466	2.019	2.025(MP2) ⁹⁷										
SiBr ₄	2.2344	2.1999	2.2471	2.2146	2.2763	2.2403	2.2559	2.2204	2.183 ^c	2.19(HF) ^c										
SiI ₄	2.5032	2.4612	2.5058	2.4661	2.5473	2.5044	2.523	2.4809												
GeF ₄	1.6856	1.6887	1.7291	1.7272	1.7379	1.7358	1.7191	1.7183	1.71 ⁹⁸	1.727(MP2)										
GeCl ₄	2.1166	2.1291	2.1475	2.1607	2.1715	2.1862	2.1485	2.1623	2.113 ^c	2.32(HF) ⁹⁹										
GeBr ₄	2.3331	2.2961	2.3536	2.3196	2.3903	2.3522	2.3643	2.3269	2.272 ^c	2.27(HF) ^c										
GeI ₄	2.597	2.5473	2.6072	2.56	2.6576	2.6052	2.6275	2.5768	2.507											
SnF ₄	1.8329	1.8589	1.8697	1.905	1.8734	1.9103	1.8587	1.892	1.88	1.87(HF)										
SnCl ₄	2.2504	2.3012	2.2806	2.3396	2.2959	2.3598	2.2769	2.3358	2.28	2.317(HF)										
SnBr ₄	2.4613	2.4581	2.4857	2.4884	2.5127	2.5142	2.4901	2.4898	2.44(eldif) ¹⁰⁰											
SnI ₄	2.7174	2.6994	2.7309	2.7179	2.7711	2.7565	2.7446	2.7286	2.64(eldiff)											
PbF ₄	1.9203	1.9162	1.97	1.9805	1.9724	1.9883	1.9538	1.9624	2.43	1.972(MP2)										
PbCl ₄	2.3797	2.3837	2.4184	2.4383	2.4317	2.4676	2.4102	2.4342		2.345(MP2) ¹²										
PbBr ₄	2.5904	2.5407	2.6237	2.5839	2.6489	2.6197	2.6242	2.5868												
PbI ₄	2.8433	2.7789	2.8657	2.8079	2.9041	2.8571	2.8756	2.8218												

^a Valores experimentales de difracción electrónica (eldiff). ^b Otros valores teóricos de cálculos multireferenciales (MR), de espacio activo completo (CAS), de interacción de configuraciones (CISD), Moller-Pleset (MP) ó Hartree-Fock (HF). ^c Ver referencia 101.

Tabla 4.8. Desviaciones absolutas promedio de las distancias y ángulos de enlace de MX₂ y MX₄, con respecto a los valores experimentales y otros cálculos teóricos.

	HF		LSDA		BLYP		B3LYP	
	otros cálculos teóricos	valores experimentales	otros cálculos teóricos	valores experimentales	otros cálculos teóricos	valores experimentales	otros cálculos teóricos	valores experimentales
distancias MX ₂ / angstroms	0.037	0.042	0.043	0.055	0.052	0.079	0.043	0.059
ángulos MX ₂ / grados	1.0	1.3	1.1	1.2	1.4	1.9	1.0	1.5
distancias MX ₄ / angstroms	0.033	0.026	0.037	0.038	0.057	0.065	0.041	0.042

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

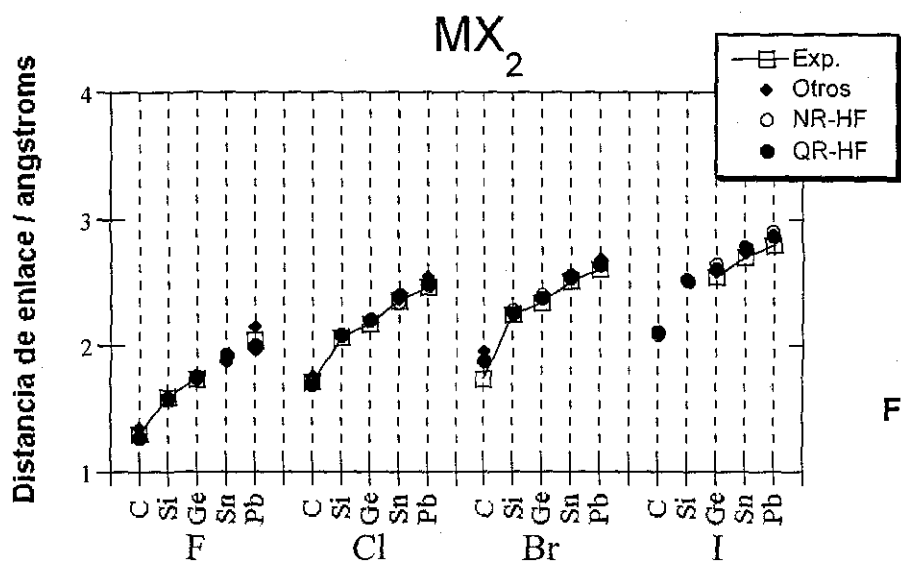


Figura 1

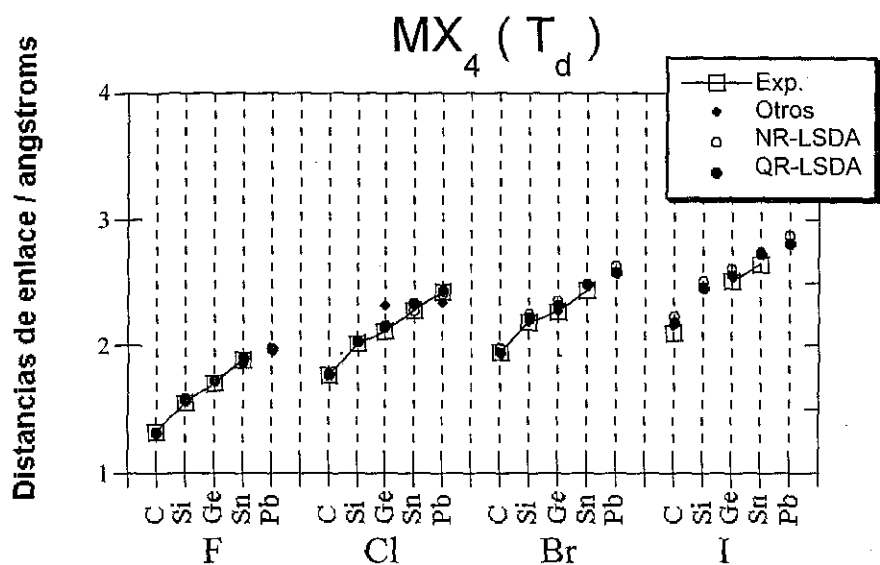


Figura 2

Un hecho que sobresale de la figura 1 es que, con excepción de CBr₂, todos los resultados se ajustan aceptablemente bien a los valores experimentales. En vista de que las demás distancias calculadas concuerdan, también con aquellas reportadas en otros cálculos teóricos de alta calidad, se propone la revisión de la distancia de enlace experimental para el CBr₂ ya que la reportada resulta demasiado pequeña. De hecho, la evidencia computacional ha motivado ya la redeterminación experimental de la geometría de otros dihalogenuros como la del GeBr₂ y los resultados publicados del presente trabajo han

servido de apoyo para que otros autores^{102,7} concluyan que, actualmente, en lo que a ángulos de enlace se refiere, los resultados computacionales son más confiables que los experimentales. Para las distancias de enlace ocurre lo contrario ya que las diferencias experimento-cálculo todavía están por encima de la incertidumbre experimental.

De manera equivalente, se presentan los resultados obtenidos para los tetrahalogenuros por medio del método LSDA. Ver figura 2.

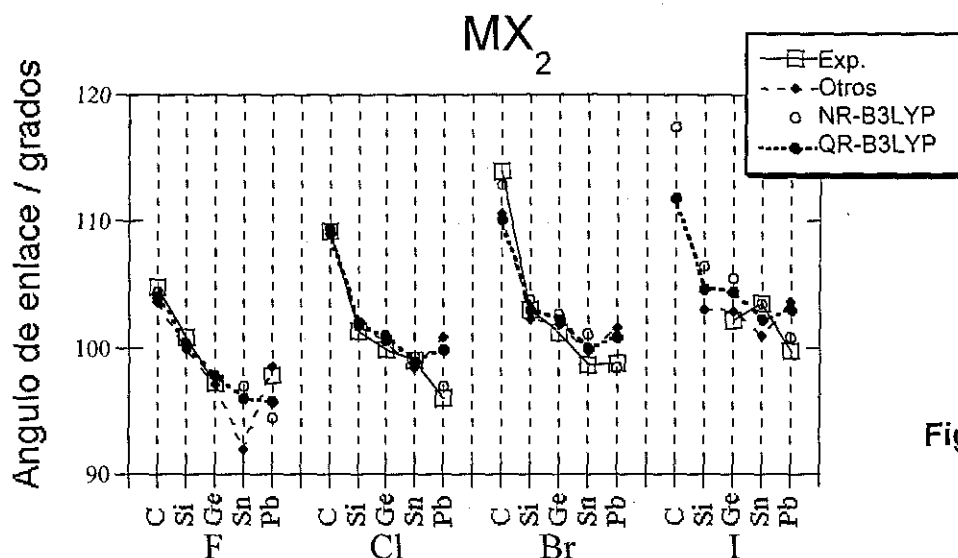


Figura 3

La figura 3 presenta la tendencia de los ángulos de enlace en las moléculas MX₂ con los métodos NR-B3LYP y QR-B3LYP. Los otros métodos muestran tendencias igualmente satisfactorias. Las mayores desviaciones se presentaron, nuevamente, en los resultados del funcional semilocal. Los resultados para los halogenuros de Si y Ge quedaron muy cercanos a los experimentales, en particular los de tipo relativista. Para cada elemento del grupo 14, el ángulo de enlace del dihalogenuro se incrementa al ir desde el flúor hacia el yodo. Por otra parte, si se fija el halógeno, se observa que el ángulo disminuye. Los fluoruros presentan una disminución monótona, mientras que para los demás halogenuros, se presenta un mínimo en el ángulo de enlace para el SnX₂ según los cálculos que emplean el pseudopotencial cuasirelativista.

Otra característica interesante es que las correcciones relativistas para los ángulos de enlace de CBr₂ y Cl₂ son significativas. Para esas dos moléculas, la relatividad reduce considerablemente el ángulo de enlace. De nuevo se presenta aquí la misma disparidad

entre el valor experimental con los resultados de este trabajo así como de otros cálculos teóricos de alta calidad por lo que se concluye que las determinaciones estructurales de estas moléculas son erróneas.

La contracción relativista del ángulo de enlace mencionada para los dihaluros de carbono se revierte en el caso de los de plomo. En la figura 3 se observa que el ángulo de enlace cuasirelativista de los PbX_2 es mayor que el predicho por los cálculos no relativistas. Esta conducta se presenta en todos los métodos teóricos utilizados aquí. Por lo que puede concluirse que, en lo que a ángulos de enlace respecta, los efectos relativistas son importantes en CBr_2 , Cl_2 y en todos los PbX_2 . Las diferencias entre las tendencias no relativistas de las relativistas son notables en los halocarbonos pero persisten de manera menos acentuada en el resto de los halogenuros del grupo.

Por lo anteriormente expuesto se puede decir que, dentro de la aproximación por pseudopotenciales, los métodos más adecuados para la obtención de geometrías óptimas de compuestos como los aquí estudiados son HF y LSDA, aunque B3LYP no se aleja mucho de los resultados arrojados por los otros dos.

4.2.2 Energías de disociación

Esta sección es la primera de tres que abordan el análisis de las diferencias de energía de una serie de reacciones que son importantes para el estudio de la estabilidad de la valencia de los elementos del grupo 14. En las tablas A.1 a A.4 del apéndice pueden consultarse las energías totales no relativistas y cuasireativistas así como las energías de punto cero calculadas para MX_2 y MX_4 .

Para la discusión de los cálculos relativistas se usarán las energías que incorporan tanto la corrección por energía de punto cero como la corrección atómica por espín-órbita. Las correcciones atómicas por espín-órbita fueron tomadas de la literatura¹⁰³.

Primeramente se analizará, la diferencia de energía de la reacción de disociación siguiente:



Se obtuvieron tendencias similares entre MX_2 y MX_4 para las energías de disociación por lo que solamente se discutirán los resultados para MX_4 . Consultar los apéndices para el caso de MX_2 .

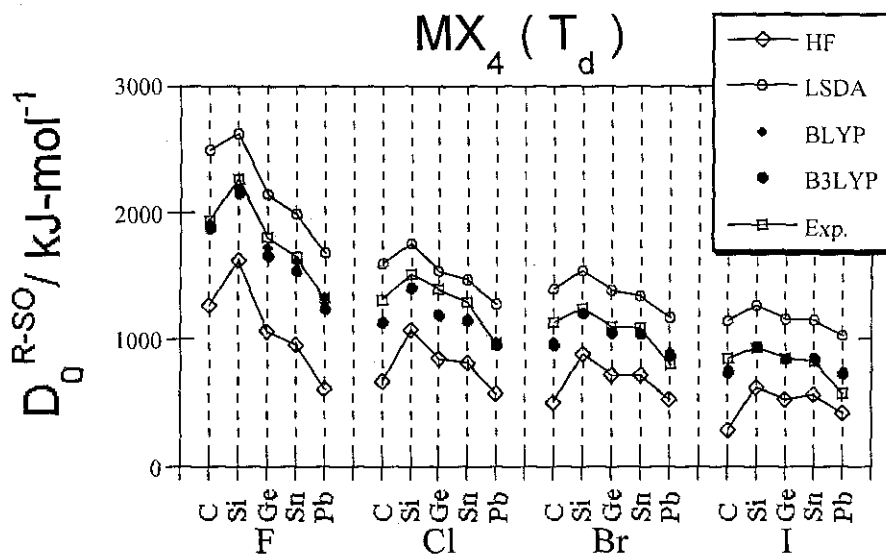


Figura 4

Una característica general que sobresale al observar la figura 4 es que las energías de disociación son subestimadas por HF, sobreestimadas por LSDA, en tanto que para BLYP y B3LYP presentan comportamientos muy cercanos, lo cual no deja de ser algo sorprendente debido a que precisamente una de las diferencias importantes entre los funcionales de intercambio y correlación semilocal e híbrido es el diferente tratamiento del comportamiento asintótico del potencial, el cual es relevante en las energías de disociación. Sería interesante probar otros funcionales híbridos (B3P86, B3PW91, BHandH, etc.) para determinar si esta similitud persiste. En cambio, la sobreestimación que presenta LSDA es un hecho bien documentado^{104,105,106}.

En la figura 4 otro hecho que conviene hacer notar es que para todos los tetrahalogenuros se presenta un máximo para la energía de disociación del SiX_4 .

Para poder establecer una referencia con los resultados de los cálculos aquí presentados, se calcularon las energías de disociación de enlace promedio (BDE) a partir de las energías de disociación (D_0), correspondientes a MX_m , de acuerdo con:

$$BDE = D_0/m \quad (4.2)$$

Las energías de disociación medias (BDEs) son importantes para la modelación de varias reacciones. Sin embargo, como lo comenta Huheey¹⁰, no es una tarea sencilla establecer de manera experimental las energías de disociación ya que la magnitud de éstas se encuentra íntimamente ligada al fenómeno mismo de la disociación y a las condiciones experimentales en que ésta se realice. Esto es particularmente cierto en las moléculas poliatómicas. No obstante, si se establece un conjunto de referencia y se promedian datos, se puede llegar a un conjunto de valores que reflejen de manera significativa las diferencias relativas en las energías de enlace, aunque esto no siempre resulta factible. Por lo tanto, el disponer de un conjunto de BDEs producto de cálculos teóricos de alta calidad, permite establecer la exactitud de los datos reportados en la literatura ante la falta de homogeneidad en la veracidad de las energías de disociación experimentales.

En la tabla 4.9 se presentan las BDEs calculadas para MX_2 y MX_4 junto con las experimentales. Al igual que para las D_0 , se observa que HF las subestima, LSDA las sobreestima mientras que BLYP, B3LYP y los datos experimentales resultan similares entre sí. A diferencia de Hartree-Fock, que predice para los halogenuros de Sn y Pb tendencias totalmente diferentes a las experimentales, los tres funcionales aquí utilizados las reproducen correctamente.

Las desviaciones absolutas promedio de las BDEs relativistas corregidas por ZPE y SO respecto de los resultados experimentales, en kJ/mol, son:

	HF	LSDA	BLYP	B3LYP
MX_2	151.0	85.3	19.7	23.4
MX_4	158.2	57.1	33.1	37.2

Tabla 4.9. Energías de enlace medias obtenidas a partir de las energías de disociación de MX₂ y MX₄, calculadas a nivel Hartree-Fock (HF), local (LSDA), semilocal (BLYP) e híbrido (B3LYP). Incluyen correcciones por energía de punto cero y por espín-órbita. Todas las cantidades están en kJ·mol⁻¹.

enlace	HF		LSDA		BLYP		B3LYP		experimental	
	MX ₂	MX ₄	MX ₂	MX ₄	MX ₂	MX ₄	MX ₂	MX ₄	MX ₂	MX ₄
CF	310.63	314.16	668.49	621.73	520.78	476.89	503.53	468.25	485	485
CCl	166.93	163.06	454.00	397.69	338.24	283.89	324.63	280.48	328	328
CBr	108.09	109.24	391.68	335.61	285.48	231.18	268.92	226.25	285	285
Cl	32.71	41.14	313.53	257.82	214.54	160.94	195.00	154.75	213	213
SiF	396.49	405.70	683.31	652.50	572.72	544.85	560.20	538.45	565	565
SiCl	272.92	265.05	482.80	436.51	391.54	344.95	387.93	348.33	381	381
SiBr	218.72	205.39	421.45	371.04	336.44	285.17	331.90	287.48	310	310
SiI	142.36	126.63	340.49	286.90	259.10	204.19	253.18	205.45	234	234
GeF	291.81	260.69	597.99	527.87	491.01	424.38	471.28	410.10	481	452
GeCl	234.90	202.56	447.73	378.09	358.74	289.38	353.11	289.70	385	349
GeBr	193.15	159.50	395.79	326.71	312.64	243.62	307.07	243.68	325	276
GeI	128.15	97.02	323.68	256.80	243.62	176.85	237.57	176.54	264	212
SnF	257.43	228.39	548.41	484.54	450.98	391.01	430.97	375.33	481	414
SnCl	220.19	190.93	418.89	355.42	337.92	275.65	332.63	275.04	386	323
SnBr	184.30	156.36	371.44	310.47	295.39	235.12	290.79	235.20	329	273
SnI	125.08	101.14	303.85	246.92	229.57	172.85	225.16	173.40	261	205
PbF	180.03	121.12	473.95	392.65	378.28	302.59	356.63	281.27	394	331
PbCl	167.58	111.32	364.75	287.62	286.36	212.58	280.53	207.04	304	243
PbBr	137.57	86.97	321.70	250.47	248.10	179.83	243.41	175.69	260	201
PbI	84.91	44.56	259.27	197.10	187.03	127.56	183.11	124.74	205	142

Otros autores han calculado las BDEs para algunos de los dihalogenuros mediante cálculos multireferenciales (MRCI)¹⁰⁷. Como puede observarse de la figura 5a, las tendencias son similares entre éstos y los obtenidos con B3LYP. Respecto de las tendencias experimentales, vale la pena comentar que, a diferencia de los valores reportados por Huheey, las BDEs para los dihalogenuros de Sn son menores que las de Ge. Mientras que, según Huheey, éstas son casi iguales. En el caso de los tetrahalogenuros la correspondencia es más evidente, ver figura 5b.

Los casos más discrepantes entre los resultados QR-B3LYP con los experimentales se presentaron en CCl₄, CBr₄ y Cl₄. Por último, hay que mencionar que de todos los halogenuros calculados, las mayores energías de disociación y las mayores energías de disociación medias, fueron las de los SiX_m.

Con base en lo anterior se puede afirmar que la combinación DFT con pseudopotenciales reproduce las tendencias experimentales del grupo para esta

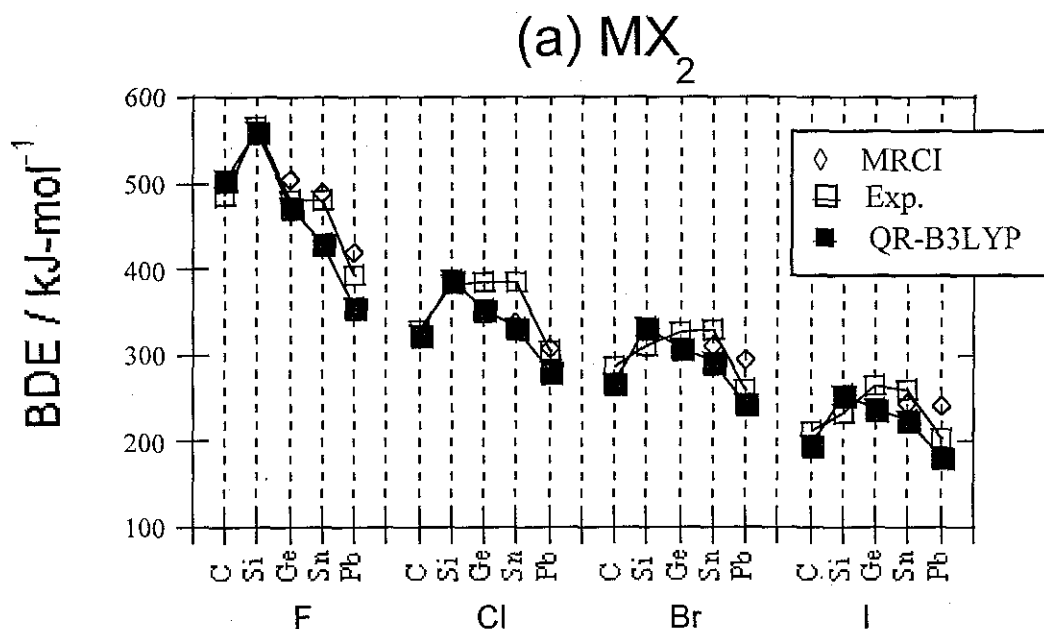


Figura 5a

propiedad, siendo los funcionales semilocal e híbrido los que dan los mejores valores para estas diferencias de energía.

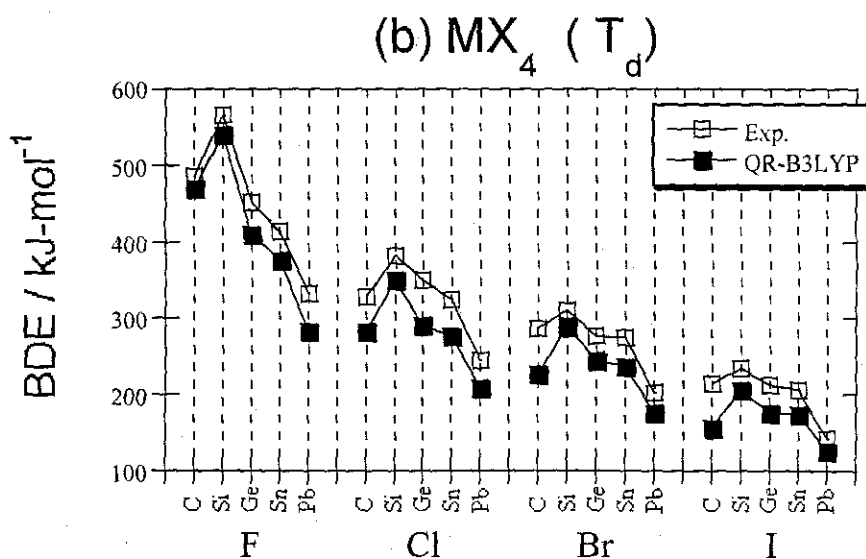


Figura 5b

4.2.3 Energías de dismutación.

La reacción de dismutación siguiente:



ha sido utilizada ampliamente por varios autores¹⁰⁸ para analizar la preferencia en la valencia que exhiben algunos grupos de la tabla periódica. Dado que en estas reacciones un átomo se oxida y otro, del mismo tipo, se reduce, es posible analizar tanto los efectos del halógeno como la naturaleza misma del átomo M sobre la valencia que éste habrá de adoptar. En la tabla 4.10 se presentan los valores obtenidos para las energías de dismutación con las correcciones por energía de punto cero y espín-órbita incorporadas. Ver figura 6.

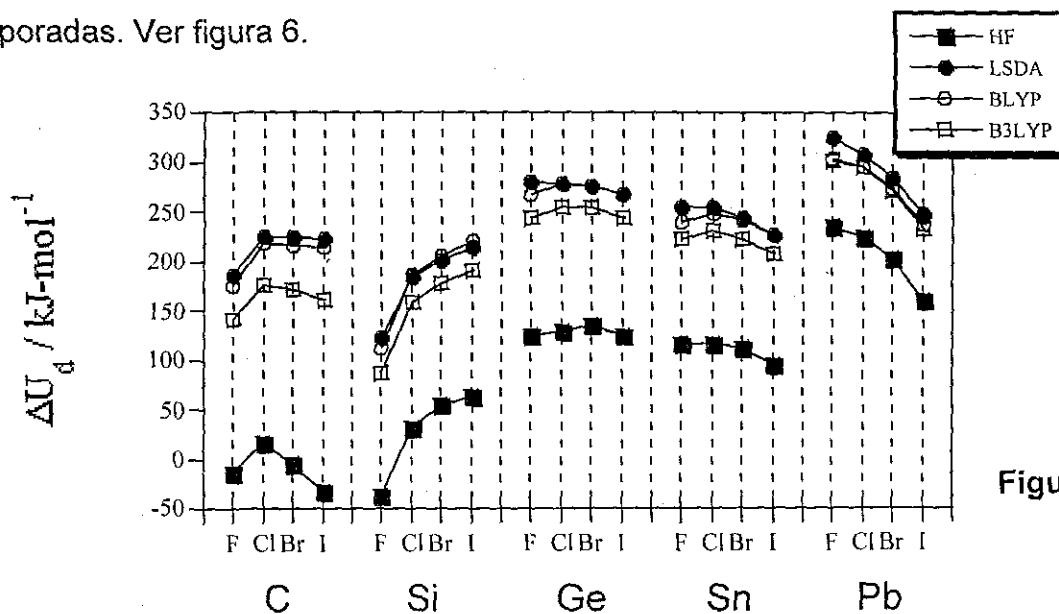


Figura 6

Tabla 4.10. Energías de dismutación, calculadas a nivel Hartree-Fock (HF), local (LSDA), semilocal (BLYP) e híbrido (B3LYP). Incluyen correcciones por energía de punto cero y por espín-órbita. Todas las cantidades están en kJ mol^{-1} .

