

INTERACCIONES DEBILES EN ESTADO SOLIDO

Memoria presentada en el Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona, para aspirar al grado de Doctor en Química por Eliseo Ruiz Sabín.

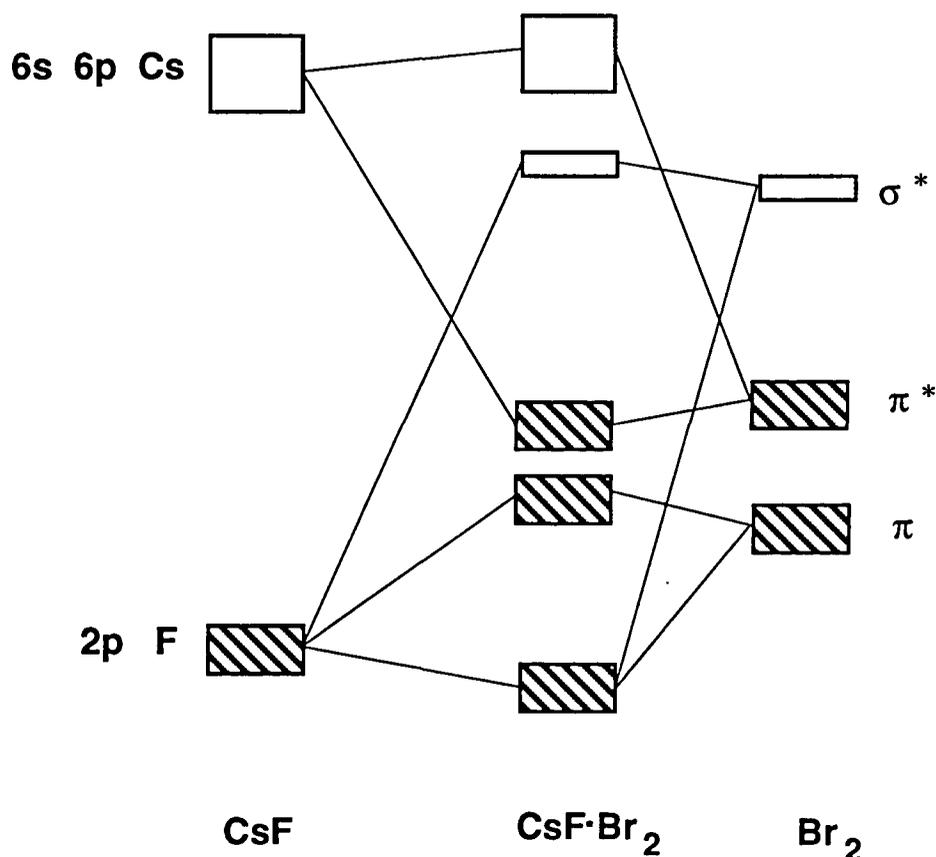


Figura 4. Representación esquemática mediante diagramas de bloques de las interacciones entre las bandas del CsF y los orbitales del Br₂. Los desplazamientos de los bloques se han exagerado para aumentar la claridad del esquema.

En la tabla II se muestran los valores de las ocupaciones atómicas y las poblaciones de solapamiento calculadas para la molécula de bromo libre, para la red anfitrión (CsF-3D), para la estructura bidimensional en capas (CsF-2D) y para el compuesto de intercalación. Los valores de las ocupaciones atómicas muestran el fuerte carácter iónico del CsF. El paso a la estructura bidimensional disminuye aún más la población sobre el Cs al disminuir su número de coordinación. La inclusión de la molécula de bromo provoca dos tipos de transferencia de densidad electrónica y, según los valores de las curvas ICOD en el nivel de Fermi, es mayor la transferencia de densidad electrónica de la molécula de Br₂ sobre los átomos de Cs que la que se produce entre los niveles ocupados de la red y el orbital σ^* del Br₂, provocando una disminución neta de la población electrónica sobre los átomos de bromo. La transferencia electrónica del F al Br es de 0.010 e⁻ mientras que el Br cede sobre cada de átomo de Cs 0.019 e⁻.