Molécula	HF	LSDA	BLYP	B3LYP
CF_2	-14.1	186.9	175.5	141.0
CCl_2	15.4	225.1	217.3	176.5
CBr_2	-4.6	224.2	217.1	170.6
Cl_2	-33.7	222.7	214.3	160.9
SiF_2	-36.8	123.2	111.4	87.0
SiCl_2	31.5	185.0	186.2	158.3
SiBr_2	53.3	201.5	205.0	177.6
SiI_2	62.9	214.3	219.5	190.8
GeF_2	163.0	318.9	305.0	283.2
GeCl_2	167.8	317.0	315.9	292.1
GeBr_2	173.1	314.8	314.5	292.0
GeI_2	163.0	305.9	305.5	282.6
SnF_2	193.3	332.5	316.9	299.6
SnCl_2	194.1	330.9	326.1	307.3
SnBr_2	188.9	320.9	318.1	299.4
SnI_2	172.8	304.7	303.9	284.1
PbF_2	466.9	556.4	534.0	532.7
PbCl_2	456.3	539.8	526.4	525.2
PbBr_2	433.8	516.2	504.3	502.1
PbI_2	392.8	480.0	469.2	464.8

Contrariamente al comportamiento esperado para una reacción que involucra a un átomo aislado, las diferencias de energía obtenidas mediante LSDA están muy cercanas numéricamente a las predichas por el funcional semilocal. Al ir descendiendo por la tabla periódica, las diferencias entre las energías de dismutación predichas por DFT se van haciendo menores.

También puede notarse que las energías de dismutación según HF son severamente subestimadas, volviéndose aún negativas en algunos casos.

Como ya se mencionó antes, se ha argumentado que es posible alcanzar una explicación plausible entre las diferencias de las valencias que adoptan los elementos de la primera y sexta fila mediante el análisis tanto del signo como de los valores relativos de las energías de las reacciones de dismutación. Cuando esta reacción es

exotérmica ($\Delta U_d < 0$), implica que el átomo M es más estable en el tetrahalogenuro, mientras que si la reacción es endotérmica ($\Delta U_d > 0$) entonces es el dihalogenuro el más estable. En la figura 7a se presentan las energías de dismutación obtenidas mediante QR-B3LYP corregidas por ZPE y SO para los elementos del grupo 14. Dado que todas ellas son positivas, se concluye que para todos los elementos pertenecientes a este grupo la valencia preferida es dos, lo cual está en desacuerdo con la evidencia experimental. Sin embargo si se incluye, aunque sea parcialmente, el efecto de agregación sustrayendo la energía de dimerización³⁰, se obtiene el comportamiento mostrado en la figura 7b. En ésta destaca fácilmente la mayor estabilidad del carbono como tetrahalogenuro en contraste con el plomo para el cual resulta más estable el dihalogenuro. Hay que observar que germanio y estaño quedan en la frontera lo que es consistente con las observaciones de una variedad de compuestos di y tetravalentes para estos elementos del grupo 14.

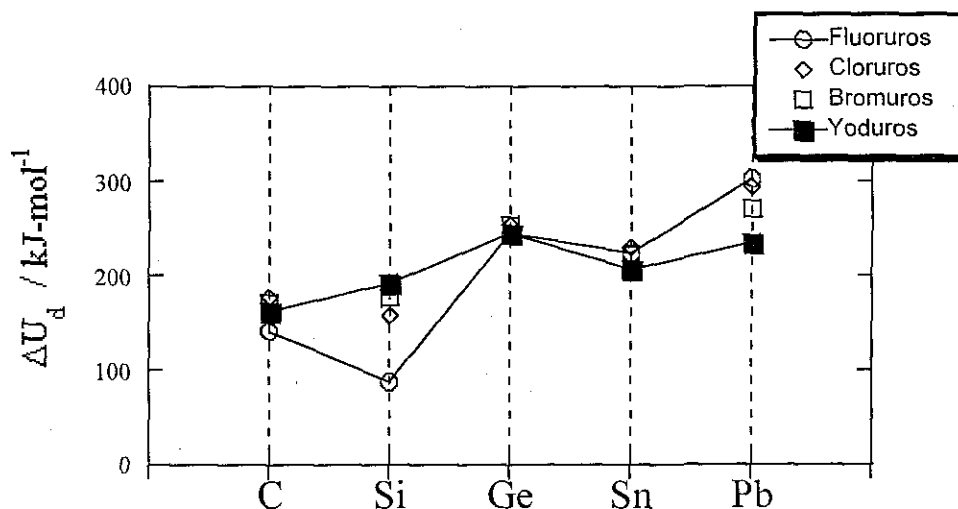


Figura 7a

En la preferencia de la valencia, además de los efectos de agregación simple incorporados aquí, hay más factores involucrados tales como las energías de red, los factores entrópicos y la estabilidad cinética. No obstante, del análisis de las energías de dismutación, ΔU_d emerge como un parámetro relevante de la energética del enlace.

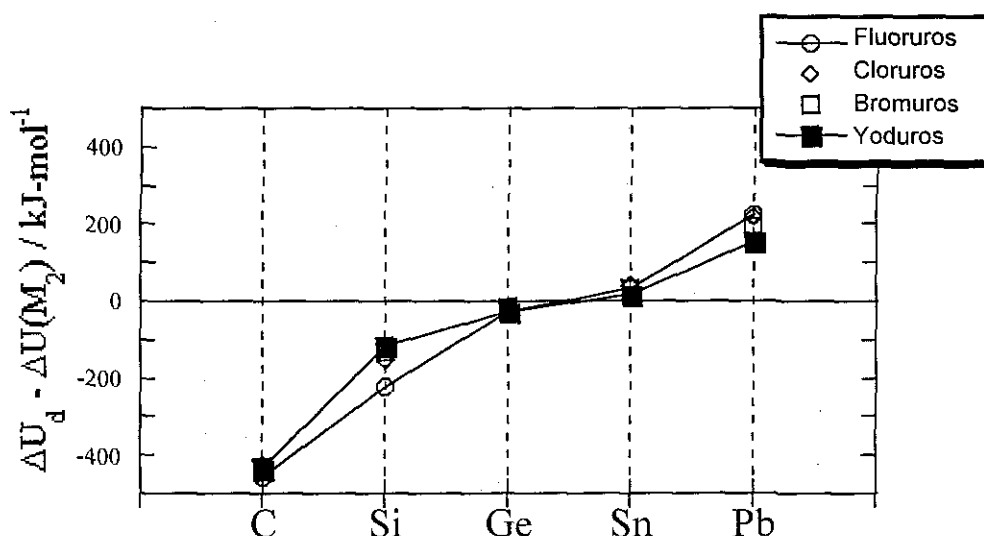


Figura 7b

4.2.4 Reacciones redox de esfera interna

Para cerrar la discusión respecto a la energética, se consideran las siguientes dos reacciones llamadas isodésmicas que son todas aquellas en las que el número y tipo de enlace permanece constante lo que permite aprovechar la cancelación de errores tanto en los reactivos como en los productos:



La reacción 4.4 mide la tendencia relativa de los tetrafluoruros más pesados para oxidar al CF_2 . En cambio, la reacción 4.5, permite evaluar la habilidad del PbF_4 para oxidar a los dihalogenuros de plomo más pesados que éste. Los cambios de energía interna de esas reacciones se presentan en la tabla 4.11. Para el primer grupo de reacciones puede notarse que el poder oxidante se incrementa hacia abajo en el grupo. Es también notable que esta tendencia se incrementa cuando la relatividad es tomada en cuenta. El especial comportamiento endotérmico de la reacción con SiF_4 es consistente con la alta estabilidad mostrada por este tetrahalogenuro con respecto a los demás. Para apoyar esta afirmación se grafican en la figura 8 los calores de formación experimentales y los calculados a 0 K para los tetrafluoruros. De esta figura es claro que SiF_4 exhibe la reacción de formación más exotérmica.

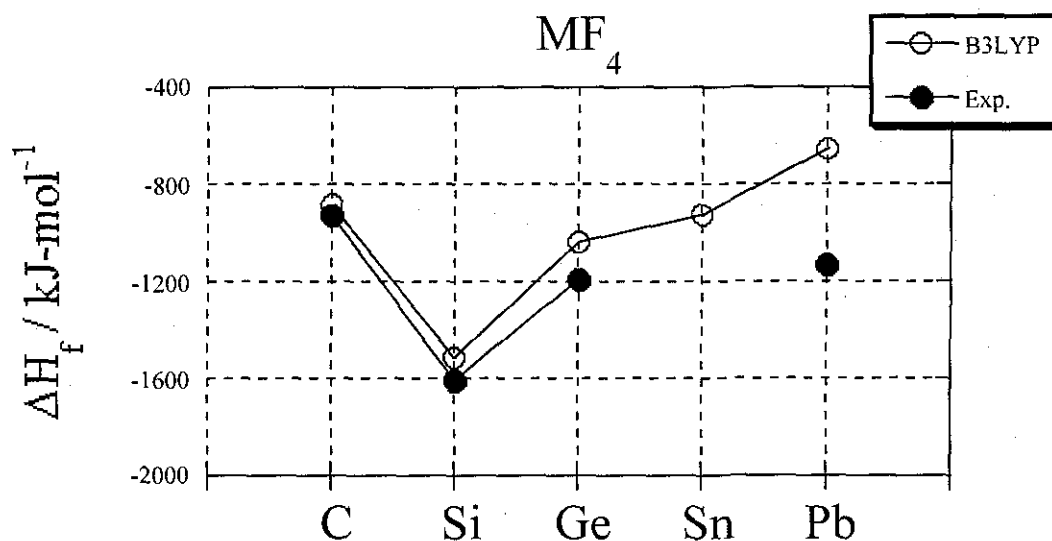


Figura 8

Los resultados para el segundo grupo de reacciones muestran que los halogenuros más pesados son más fácilmente oxidados por el PF_4 respecto de los ligeros. En este caso el factor determinante es que la energía de enlace $\text{Pb(II)} - \text{F}$ es mayor que la correspondiente para $\text{Pb(IV)} - \text{F}$, como puede verse en la tabla 4.9. Esto último es consistente también con las conclusiones alcanzadas por Schleyer, ver página 13. Para esta reacción, al igual que para la reacción anterior, la relatividad hace a esas reacciones más exotérmicas. Ver tabla 4.11.

Tabla 4.11. Energías internas no-relativistas (NR) y cuasirelativistas (QR) para reacciones redox de esfera interna de halogenuros del grupo 14. Las energías están en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

M	reacción 4.4		X	reacción 4.5	
	NR	QR		NR	QR
C					
Si	151.4	167.3	F	----	----
Ge	-161.7	-168.0	Cl	15.0	-7.5
Sn	-112.7	-226.4	Br	-11.8	-30.6
Pb	-161.2	-453.9	I	-39.5	-67.9

4.3 Efectos relativistas.

Los efectos de las contribuciones escalares relativistas y de la naturaleza del funcional de energía de intercambio y correlación en los parámetros energéticos de los halogenuros del grupo 14 se presentan y analizan a continuación.

La corrección relativista sobre una propiedad se designará como $\Delta_R(\text{propiedad})$ y se estima de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\Delta_R(\text{propiedad}) = \text{propiedad}^{\text{relativista}} - \text{propiedad}^{\text{no-relativista}} \quad (4.6)$$

El efecto de las contribuciones escalares relativistas sobre las geometrías moleculares de MX_2 y MX_4 (T_d) puede apreciarse en la figura 9. En ésta puede verse que, en general, las más importantes contracciones del enlace se presentan en los bromuros y yoduros. Para los fluoruros y los cloruros, la relatividad produce un alargamiento, siendo mayor en los halogenuros de estaño. Los enlaces de los bromuros y yoduros van contrayéndose al ir descendiendo por el grupo 14 excepto para el Sn. En el caso de los tetrahalogenuros con simetría T_d y, más específicamente, para bromuros y yoduros, las contracciones de los enlaces para C, Si y Ge son considerablemente mayores que aquellas observadas en los dihalogenuros. No son muy grandes las diferencias en los resultados que presentan los distintos funcionales de intercambio y correlación para las distancias de enlace. En cambio sí se presentaron diferencias grandes en algunos

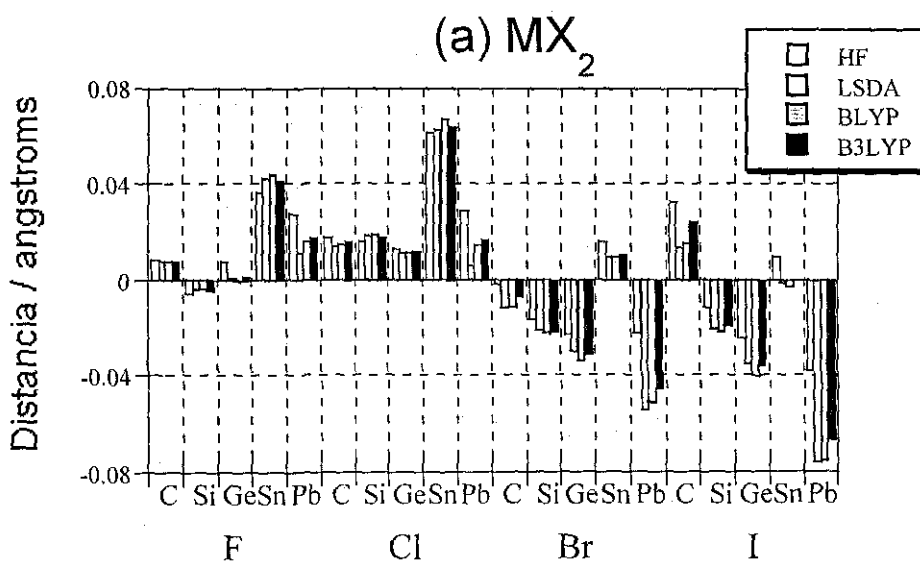


Figura 9a

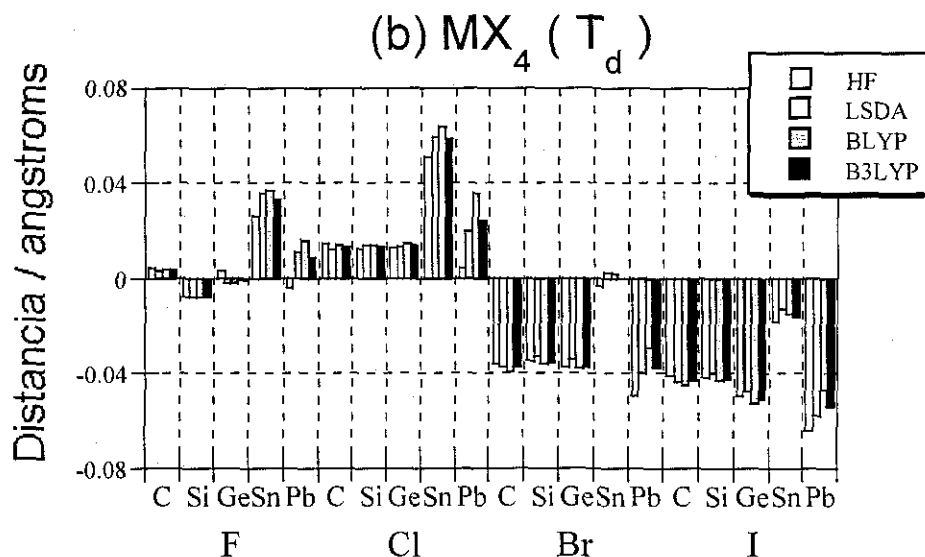


Figura 9b

casos entre los resultados de HF y DFT, ver el PbX_2 figura 9a y PbX_4 en la 9b. Como se puede ver, el Sn claramente se aleja de la tendencia esperada para la contracción del enlace conforme uno avanza a lo largo del grupo 14. Este comportamiento anómalo puede implicar que el pseudopotencial empleado para estaño deba ser revisado o bien que está presente un posible efecto de polarización del core en los compuestos de estaño. Ambos aspectos merecen un análisis más detallado.

El efecto de la relatividad en los ángulos de enlace de los dihalogenuros se presenta en la figura 10. Para los halógenos pesados (Br y I), y del C al Sn, las contribuciones escalares relativistas hacen los ángulos de enlace de esas moléculas más pequeños que aquellos predichos con pseudopotenciales no-relativistas. El Cl_2 presenta la mayor contracción. A nivel HF, el ángulo de enlace del yoduro de carbono disminuye casi 8 grados mientras que los métodos DFT predicen una contracción de alrededor de 5 grados. Esta reducción relativista del ángulo de enlace de los dihalogenuros que van del carbono al estaño es independiente del método teórico empleado para optimizar las estructuras. Como era de esperarse, la relatividad tiene un efecto mínimo en los dihalogenuros ligeros, es decir, difluoruros y dicloruros de carbono a germanio. En cambio los dihalogenuros de plomo muestran un comportamiento completamente diferente ya que para todos ellos ocurre un incremento en el ángulo de enlace

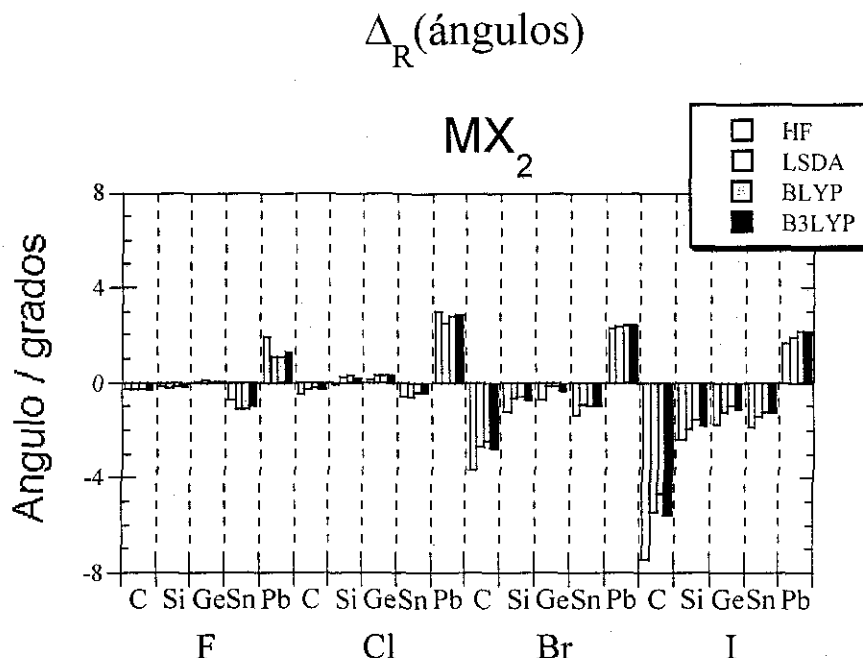


Figura 10

cuando se emplea el pseudopotencial cuasirelativista sin importar el método empleado para optimizar su geometría.

El mayor incremento relativista se presenta en el $PbCl_2$, con alrededor de 3 grados. Para los halogenuros más pesados (bromuros y yoduros) el incremento es de aproximadamente 2 grados.

4.4 Efectos del funcional de intercambio y correlación.

Para tener una idea del efecto global tanto de las inhomogeneidades en la densidad, así como del comportamiento asintótico del potencial efectivo de Kohn-Sham en el cálculo de los parámetros energéticos y moleculares se evaluaron expresiones como la siguiente:

$$\Delta_{DFT-HF}(\text{propiedad}) = \text{propiedad}_{DFT}^{\text{no-relativista}} - \text{propiedad}_{HF}^{\text{no-relativista}} \quad (4.7)$$

Este análisis simplemente pretende conocer las tendencias que se obtienen al usar diferentes funcionales en el cálculo de parámetros energéticos y moleculares de los halogenuros del grupo 14. Conviene, por tanto, mencionar que expresiones similares a

la 4.7 en las que propiedad = energía total, ya han sido empleadas con anterioridad¹⁰⁹ para medir la contribución a la energía de correlación no-relativista pura con métodos como Moller-Plesset, Coupled Cluster así como funcionales híbridos.

No obstante la expresión 4.7 no es una definición apropiada para poder evaluar y analizar el efecto de la correlación en la teoría de Kohn-Sham⁵⁰ como ya fue comentado en la sección 3.2.1 del capítulo de metodología.

Los valores de $\Delta_{\text{DFT-HF}}$ para las distancias de enlace de MX_2 y MX_4 se presentan en las figuras 11a y 11b. Se nota primeramente que todos los métodos DFT no-relativistas predicen distancias de enlace mayores que HF. Es interesante notar que la tendencia

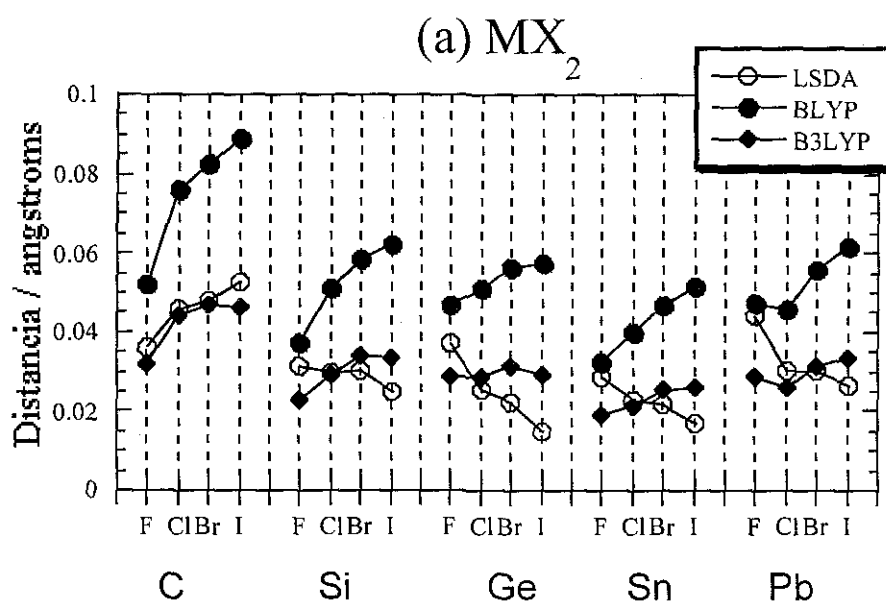


Figura 11a

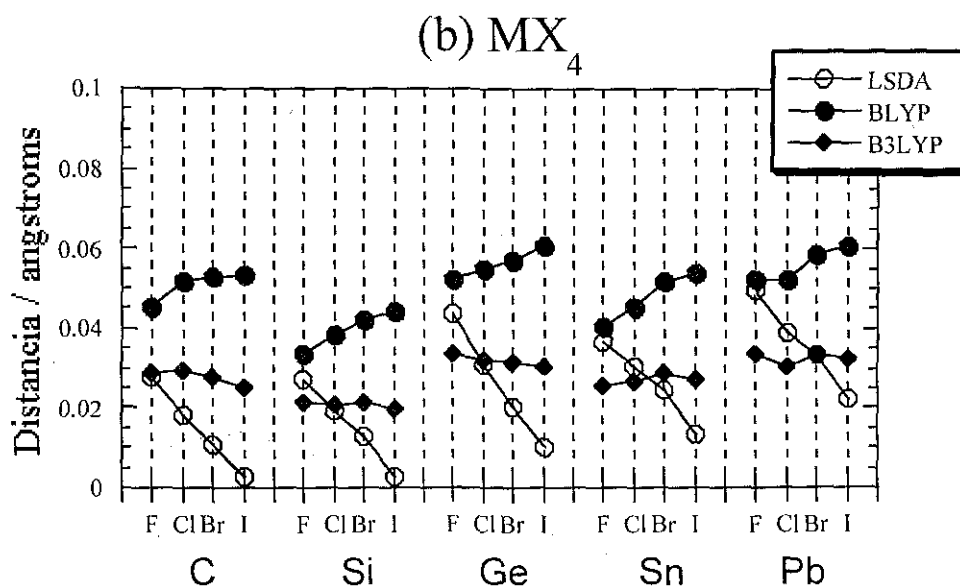


Figura 11b

mostrada por LSDA para $\Delta_{\text{DFT-HF}}$ (distancia de enlace) disminuye conforme el halógeno va siendo más pesado mientras que el funcional semilocal BLYP se comporta de manera opuesta. La única excepción a esto es la tendencia mostrada por CX_2 con LSDA. Mientras que el comportamiento que manifiesta el funcional híbrido B3LYP presenta menos variaciones en el $\Delta_{\text{DFT-HF}}$ (distancia de enlace) al ir cambiando de halógeno. Puede resumirse que: a) para un elemento dado del grupo 14, las distancias de enlace predichas con LSDA estarán más próximas a las de HF cuando el halógeno sea pesado; b) las inhomogeneidades de la densidad, incorporadas a través de la aproximación semilocal producen la tendencia opuesta a la del inciso anterior; c) finalmente, la presencia del intercambio tipo Hartree-Fock suaviza las variaciones de $\Delta_{\text{DFT-HF}}$ (distancia de enlace). En síntesis: la naturaleza del funcional predice diferentes comportamientos cuando se toma HF como referencia.

Pasando ahora al efecto sobre los ángulos de enlace en MX_2 , se aprecia en la figura 12 que el carbono muestra un comportamiento diferente al resto de los elementos del grupo. Todos los funcionales usados muestran la misma tendencia a disminuir el ángulo halógeno-carbono-halógeno en relación a HF cuando se pasa de cloro hacia yodo. De silicio a estaño, se observa que el funcional que más se aleja del resultado de HF es el semilocal, presentando un mínimo en MBr_2 que se presenta en todos los funcionales de intercambio y correlación probados en este trabajo.

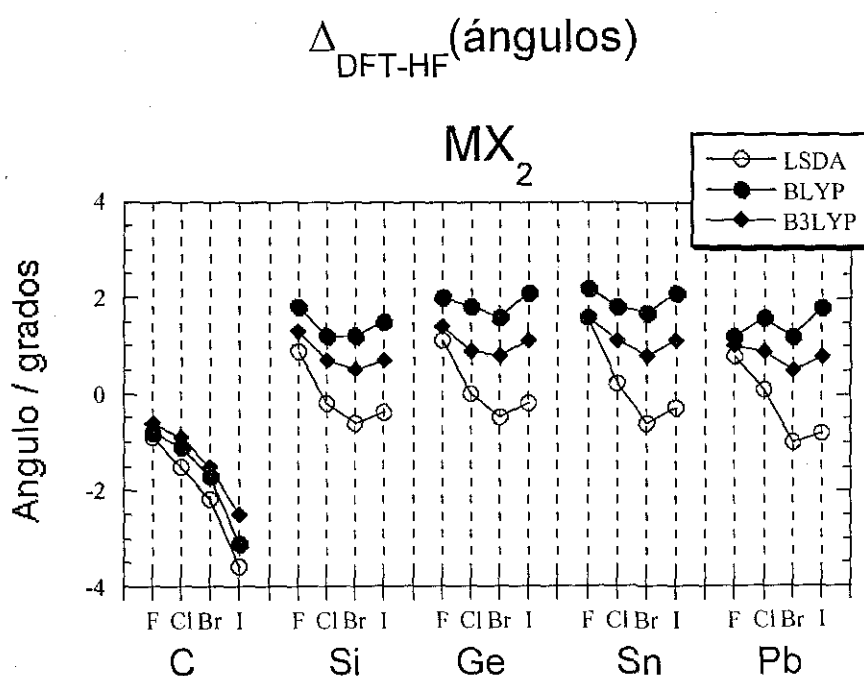


Figura 12

Regresando a la energética, deberá ponerse especial énfasis en la influencia de los efectos de la parte escalar relativista, al espín-órbita y a los funcionales de intercambio y correlación en el cálculo de las diferencias de energía presentadas en la sección anterior. Si la contribución atómica por espín-órbita no es incluida, el comportamiento de la corrección relativista a la energía de disociación no sigue la tendencia esperada.