Tabla II. Ocupaciones atómicas para el CsF-3D, el CsF-2D, el Br₂, y el CsF·Br₂ y poblaciones de solapamiento Cs-F , F···Br, Cs···Br y Br-Br.

	CsF-3D	CsF-2D	CsF·Br ₂	Br ₂
<u>ocupaciones</u>				
Cs	0.041	0.035	0.069	-
F	7.959	7.965	7.951	-
Br	-	-	6.991	7.000
<u>poblaciones de solapamiento</u>				
Cs-F	0.011	0.014	0.012	-
F···Br	-	-	-0.025	-
Cs···Br	-	-	0.022	-
Br-Br	-	-	0.463	0.472

Si se analizan las variaciones estructurales y espectroscópicas que se producen en el compuesto de intercalación vemos que la distancia Br-Br aumenta 0.04 Å y la frecuencia de vibración del Br₂ se reduce de 317 cm⁻¹ a 292 cm⁻¹. En concordancia con este hecho, en nuestros cálculos se obtiene una disminución en la población de solapamiento Br-Br. El valor calculado de la población de solapamiento F···Br es negativo, esto indica una predominancia en el cálculo de la interacción repulsiva entre capas cerradas de los niveles ocupados del Br₂ (principalmente las bandas π) con los niveles del fluoruro sobre la interacción atractiva de transferencia de densidad electrónica de los niveles del fluoruro a la banda σ* vacía del Br₂. Sin embargo, la población de solapamiento Cs···Br es positiva, y esta interacción puede ser la responsable de la reducción de la distancia Cs-F de 3.001 Å en el CsF-3D a 2.940 Å en el compuesto de intercalación.

Hemos visto que en el compuesto de intercalación CsF·Br₂ se producen dos tipos de transferencia de densidad electrónica, una de los átomos de F sobre la molécula de bromo y otra básicamente del Br sobre el Cs (ver figura 4). Situaciones similares a

esta podemos hallarlas descritas en la bibliografía⁶, donde se encuentra un gran número de complejos formados por una molécula de halógeno y una especie dadora, formando sistemas bimoleculares o cadenas monodimensionales. Se suelen clasificar estos complejos según la naturaleza de la molécula dadora en σ -dador o π -dador. Dentro de los σ -dadores, se encuentran generalmente complejos con aminas, alcoholes y derivados orgánicos con S, Se o Te, y actúan como π -dadores moléculas aromáticas y olefinas. La naturaleza de la interacción en estas especies ha sido estudiada previamente, y la estabilidad es producida por una interacción dador-aceptor, donde la molécula de halógeno se comporta principalmente como σ -aceptora aunque en ciertas ocasiones también manifiesta carácter π -dadora. En cuanto a sistemas no moleculares, el único compuesto de intercalación con Br₂ hallado en la bibliografía corresponde al que se forma con grafito⁷. En este compuesto la interacción propuesta proviene de la transferencia electrónica de los orbitales p del C perpendiculares al plano de grafito hacia la molécula de Br₂.