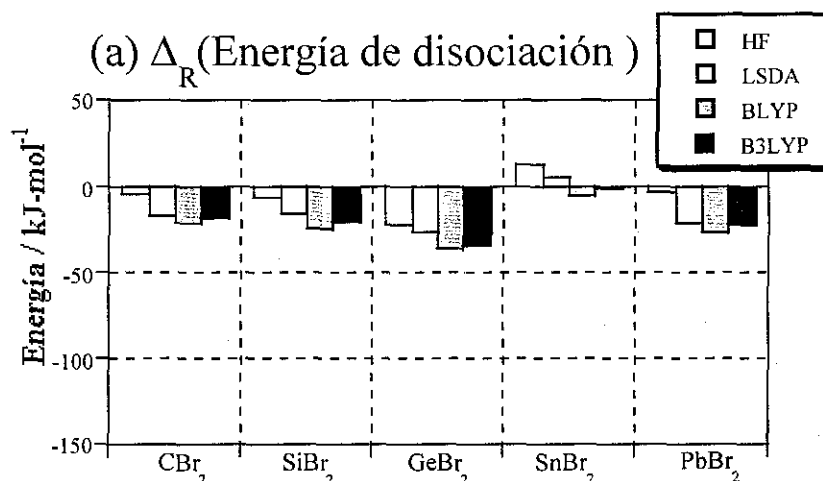


Figura 13a

Esto se ilustra en la figura 13a, tomando nuevamente a los dibromuros como ejemplo. En ella se observa que, al incorporar la corrección atómica por espín-órbita, es que se obtiene el comportamiento esperado que aparece en la figura 13b.

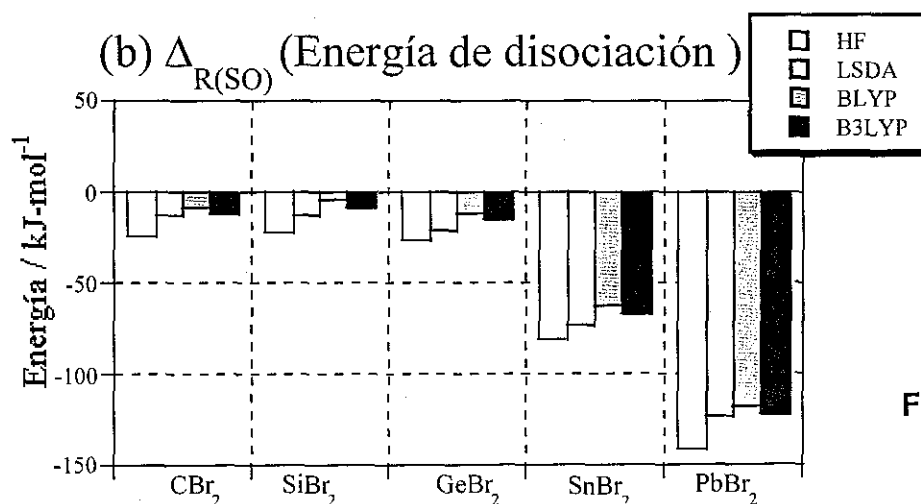


Figura 13b

El papel del funcional de intercambio y correlación en el cálculo de las energías de disociación se analiza en la figura 14, en donde se grafica $\Delta_{\text{DFT-HF}}(D_0)$ para las moléculas de tipo MX_4 . En todos los casos, los enlaces entre los elementos del grupo

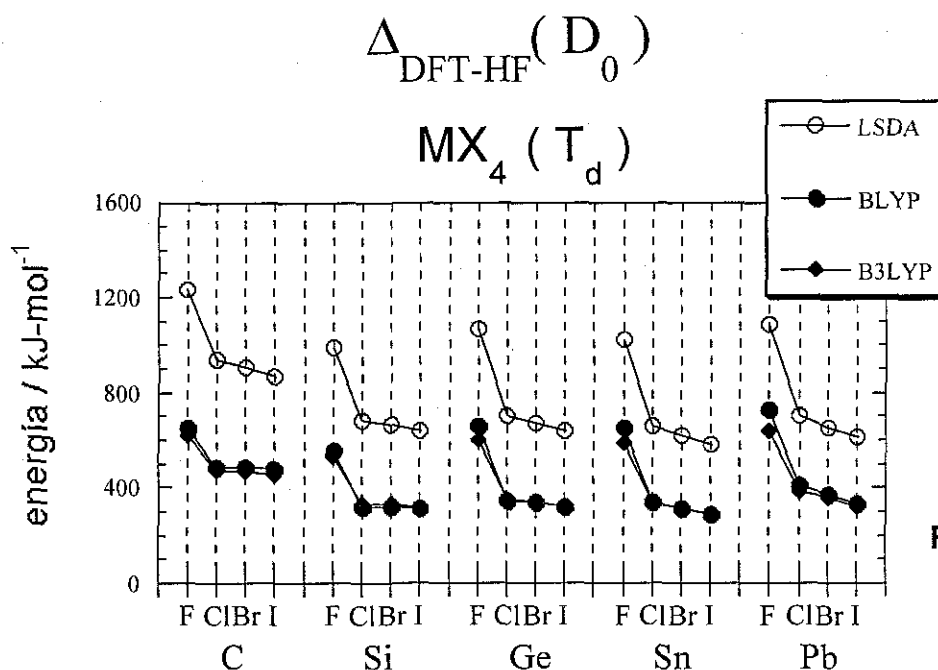


Figura 14

14 con los halógenos predichos por DFT son más fuertes que los predichos por HF. Es interesante notar que son los fluoruros los más afectados y, aún cuando se ve una tendencia decreciente hacia el yodo, el efecto en los cloruros, bromuros y yoduros es fundamentalmente el mismo. Este pronunciado efecto en las moléculas que contienen flúor provee de evidencia adicional sobre la importancia que la correlación tiene en este átomo. Varios trabajos apuntan hacia el comportamiento anómalo del flúor en varias de sus propiedades cuando se trata mediante DFT¹¹⁰.

La mayor diferencia con respecto a HF corresponde a LSDA. Los funcionales semilocal e híbrido muestran prácticamente las mismas diferencias con respecto a HF. Las tendencias son muy similares que las obtenidas a nivel local. Como última observación hay que decir que los dihalogenuros muestran un comportamiento muy similar al descrito aquí para los tetrahalogenuros (ver apéndice).

4.5 Naturaleza del enlace

El estudio de la función de onda y las poblaciones asociadas permite un acercamiento a la naturaleza del enlace en estos compuestos.

4.5.1 Estabilidades relativas

Los resultados sobre la energética analizados en la sección anterior permitieron establecer algunos aspectos relacionados con la naturaleza del enlace. Por ejemplo, el signo de las energías de dismutación depende de cuando el enlace M-X en MX_4 , en promedio, es más fuerte que en MX_2 . En general, los enlaces son más fuertes en los dihalogenuros que en los tetrahalogenuros (Ver tabla 4.9). Por lo tanto, todas las energías de dismutación son positivas. No obstante, pueden observarse variaciones significativas que van desde 141 kJ mol^{-1} hasta $532.7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Las más endotérmicas son las de los halogenuros del sexto periodo y las menos endotérmicas las de los del segundo. (Ver tabla 4.10)

Estas diferencias de estabilidad pueden relacionarse con la naturaleza y ocupación de los orbitales en las moléculas, lo que, a su vez, tiene que ver con la preferencia de valencia mostrada por los elementos del grupo 14.

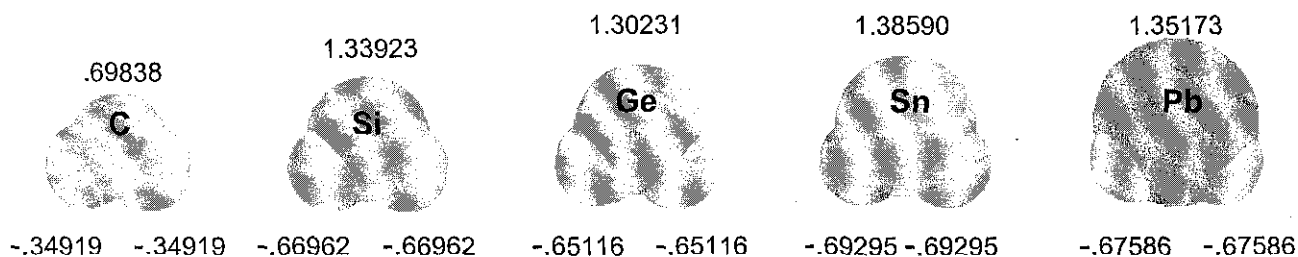
4.5.2 Hibridación y estabilidad

Se presenta a continuación un análisis sobre la naturaleza del enlace en estos compuestos por medio del conjunto de herramientas del ya mencionado análisis NBO, implementado en Gaussian 98 que a partir de funciones de onda *ab initio* permite un análisis en términos de estructuras de Lewis localizadas.

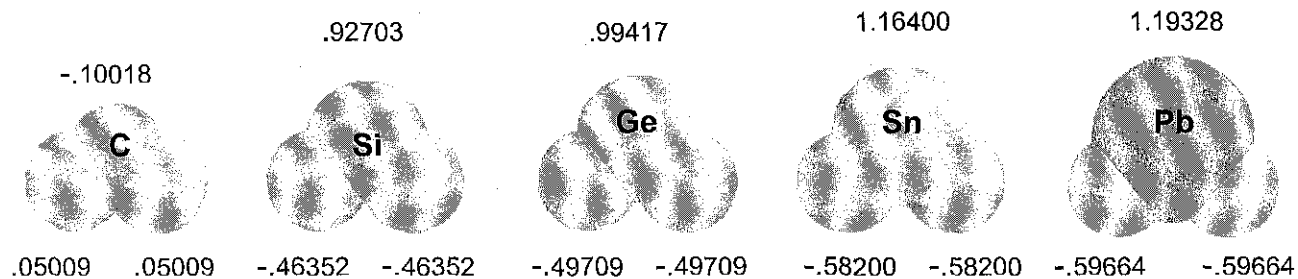
A continuación se presentan las cargas asignadas por el NBO a las moléculas de este estudio junto con sus geometrías aproximadas.

Dihalogenuros MX₂: Cargas naturales

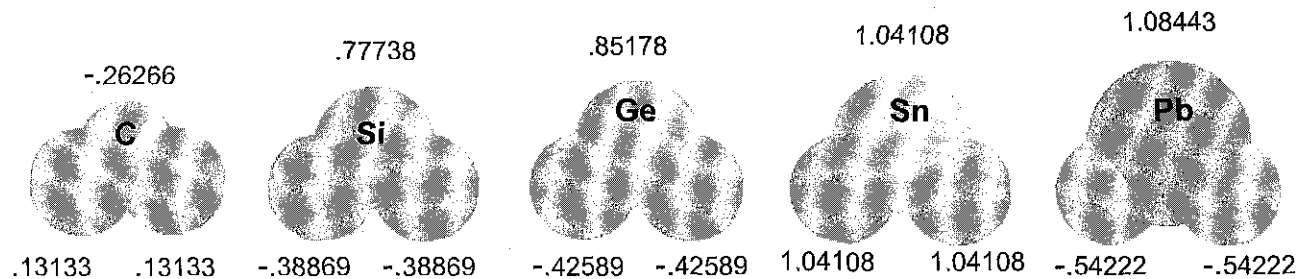
Fluoruros



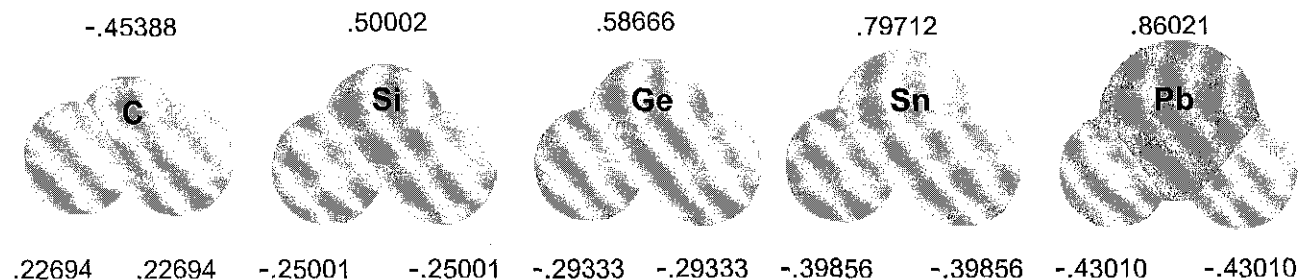
Cloruros



Bromuros



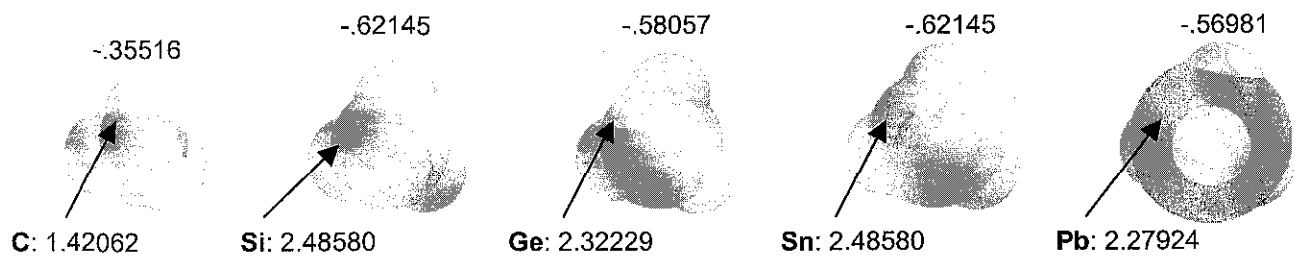
Yoduros



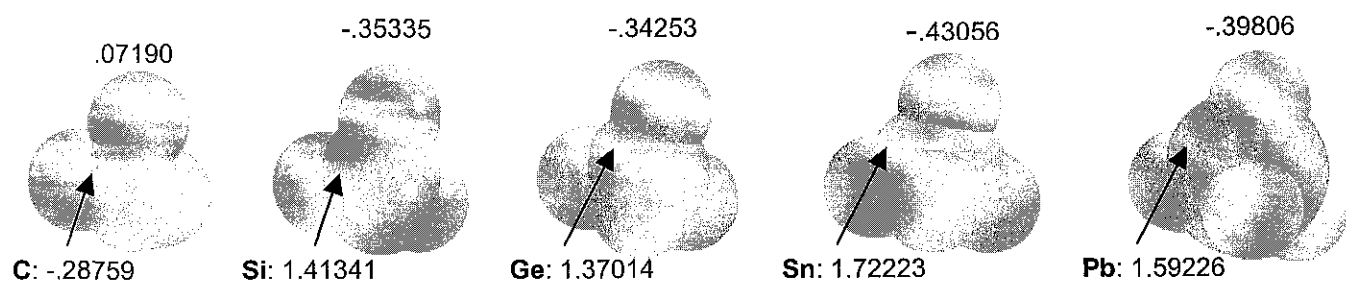
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tetrahalogenuros MX_4 (T_d): Cargas naturales

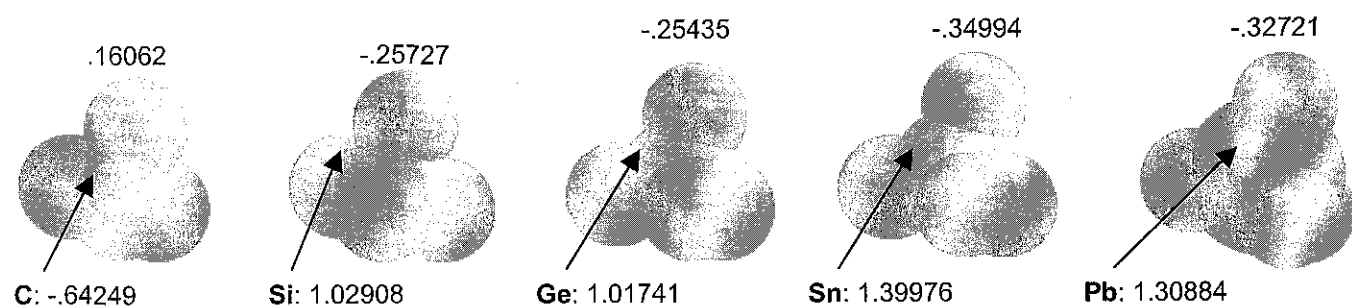
Fluoruros



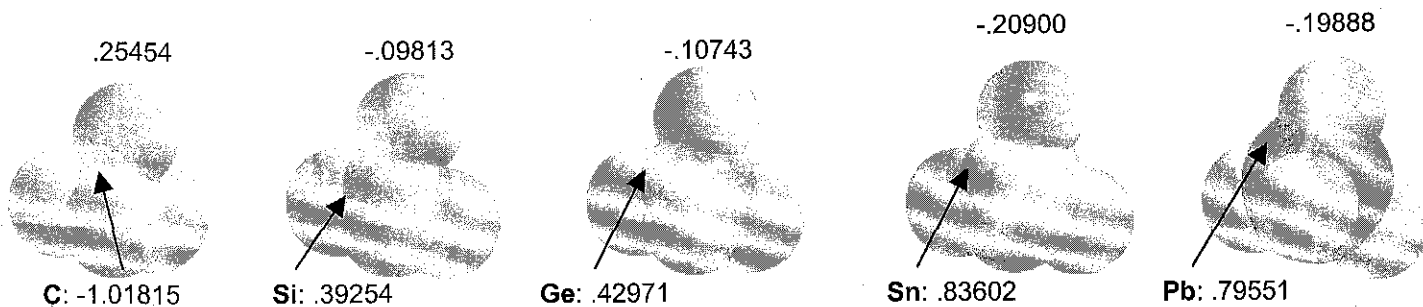
Cloruros



Bromuros



Yoduros



Dihalogenuros: Las cargas naturales sobre los átomos M del grupo 14 son mayores en los dihalogenuros de los elementos más pesados que en los ligeros. Para un mismo M, van decreciendo desde los fluoruros hacia los yoduros. La variación es muy grande ya que las cargas sobre M van desde -0.5 en el Cl_2 hasta 1.4 en el SnI_2 . Esta variación coincide con la de las diferencias de electronegatividad de Pauling entre el átomo M y el halógeno y es congruente con la gran capacidad atractiva de electrones de los halógenos más electronegativos. Ver figura 15 Por lo tanto, los compuestos con mayor carácter iónico resultan ser los fluoruros de Sn y Pb.

MX_2 : cargas naturales

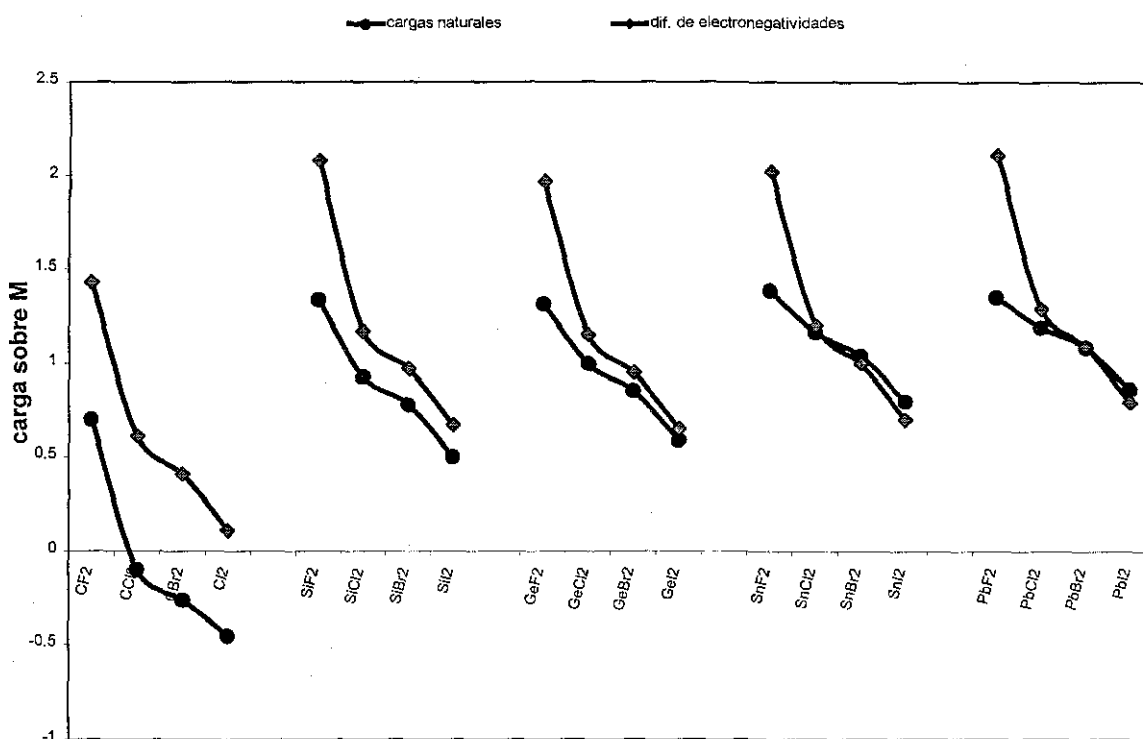


Figura 15

EL NBO realiza un análisis que estima en qué porcentaje se ajustan las poblaciones electrónicas a lo que podría llamarse una estructura de tipo Lewis. Para cada elemento del grupo 14, el carácter Lewis de sus dihalogenuros va disminuyendo hacia los de los halógenos más electronegativos y, para un mismo halógeno, va aumentando desde el plomo hacia el carbono. Ver figura 16. Como

grupo, solamente los halogenuros de estaño y plomo presentan poblaciones electrónicas de tipo Lewis mayores a 99.6%. Los demás dihalogenuros, especialmente los de carbono y algunos de silicio, presentan defectos de localización mayores.

MX₂: carácter Lewis

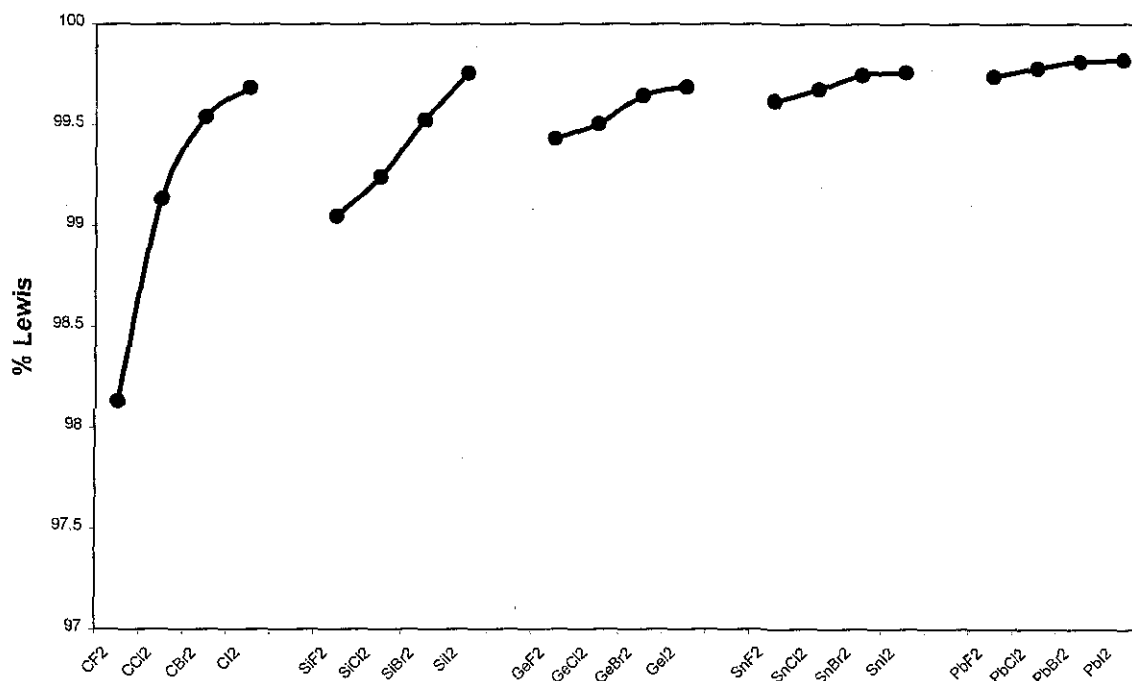


Figura 16

Los índices de Wiberg por átomo presentan un descenso de carbono a plomo. Los dihalogenuros con mayor carácter Lewis presentan también índices de enlace más próximos a 2 para M y más cercanos a 1 para X. En particular para los cloruros, bromuros y yoduros de carbono, así como para el yoduro de silicio, el NBO reporta 3 en lugar de dos orbitales sigma enlazantes, lo cual también indica defectos de localización. El tercero de estos orbitales sigma posee principalmente carácter *p* del halógeno. Ver figura 17.

MX₂: índices de enlace de Wiberg

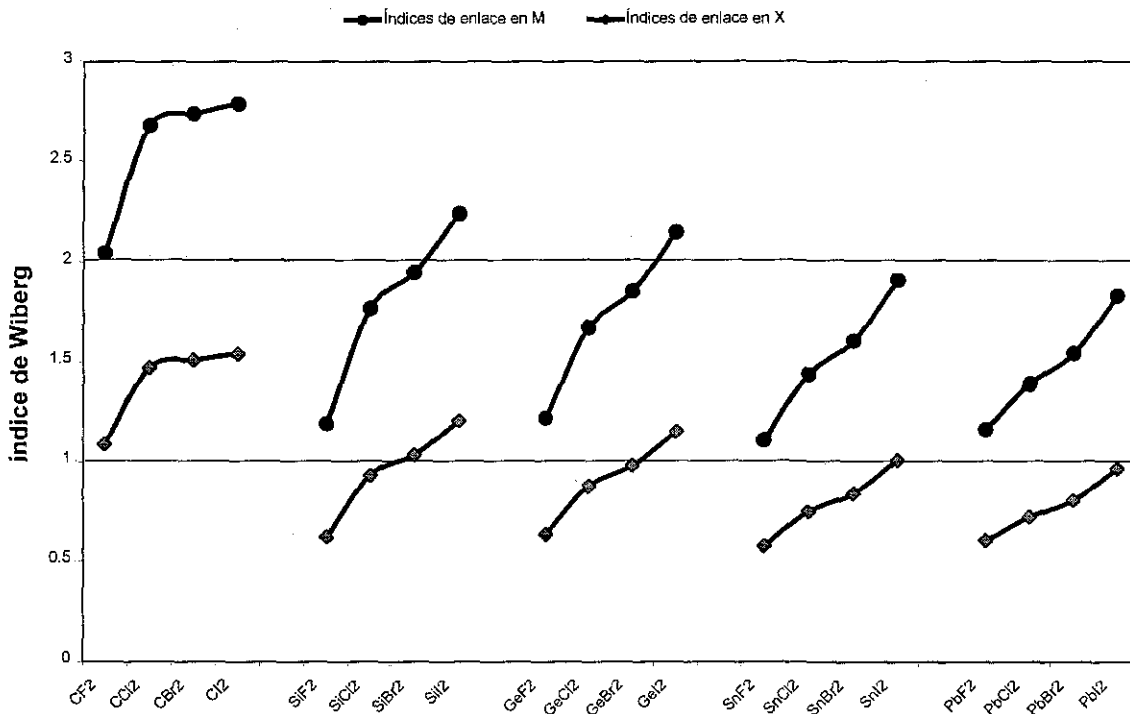


Figura 17

Al mismo tiempo que va incrementándose la carga natural en M de los yoduros hacia los fluoruros, la relación de las poblaciones p/s va disminuyendo. La contribución de los orbitales p al orbital molecular sigma M-X va siendo cada vez menor conforme aumenta la diferencia de electronegatividades entre el halógeno y el elemento correspondiente del grupo 14. Ver figura 18.

MX₂: hibridación promedio en M

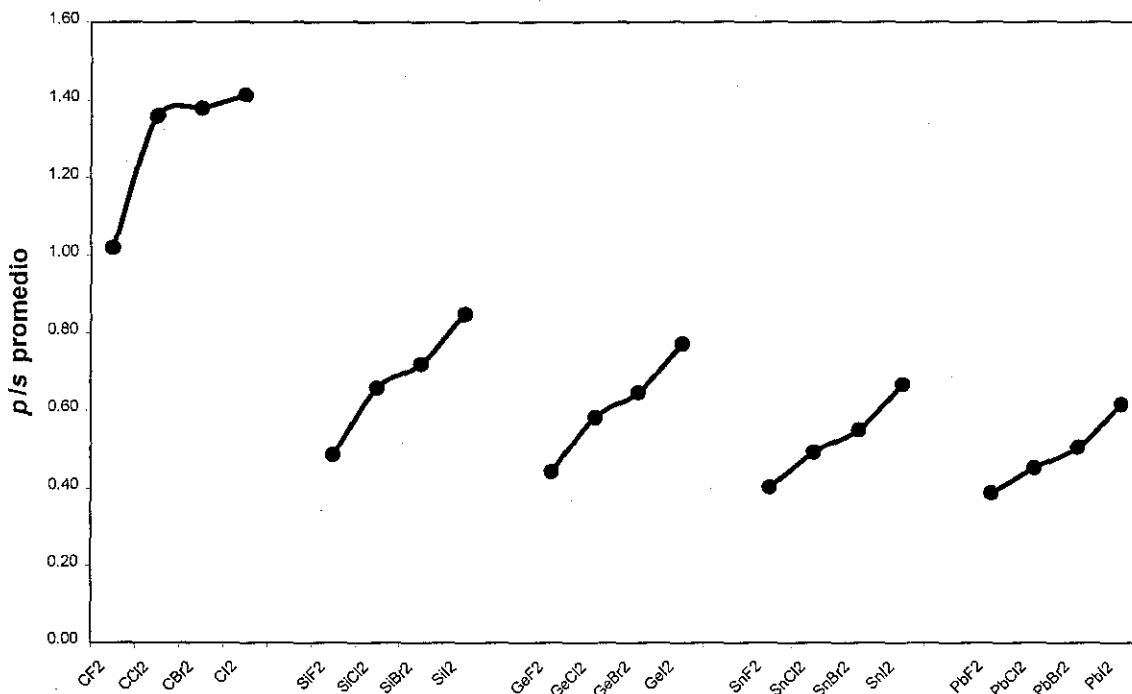


Figura 18

Lo anterior pone de manifiesto que en los dihalogenuros de carbono, silicio y estaño existen importantes defectos de hibridación como los define Kutzelnigg³⁰ los cuales son consecuencia del despoblamiento de los orbitales *p* respecto de los orbitales *s* provocado por los halógenos fuertemente electronegativos. La densidad remanente tendrá, por tanto, un mayor carácter *s* que volverá menos eficiente un enlace direccional covalente frente a sustituyentes muy electronegativos, tales como flúor y cloro. En ninguno de estos casos pudo encontrarse un orbital de enlace de tres centros con dos electrones.

El NBO distingue un par de no enlace sobre el átomo M en todos los dihalogenuros. Este par tiene una participación *ns* de más del noventa por ciento en todos los dihalogenuros excepto en los de carbono y silicio. Ver figura 19. Esto implica que a medida que se descende por el grupo 14 el par *ns* de la capa

de valencia se involucra cada vez menos en el enlace. Durante algún tiempo la cualidad de este par de ser inerte se atribuyó a una inaccesibilidad energética

MX₂: contribución s al par "inerte"

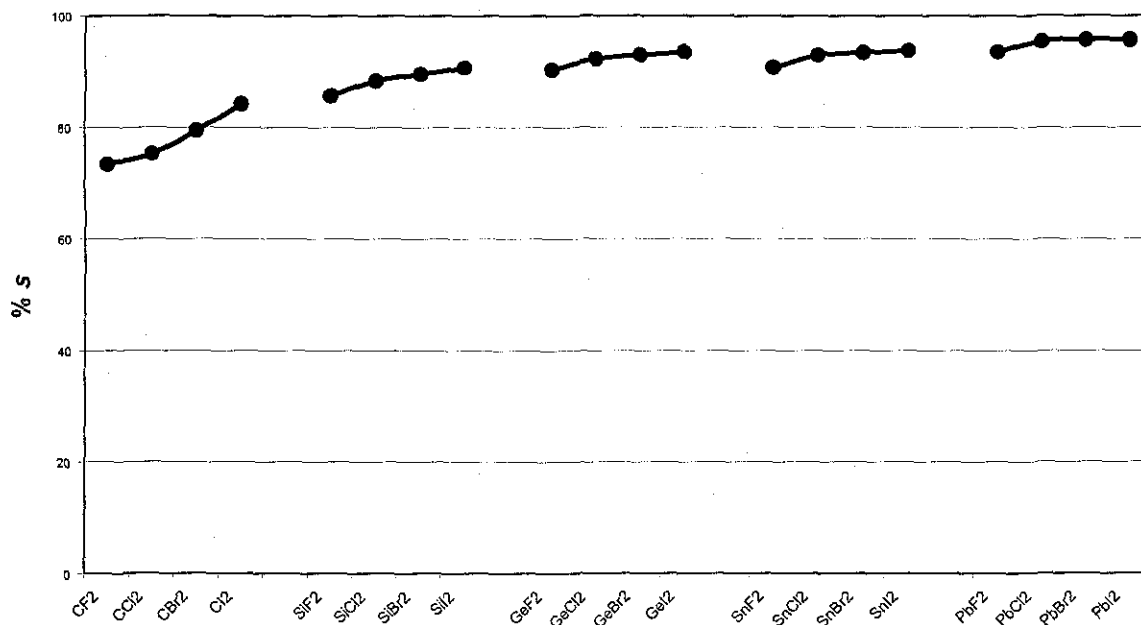


Figura 19

pero, como se ve en este estudio, es el efecto del halógeno el que provoca esta característica. En la figura 20 se observa que la separación *s-p* de carbono y silicio se comporta diferente que en el resto del grupo 14. Para los demás halogenuros, la separación *s-p* es mayor en los fluoruros y cloruros. Se observa también que esta separación es más importante en los halogenuros de plomo que en el resto del grupo 14. Ver figura 20. Esto implica que las energías de promoción para los electrones 6*s* del plomo serán mayores volviendo menos eficiente la combinación *s-p*. Son estos *defectos de la hibridación* los que permiten explicar la preferencia de plomo en los compuestos inorgánicos para presentarse como Pb(II). Esto se verá nuevamente en los tetrahalogenuros.

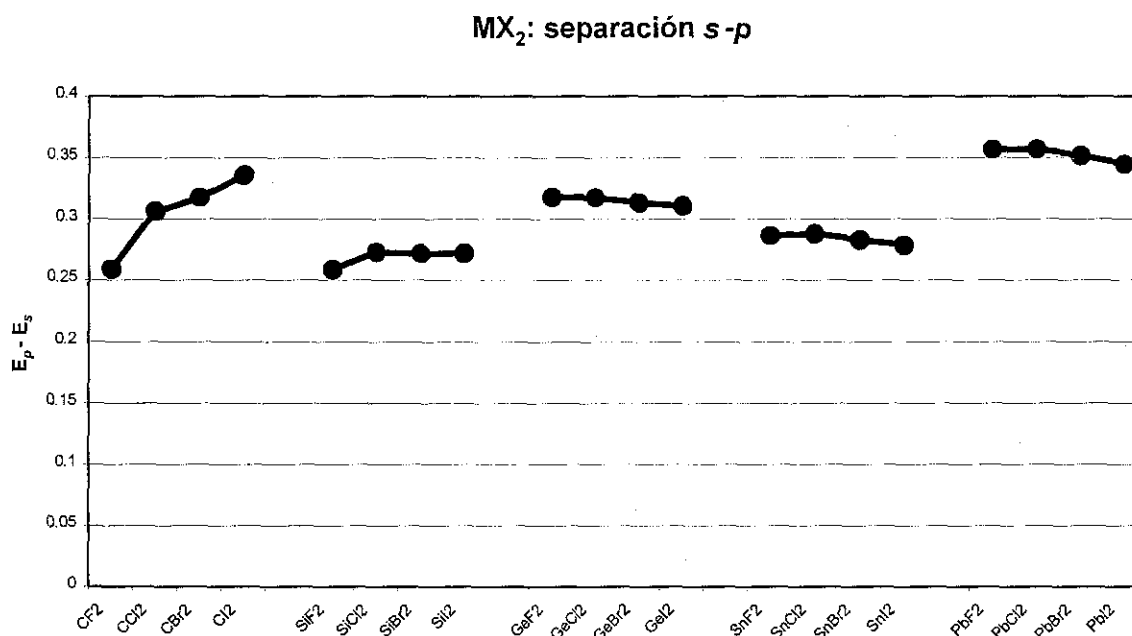


Figura 20

Tetrahalogenuros: Igual que con los dihalogenuros, las cargas naturales son consistentemente mayores en los fluoruros que en los yoduros. Por ejemplo, la carga positiva en el plomo se incrementa considerablemente desde 0.8 en PbI₄ hasta 2.3 en PbF₄. Lo mismo ocurre con todos los demás tetrahalogenuros excepto en los de carbono que va desde negativa hasta positiva; esto resulta ser consistente con las diferencias de electronegatividad de los átomos involucrados. En la figura 21 se observa una correlación importante entre las cargas naturales y las diferencias de electronegatividades de Pauling M-X.

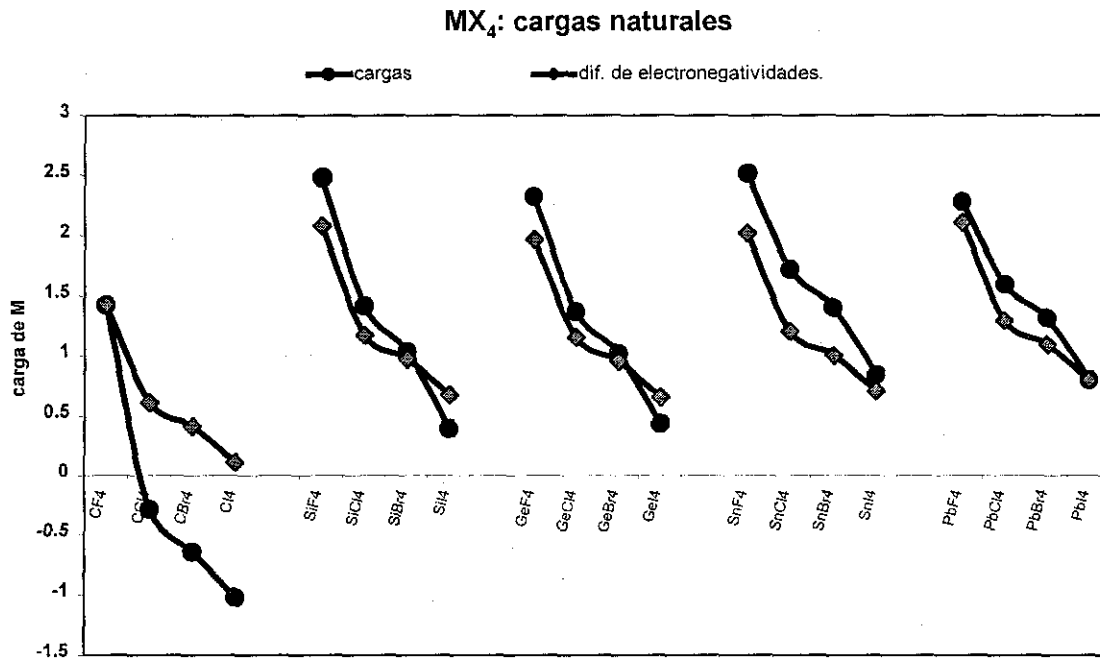


Figura 21

Los índices de Wiberg para los tetrahalogenuros se sitúan alrededor de 4 para M y de 1 para X principalmente en los de carbono. Todos los demás tetrahalogenuros van apartándose de estos valores conforme descende uno en el grupo 14. Solamente en los yoduros el silicio, germanio y estaño presentan índices de Wiberg mayores a 3.5. Ver figura 22.

MX₄: índices de enlace de Wiberg

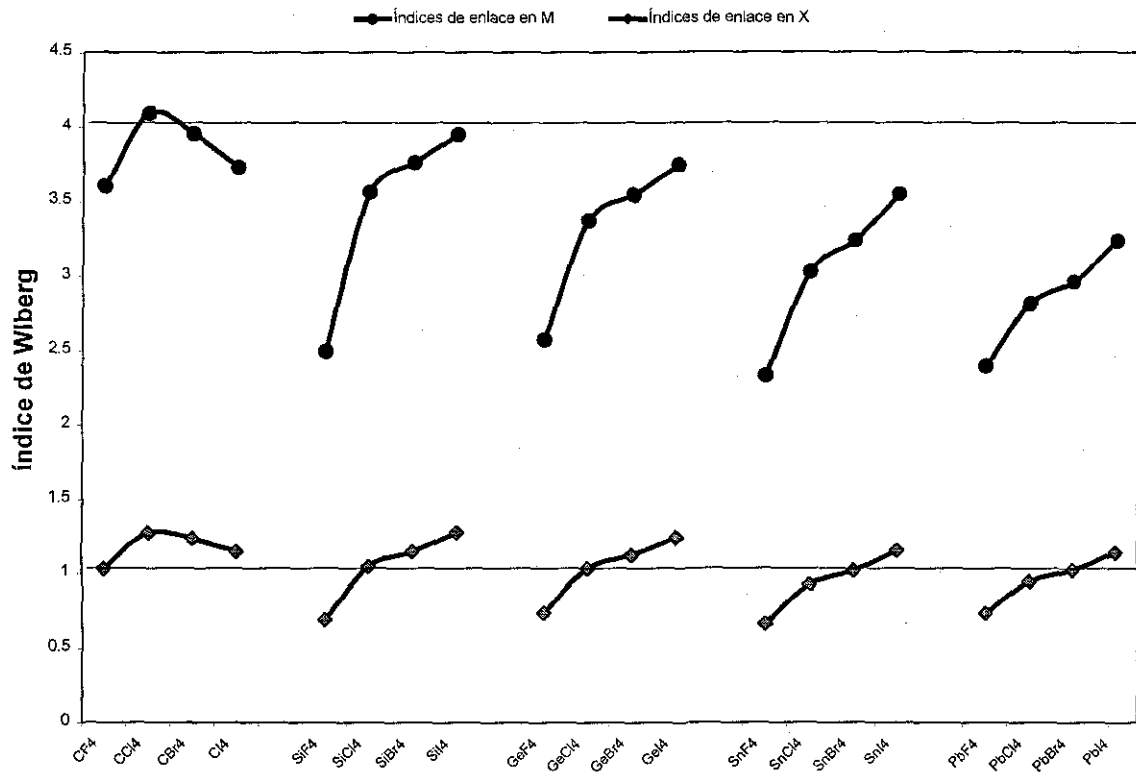


Figura 22

Los yoduros poseen también los mayores porcentajes de carácter Lewis. Solamente bromuros y yoduros presentan porcentajes de carácter Lewis superiores a 99.5. Los menores porcentajes los presentan los fluoruros como el de carbono con un 98.5 % de carácter Lewis. Ver figura 23.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

MX₄: carácter Lewis

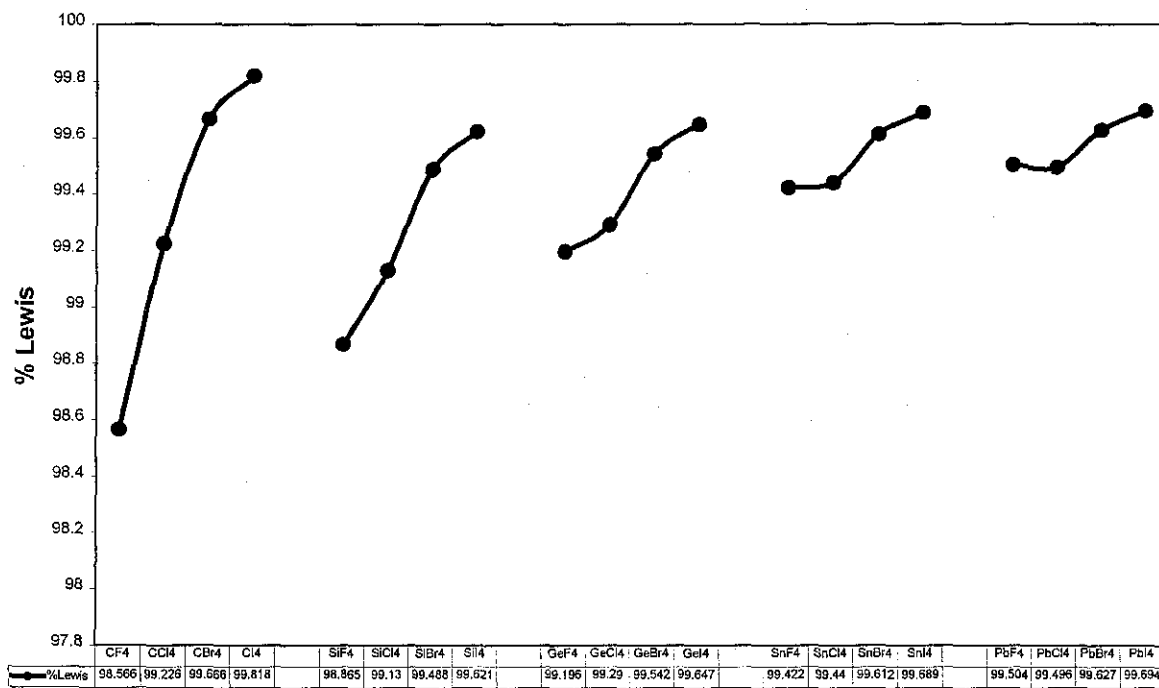


Figura 23

En cuanto a la relación p/s del átomo M se observa que para germanio, estaño y plomo, la participación de los orbitales p , tanto en el híbrido correspondiente como en el NMLO, disminuye conforme la electronegatividad del halógeno aumenta. Ver figura 24. Los halogenuros de carbono se sitúan muy aparte de los demás del grupo ya que presentan una tendencia inversa a la anterior con un máximo en el tetracloruro de carbono. Algo similar pero menos pronunciado ocurre con los halogenuros de silicio.

MX₄ : contribución del híbrido al sigma NLMO M-X

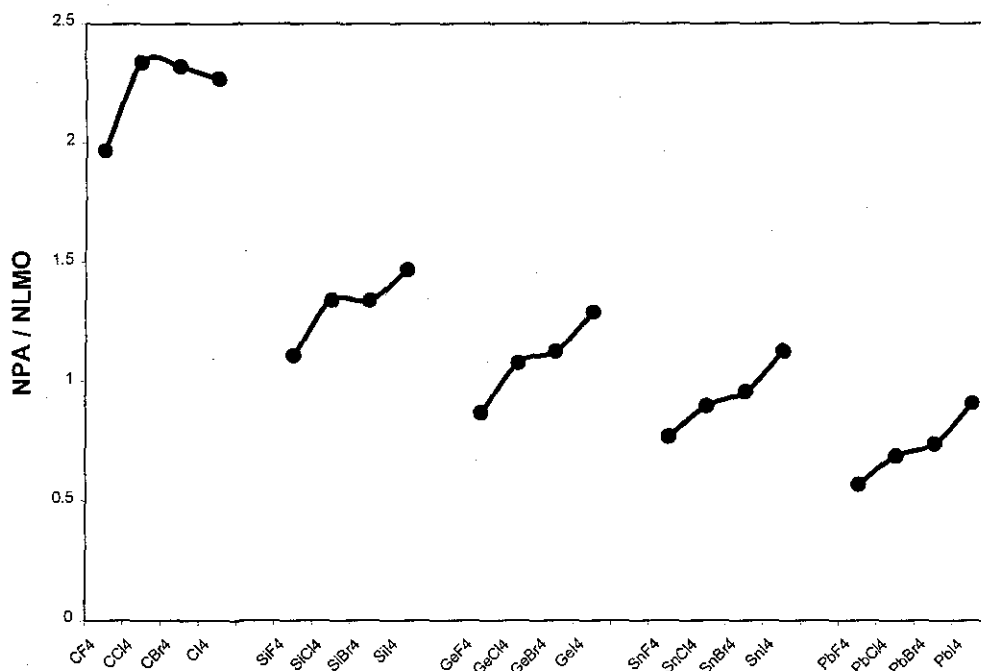


Figura 24

Esto puede explicar porqué las distancias MX₄ son mayores que las MX₂ solamente para los halogenuros de carbono y silicio, mientras que para germanio, estaño y plomo ocurre lo contrario.

Al aumentar la carga en el metal, los orbitales 6s del plomo se contraerán más y la diferencia en tamaño entre 6s y 6p se volverá mayor. Como consecuencia se tendrán mayores energías de promoción y menos eficiencia en el enlace del híbrido resultante. Los enlaces más covalentes involucran menores cargas positivas sobre el átomo central y, por lo tanto menores defectos de la hibridación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.5.3 Deslocalización y estabilidad

Un último aspecto por considerar es el relativo a la estabilización extra que alcanzan estos halogenuros por deslocalización de la densidad de carga. Es decir, se alcanza una estabilización adicional que es explicable si se consideran estructuras con desviaciones de las estructuras de Lewis ideales.

Como ya se comentó en el capítulo 2 Schleyer²⁹ sostiene que la hiperconjugación negativa es la contribución dominante en los fluorometanos mientras que para los fluoroplumbanos es la hiperconjugación geminal.

En este trabajo se observa que para los tetrahalogenuros estos dos mecanismos de estabilización están presentes. El primero domina en carbono y silicio. En germanio ambos contribuyen casi en la misma proporción mientras que en estaño y plomo la segunda es la dominante.

Para los dihalogenuros la deslocalización más importante es la hiperconjugación negativa. Esta va contribuyendo a la estabilización en menor proporción conforme se desciende en el grupo 14.

Por último hay que destacar que dado que la hibridación en estos compuestos involucra a los orbitales ns , es de suponer que habrá efectos relativistas reflejados en la hibridación sobre todo a nivel de híbridos $6sp^n$. Este análisis no se incluye en este trabajo pero baste mencionar que Schleyer reporta que los efectos relativistas, en general, desestabilizan los enlaces con plomo.

5. Conclusiones

Se ha presentado un estudio que, por primera vez, aplica la metodología combinada DFT-ECPs a todos los halogenuros del grupo 14 para abordar la estructura y la energética de estos compuestos.

Esto tiene una implicación inmediata: la validación del empleo de ECPs junto con DFT para incluir efectos relativistas y de correlación.

Después de comparar con los resultados experimentales y con otros cálculos *ab initio* de alta precisión se encontró que tanto Hartree-Fock como el funcional de intercambio y correlación que emplea la aproximación local proveen los mejores parámetros geométricos para los dihalogenuros y tetrahalogenuros en el estado electrónico de singulete. El funcional híbrido, no obstante, quedó muy cerca de los dos métodos mencionados.

Por lo que se refiere a los ángulos de enlace, se concluye que para los halógenos pesados (Br y I) y desde carbono a estaño, las contribuciones relativistas predicen ángulos de enlace menores que aquellos predichos con un ECP no relativista. Como se esperaba, la relatividad tiene efectos prácticamente despreciables en los dicloruros y difluoruros de carbono a germanio. Los efectos relativistas son particularmente importantes en CBr_2 , Cl_2 y en todos los PbX_2 . aunque de manera diferente en estos últimos ya que en vez de reducir el ángulo de enlace, lo aumentan.

Se concluyó que, en vista de los muy aceptables resultados geométricos obtenidos para este grupo de moléculas, la determinación experimental de las distancias y ángulos de enlace del CBr_2 debe ser revisada como ya se ha hecho en otros casos similares.

Todas las energías de disociación obtenidas mediante los métodos de funcionales reproducen las tendencias experimentales y muestran el bien conocido comportamiento: la aproximación local sobreestima la energía de enlace, mientras que las aproximaciones semilocal e híbrida lo subestiman ligeramente.

La inclusión de la corrección atómica por espín-órbita no modifica las tendencias pero resulta fundamental para producir las energías de disociación en mejor acuerdo con los datos experimentales.

El análisis de las diferencias de energía asociadas con las reacciones de dismutación establece que, contrario a la tendencia esperada para una reacción en la que participa un átomo aislado, los valores que resultan con el funcional local están numéricamente muy cercanos con los del funcional semilocal.

De las energías de las reacciones de dismutación se concluye que, en fase gaseosa, todos los halogenuros del grupo 14 prefieren bajas valencias. Sin embargo, después de añadir, aunque sea parcialmente, los efectos de agregación, el carbono prefiere una valencia de cuatro mientras que el plomo resulta más estable con la valencia de dos.

El análisis natural de población arrojó información consistente sobre el enlace en relación con las observaciones estructurales y de estabilidad. El carácter de los enlaces tanto en los dihalgenuros como en los tetrahalogenuros va modificándose gradualmente desde el carbono hacia el plomo. Los datos de cargas naturales, índices de enlace e hibridación apuntan en el sentido de que la electronegatividad del halógeno, al aumentar, incrementa la carga sobre el átomo central provocando defectos de hibridación que llevan a enlaces covalentes más débiles sobre todo en los elementos pesados del grupo. Por lo tanto, los halogenuros de los átomos más pesados del grupo 14 presentarán enlaces covalentes más débiles y con mayor carácter iónico. La preferencia en la valencia mostrada para estos compuestos resulta consistente con lo anterior.

La conclusión global de este trabajo es que se ha logrado validar una metodología que permitirá realizar más estudios sobre aspectos experimentales de otros halogenuros, aún no estudiados, con la ayuda de estas herramientas mecánico-cuánticas.

Referencias

- 1- Tyagi, M. S. *Introduction to Semiconductor Materials and Devices*; John Wiley and Sons: New York, 1991.
- 2- Sherman, A. *Chemical Vapor Deposition for Microelectronics. Principles, Technology, and Applications*; Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1987.
- 3- Tachibana, A.; Kurosaki, Y.; Kawauchi, S.; Yamabe, T. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 1716.
- 4- Tachibana, A.; Kawauchi, S.; Yamabe, T. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 2471.
- 5- Krimse, W. *Carbene Chemistry*; Academic Press: New York, 1971.
- 6- Greenwood, N.N., Earnshaw, A. *Chemistry of the elements*; Pergamon Press: Oxford, 1984.
- 7- Hargittai, M. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2233-2301.
- 8- Sidwick, N.V. *Ann. Rep.* 1933, 30, 120.
- 9- Sidwick, N.V. *The chemical elements and their compounds*; Clarendon Press: Oxford, 1950; Vol. 1, p 287.
- 10- Drago, R., *J. Phys. Chem.* **1958**, 62, 353.
- 11- Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Inorganic Chemistry* 4th ed.; Harper Collins: New York, 1990.
- 12- Shimoni-Livny, L., Glusker, J.P., Bock, C.W. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1853.
- 13- Dyall, K.G., Faegri, K.J., Taylor, P.R., Partridge, H. *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 2583.
- 14- Dyall, K.G. *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 1210.
- 15- Dyall, K.G. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 2191.
- 16- Almlöf, J., Gropen, O. *Relativistic Effects in Chemistry*. In *Reviews in Computational Chemistry*; Lipkowitz, K. B., Boyd, D.B., Eds.; VCH Publishers: New York, 1996, Vol. 8, pp 203-244.
- 17- Bauschlicher, C. W. Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 5492.

- 18- Benavides-García, M.; Balasubramanian, K. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 7537-7544.
- 19- Roszak, S, Vijayakumar, M, Balasubramanian, K., Koski, W.S. *Chem, Phys. Lett.* 1993, 208,3,4, 225-231.
- 20- Benavides-García, M.; Balasubramanian, K. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 2821.
- 21- Dingguo D., Al-Zahrani, M.M, Balasubramanian, K. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 9233-9241.
- 22- Delley, B, Solt, G. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1986**, 139, 159-163
- 23- Schulz, A., Klotke, T. *Spectrochimica Acta*, **1995**, 51A, 905-908.
- 24- Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12974.
- 25- Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Pople, J. A.; Frisch, M. J. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 197, 499.
- 26- Handy, N. C., Maslen, P. E.; Amos, R. D.; Andrews, J. S.; Murray, C. W.; Lamington, G. *J. Chem. Phys. Lett.* **1992**, 197, 506.
- 27- Johnson, B. G.; Gill, P. M. W.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys. Lett.* **1993**, 98, 5612.
- 28- Frenking, G., Antes, I., Boehme, M., Dapprich, S., Ehlers, A.W. , Jonas, V., Neuhaus, A., Otto, M., Stegmann, R., Veldkamp, A., Vyboishchikov, S.F. "Pseudopotential Calculations of Transition Metal Compounds: Scope and Limitations" En: *Reviews in Computational Chemistry*; Lipkowitz, K. B., Boyd, D.B. Eds.; VCH Publishers: New York, 1996, Vol. 8, pp 63-143.
- 29- Cundari, T.R., Benson, M.T., Lutz, M.L., Sommerer, S.O. "Effective core potential approaches to the chemistry of the heavier elements. En: *Reviews in Computational Chemistry*; Lipkowitz, K. B., Boyd, D.B. Eds.; VCH Publishers: New York, 1996, Vol. 8, pp 145-202.
- 30- Schwerdtfeger, P.; Heath, G. A.; Dolg, M.; Bennett, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7518.
- 31- Kaupp, M., Schleyer, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1061-1073.
- 32- Kutzelnigg, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 272-295.
- 33- Parr, R. Yang, W., *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- 34- Gázquez, J.L., Vela, A., Galván, M. "Fukui Function, Electronegativity and Hardness in the Kohn-Sham Theory". En: *Structure and Bonding*; Sen, K.D. y Jorgensen, C.K. Eds.; Vol. 66 Springer-Verlag: Berlin 1987.
- 35- Pearson, R.G. "Chemical Hardness – A Historical Introduction". En: *Structure and Bonding*; Sen, K.D. y Jorgensen, C.K. Eds.; Vol. 80 Springer-Verlag: Berlin 1993.
- 36- Gázquez, J.L. "Hardness and Softness in Density Functional Theory" En: *Structure and Bonding*; Sen, K.D. y Jorgensen, C.K. Eds.; Vol. 80 Springer-Verlag: Berlin 1993.
- 37- Gosh, S.K. *Intl. J. Quant. Chem.* **1994**, 49, 239.
- 38- Bader, R. F.W. *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford 1990.
- 39- Seminario, J.M., Politzer, P. "Modern Density Functional Theory, A tool for Chemistry", Elsevier Science, Amsterdam, 1995.

- 40- Ziegler, T. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 651-667.
- 41- Leif E. Ericksson, Computational Chemistry; Applications to Radical Cations, Polymerisation Reactions, Polymers and Charge Transfer Systems. Comprehensive Summaries of Upsala Disertations from the Faculty of Science, Upsala 1992.
- 42- Johnson, B. G. "Development, Implementation and Applications of Efficient Methodologies for Density Functional Calculations" en Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry, Theoretical and Computational Chemistry, Vol. 2 Seminario, J.M. and Politzer, P. (Editors) **1995** Elsevier Science B.V.
- 43- Kurth, S.; Perdew, J.P.; Blaha, P. *Intl. J. Quant. Chem.* **1999**, 75, 889.
- 44- Vosko, S. H., Wilk, N., Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- 45- Jones, R. O., Gunnarsson, O. "The density functional Formalism, its Applications and Prospects", *Reviews of Modern Physiscs* **1989**, Vol 61, No 3, 689.
- 46- Burke, K., Perdew, J.P., Levy, M. "Semilocal Density Functionals for Exchange and Correlation: Theory and Applications" en Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry, Theoretical and Computational Chemistry, Vol. 2 Seminario, J.M. and Politzer, P. (Editors) **1995** Elsevier Science B.V.
- 47- Becke, A. D. *Phys. Rev. A.* **1988**, 38, 3098.
- 48- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B.* **1988**, 37, 785.
- 49- Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- 50- Koch, W., Holthausen, M.C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* 2nd ed.; Wiley-VCH, Weinheim 2001.
- 51- Zsabo, A., Ostlund, N.S. *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1982.
- 52- Young, D. *Computational Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 2001.
- 53- Baerends, E.J., Gritsenko, O.V., *J. Phys. Chem. A*, 1997, 101, 5383-5403.
- 54- Hellmann, H., *J. Chem. Phys.*, 1935, 3, 61.
- 55- Schwerdtfeger, P. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 7261.
- 56- Schwerdtfeger, P. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 2818.
- 57- Barandiarán, Z., Seijo, L., Huzinaga, S. *J. Chem. Phys.*, 1990, 93, 5843.
- 58- Stevens, W.J., Basch, H., Krauss, M., *J. Chem. Phys.*, 1984, 81, 6026.
- 59- Hay, P.J., Wadt, W.R., *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 270, 284,290.
- 60- Balasubramanian, K. *Relativistic Effects in Chemistry, Part A Theory and Techniques*; John Wiley & Sons, NY 1997.
- 61- Kuchle, W., Dolg, M., Stoll, H., Preuss, H., *Molecular Physics*, **1991**, 74, 1245.
- 62- Bergner, A.; Dolg, M.; Kuchle, W.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys.* **1993**, 80, 1431.
- 63- Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, version 1.0 desarrollado y distribuido por el Molecular Science Facility del Pacific Northwest Laboratory, P.O. Box 999, Richland, WA 9532, U.S. [http:// www.emsl.pnl.gov:2080/docs/homepage.html](http://www.emsl.pnl.gov:2080/docs/homepage.html).
- 64- Schafer, A., Horn, H., Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571.

- 65- Huzinaga, S., Andzelm, J., Klobukowski, M., Radzio-Andzelm, E., Sakai, Y., Tatewaki, H. *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*; Elsevier: Amsterdam, 1984.
- 66- Russo, T. V.; Martin, R. L.; Hay, P. J. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 17085.
- 67- Hrušak, J.; Hertwig, R. H.; Schröder, D.; Schwerdtfeger, P.; Koch, W.; Schwarz, H. *Organometallics*, **1995**, 14, 1284.
- 68- Wang, S. G.; Schwarz, W. H. E. *J. Mol. Struct.* **1995**, 338, 347.
- 69- Foster, J.P., Weinhold, F. *J. Am Chem. Soc.* **1980**, 102, 7211-7218.
- 70- Reed, A.E., Weinstock, R.B., Weinhold, F., *J. Chem. Phys.* 1985, 83 (2), 735-746.
- 71- *Gaussian 94* (revision D.3) Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Gill, P.M.W., Johnson, B.G., Robb, M.A., Cheesman, J.R., Keith, T., Peterson, G.A., Montgomery, J.A., Raghavachari, K., Al-Laham, M.A., Zakrzewski, V.G., Ortiz, J.V., Foresman, J.B., Cioslowsky, J., Ayala, P.Y., Chen, W., Wong, M.W., Andres, J.L., Repogle, E.S., Gompets, R., Martin, R.L., Fox, D.J., Binkley, J.S., Defrees, D.J., Baker, J., Stewart, J.P., Head-Gordon, M., Gonzalez, C. and Pople, J.A., Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995.
- 72- Dolg, M. *Mol. Phys.* **1996**, 88, 1645.
- 73- Huber, K. P., Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure Constants of Diatomic Molecules*; Van Nostrand: New York, 1979.
- 74- Hargittai, M. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 91, 35.
- 75- Quantum Chemistry Literature Data Base ; <http://qcldb.ims.ac.jp>
- 76- Peterson, K. A.; Mayrhofer, R. C.; Sibert, E. L. III; Woods, R. C. *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 414.
- 77- Bauschlicher, C. W. Jr.; Schaefer, H.F. III; Bagus, P.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 99, 7106.
- 78- Cameron, M. R.; Kable, S. H.; Bacskay, G. B. *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 4476.
- 79- Kim, S.; Hamilton, T. P.; Schaefer, H. F. III, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 2063.
- 80- Bauschlicher, C. W. Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 5492.
- 81- Colvin, M. E.; Grev, R. S.; Schaefer, H. F. III, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 99, 399.
- 82- Johnson R. D. III; Hudgens, J. W.; Ashfold, M. N. R. *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 261, 474.
- 83- Shin, S. K.; Goddard W. A. III; Beauchamp, J. L. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 6963.
- 84- Bock, H.; Kremer, M.; Dolg, M.; Preuss, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30 1186.
- 85- Spoliti, M.; Ramondo, F.; Bencivenni, L.; Kolandaivel, P.; Kumaresan, R. *J. Mol. Struct.* **1993**, 283, 73.
- 86- Karolczak, J., Grev, R.S., Clouthier, D.J. *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 891
- 87- Dai, D.; Al-Zahrani, M. M.; Balasubramanian, K. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 9233.
- 88- Tsuchiya, M. J.; Honjou, H.; Tanaka, K.; Tanaka, T. *J. Mol. Struct.* **1995**, 352/352, 407.
- 89- Chen, H.; Krasowski, M.; Fitzgerald, G. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 8710.

- 90- Giricheva, N. I.; Girichev, G. V.; Shlykov, S. A.; Titov, V. A.; Chusova, T. P. *J. Mol. Struct.* **1995**, 344, 127.
- 91- Fjeldberg, T.; Haaland, A.; Schilling, B. E. R.; Lappert, M. F.; Thorne, A. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1551.
- 92- Trinquier, F.; Barthelat, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9121.
- 93- Dixon, A.; Arduengo III, A. J. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 3195.
- 94- Jonas, V.; Frenking, G.; Reetz, M. T. *J. Comp. Chem.* **1992**, 13, 935.
- 95- Roszak, S.; Vijayakumar, M.; Balasubramanian, K.; Koski, W.S. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 208, 225.
- 96- Roszak, S.; Kaufman, J. J.; Koski, W. S.; Vijayakumar, M.; Balasubramanian, K. *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 2978.
- 97- Su, M.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8732.
- 98- Schulz, A.; Klapötke, T. M. *Spectrochimica Acta* **1995**, 51A, 905.
- 99- Puhakka, C.; Hirva, P.; Pakkanen, T. A. *J. Mol. Struct.* **1995**, 333, 79.
- 100- Hyde R. G.; Peel, J. B. *Molecular Physics* **1977**, 33, 887.
- 101- Ehrhardt, K.; Ystenes, M. *Spectrochimica Acta* **1995**, 51A, 699.
- 102- Schultz, G., Kolonits, M., Hargittai, M. *Structural Chemistry* **2000**, 11, 161-166.
- 103- Moore, C. E. Atomic Energy Levels. Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. No 467; U.S. GPO: Washington, D.C., **1958**.
- 104- Jones, R. O., Gunnarsson, O. *Phys. Rev. B* **1989**, 61, 689.
- 105- Perdew, J. P., Burke, K. Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865-3868.
- 106- Hammer, B., Hansen, L.B., Norstov, J.K. *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 7413-7421.
- 107- Benavides-García, M.; Balasubramanian, K. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 7537.
- 108- Schwerdtfeger, P., Heath, G. A., Dolg, M., Bennett, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7518.
- 109- Hrušak, J., Hertwig, R. H., Schröder, D., Schwerdtfeger, P.; Koch, W.; Schwarz, H. *Organometallics*, **1995**, 14, 1284.
- 110- Proynov, E.I., Ruiz, E., Vela, A., Salahub, D.R. *Int. J. Quantum Chem.* **1995**, S29, 61.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Apéndice

A continuación se tabulan las energías totales, de punto cero y de disociación para todos los dihalogenuros y tetrahalogenuros calculados en este trabajo. De este conjunto se seleccionaron algunos para la discusión de la energética, dado que las tendencias fueron las mismas para todos.

Tabla A1. Energías totales no-relativistas (NR) y cuasirelativistas (QR) de moléculas MX₂, calculadas a nivel Hartree-Fock (HF), local (LSDA), semilocal (BLYP) e híbrido (B3LYP). Todas se encuentran en unidades atómicas.

molécula	HF		LSDA		BLYP		B3LYP	
	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR
CF ₂	-53.536	-53.379	-54.412	-54.263	-54.262	-54.109	-54.338	-54.184
CCl ₂	-35.127	-34.940	-35.959	-35.771	-35.687	-35.489	-35.779	-35.584
CBr ₂	-30.440	-31.669	-31.312	-32.530	-31.015	-32.241	-31.095	-32.323
Cl ₂	-26.262	-27.710	-27.148	-28.598	-26.831	-28.288	-26.905	-28.362
SiF ₂	-51.945	-51.796	-52.785	-52.638	-52.640	-52.490	-52.717	-52.568
SiCl ₂	-33.565	-33.374	-34.349	-34.158	-34.072	-33.872	-34.171	-33.973
SiBr ₂	-28.873	-30.106	-29.696	-30.918	-29.389	-30.622	-29.478	-30.713
SiI ₂	-24.687	-26.147	-25.524	-26.984	-25.196	-26.664	-25.279	-26.748
GeF ₂	-51.836	-51.692	-52.691	-52.554	-52.551	-52.410	-52.621	-52.480
GeCl ₂	-33.501	-33.321	-34.293	-34.113	-34.018	-33.830	-34.113	-33.927
GeBr ₂	-28.820	-30.063	-29.649	-30.880	-29.344	-30.587	-29.430	-30.675
GeI ₂	-24.644	-26.113	-25.484	-26.953	-25.158	-26.635	-25.239	-26.716
SnF ₂	-51.443	-51.268	-52.289	-52.123	-52.152	-51.985	-52.222	-52.053
SnCl ₂	-33.113	-32.912	-33.896	-33.698	-33.625	-33.419	-33.720	-33.515
SnBr ₂	-28.429	-29.658	-29.250	-30.469	-28.947	-30.179	-29.033	-30.265
SnI ₂	-24.250	-25.712	-25.083	-26.545	-24.757	-26.230	-24.838	-26.310
PbF ₂	-51.168	-51.300	-52.006	-52.161	-51.871	-52.021	-51.941	-52.088
PbCl ₂	-32.844	-32.963	-33.624	-33.752	-33.354	-33.472	-33.448	-33.567
PbBr ₂	-28.165	-29.714	-28.982	-30.526	-28.680	-30.235	-28.765	-30.321
PbI ₂	-23.991	-25.773	-24.818	-26.606	-24.493	-26.290	-24.574	-26.370

Tabla A2. Energías totales no-relativistas (NR) y cuasirelativistas (QR) de moléculas MX₄, calculadas a nivel Hartree-Fock (HF), local (LSDA), semilocal (BLYP) e híbrido (B3LYP). Todas se encuentran en unidades atómicas.

molécula	HF		LSDA		BLYP		B3LYP	
	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR
CF ₄	-101.735	-101.442	-103.303	-103.023	-103.039	-102.751	-103.182	-102.89
CCl ₄	-64.9090	-64.5507	-66.3860	-66.0235	-65.8745	-65.4935	-66.0523	-65.677
CBr ₄	-55.5418	-58.0144	-57.0898	-59.5410	-56.5261	-58.9959	-56.6847	-59.157
Cl ₄	-47.2003	-50.1080	-48.7612	-51.6767	-48.1600	-51.0903	-48.3084	-51.237
SiF ₄	-100.207	-99.9303	-101.704	-101.431	-101.472	-101.194	-101.616	-101.33
SiCl ₄	-63.4281	-63.0578	-64.8179	-64.4468	-64.3157	-63.9283	-64.5041	-64.120
SiBr ₄	-54.0463	-56.5132	-55.5112	-57.9595	-54.9474	-57.4202	-55.1180	-57.591
SiI ₄	-45.6774	-48.5910	-47.1674	-50.0860	-46.5601	-49.4985	-46.7193	-49.655
GeF ₄	-99.9580	-99.6827	-101.484	-101.220	-101.262	-100.991	-101.392	-101.12
GeCl ₄	-63.2910	-62.9375	-64.6932	-64.3379	-64.1978	-63.8252	-64.3788	-64.011
GeBr ₄	-53.9429	-56.4184	-55.4145	-57.8724	-54.8572	-57.3389	-55.0222	-57.505
GeI ₄	-45.6074	-48.5214	-47.0972	-50.0209	-46.4954	-49.4391	-46.6509	-49.592
SnF ₄	-99.5820	-99.2345	-101.093	-100.760	-100.881	-100.544	-101.010	-100.67
SnCl ₄	-62.9221	-62.5213	-64.3091	-63.9104	-63.8231	-63.4087	-64.0032	-63.591
SnBr ₄	-53.5690	-56.0154	-55.0254	-57.4549	-54.4751	-56.9306	-54.6397	-57.095
SnI ₄	-45.2224	-48.1296	-46.7012	-49.6132	-46.1036	-49.0378	-46.2588	-49.190
PbF ₄	-99.2964	-99.1614	-100.786	-100.714	-100.581	-100.500	-100.712	-100.61
PbCl ₄	-62.6436	-62.4907	-64.0195	-63.9010	-63.5412	-63.4042	-63.7200	-63.579
PbBr ₄	-53.3000	-56.0005	-54.7446	-57.4576	-54.2010	-56.9381	-54.3646	-57.096
PbI ₄	-44.9633	-48.1344	-46.4294	-49.6315	-45.8368	-49.0607	-45.9916	-49.207

Tabla A3. Energías de punto cero de moléculas MX₂, calculadas a nivel Hartree-Fock (HF), local (LSDA), semilocal (BLYP) e híbrido (B3LYP). Todas se encuentran en unidades atómicas.

Molécula	HF		LSDA		BLYP		B3LYP	
	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR
CF ₂	0.0080	0.0078	0.0070	0.0069	0.0066	0.0065	0.0071	0.0070
CCl ₂	0.0046	0.0045	0.0040	0.0040	0.0037	0.0037	0.0040	0.0040
CBr ₂	0.0036	0.0036	0.0032	0.0033	0.0029	0.0030	0.0031	0.0032
Cl ₂	0.0029	0.0029	0.0026	0.0027	0.0023	0.0024	0.0025	0.0026
SiF ₂	0.0050	0.0051	0.0046	0.0046	0.0045	0.0045	0.0047	0.0047
SiCl ₂	0.0030	0.0029	0.0027	0.0027	0.0026	0.0025	0.0027	0.0027
SiCl ₂	0.0023	0.0022	0.0021	0.0021	0.0019	0.0019	0.0021	0.0020
SiI ₂	0.0019	0.0018	0.0017	0.0017	0.0016	0.0016	0.0017	0.0017
GeF ₂	0.0038	0.0038	0.0034	0.0035	0.0033	0.0034	0.0035	0.0036
GeCl ₂	0.0022	0.0022	0.0021	0.0021	0.0019	0.0019	0.0020	0.0020
GeBr ₂	0.0016	0.0016	0.0015	0.0015	0.0014	0.0014	0.0014	0.0015
GeI ₂	0.0013	0.0012	0.0012	0.0012	0.0011	0.0011	0.0012	0.0012
SnF ₂	0.0036	0.0034	0.0033	0.0031	0.0033	0.0030	0.0034	0.0032
SnCl ₂	0.0020	0.0019	0.0019	0.0018	0.0018	0.0017	0.0019	0.0018
SnBr ₂	0.0014	0.0013	0.0013	0.0012	0.0012	0.0012	0.0013	0.0012
SnI ₂	0.0011	0.0010	0.0010	0.0010	0.00095	0.0010	0.0010	0.0010
PbF ₂	0.0031	0.0030	0.0028	0.0027	0.0028	0.0027	0.0029	0.0028
PbCl ₂	0.0017	0.0016	0.0016	0.0016	0.0016	0.0015	0.0016	0.0015
PbBr ₂	0.0012	0.0011	0.0011	0.0011	0.0010	0.0010	0.0011	0.0010
PbI ₂	0.00091	0.00085	0.00084	0.00083	0.00078	0.00078	0.00083	0.0010

Tabla A4. Energías de punto cero de moléculas MX_4 , calculadas a nivel Hartree-Fock (HF), local (LSDA), semilocal (BLYP) e híbrido (B3LYP). Todas se encuentran en unidades atómicas.

molécula	HF		LSDA		BLYP		B3LYP	
	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR
CF_4	0.019	0.019	0.017	0.017	0.016	0.016	0.017	0.017
CCl_4	0.011	0.011	0.0093	0.0092	0.0086	0.0085	0.0093	0.0092
CBr_4	0.0076	0.0079	0.0065	0.0068	0.0059	0.0063	0.0064	0.0068
Cl_4	0.0058	0.0061	0.0048	0.0053	0.0043	0.0048	0.0048	0.0052
SiF_4	0.013	0.014	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.013
$SiCl_4$	0.0078	0.0078	0.0072	0.0071	0.0070	0.0069	0.0073	0.0072
$SiCl_4$	0.0056	0.0056	0.0051	0.0051	0.0048	0.0049	0.0051	0.0051
SiI_4	0.0044	0.0043	0.0040	0.0040	0.0037	0.0037	0.0039	0.0039
GeF_4	0.010	0.010	0.0090	0.0091	0.0088	0.0090	0.0092	0.0094
$GeCl_4$	0.0060	0.0060	0.0054	0.0053	0.0052	0.0051	0.0054	0.0054
$GeBr_4$	0.0041	0.0041	0.0037	0.0037	0.0034	0.0035	0.0037	0.0037
GeI_4	0.0032	0.0031	0.0028	0.0028	0.0026	0.0026	0.0028	0.0028
SnF_4	0.0093	0.0088	0.0083	0.0077	0.0083	0.0076	0.0086	0.0079
$SnCl_4$	0.0054	0.0050	0.0049	0.0045	0.0047	0.0043	0.0050	0.0046
$SnBr_4$	0.0036	0.0034	0.0032	0.0031	0.0031	0.0030	0.0033	0.0031
SnI_4	0.0027	0.0026	0.0025	0.0024	0.0023	0.0022	0.0025	0.0024
PbF_4	0.0080	0.0077	0.0069	0.0064	0.0068	0.0062	0.0072	0.0067
$PbCl_4$	0.0046	0.0044	0.0041	0.0037	0.0040	0.0036	0.0042	0.0038
$PbBr_4$	0.0030	0.0029	0.0027	0.0025	0.0026	0.0024	0.0027	0.0025
PbI_4	0.0023	0.0022	0.0020	0.0019	0.0019	0.0018	0.0020	0.0019

Tabla A5. Energías de disociación no-relativistas (NR) y cuasirelativistas (QR) de moléculas MX₂, calculadas a nivel Hartree-Fock (HF), local (LSDA), semilocal (BLYP) e híbrido (B3LYP). Incluyen corrección por energía de punto cero y los QR incluyen además la corrección por espín-órbita atómica. Todas se encuentran en kJmol⁻¹.

molécula	HF		LSDA		BLYP		B3LYP	
	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR
CF ₂	672.418	621.259	1376.739	1336.98	080.234	1041.55	1049.219	1007.05
CCl ₂	374.843	333.853	940.487	907.993	707.736	676.489	682.999	649.253
CBr ₂	259.912	216.179	812.340	783.352	594.047	570.963	565.572	537.833
Cl ₂	175.084	65.4238	710.755	627.052	505.115	429.078	475.061	390.007
SiF ₂	817.103	792.981	1398.726	1366.62	179.836	1145.44	1153.128	1120.40
SiCl ₂	598.073	545.839	1010.635	965.596	827.534	783.080	823.100	775.856
SiCl ₂	471.629	437.435	866.978	842.892	687.712	672.884	683.276	663.806
SiI ₂	365.467	284.723	746.316	680.985	574.235	518.203	568.407	506.358
GeF ₂	617.855	583.621	1231.191	1195.97	019.134	982.025	978.531	942.555
GeCl ₂	517.361	469.792	940.572	895.463	762.071	717.473	751.700	706.221
GeBr ₂	420.769	386.297	820.546	791.588	644.170	625.278	636.273	614.143
GeI ₂	340.696	256.300	720.514	647.363	548.877	487.245	541.908	475.148
SnF ₂	648.310	514.868	1224.213	1096.82	029.917	901.965	992.579	861.932
SnCl ₂	560.670	440.381	949.654	837.771	786.398	675.848	779.347	665.256
SnBr ₂	456.128	368.603	822.929	742.884	659.387	590.783	654.931	581.570
SnI ₂	367.487	250.163	715.508	607.699	554.397	459.133	551.021	450.328
PbF ₂	584.553	360.054	1135.056	947.899	953.604	756.552	916.840	713.256
PbCl ₂	514.918	335.150	888.349	729.495	737.199	572.729	728.771	561.057
PbBr ₂	422.782	275.146	772.805	643.396	619.843	496.195	614.729	486.819
PbI ₂	346.925	169.825	675.909	518.537	523.399	374.060	520.347	366.217

Tabla A6. Energías de disociación no-relativistas (NR) y cuasirelativistas (QR) de moléculas MX₄, calculadas a nivel Hartree-Fock (HF), local (LSDA), semilocal (BLYP) e híbrido (B3LYP). Incluyen corrección por energía de punto cero y los QR incluyen además la corrección atómica por espín-órbita. Todas se encuentran en kJmol⁻¹.

molécula	HF		LSDA		BLYP		B3LYP	
	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR
CF ₄	1370.404	1256.65	2583.537	2486.90	2004.502	1907.55	1974.571	1873.0
CCl ₄	746.925	652.257	1673.843	1590.75	1215.351	1135.57	1206.245	1121.9
CBr ₄	533.043	436.970	1407.975	1342.42	976.616	924.718	967.259	904.98
Cl ₄	396.864	164.576	1205.507	1031.29	799.744	643.754	794.241	618.99
SiF ₄	1671.750	1622.81	2672.868	2610.00	2244.151	2179.41	2215.818	2153.7
SiCl ₄	1179.665	1060.19	1851.669	1746.05	1482.213	1379.81	1501.300	1393.3
SiCl ₄	930.142	821.574	1560.231	1484.15	1193.064	1140.67	1215.444	1149.9
SiI ₄	723.647	506.529	1319.049	1147.58	961.730	816.768	984.859	821.81
GeF ₄	1098.450	1042.74	2168.248	2111.46	1758.944	1697.51	1699.601	1640.3
GeCl ₄	905.037	810.252	1600.271	1512.35	1244.356	1157.50	1248.099	1158.7
GeBr ₄	744.540	637.986	1383.183	1306.83	1028.965	974.481	1040.650	974.70
GeI ₄	626.555	388.079	1212.656	1027.20	865.236	707.413	882.679	706.15
SnF ₄	1171.651	913.550	2188.284	1938.14	1816.211	1564.04	1757.715	1501.3
SnCl ₄	997.394	763.725	1639.814	1421.68	1318.297	1102.59	1323.016	1100.1
SnBr ₄	823.993	625.421	1409.837	1241.89	1083.562	940.497	1097.744	940.79
SnI ₄	677.093	404.567	1221.448	987.685	894.697	691.412	914.768	693.61
PbF ₄	1078.367	484.475	2034.501	1570.61	1686.581	1210.37	1633.848	1125.0
PbCl ₄	924.136	445.275	1532.684	1150.48	1237.523	850.327	1240.363	828.17
PbBr ₄	776.337	347.860	1326.390	1001.88	1024.213	719.331	1037.112	702.77
PbI ₄	655.812	178.223	1161.646	788.390	854.656	510.255	875.171	498.94

Structure and Energetics of Group 14 (IV-A) Halides: A Comparative Density Functional-Pseudopotential Study

Sigfrido Escalante

Departamento de Química Inorgánica, Posgrado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F. 04510, Mexico

Rubicelia Vargas

Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana—Iztapalapa, A.P. 55–534, México D.F. 09340, Mexico

Alberto Vela*

Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N., A.P. 14–740, México D.F. 07000, Mexico

Received: April 7, 1999

The complete set of MX_2 and MX_4 ($M = \text{C, Si, Ge, Sn, Pb}$ and $X = \text{F, Cl, Br, I}$) group 14 halides are studied with density functional theory and quasirelativistic effective core potentials. To analyze the role of density inhomogeneities and the asymptotic behavior of the Kohn–Sham effective potential in these molecules, the following exchange–correlation energy functionals are tested: local, semilocal (generalized gradient), and hybrid functionals. For comparison, Hartree–Fock results are also presented. Fully optimized geometries are in very good agreement with experimentally available data and with other high-level theoretical calculations. The energy differences associated with the dissociation and disproportionation reactions are reported. Zero-point corrections and atomic spin–orbit effects are included in these reaction energies. The dissociation energies predicted at the Hartree–Fock level are underestimated, the local energy differences are overestimated, and both the semilocal and hybrid approaches provide the best estimates for these reaction energies. The disproportionation energies, which are commonly used to explore the relative stability of different atomic valences, show a behavior that departs from that commonly known for reactions involving a single atom: the local and semilocal disproportionation energies have very similar values and follow the same trends.

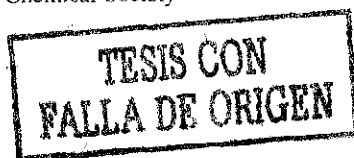
I. Introduction

Group 14 (IV-A) halides have been studied experimentally and theoretically because some of these compounds are used in several crucial steps in the semiconductor industry.^{1,2} From the academic point of view, the study of a family of main group compounds belonging to groups 13 (III-A) and 14 (IV-A) has the additional interesting feature that first-row elements usually have a valence higher than those elements corresponding to the fifth and sixth rows. Thus, boron usually is trivalent and carbon tetravalent, while thallium and lead tend to form stable compounds with +1 and +2 oxidation states, respectively. Basic properties of some of these compounds are unknown or, in the best case, are known with a high degree of inaccuracy. Geometrical and thermodynamic data for several of these substances are missing. The experimental difficulties stem from the instabilities of certain halides; CX_2 , where X is a halogen, is a highly reactive molecule³ and, on the other side, PbX_4 compounds are very rarely known.⁴ This latter fact results in the unavailability of geometrical (bond distances and angles) and thermodynamic information (heats of formation, bond dissociation energies, and disproportionation reaction energies) that is valuable in the modeling of processes where these species are involved. An example of these processes is the surface

reaction that takes place in the etching of semiconductors or the chemical deposition of impurities by three-component plasmas.^{5,6}

From the theoretical point of view, previous studies on group 14 hydrides and monoxides using the all-electron Dirac–Hartree–Fock method have addressed the issue of periodic trends in some molecular properties.^{7–10} A similarly exhaustive and high-quality study on group 14 halides has not been possible until now. Correlation and relativistic effects are important in many of these halides, but the high number of electrons has made this study unfeasible. Recent advances in the methodology, as well as in basic theory, have shown that density functional theory (DFT) is a practical alternative to incorporate correlation effects in systems with a large number of electrons.^{11–14} On the other hand, after several years of work, several groups have been able to generate effective core potentials (ECP)^{15,16} including scalar relativistic effects for almost all elements in the periodic table. These two ingredients open the theoretical possibility of approaching problems such as the one considered in the present work.

The considerations raised in the previous paragraph constitute the basic motivation for this work, namely, to study, exhaustively, the capabilities of local, semilocal, and hybrid exchange–correlation functionals, in conjunction with effective core potentials, in describing geometrical and energetic properties



of group 14 halides with MX_2 and MX_4 stoichiometries. The structure of this work is as follows. In section II, some theoretical considerations and the computational details are presented. To validate the methodological procedure used in this work, the first ionization potentials and electron affinities of groups 14 and 17 elements, as well as the molecular constants for the halogen diatomics are presented at the beginning of section III. The results for optimized geometries, dissociation energies, and disproportionation energies of group 14 elements are presented and compared with available experimental and theoretical data in section III. The roles of relativity and of different approximations to the exchange-correlation energy functional in the calculation of the molecular properties described above are discussed in section IV. Finally, the conclusions of this work are presented in section V.

II. Theoretical and Computational Approach

To analyze the role of correlation, density inhomogeneities, and the asymptotic behavior of the Kohn–Sham effective potential in the calculation of structural and energetic data of group 14 halides, the following exchange-correlation energy functionals are considered in the present work: at the local spin-density approximation level, the parametrization of Vosko, Wilk, and Nusair,¹⁷ which herein will be denoted by LSDA; at the semilocal or generalized gradient approximation (SDA) level, the exchange functional proposed by Becke¹⁸ and Lee, Yang, and Parr's¹⁹ correlation functional (BLYP) and, finally, the three-parameter hybrid functional with the same exchange and correlation as that in SDA (B3LYP).²⁰ Effective core potentials (ECP) are used to represent the inner electrons of all atoms in the molecules calculated in the present work. ECPs and basis sets are from Stoll and Preuss.²¹ The basis sets of all halogen atoms were extended with an extra polarization function.²² The exponents for F–Br were taken from ref 23 and those for iodine from ref 24. Recently, it has been suggested that the basis sets used in conventional wave function calculations with ECPs similar to those used in this work are not completely appropriate for DFT calculations.²⁵ However, in the present calculations, no basis optimization was done. It is worth noting that these ECPs have been widely used to study relativistic effects at the Möller–Plesset or configuration interaction levels of theory, but to the authors' knowledge, there are only two works in the literature that have used these ECPs in conjunction with DFT calculations.^{26,27} To analyze the role of relativity, nonrelativistic (NR) and quasirelativistic (QR) calculations were done at all theoretical levels. Thus, a byproduct of the present study is to validate the use of these ECPs together with a DFT approach to include relativistic and correlation effects. In the rest of this work, the theoretical model will be denoted by two strings separated by a dash. The first string will denote the exclusion (NR) or inclusion (QR) of scalar relativistic effects through the ECP, and the second string refers to the exchange-correlation functional (LSDA, BLYP, B3LYP) or Hartree–Fock (HF). Kohn–Sham equations are solved within the linear combination of Gaussian-type orbitals approximation using the ECPs and exchange-correlation functionals mentioned above. The numerical integrations were done with a FineGrid that is comprised of 75 radial points and 302 angular points per shell. All the calculations presented in this work were done with Gaussian.²⁸

III. Results

III.1. Elements and Diatomic Molecules. In this section, results using nonrelativistic (NR) and quasirelativistic (QR) effective core potentials are presented for the set of molecules

TABLE 1: Nonrelativistic (NR) and Quasirelativistic (QR) Ionization Potentials of Group 14 and Group 17 Elements Calculated at Hartree–Fock (HF), Local (LSDA), Semilocal (BLYP), and Hybrid (B3LYP) Levels^a

atom	HF		LSDA		BLYP		B3LYP		exptl
	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR	
Group 14 (IV-A)									
C	10.98	10.88	12.05	11.95	11.36	11.26	11.56	11.45	11.26
Si	7.85	7.76	8.74	8.62	8.11	8.02	8.29	8.20	8.15
Ge	7.55	7.50	8.42	8.38	7.86	7.81	8.02	7.97	7.90
Sn	7.02	6.97	7.88	7.84	7.30	7.26	7.46	7.43	7.34
Pb	6.79	6.64	7.64	7.56	7.05	6.99	7.22	7.13	7.42
Group 17 (VII-A)									
F	15.69	15.70	18.01	17.99	17.11	17.08	17.30	17.28	17.42
Cl	12.06	11.86	13.77	13.59	13.04	12.84	13.24	13.04	12.97
Br	10.16	10.94	11.92	12.62	11.15	11.88	11.33	12.07	11.81
I	8.54	9.64	10.22	11.25	9.51	10.55	9.66	10.73	10.45

^a The experimental values are from ref 33. All quantities are in eV.

TABLE 2: Nonrelativistic (NR) and Quasirelativistic (QR) Electron Affinities of Group 14 and Group 17 Elements Calculated at Hartree–Fock (HF), Local (LSDA), Semilocal (BLYP), and Hybrid (B3LYP) Levels^a

atom	HF		LSDA		BLYP		B3LYP		exptl
	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR	
Group 14 (IV-A)									
C	-0.21	-0.25	0.97	0.94	-0.07	-0.09	0.18	0.15	1.26
Si	0.65	0.60	1.71	1.67	0.85	0.80	1.04	0.98	1.24
Ge	0.71	0.48	1.86	1.56	1.02	0.72	1.17	0.89	1.20
Sn	0.55	0.53	1.56	1.54	0.74	0.73	0.93	0.91	1.25
Pb	0.59	0.44	1.54	1.46	0.75	0.68	0.94	0.85	1.04
Group 17 (VII-A)									
F	-0.30	-0.37	1.97	1.87	0.70	0.59	0.97	0.87	3.40
Cl	2.14	2.03	3.95	3.85	2.97	2.86	3.19	3.07	3.62
Br	1.83	2.19	3.66	3.91	2.70	2.99	2.89	3.20	3.36
I	1.80	2.15	3.58	3.81	2.69	2.93	2.84	3.12	3.06

^a The experimental values are from ref 33. All quantities are in eV.

MX_2 and MX_4 . As mentioned in the Introduction, few reliable experimental data for these systems are known. Thus, a statistically valid comparison is not possible either for the structural or energetic quantities calculated in this work. To gain some confidence on the theoretical models used, the ionization potentials (see Table 1) and electron affinities (see Table 2) of the group 14 and group 17 atoms were calculated with the theoretical models proposed in the previous section. For both sets of elements, the calculated ionization potentials are in good agreement with experiment. The largest average absolute deviations are 0.53 eV, corresponding to the NR-LSDA values of group 14 elements, and 1.55 eV, corresponding to the NR-HF calculations of the halogen atoms. Turning to the electron affinities, the theoretical models considered in this work tend to underestimate the electron affinities of these atoms. The largest average absolute deviations in this case are 0.84 eV (QR-HF), corresponding to the group 14 elements, and 2.0 eV (NR-HF) for the halogens. It is worth noting that, for practically all theoretical models, the calculated electron affinities of C and F show the largest deviations from the experimental value. In Table 3, the bond distances, dissociation energies, and frequencies of the halogen diatomic molecules are presented. The average absolute deviations of these quantities are presented in Table 4. Calculated bond distances are in general good agreement with experiment. In all cases, and as expected, the QR bond distances are closer to experiment than the nonrelativistic ones. Quasirelativistic HF and LSDA bond distances are very

TABLE 3: Nonrelativistic (NR) and Quasirelativistic (QR) Bond Distances, Dissociation Energies Including Zero-Point Energy Corrections (D_0), and Harmonic Frequencies of Halogen Diatomic Molecules Calculated at Hartree-Fock (HF), Local (LSDA), Semilocal (BLYP), and Hybrid (B3LYP) Levels^a

molecule	HF		LSDA		BLYP		B3LYP		exptl
	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR	
Bond Distances/Å									
F ₂	1.334	1.3355	1.3854	1.3865	1.4281	1.4298	1.3964	1.3979	1.41193
Cl ₂	1.9788	1.9955	2.0158	2.0327	2.0643	2.0816	2.0313	2.0488	1.987
Br ₂	2.3507	2.283	2.3754	2.3043	2.4285	2.3528	2.3959	2.3237	2.281
I ₂	2.7987	2.7062	2.8231	2.7174	2.8813	2.77	2.8458	2.7409	2.666
Dissociation Energies (D_0)/kJ mol ⁻¹									
F ₂	-155.26	-154.63	331.53	331.05	190.93	189.52	141.30	140.37	154.77
Cl ₂	47.80	40.38	322.64	318.42	214.08	208.05	200.28	193.81	239.66
Br ₂	60.72	47.60	291.37	293.51	192.52	196.16	184.25	184.66	190.16
I ₂	70.40	45.21	260.74	257.11	171.03	168.11	167.75	160.05	148.95
Frequencies/cm ⁻¹									
F ₂	1224.37	1223.27	1060.82	1058.32	964.35	960.85	1039.14	1036.35	919.00
Cl ₂	620.96	609.29	550.82	541.16	495.61	486.86	534.80	524.62	559.71
Br ₂	335.78	356.36	306.26	329.96	272.12	297.10	293.82	317.48	323.33
I ₂	224.61	233.94	205.07	220.40	183.51	198.56	197.55	210.90	214.52

^a The experimental values are from ref 38.

TABLE 4: Average Absolute Deviations of the Bond Distances, Dissociation Energies, and Frequencies for the Halogen Diatomic Molecules

	HF		LSDA		BLYP		B3LYP	
	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR
bond distances (Å)	0.0721	0.0318	0.0767	0.0365	0.1141	0.0721	0.0886	0.0484
dissociation energies (kJ mol ⁻¹)	177.5	188.7	118.2	116.7	21.6	22.9	19.4	19.2
frequencies (cm ⁻¹)	97.29	101.57	44.31	42.59	47.92	39.22	47.88	40.48

similar to each other and have the smallest absolute errors. The hybrid method (B3LYP) predicts better distances than its related SDA (BLYP), but they are not better than those provided at the HF and LSDA levels. HF dissociation energies are severely underestimated. Special attention deserves F₂, where both NR-HF and QR-HF results predict, in agreement with Dolg,²⁹ a negative binding energy for this diatomic molecule. In agreement with many works, LSDA dissociation energies are too large and the gradient corrections improve considerably the values for this quantity. B3LYP dissociation energies are the best, with a 19.2 kJ mol⁻¹ absolute error in the quasirelativistic method. For all the theoretical methods considered here, the calculated harmonic frequencies decrease as one moves down the periodic table. HF frequencies are always overestimated. All calculated frequencies for F₂ are greater than the experimental values. With the exception of F₂, BLYP and B3LYP harmonic frequencies are underestimated. As can be seen in Table 4, in general, DFT frequencies are closer to the experimental values. The average absolute deviation from experiment is reduced by more than half when compared with HF. The smallest deviation obtained in the calculation of this quantity corresponds to the semilocal functional (QR-BLYP), followed very closely by the quasirelativistic hybrid method (QR-B3LYP). Overall, the atomic and halogen diatomic calculations show that the energetical description of group 14 isolated atoms and halogen diatomics is well described by the quasirelativistic hybrid method. The structural parameters (bond distances) of group 17 diatomics are equally well described by QR-HF and QR-LSDA, with the hybrid functional being very close behind.

III.2. Geometries. Full geometry optimizations with analytic gradients were performed on the dihalides and tetrahalides. The point group used for the latter molecules is T_d , and the multiplicity of all the molecules reported in this work is one, i.e., all molecules are in the singlet state. To characterize the nature of each extreme and to evaluate the zero-point energy (ZPE), the harmonic analysis was done on every molecule and

for each theoretical level. In all cases, the T_d structures are minima in the potential energy surface. The optimized NR and QR bond distances and bond angles for the MX₂ molecules are presented in Tables 5 and 6, respectively, and those corresponding to the bond distances of MX₄ are shown in Table 7. The average absolute deviations of the quasirelativistic optimized geometrical parameters, with respect to other theoretical calculations and experimental data,³⁰ are reported in Table 8. On doing this comparison with other theoretical works, the primary intention was to compare with ab initio calculations available in the literature. As can be seen in Tables 5–7, the number of multireference calculations for the dihalides allows one an almost complete comparison with this theoretical method. For the tetrahalides, there is only one multireference calculation reported in the QCLDB.³¹ Consequently, a comparison similar to that performed for the dihalides is not possible, and thus, SCF values were used to obtain the average absolute deviations of MX₄ bond distances. From the deviations reported in Table 8, one can see that in general, HF bond distances, calculated with the present methodology, are the best, reflecting that the electronic structure of the tetrahalides is very well described at this level. With the density functional methods, the local and hybrid exchange-correlation functionals provide very similar bond distances, which in the worst case are 0.017 Å away from the HF value. Interestingly, the semilocal functional used in this work has the largest deviations, and thus, it should not be recommended to optimize geometries of similar compounds when using the present methodology. To illustrate the behavior of the bond distances for MX₂, the results corresponding to HF are depicted in Figure 1, and for MX₄ (T_d) molecules, those at the LSDA level are depicted in Figure 2. All theoretical levels show very similar trends, reproducing the experimental one. As can be seen in Figure 1, there is one molecule, namely CBr₂, that clearly departs from the calculated trends. In view of the good description obtained for the other molecules and the agreement of the present calculations with other high-quality

TABLE 5: Nonrelativistic (NR), Quasirelativistic (QR), Experimental, and Other Theoretical Bond Distances (in Å) of MX₂ Molecules Calculated at Hartree-Fock (HF), Local (LSDA), Semilocal (BLYP), and Hybrid (B3LYP) Levels

molecule	HF		LSDA		BLYP		B3LYP		exptl ^a	other works ^b
	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR		
CF ₂	1.2649	1.2729	1.3009	1.3082	1.3169	1.3246	1.2971	1.3048	1.3035 (mw) ³⁹	1.347 (MR) ⁴⁰ 1.299 (CAS) ⁴¹
CCl ₂	1.6927	1.7106	1.7385	1.7523	1.769	1.7836	1.737	1.7525	1.7157 (mw) ⁴²	1.756 (MR) ⁴⁰ 1.713 (CISD) ⁴² 1.958 (MC) ⁴³
CBr ₂	1.8776	1.8756	1.9257	1.9143	1.9602	1.9485	1.9242	1.9167	1.74 (eldiff) ⁴³	
Cl ₂	2.0791	2.1116	2.132	2.1454	2.1679	2.1828	2.1254	2.1496		
SiF ₂	1.5968	1.5909	1.6283	1.6242	1.6343	1.6305	1.6195	1.6149	1.591 (mw) ⁴⁴	1.584 (CISD) ⁴⁴ 1.5798 (CAS) ⁴⁵
SiCl ₂	2.067	2.0829	2.097	2.1155	2.118	2.1368	2.0961	2.1138	2.0653 (mw) ⁴⁶	2.073 (MP2) ⁴⁶
SiBr ₂	2.2728	2.2563	2.3031	2.2821	2.3314	2.3087	2.3068	2.2847	2.24 ⁴⁷	2.257 (MP2) ⁴⁸
SiI ₂	2.5186	2.5067	2.5438	2.5229	2.581	2.5589	2.552	2.5324		2.5 (HF) ⁴⁷
GeF ₂	1.7474	1.7549	1.7845	1.7849	1.7942	1.7934	1.7759	1.7771	1.732 (mw) ⁴⁹	1.723 (MR) ⁵⁰ 1.732 (CCSD) ⁴⁹
GeCl ₂	2.1964	2.209	2.2217	2.2329	2.2473	2.2586	2.2249	2.2359	2.1694 (mw) ⁵¹	2.191 (MR) ³⁴
GeBr ₂	2.3921	2.369	2.4146	2.3842	2.4487	2.4149	2.4234	2.3919	2.337 ⁵²	2.373 (MR) ³⁴
GeI ₂	2.6309	2.6062	2.6459	2.6108	2.6883	2.6479	2.6602	2.6242	2.54 ⁵³	2.574 (MR) ³⁴
SnF ₂	1.8874	1.9238	1.9163	1.9585	1.92	1.9641	1.9065	1.9477		1.865 (MR) ⁵⁰
SnCl ₂	2.3313	2.3926	2.3544	2.4171	2.371	2.4378	2.3527	2.4166	2.347 (eldiff) ⁵⁴	2.363 (MR) ^c 2.073 (MP2) ⁴⁶
SnBr ₂	2.5315	2.547	2.5531	2.5628	2.5783	2.588	2.5569	2.567	2.504 ^c	2.535 (MR) ^c
SnI ₂	2.7693	2.7786	2.7864	2.785	2.821	2.8182	2.7956	2.7955	2.699 ^c	2.738 (MR) ^c
PbF ₂	1.9725	1.9998	2.0168	2.0279	2.0196	2.0352	2.0014	2.0183	2.033 (eldiff) ⁵⁵	2.139 (MR) ⁵⁰ 2.047 (MP2) ⁵⁵
PbCl ₂	2.4628	2.4912	2.4932	2.4988	2.5087	2.5234	2.4888	2.505	2.46 ^c	2.542 (MR) ^c
PbBr ₂	2.6626	2.6402	2.6931	2.6383	2.7183	2.667	2.6942	2.6485	2.6 ^c	2.684 (MR) ^c
PbI ₂	2.8989	2.8611	2.9255	2.8493	2.9604	2.8847	2.9324	2.8656	2.79 ^c	2.878 (MR) ^c

^a Experimental values from microwave spectroscopy (mw) or electron diffraction (eldiff). ^b Other theoretical values from multireference (MR), complete active space (CAS), configuration interaction (CISD), Möller-Plesset (MP), or Hartree-Fock (HF) calculations. ^c See ref 56.

TABLE 6: Nonrelativistic (NR), Quasirelativistic (QR), Experimental, and Other Theoretical Bond Angles (in Degrees) of MX₂ Molecules Calculated at Hartree-Fock (HF), Local (LSDA), Semilocal (BLYP), and Hybrid (B3LYP) Levels

molecule	HF		LSDA		BLYP		B3LYP		exptl ^a	other works ^b
	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR		
CF ₂	105.0	104.7	104.0	103.8	104.2	103.9	104.4	104.1	104.78 (mw) ³⁰	103.6 (MR) ⁴⁰ 104.7 (CAS) ⁴¹
CCl ₂	110.3	109.9	108.8	108.6	109.2	109.0	109.4	109.1	109.2 ⁵⁷	109.4 (MR) ⁴⁰ 109.4 (CISD) ⁴² 110.6 (MR) ⁴³
CBr ₂	114.4	110.8	112.2	109.5	112.7	110.3	112.9	110.2	114 ⁴³	
Cl ₂	120.0	112.6	116.4	110.9	116.9	112.2	117.5	111.9		
SiF ₂	99.0	98.8	99.9	99.7	100.8	100.7	100.3	100.2	100.8 ⁴⁴	99.9 (CISD) ⁴⁴ 99 (CAS) ⁴⁵
SiCl ₂	101.2	101.1	101.0	101.2	102.4	102.7	101.8	102.0	101.5 ⁴⁶	101.7 (MP2) ⁴⁶
SiBr ₂	103.3	102.0	102.6	102.0	104.4	103.8	103.8	103.0	103 ⁴⁷	102.2 (MP2) ⁴⁸
SiI ₂	105.8	103.4	105.4	103.4	107.2	105.7	106.4	104.6		103 (HF) ⁴⁷
GeF ₂	96.3	96.4	97.5	97.6	98.3	98.4	97.8	97.8	97.2 ⁴⁹	97.1 (MR) ⁵⁰ 97.6 (CCSD) ⁴⁹
GeCl ₂	99.7	99.8	99.7	100.0	101.5	101.7	100.6	100.9	99.9 ⁵¹	100.5 (MR) ³⁴
GeBr ₂	101.8	101.1	101.3	101.1	103.4	103.2	102.6	102.3	101.2 ⁵²	101.8 (MR) ³⁴
GeI ₂	104.4	102.7	104.3	103.1	106.5	105.5	105.5	104.4	102.1 ⁵³	102.8 (MR) ³⁴
SnF ₂	95.3	94.6	96.9	95.8	97.5	96.4	97.0	96.0		92 (MR) ⁵⁰
SnCl ₂	98.2	97.7	98.5	97.9	100.1	99.7	99.3	98.9	99 ⁵⁴	98.4 (MR) ^c 101.7 (MP2) ⁴⁶
SnBr ₂	100.2	98.8	99.6	98.7	101.9	100.9	101.0	100.0	98.6 ^c	99.7 (MR) ^c
SnI ₂	102.4	100.5	102.1	100.7	104.5	103.3	103.5	102.3	103.5 ^c	100.9 (MR) ^c
PbF ₂	93.5	95.4	94.3	95.4	94.7	95.8	94.5	95.8	97.8 ⁵⁵	98.5 (MR) ⁵⁰ 96.7 (MP2) ⁵⁵
PbCl ₂	96.1	99.1	96.1	98.6	97.7	100.4	97.0	99.8	96 ^c	100.8 (MR) ^c
PbBr ₂	97.9	100.1	96.8	99.2	99.1	101.5	98.4	100.8	98.8 ^c	101.5 (MR) ^c
PbI ₂	100.0	101.6	99.2	101.1	101.8	103.9	100.8	103.0	99.7 ^c	103.6 (MR) ^c

^a Experimental values from microwave spectroscopy (mw). ^b Other theoretical values from multireference (MR), complete active space (CAS), configuration interaction (CISD), Möller-Plesset (MP), or Hartree-Fock (HF) calculations. ^c See ref 56.

theoretical predictions, one can conclude that the experimental bond distance of CBr₂ has to be revised. The reported experimental bond distance of carbon dibromide is too small.

Turning to bond angles in MX₂, the nonrelativistic and quasirelativistic values provided by B3LYP are depicted in Figure 3. All theoretical levels have the same general charac-

100

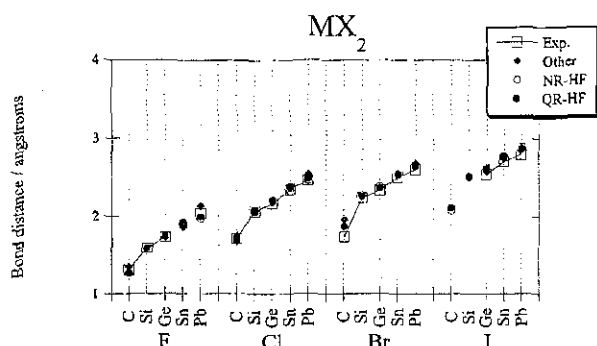
TABLE 7: Nonrelativistic (NR), Quasirelativistic (QR), Experimental, and Other Theoretical Bond Distances (in Å) of MX₄ Molecules with T_d Symmetry, Calculated at Hartree-Fock (HF), Local (LSDA), Semilocal (BLYP), and Hybrid (B3LYP) Levels

molecule	HF		LSDA		BLYP		B3LYP		exptl ^a	other works ^b
	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR		
CF ₄	1.2887	1.2928	1.3164	1.3195	1.3341	1.338	1.3176	1.3214	1.319 ⁵⁸	1.301 (HF) ⁵⁸
CCl ₄	1.7517	1.7661	1.7697	1.7819	1.8031	1.8167	1.7808	1.7942	1.769 ⁵⁹	1.765 (HF) ⁶⁰
CBr ₄	1.9716	1.9358	1.982	1.9449	2.0241	1.9851	1.9992	1.9616	1.942 ⁶⁰	1.934 (HF) ⁶⁰
Cl ₄	2.228	2.1866	2.2308	2.1872	2.2813	2.2361	2.2528	2.21	2.1 ⁶¹	2.162 (MR) ⁶¹
SiF ₄	1.5565	1.5485	1.5838	1.5762	1.5903	1.5826	1.5776	1.5699	1.552 ⁵⁸	1.557 (HF) ⁵
SiCl ₄	2.0124	2.0246	2.0318	2.0457	2.0505	2.0646	2.0332	2.0466	2.019 ⁵⁹	2.025 (MP2) ⁶²
SiBr ₄	2.2344	2.1999	2.2471	2.2146	2.2763	2.2403	2.2559	2.2204	2.183 ^c	2.19 (HF) ^c
SiI ₄	2.5032	2.4612	2.5058	2.4661	2.5473	2.5044	2.523	2.4809		
GeF ₄	1.6856	1.6887	1.7291	1.7272	1.7379	1.7358	1.7191	1.7183	1.71 ⁶³	1.727 (MP2) ⁶³
GeCl ₄	2.1166	2.1291	2.1475	2.1607	2.1715	2.1862	2.1485	2.1623	2.113 ^c	2.32 (HF) ⁶⁴
GeBr ₄	2.3331	2.2961	2.3536	2.3196	2.3903	2.3522	2.3643	2.3269	2.272 ^c	2.27 (HF) ^c
GeI ₄	2.597	2.5473	2.6072	2.56	2.6576	2.6052	2.6275	2.5768	2.507	
SnF ₄	1.8329	1.8589	1.8697	1.905	1.8734	1.9103	1.8587	1.892	1.88 ⁵⁸	1.87 (HF) ⁵⁸
SnCl ₄	2.2504	2.3012	2.2806	2.3396	2.2959	2.3598	2.2769	2.3358	2.279 ⁵⁹	2.317 (HF) ⁵⁹
SnBr ₄	2.4613	2.4581	2.4857	2.4884	2.5127	2.5142	2.4901	2.4898	2.44 (eldiff) ⁶⁵	
SnI ₄	2.7174	2.6994	2.7309	2.7179	2.7711	2.7565	2.7446	2.7286	2.64 (eldiff) ⁶⁵	
PbF ₄	1.9203	1.9162	1.97	1.9805	1.9724	1.9883	1.9538	1.9624		1.972 (MP2) ⁵⁵
PbCl ₄	2.3797	2.3837	2.4184	2.4383	2.4317	2.4676	2.4102	2.4342	2.43 ⁵⁹	2.345 (MP2) ⁶⁶
PbBr ₄	2.5904	2.5407	2.6237	2.5839	2.6489	2.6197	2.6242	2.5868		
PbI ₄	2.8433	2.7789	2.8657	2.8079	2.9041	2.8571	2.8756	2.8218		

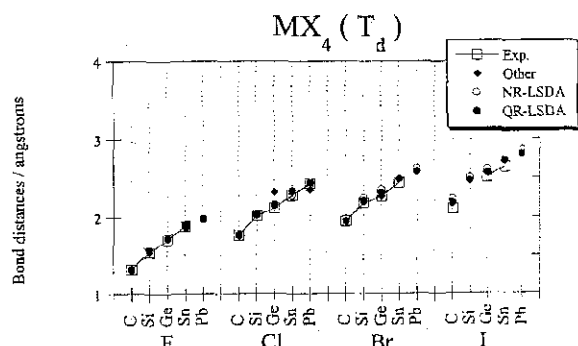
^a Experimental values from electron diffraction (eldiff). ^b Other theoretical values from multireference (MR), complete active space (CAS), configuration interaction (CISD), Möller-Plesset (MP), or Hartree-Fock (HF) calculations. ^c See ref 67.

TABLE 8: Average Absolute Deviations, with Respect to Experiment and Other Theoretical Calculations, of the Bond Distances and Bond Angles of MX₂ and MX₄ Group 14 Halides

	HF		LSDA		BLYP		B3LYP	
	other theoretical calculations	expt	other theoretical calculations	expt	other theoretical calculations	expt	other theoretical calculations	expt
bond distances in MX ₂ /Å	0.037	0.042	0.043	0.055	0.052	0.079	0.043	0.059
bond angles in MX ₂ /deg	1.0	1.3	1.1	1.2	1.4	1.9	1.0	1.5
bond distances in MX ₄ /Å	0.033	0.026	0.037	0.038	0.057	0.065	0.041	0.042

**Figure 1.** Bond distances for group 14 dihalides calculated with nonrelativistic (NR) and quasirelativistic (QR) effective core potentials and at the Hartree-Fock level; see Table 5.

teristics, being equally satisfactory. The deviation with respect to high-level theoretical calculations is 1.2°, while with respect to experiment it is 1.6°. Again, the largest deviations are obtained with the semilocal functional. For Si and Ge, the theoretical values, particularly the QR ones, are very close to experiment. For a given element belonging to group 14, the bond angle of the dihalide increases upon going from fluorine to iodine. On the other hand, by fixing the halogen atom, it is seen that, in general, the bond angle decreases. For fluorides, there is a monotonic decrease, while for the rest of the halides, the bond angle obtained with the QR pseudopotential of SnX₂ (X = Cl, Br, and I) is minimum. Another interesting feature is that the relativistic corrections in the bond angles of CBr₂ and Cl₂ are very substantial. For these molecules, relativity reduces

**Figure 2.** Bond distances for group 14 tetrahalides with tetrahedral symmetry (T_d) calculated with nonrelativistic (NR) and quasirelativistic (QR) effective core potentials and using the local spin-density approximation (LSDA) to the exchange-correlation energy functional; see Table 7.

considerably the bond angle. The excellent agreement of the DFT bond length and angle of CBr₂ with high-level ab initio calculations clearly establishes that the experimentally determined structural parameters of this molecule are erroneous. This bond angle contraction is reversed in the case of lead halides. As it can be seen in Figure 3, the QR bond angle of PbX₂ is larger than that predicted without relativistic effects. This behavior is independent of the theoretical model. Thus, concerning the bond angles, one can conclude that relativistic effects are very important for CBr₂, Cl₂, and all lead halides. Notice that relativistic trends are different from nonrelativistic in

101

TABLE 9: Nonrelativistic (NR) and Quasirelativistic (QR) Total Energies (in Atomic Units) of MX₂ Molecules Calculated at Hartree-Fock (HF), Local (LSDA), Semilocal (BLYP), and Hybrid (B3LYP) Theoretical Levels

molecule	HF		LSDA		BLYP		B3LYP	
	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR
CF ₂	-53.536	-53.379	-54.412	-54.263	-54.262	-54.109	-54.338	-54.184
CCl ₂	-35.127	-34.940	-35.959	-35.771	-35.687	-35.489	-35.779	-35.584
CBr ₂	-30.440	-31.669	-31.312	-32.530	-31.015	-32.241	-31.095	-32.323
Cl ₂	-26.262	-27.710	-27.148	-28.598	-26.831	-28.288	-26.905	-28.362
SiF ₂	-51.945	-51.796	-52.785	-52.638	-52.640	-52.490	-52.717	-52.568
SiCl ₂	-33.565	-33.374	-34.349	-34.158	-34.072	-33.872	-34.171	-33.973
SiBr ₂	-28.873	-30.106	-29.696	-30.918	-29.389	-30.622	-29.478	-30.713
SiI ₂	-24.687	-26.147	-25.524	-26.984	-25.196	-26.664	-25.279	-26.748
GeF ₂	-51.836	-51.692	-52.691	-52.554	-52.551	-52.410	-52.621	-52.480
GeCl ₂	-33.501	-33.321	-34.293	-34.113	-34.018	-33.830	-34.113	-33.927
GeBr ₂	-28.820	-30.063	-29.649	-30.880	-29.344	-30.587	-29.430	-30.675
GeI ₂	-24.644	-26.113	-25.484	-26.953	-25.158	-26.635	-25.239	-26.716
SnF ₂	-51.443	-51.268	-52.289	-52.123	-52.152	-51.985	-52.222	-52.053
SnCl ₂	-33.113	-32.912	-33.896	-33.698	-33.625	-33.419	-33.720	-33.515
SnBr ₂	-28.429	-29.658	-29.250	-30.469	-28.947	-30.179	-29.033	-30.265
SnI ₂	-24.250	-25.712	-25.083	-26.545	-24.757	-26.230	-24.838	-26.310
PbF ₂	-51.168	-51.300	-52.006	-52.161	-51.871	-52.021	-51.941	-52.088
PbCl ₂	-32.844	-32.963	-33.624	-33.752	-33.354	-33.472	-33.448	-33.567
PbBr ₂	-28.165	-29.714	-28.982	-30.526	-28.680	-30.235	-28.765	-30.321
PbI ₂	-23.991	-25.773	-24.818	-26.606	-24.493	-26.290	-24.574	-26.370

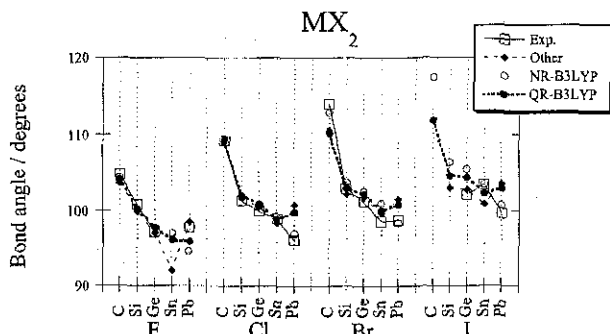


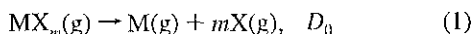
Figure 3. Bond angles for group 14 dihalides calculated with nonrelativistic (NR) and quasirelativistic (QR) effective core potentials and using the hybrid (B3LYP) exchange-correlation energy functional; see Table 6.

halocarbenes, but even for the rest of group 14 elements, there are slight differences between the NR and QR trends.

The discussion in the last two paragraphs allows one to conclude that HF and LSDA are excellent theoretical levels for geometry optimizations of this type of compound within the pseudopotential approach. The hybrid exchange-correlation energy functional is very close behind in the description of structural parameters of group 14 halides.

III.3. Energy Differences for Several Reactions of Group 14 Halides. The nonrelativistic and quasirelativistic total energies and their associated zero-point energies for MX₂ and MX₄ molecules are presented in Tables 9–12. In this section, the energy differences associated with several reactions are presented and discussed. As it was mentioned in the Introduction, these reactions are important in several technological processes and to analyze the valence stability of group 14 elements. For the sake of brevity, the discussion will focus on the energy differences that include the zero-point energies (ZPE) and the atomic spin-orbit (SO) relativistic corrections. The atomic SO values were taken from ref 32.

The dissociation reaction



will be analyzed first. For the di- and tetrahalides, the trends

obtained in the calculation of the dissociation energies with the theoretical levels considered in this work are essentially the same. To illustrate this behavior, the dissociation energies of MX₄ are depicted in Figure 4. A general feature that emerges from this figure is that HF underestimates the dissociation energies, the local functional overestimates this quantity, and the values provided at semilocal and hybrid levels are approximately the same. The LSDA overestimation of this energy difference is a well-documented fact. However, it is a little surprising that the dissociation energies provided by the hybrid functional are not substantially different from those obtained at the semilocal level. It could be interesting to test other semilocal and hybrid functionals to determine if this similarity holds. It is also worth noting that, for all tetrahalides, the dissociation energies of the corresponding SiX₄ are a maximum.

From the dissociation energies (D_0), the corresponding mean bond dissociation energies are calculated as

$$\text{BDE} = D_0/m \quad (2)$$

Mean bond dissociation energies (BDE) are very important in the modeling of several reactions. A source of information for these energies is the data collected by Huheey.³³ As can be seen in Table E.1 of ref 33, the reliability of the BDE for the compounds studied in this work is not uniform. Thus, a full set of BDEs provided by a common high-quality theoretical calculation can help to assess the accuracy of the data reported in the literature. The calculated mean bond dissociation energies for MX₂ and MX₄ group 14 halides are presented in Table 13. The comparison with the experimentally available information shows the same tendencies as that observed in D_0 , i.e., HF underestimates, LSDA overestimates, and BLYP and B3LYP are very close to each other and to experiment. All the functionals tested reproduce the experimental tendencies; contrary to HF that for Sn and Pb predicts a totally different trend. The average absolute deviations of the QR-ZPE-SO mean bond dissociation energies, with respect to experiment, in kJ mol⁻¹, are as follows: 151.0 (HF), 85.3 (LSDA), 19.7 (BLYP), and 23.4 (B3LYP), for the MX₂ compounds; for the tetrahalides, one obtains 158.2 (HF), 57.7 (LSDA), 33.1 (BLYP), and 37.2 (B3LYP). Balasubramanian³⁴ has calculated the bond dissociation

107

TABLE 10: Nonrelativistic (NR) and Quasirelativistic (QR) Total Energies (in Atomic Units) of MX₄ Molecules Calculated at Hartree-Fock (HF), Local (LSDA), Semilocal (BLYP), and Hybrid (B3LYP) Theoretical Levels

molecule	HF		LSDA		BLYP		B3LYP	
	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR
CF ₄	-101.735	-101.442	-103.303	-103.023	-103.039	-102.751	-103.182	-102.894
CCl ₄	-64.9090	-64.5507	-66.3860	-66.0235	-65.8745	-65.4935	-66.0523	-65.6770
CBr ₄	-55.5418	-58.0144	-57.0898	-59.5410	-56.5261	-58.9959	-56.6847	-59.1578
Cl ₄	-47.2003	-50.1080	-48.7612	-51.6767	-48.1600	-51.0903	-48.3084	-51.2374
SiF ₄	-100.207	-99.9303	-101.704	-101.431	-101.472	-101.194	-101.616	-101.339
SiCl ₄	-63.4281	-63.0578	-64.8179	-64.4468	-64.3157	-63.9283	-64.5041	-64.1209
SiCl ₄	-54.0463	-56.5132	-55.5112	-57.9595	-54.9474	-57.4202	-55.1180	-57.5919
SiI ₄	-45.6774	-48.5910	-47.1674	-50.0860	-46.5601	-49.4985	-46.7193	-49.6559
GeF ₄	-99.9580	-99.6827	-101.484	-101.220	-101.262	-100.991	-101.392	-101.121
GeCl ₄	-63.2910	-62.9375	-64.6932	-64.3379	-64.1978	-63.8252	-64.3788	-64.0110
GeBr ₄	-53.9429	-56.4184	-55.4145	-57.8724	-54.8572	-57.3389	-55.0222	-57.5051
GeI ₄	-45.6074	-48.5214	-47.0972	-50.0209	-46.4954	-49.4391	-46.6509	-49.5920
SnF ₄	-99.5820	-99.2345	-101.093	-100.760	-100.881	-100.544	-101.010	-100.670
SnCl ₄	-62.9221	-62.5213	-64.3091	-63.9104	-63.8231	-63.4087	-63.0032	-63.5913
SnBr ₄	-53.5690	-56.0154	-55.0254	-57.4549	-54.4751	-56.9306	-54.6397	-57.0950
SnI ₄	-45.2224	-48.1296	-46.7012	-49.6132	-46.1036	-49.0378	-46.2588	-49.1902
PbF ₄	-99.2964	-99.1614	-100.786	-100.714	-100.581	-100.500	-100.712	-100.618
PbCl ₄	-62.6436	-62.4907	-64.0195	-63.9010	-63.5412	-63.4042	-63.7200	-63.5792
PbBr ₄	-53.3000	-56.0005	-54.7446	-57.4576	-54.2010	-56.9381	-54.3646	-57.0960
PbI ₄	-44.9633	-48.1344	-46.4294	-49.6315	-45.8368	-49.0607	-45.9916	-49.2078

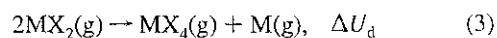
TABLE 11: Zero-Point Energies (in Atomic Units) of MX₂ Molecules Calculated at Hartree-Fock (HF), Local (LSDA), Semilocal (BLYP), and Hybrid (B3LYP) Theoretical Levels

molecule	HF		LSDA		BLYP		B3LYP	
	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR
CF ₂	0.0080	0.0078	0.0070	0.0069	0.0066	0.0065	0.0071	0.0070
CCl ₂	0.0046	0.0045	0.0040	0.0040	0.0037	0.0037	0.0040	0.0040
CBr ₂	0.0036	0.0036	0.0032	0.0033	0.0029	0.0030	0.0031	0.0032
Cl ₂	0.0029	0.0029	0.0026	0.0027	0.0023	0.0024	0.0025	0.0026
SiF ₂	0.0050	0.0051	0.0046	0.0046	0.0045	0.0045	0.0047	0.0047
SiCl ₂	0.0030	0.0029	0.0027	0.0027	0.0026	0.0025	0.0027	0.0027
SiCl ₂	0.0023	0.0022	0.0021	0.0021	0.0019	0.0019	0.0021	0.0020
SiI ₂	0.0019	0.0018	0.0017	0.0017	0.0016	0.0016	0.0017	0.0017
GeF ₂	0.0038	0.0038	0.0034	0.0035	0.0033	0.0034	0.0035	0.0036
GeCl ₂	0.0022	0.0022	0.0021	0.0021	0.0019	0.0019	0.0020	0.0020
GeBr ₂	0.0016	0.0016	0.0015	0.0015	0.0014	0.0014	0.0014	0.0015
GeI ₂	0.0013	0.0012	0.0012	0.0012	0.0011	0.0011	0.0012	0.0012
SnF ₂	0.0036	0.0034	0.0033	0.0031	0.0033	0.0030	0.0034	0.0032
SnCl ₂	0.0020	0.0019	0.0019	0.0018	0.0018	0.0017	0.0019	0.0018
SnBr ₂	0.0014	0.0013	0.0013	0.0012	0.0012	0.0012	0.0013	0.0012
SnI ₂	0.0011	0.0010	0.0010	0.0010	0.00095	0.0010	0.0010	0.0010
PbF ₂	0.0031	0.0030	0.0028	0.0027	0.0028	0.0027	0.0029	0.0028
PbCl ₂	0.0017	0.0016	0.0016	0.0016	0.0016	0.0015	0.0016	0.0015
PbBr ₂	0.0012	0.0011	0.0011	0.0011	0.0010	0.0010	0.0011	0.0010
PbI ₂	0.00091	0.00085	0.00084	0.00083	0.00078	0.00078	0.00083	0.0010

tion energies for some of the dihalides. As it can be seen in Figure 5a, the multireference (MRCI) and the hybrid BDEs have essentially the same trends, with some discrepancies when compared with the values reported by Benavides-García.³⁴ DFT underestimates the BDEs. On the other hand, it is noticeable that the BDEs reported by Huheey, corresponding to GeX₂ and SnX₂, are essentially the same (see Figure 5a). This contrasts with the behavior obtained with the present methodology, where the Sn-X BDE is smaller than that calculated for Ge-X. For the tetrahalides (see Figure 5b), the similarity between the values reported by Huheey and the present results is more evident. The most important difference is that the QR-DFT BDEs of CBr₄ and Cl₄ are smaller than those available in the literature. Again, as for the dissociation energies, and for both di- and tetrahalides, the Si-X bond dissociation energy is the largest for a given set of halides. Thus, in general, the dissociation

energies and the mean bond dissociation energies calculated within a DFT pseudopotential approach follow the experimental trends along the group. From the comparison with available experimental information, it is found that the semilocal and hybrid exchange-correlation functionals provide the best numerical values for these energy differences.

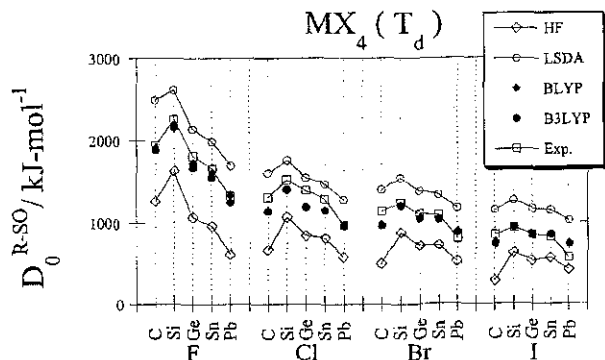
Disproportionation reactions, that are defined as



have been used by several authors³⁵ to analyze the valence preference of some groups in the periodic table. The values obtained for this reaction energy, including ZPE and atomic-SO, are shown in Table 14 (see also Figure 6). Contrary to the expected behavior of a reaction where an isolated atom is involved, the energy differences provided by LSDA are numerically very close to those predicted by the semilocal functional.

TABLE 12: Zero-Point Energies (in Atomic Units) of MX₄ Molecules Calculated at Hartree-Fock (HF), Local (LSDA), Semilocal (BLYP), and Hybrid (B3LYP) Theoretical Levels

molecule	HF		LSDA		BLYP		B3LYP	
	NR	QR	NR	QR	NR	QR	NR	QR
CF ₄	0.019	0.019	0.017	0.017	0.016	0.016	0.017	0.017
CCl ₄	0.011	0.011	0.0093	0.0092	0.0086	0.0085	0.0093	0.0092
CBr ₄	0.0076	0.0079	0.0065	0.0068	0.0059	0.0063	0.0064	0.0068
CI ₄	0.0058	0.0061	0.0048	0.0053	0.0043	0.0048	0.0048	0.0052
SiF ₄	0.013	0.014	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.013
SiCl ₄	0.0078	0.0078	0.0072	0.0071	0.0070	0.0069	0.0073	0.0072
SiCl ₄	0.0056	0.0056	0.0051	0.0051	0.0048	0.0049	0.0051	0.0051
SiI ₄	0.0044	0.0043	0.0040	0.0040	0.0037	0.0037	0.0039	0.0039
GeF ₄	0.010	0.010	0.0090	0.0091	0.0088	0.0090	0.0092	0.0094
GeCl ₄	0.0060	0.0060	0.0054	0.0053	0.0052	0.0051	0.0054	0.0054
GeBr ₄	0.0041	0.0041	0.0037	0.0037	0.0034	0.0035	0.0037	0.0037
GeI ₄	0.0032	0.0031	0.0028	0.0028	0.0026	0.0026	0.0028	0.0028
SnF ₄	0.0093	0.0088	0.0083	0.0077	0.0083	0.0076	0.0086	0.0079
SnCl ₄	0.0054	0.0050	0.0049	0.0045	0.0047	0.0043	0.0050	0.0046
SnBr ₄	0.0036	0.0034	0.0032	0.0031	0.0031	0.0030	0.0033	0.0031
SnI ₄	0.0027	0.0026	0.0025	0.0024	0.0023	0.0022	0.0025	0.0024
PbF ₄	0.0080	0.0077	0.0069	0.0064	0.0068	0.0062	0.0072	0.0067
PbCl ₄	0.0046	0.0044	0.0041	0.0037	0.0040	0.0036	0.0042	0.0038
PbBr ₄	0.0030	0.0029	0.0027	0.0025	0.0026	0.0024	0.0027	0.0025
PbI ₄	0.0023	0.0022	0.0020	0.0019	0.0019	0.0018	0.0020	0.0019

**Figure 4.** Dissociation energies, including zero-point energies and atomic spin-orbit corrections, of group 14 tetrahalides with tetrahedral symmetry (T_d), calculated with quasirelativistic effective core potentials and at Hartree-Fock (HF), local (LSDA), semilocal (BLYP), and hybrid (B3LYP) levels.

On going down in the periodic table, the differences between the predicted DFT disproportionation energies become smaller. Notice that, for lead, the BLYP ΔU_d is actually closer to B3LYP than to the local values. One can also see that HF disproportionation energies are severely underestimated, even becoming negative in some cases.

IV. Roles of Relativity and the Exchange-Correlation Energy Functional

The effects of scalar relativistic contributions and the nature of the exchange-correlation energy functional on the calculation of the structural and energetical parameters of group 14 halides are analyzed in this section. The relativistic correction on a given property is estimated according to the usual expression

$$\Delta_R(\text{property}) = \text{property}^{\text{relativistic}} - \text{property}^{\text{nonrelativistic}} \quad (4)$$

The effect of the scalar relativistic contributions on the molecular geometries of MX₂ and MX₄ (T_d) can be fully appreciated in Figure 7. From this figure, it can be seen that, in general, the most important bond contractions occur with the bromides and iodines. For fluorides and chlorides, relativity

produces a bond dilation, being largest in the tin halides. For bromides and iodines, and excluding Sn, there is a bond contraction that increases as one descends in group 14. For the tetrahalides with T_d symmetry, and, more specifically, for bromides and iodines, bond contractions for C, Si, and Ge are considerably larger than those observed in the MX₂ molecules. The differences between the relativistic effects predicted in the bond distances with different exchange-correlation functionals vary in a very narrow range. In some cases, large differences are obtained between HF and DFT (see PbX₂ in Figure 7a and PbX₄ in Figure 7b). As can be seen in Figure 7, Sn clearly breaks the expected tendency in the bond contractions when one moves down in the group. This anomalous behavior points toward a revision of the ECP of this element or to the possible contribution of core polarization effects in tin compounds. Both aspects deserve future attention.

The effect of relativity on the bond angles of the dihalides is depicted in Figure 8. For the heavy halogens (Br and I) and for carbon to tin, the scalar relativistic contributions make the bond angles of these molecules smaller than those predicted with the nonrelativistic ECP. Cl₂ has the largest contraction. At the HF level, the Cl₂ bond angle decreases by almost 8°, while the DFT methods predict a bond angle contraction of about 5°. This relativistic bond angle reduction for the carbon through tin dihalides is independent of the theoretical method used to optimize the molecular structures. As expected, relativity has a practically negligible effect on the carbon to germanium difluorides and dichlorides. The behavior of lead halides is completely different. For all PbX₂ compounds and with all methods, the quasirelativistic ECP predicts an increase in the bond angle. The largest dilation is obtained for PbCl₂ (~3°). For the heavier halogens (bromine and iodine), the bond angle expansion is about 2°.

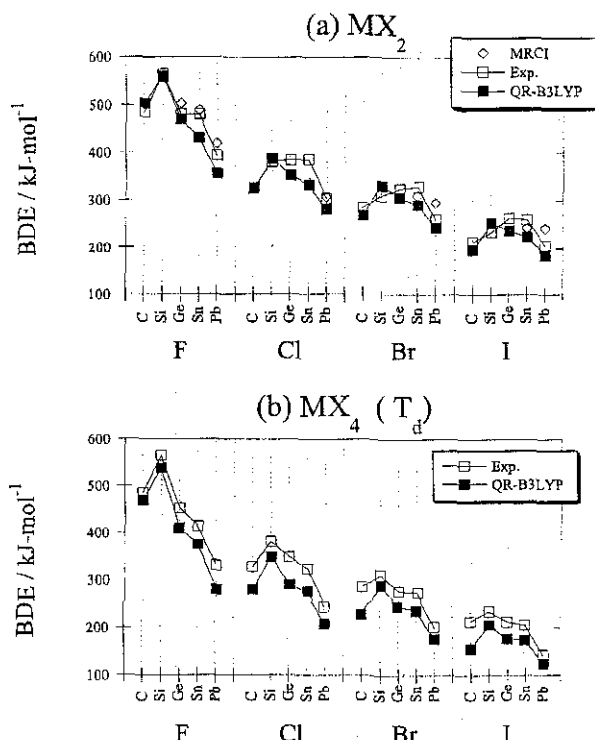
The global effect of density inhomogeneities, and the asymptotic behavior of the KS effective potential on the calculation of structural and energetical molecular parameters, can be assessed by the following expression:

$$\Delta_{\text{DFT-HF}}(\text{property}) = \text{property}_{\text{DFT}}^{\text{nonrelativistic}} - \text{property}_{\text{HF}}^{\text{nonrelativistic}} \quad (5)$$

104

TABLE 13: Mean Bond Energies (in kJ mol) Obtained from the Dissociation Energies of MX_2 and MX_4 , Calculated at Hartree-Fock (HF), Local (LSDA), Semilocal (BLYP), and Hybrid (B3LYP) Theoretical Levels, Including Zero-Point Energy and Atomic Spin-Orbit Corrections

bond	HF		LSDA		BLYP		B3LYP		expt	
	MX_2	MX_4	MX_2	MX_4	MX_2	MX_4	MX_2	MX_4	MX_2	MX_4
CF	310.63	314.16	668.49	621.73	520.78	476.89	503.53	468.25	485	485
CCl	166.93	163.06	454.00	397.69	338.24	283.89	324.63	280.48	328	328
CBr	108.09	109.24	391.68	335.61	285.48	231.18	268.92	226.25	285	285
CI	32.71	41.14	313.53	257.82	214.54	160.94	195.00	154.75	213	213
SiF	396.49	405.70	683.31	652.50	572.72	544.85	560.20	538.45	565	565
SiCl	272.92	265.05	482.80	436.51	391.54	344.95	387.93	348.33	381	381
SiBr	218.72	205.39	421.45	371.04	336.44	285.17	331.90	287.48	310	310
SiI	142.36	126.63	340.49	286.90	259.10	204.19	253.18	205.45	234	234
GeF	291.81	260.69	597.99	527.87	491.01	424.38	471.28	410.10	481	452
GeCl	234.90	202.56	447.73	378.09	358.74	289.38	353.11	289.70	385	349
GeBr	193.15	159.50	395.79	326.71	312.64	243.62	307.07	243.68	325	276
GeI	128.15	97.02	323.68	256.80	243.62	176.85	237.57	176.54	264	212
SnF	257.43	228.39	548.41	484.54	450.98	391.01	430.97	375.33	481	414
SnCl	220.19	190.93	418.89	355.42	337.92	275.65	332.63	275.04	386	323
SnBr	184.30	156.36	371.44	310.47	295.39	235.12	290.79	235.20	329	273
SnI	125.08	101.14	303.85	246.92	229.57	172.85	225.16	173.40	261	205
PbF	180.03	121.12	473.95	392.65	378.28	302.59	356.63	281.27	394	331
PbCl	167.58	111.32	364.75	287.62	286.36	212.58	280.53	207.04	304	243
PbBr	137.57	86.97	321.70	250.47	248.10	179.83	243.41	175.69	260	201
PbI	84.91	44.56	259.27	197.10	187.03	127.56	183.11	124.74	205	142

**Figure 5.** Bond dissociation energies (BDE) obtained from the dissociation reaction of the corresponding group 14 for (a) dihalides and (b) tetrahalides, and calculated with quasirelativistic effective core potentials and using the hybrid (B3LYP) exchange-correlation energy functional. All values include the zero-point energies and the atomic spin-orbit corrections.

This analysis simply aims to extract the trends that are obtained when one uses different exchange-correlation energy functionals in calculating the structural and energetic molecular parameters of group 14 halides. It is worth noting that, when property = total energy, eq 5 has been used²⁶ to measure the pure nonrelativistic correlation energy contribution using Moller-Plesset and coupled cluster as well as hybrid functionals.

TABLE 14: Disproportionation Reaction Energies (in kJ mol) Calculated at Hartree-Fock (HF), Local (LSDA), Semilocal (BLYP), and Hybrid (B3LYP) Theoretical Levels, Including Zero-Point Energy and Atomic Spin-Orbit Corrections

molecule	HF	LSDA	BLYP	B3LYP
CF ₂	-14.1	186.9	175.5	141.0
CCl ₂	15.4	225.1	217.3	176.5
CBr ₂	-4.6	224.2	217.1	170.6
CI ₂	-33.7	222.7	214.3	160.9
SiF ₂	-36.8	123.2	111.4	87.0
SiCl ₂	31.5	185.0	186.2	158.3
SiBr ₂	53.3	201.5	205.0	177.6
SiI ₂	62.9	214.3	219.5	190.8
GeF ₂	163.0	318.9	305.0	283.2
GeCl ₂	167.8	317.0	315.9	292.1
GeBr ₂	173.1	314.8	314.5	292.0
GeI ₂	163.0	305.9	305.5	282.6
SnF ₂	193.3	332.5	316.9	299.6
SnCl ₂	194.1	330.9	326.1	307.3
SnBr ₂	188.9	320.9	318.1	299.4
SnI ₂	172.8	304.7	303.9	284.1
PbF ₂	466.9	556.4	534.0	532.7
PbCl ₂	456.3	539.8	526.4	525.2
PbBr ₂	433.8	516.2	504.3	502.1
PbI ₂	392.8	480.0	469.2	464.8

However, eq 5 is not a proper definition that allows one to thoroughly understand the effect of correlation in Kohn-Shan theory.³⁶ $\Delta_{\text{DFT-HF}}$ for the bond distances of MX_2 and MX_4 is depicted in Figure 9. The first aspect to be noted from this figure is that all nonrelativistic DFT methods predict larger bond distances than HF. As can also be appreciated, the semilocal exchange-correlation functional exhibits the largest deviation from HF. Interestingly, the LSDA $\Delta_{\text{DFT-HF}}$ (bond distance) decreases as the halogen atom becomes heavier, contrasting with an opposite behavior provided by the semilocal functional. There is only one exception to this behavior, namely, the trend obtained for CX_2 with LSDA. The behavior of the hybrid functional is smoother than that observed with the other two functionals, showing a narrower variation when changing the halogen atom. Thus, one can conclude that (a) for a given element belonging

103

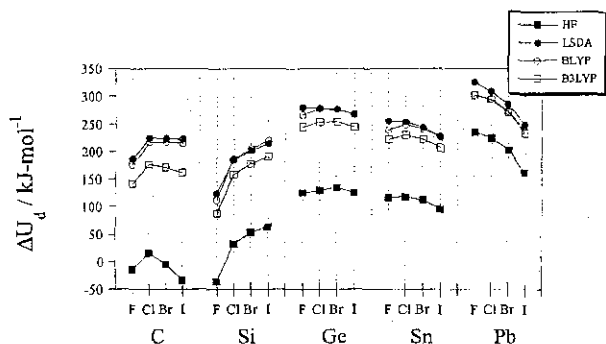


Figure 6. Disproportionation reaction energies (see reaction 3), including zero-point energies and atomic spin-orbit corrections, of group 14 halides, calculated with quasirelativistic effective core potentials and at Hartree-Fock (HF), local (LSDA), semilocal (BLYP), and hybrid (B3LYP) levels.

Δ_R (Bond distances)

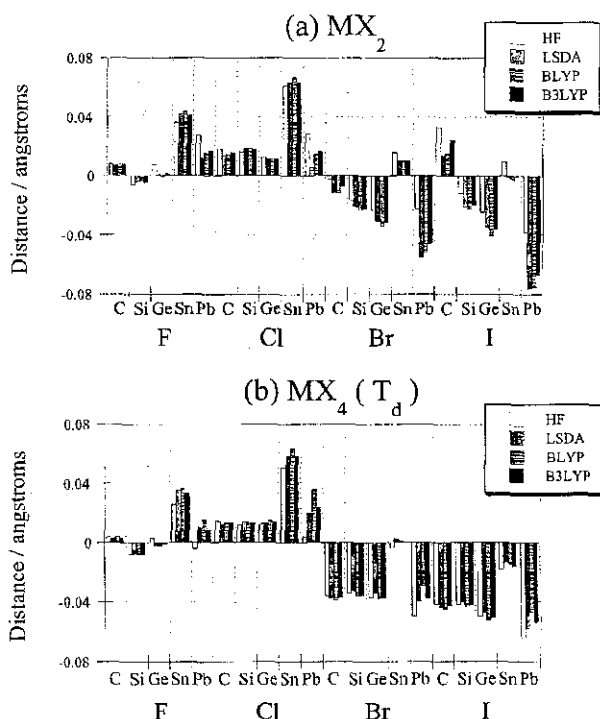


Figure 7. Relativistic effects (see eq 4) in the bond distances of group 14 (a) dihalides and (b) tetrahalides with tetrahedral (T_d) symmetry and using the following theoretical levels: Hartree-Fock (HF), local (LSDA), semilocal (BLYP), and hybrid (B3LYP).

to group 14, the bond distances predicted with LSDA are closer to HF when the halogen atom is heavier. (b) density inhomogeneities incorporated through the semilocal approximation provide the opposite trend to that described in (a), and finally, (c) the presence of HF-like exchange smoothens the behavior of $\Delta_{\text{DFT-HF}}$ (bond distance). Overall, the nature of the functional predicts different behaviors.

$\Delta_{\text{DFT-HF}}$ for the bond angles of MX_2 is depicted in Figure 10. Carbon has a very different behavior than the rest of the elements in group 14. For this element, all functionals tested have the same trend, namely, to decrease the halogen-carbon-halogen angle compared to the HF value, ongoing from fluorine

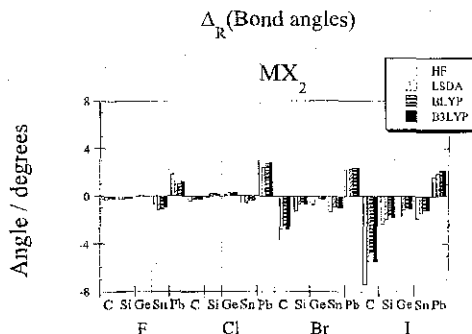


Figure 8. Relativistic effects (see eq 4) in the bond angles of group 14 dihalides, using the following theoretical levels: Hartree-Fock (HF), local (LSDA), semilocal (BLYP), and hybrid (B3LYP).

$\Delta_{\text{DFT-HF}}$ (Bond distances)

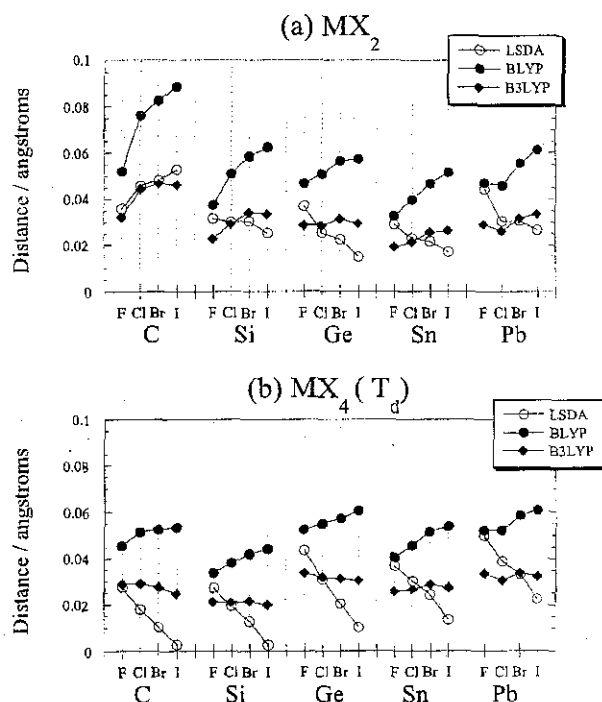


Figure 9. Difference between DFT and HF (see eq 5) bond distances of group 14 (a) dihalides and (b) tetrahalides with tetrahedral (T_d) symmetry and using the following exchange-correlation energy functionals: local (LSDA), semilocal (BLYP), and hybrid (B3LYP).

to iodine. For silicon through tin, one can see that the semilocal functional has the largest deviations from HF and has a minimum for MBr_2 that is present in all exchange-correlation functionals tested in this work.

Turning to energetics, special emphasis will be given to the influence of scalar relativistic effects, spin-orbit, and exchange-correlation energy functionals in the calculation of the energy differences presented in the previous section. If the atomic spin-orbit contribution is not included, the behavior of the relativistic correction to the dissociation energy does not follow the expected trend. This is illustrated in Figure 11a for MBr_2 . After incorporating the atomic spin-orbit correction, one obtains the expected behavior depicted in Figure 11b, again taking the dibromides as an illustrative example.

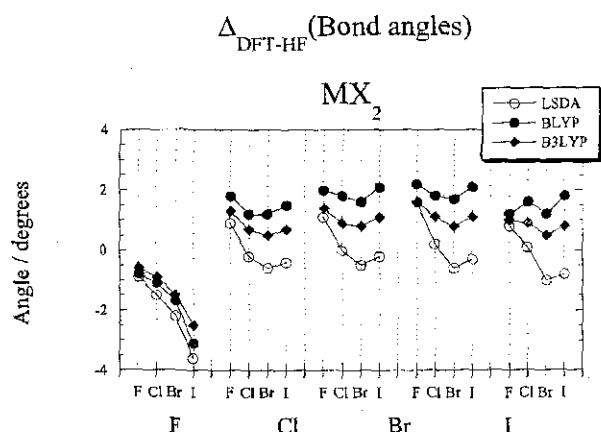


Figure 10. Difference between DFT and HF (see eq 5) bond angles of group 14 dihalides, using the following exchange-correlation energy functionals: local (LSDA), semilocal (BLYP), and hybrid (B3LYP).

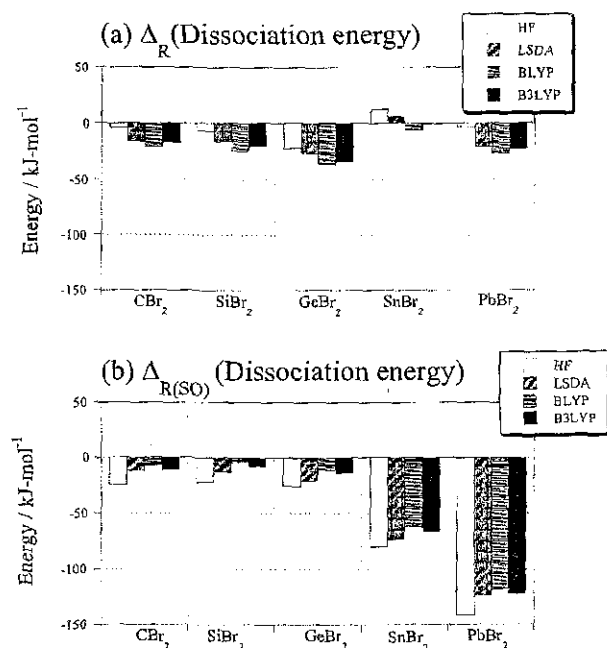


Figure 11. Relativistic effects (see eq 4) in the dissociation energies of group 14 dibromides, using Hartree-Fock (HF), local (LSDA), semilocal (BLYP), and hybrid (B3LYP), (a) without and (b) including the atomic spin-orbit correction.

The role of the exchange-correlation energy functional used in the calculation of dissociation energies can be analyzed in Figure 12, where the $\Delta_{\text{DFT-HF}}(D_0)$ is depicted. In all cases, the chemical bonds between group 14 elements and halogens predicted by DFT are stronger than HF. Interestingly, the fluorides are the most affected, and even though there is a decreasing tendency when one moves down to iodine, the effect in the chlorides, bromides, and iodines is essentially the same. This pronounced effect in fluorine-containing molecules provides additional evidence of the importance of correlation in this atom. Several works have pointed out the anomalous behavior of fluorine in the DFT calculation of several properties.³⁷ The largest difference with respect to HF corresponds to LSDA. The semilocal and hybrid functionals have practically the same differences with respect to HF. The trends are very similar to those obtained at the local level. The dihalides show a very similar behavior.

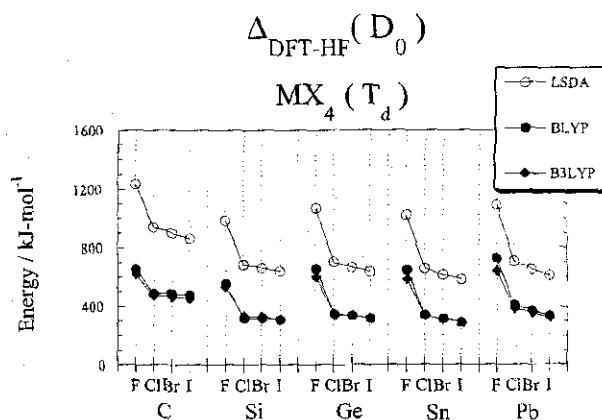


Figure 12. Difference between DFT and HF (see eq 5) zero-point energy corrected dissociation energies of group 14 tetrahalides with tetrahedral (T_d) symmetry, using the following exchange-correlation energy functionals: local (LSDA), semilocal (BLYP), and hybrid (B3LYP).

V. Conclusions

An exhaustive density functional and pseudopotential study of the structure and energetics of group 14 halides is presented, focusing on the ability of different quantum chemical models in describing these properties. After comparison with experiment and high-level ab initio calculations, it is found that the Hartree-Fock and the local spin density approximation to the exchange-correlation energy functional provide the best geometrical parameters of group 14 dihalides and tetrahalides, in the singlet electronic state. The hybrid functional (B3LYP) is very close behind. In view of the good geometrical description obtained for these molecules, it is concluded that the experimental bond distance and bond angle of CBr_2 has to be revised. All density functional dissociation energies follow the experimental trends and show the well-known behavior: the local spin density approximation overestimates the binding, which is reduced by the semilocal and hybrid approaches. The inclusion of atomic spin-orbit correction does not change the trends, but it is fundamental to produce dissociation energies in better agreement with experiment. The analysis of the energy differences associated with the disproportionation reactions establishes that, contrary to the expected behavior of a reaction where an isolated atom is involved, the values provided by the local functional are numerically very close to those predicted with the semilocal exchange correlation energy functional.

Acknowledgment. We thank Dra. Laura Gasque for motivating this work. Computer time granted at the Laboratorio de Visualización y Cómputo Paralelo, UAM-Iztapalapa, is gratefully acknowledged. S.E. and R.V. acknowledge financial support provided by a CONACYT fellowship.

References and Notes

- (1) Tyagi, M. S. *Introduction to Semiconductor Materials and Devices*; John Wiley and Sons: New York, 1991.
- (2) Sherman, A. *Chemical Vapor Deposition for Microelectronics. Principles, Technology, and Applications*; Noyes Publications: Park Ridge, New Jersey, 1987.
- (3) Kirmse, W. *Carbene Chemistry*; Academic Press: New York, 1971.
- (4) Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*; Pergamon Press: Oxford, 1984.
- (5) Tachibana, A.; Kurosaki, Y.; Kawauchi, S.; Yamabe, T. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 1716.
- (6) Tachibana, A.; Kawauchi, S.; Yamabe, T. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 2471-2476.

109

- (7) Dyllal, K. G.; Facgri, K. J.; Taylor, P. R.; Partridge, H. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 2583.
- (8) Dyllal, K. G. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1210.
- (9) Dyllal, K. G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 2191.
- (10) Almlöf, J.; Gropen, O. Relativistic Effects in Chemistry. In *Reviews in Computational Chemistry*; Lipkowitz, K. B., Boyd, D. B., Eds.; VCH Publishers: New York, 1996; Vol. 8, pp 203-244.
- (11) Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974.
- (12) Gill, P. M.; Johnson, B. G.; Pople, J. A.; Frisch, M. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *197*, 499.
- (13) Handy, N. C.; Maslen, P. E.; Amos, R. D.; Andrews, J. S.; Murray, C. W.; Laming, G. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *197*, 506.
- (14) Johnson, B. G.; Gill, P. M. W.; Pople, J. A. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *98*, 5612.
- (15) Frenking, G.; Antes, I.; Boehme, M.; Dapprich, S.; Ehlers, A. W.; Jonas, V.; Neuhaus, A.; Otto, M.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Vyboishchikov, S. F. Pseudopotential calculations of transition metal compounds: scope and limitations. In *Reviews in Computational Chemistry*; Lipkowitz, K. B., Boyd, D. B., Eds.; VCH Publishers: New York, 1996; Vol. 8, pp 63-143.
- (16) Cundari, T. R.; Benson, M. T.; Leigh Lutz, M.; Sommerer, S. O. Effective core potential approaches to the chemistry of the heavier elements. In *Reviews in Computational Chemistry*; Lipkowitz, K. B., Boyd, D. B., Eds.; VCH Publishers: New York, 1996; Vol. 8, pp 145-202.
- (17) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- (18) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- (19) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (20) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (21) Bergner, A.; Dolg, M.; Küchle, W.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431.
- (22) The polarization functions were obtained from the Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, version 1.0, as developed and distributed by the Molecular Science Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory, which is part of the Pacific Northwest Laboratory, P.O. Box 999, Richland, WA 99352, and funded by the U.S. Department of Energy. The Pacific Northwest Laboratory is a multiprogram laboratory operated by Battelle Memorial Institute for the U.S. Department of Energy under Contract DE-AC06-76RLO 1830. Contact David Feller, Karen Schuchardt, or Don Jones for further information. This information can be reached at <http://www.emsl.pnl.gov:2080/docs/homepage.html>.
- (23) Schafer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- (24) Huzinaga, S.; Andzelm, J.; Klobukowski, M.; Radzio-Andzelm, E.; Sakai, Y.; Tatewaki, H. *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*; Elsevier: Amsterdam, 1984.
- (25) Russo, T. V.; Martin, R. L.; Hay, P. J. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17085.
- (26) Hrusak, J.; Hertwig, R. H.; Schroder, D.; Schwerdtfeger, P.; Koch, W.; Schwarz, H. *Organometallics* **1995**, *14*, 1284.
- (27) Wang, S. G.; Schwarz, W. H. E. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1995**, *338*, 347.
- (28) Frisch, M. J.; Trucks, G. W. S.; H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W. *Gaussian 94*, revision D.3; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1995.
- (29) Dolg, M. *Mol. Phys.* **1996**, *88*, 1645.
- (30) Hargittai, M. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *91*, 35.
- (31) Quantum Chemistry Literature Data Base; <http://qclbdb.ims.ac.jp>.
- (32) Moore, C. E. Atomic Energy Levels. Natl. Bur. Stand. (U.S.). Circ. No 467; U.S. GPO: Washington, D.C., 1958.
- (33) Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Inorganic Chemistry*, 4th ed.; Harper Collins: New York, 1990.
- (34) Benavides-García, M.; Balasubramanian, K. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7537.
- (35) Schwerdtfeger, P.; Heath, G. A.; Dolg, M.; Bennett, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7518.
- (36) Baerends, E. J.; Gritsenko, O. V. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 5383.
- (37) Proynov, E. I.; Ruiz, E.; Vela, A.; Salahub, D. R. *Int. J. Quantum Chem.* **1995**, *S29*, 61.
- (38) Huber, K. P.; Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure Constants of Diatomic Molecules*; Van Nostrand: New York, 1979.
- (39) Peterson, K. A.; Mayrhofer, R. C.; Sibert, E. L., III; Woods, R. C. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 414.
- (40) Bauschlicher, C. W., Jr.; Schaefer, H. F., III; Bagus, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7106.
- (41) Cameron, M. R.; Kable, S. H.; Bacskey, G. B. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 4476.
- (42) Kim, S.-J.; Hamilton, T. P.; Scheffer, H. F., III *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 2063.
- (43) Bauschlicher, C. W., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5492.
- (44) Colvin, M. E.; Grev, R. S.; Schaefer, H. F., III *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *99*, 399.
- (45) Johnson, R. D., III; Hudgens, J. W.; Ashfold, M. N. R. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *261*, 474.
- (46) Shin, S. K.; Goddard, W. A., III; Beauchamp, J. L. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6963.
- (47) Bock, H.; Kremer, M.; Dolg, M.; Preuss, H.-W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1186.
- (48) Spoliti, M.; Ramondo, F.; Bencivenni, L.; Kolandaivel, P.; Kumaresan, R. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1993**, *283*, 73.
- (49) Karolczak, J.; Grev, R. S.; Clouthier, D. J. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 891.
- (50) Dai, D.; Al-Zahrani, M.; Balasubramanian, K. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 9233.
- (51) Tsuchiya, M. J.; Honjou, H.; Tanaka, K.; Tanaka, T. *J. Mol. Struct.* **1995**, *352/352*, 407.
- (52) Chen, H.; Krasowski, M.; Fitzgerald, G. J. *Chem. Phys.* **1993**, *98*, 8710.
- (53) Giricheva, N. I.; Girichev, G. V.; Shlykov, S. A.; Titov, V. A.; Chusova, T. P. *J. Mol. Struct.* **1995**, *344*, 127.
- (54) Fjeldberg, T.; Haaland, A.; Schilling, B. E. R.; Lappert, M. F.; Thorne, A. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1551.
- (55) Trinquier, G.; Barthelat, J.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9121.
- (56) Benavides-García, M.; Balasubramanian, K. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 2821.
- (57) Gutsev, G. L.; Ziegler, T. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7220.
- (58) Dixon, D. A.; Arduengo, A. J., III *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3195.
- (59) Jonas, V.; Frenking, G.; Reetz, M. T. *J. Comput. Chem.* **1992**, *13*, 935.
- (60) Roszak, S.; Vijayakumar, M.; Balasubramanian, K.; Koski, W. S. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 225.
- (61) Roszak, S.; Kaufman, J. J.; Koski, W. S.; Vijayakumar, M.; Balasubramanian, K. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 2978.
- (62) Su, M.-D.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8732.
- (63) Schulz, A.; Klapotke, T. M. *Spectrochim. Acta* **1995**, *51A*, 905.
- (64) Puhakka, E.; Hirva, P.; Pakkanen, T. A. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1995**, *333*, 79.
- (65) Hyde, R. G.; Peel, J. B. *Mol. Phys.* **1977**, *33*, 887.
- (66) Shimoni-Livny, L.; Glusker, J. P.; Bock, C. W. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1853.
- (67) Ehrhardt, B. K.; Ystenes, M. *Spectrochim. Acta* **1995**, *51A*, 699.

102