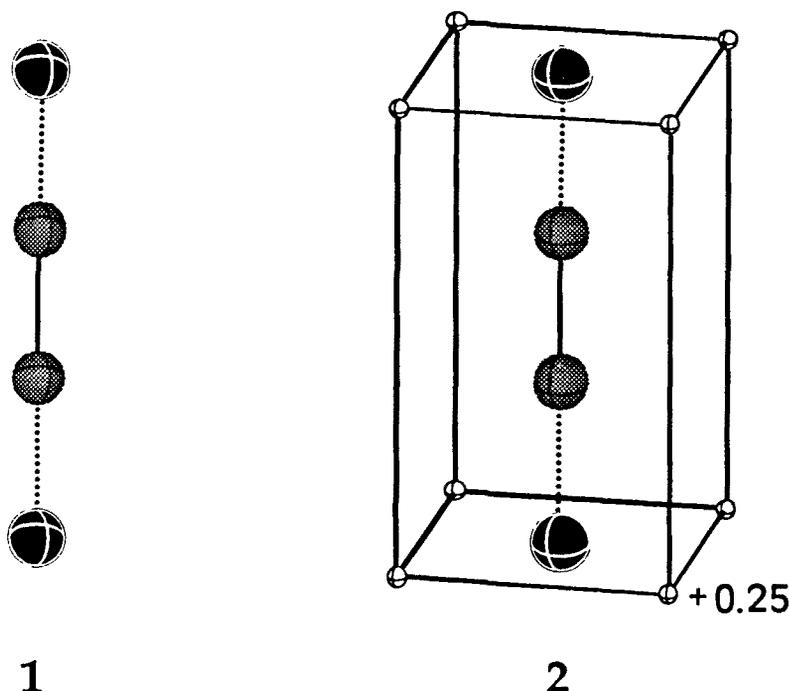
Análisis cuantitativo de las interacciones en el compuesto de intercalación CsF·Br₂

Para analizar cuantitativamente las interacciones presentes en el CsF·Br₂ existen dos posibilidades. Una opción es escoger un modelo, como hemos hecho en el caso de las clatratos de Hofmann, aislando los fragmentos a estudiar del resto del sólido y aplicando la misma metodología que en los capítulos anteriores calcular la energía de interacción. Sin embargo en este caso existe otra posibilidad, ya que tenemos pocos átomos en la celda elemental, que es emplear un método de cálculo ab initio periódico. La ventaja en este caso es que la descripción estructural del sistema es mucho mejor, si bien el problema es que no se puede incluir la correlación electrónica en estos cálculos, que deben realizarse a nivel Hartree-Fock.

Análisis cuantitativo del compuesto CsF·Br₂ empleando un modelo no periódico

Para obtener valores de la energía de interacción entre el Br₂ y los planos de CsF en el CsF·Br₂ necesitamos seleccionar unos modelos que reproduzcan adecuadamente el entorno de las moléculas de Br₂ en el sólido. En primer lugar hemos escogido dos modelos diferentes, uno muy simple considerando únicamente una molécula

de Br₂ y los dos átomos de F más próximos, considerándolos como iones fluoruro (1). Este modelo no incluye los átomos de cesio, lo que puede provocar una diferente distribución espacial de la densidad electrónica sobre los átomos de F respecto a la capa de CsF, por este motivo en el segundo modelo hemos colocado ocho cargas puntuales de +0.25 situadas en las posiciones de los átomos de Cs, de modo que el entorno alrededor del Br₂ sea neutro (2) y tengamos cargas positivas situadas en las posiciones del Cs.



El cálculo de la energía de interacción se ha efectuado con dos bases diferentes. En la primera base se han utilizado pseudopotenciales en todos los átomos sin incluir funciones difusas (que es la misma que se empleará en el modelo periódico, ver apéndice). La otra base incluye todas las capas internas de electrones y emplea funciones difusas que permiten una mejor descripción del sistema respecto a la base con pseudopotenciales. A estas bases las denominaremos *ps* ("pseudopotenciales") y *ae* ("all electron"), respectivamente.

En la tabla III se indican los valores de la energías de interacción para los dos modelos propuestos anteriormente. En primer lugar podemos apreciar que este tipo de interacción, aún siendo débil en comparación con la formación de un enlace covalente, es prácticamente un orden de magnitud más grande que la

presente en los clatratos estudiados en los capítulos precedentes (teniendo en cuenta que los valores de la tabla III corresponden a dos interacciones F⁻...Br).

Tabla III. Energías de interacción (kcal/mol) de la molécula de Br₂ con dos iones F⁻ calculadas para tres modelos no periódicos (descritos en 1, 2 y 3), empleando las bases *ps* y *ae* (ver apéndice).

	base <i>ps</i>		base <i>ae</i>	
	HF	MP2	HF	MP2
modelo 1	-32.56	-38.91	-22.73	-25.67
modelo 2	-28.12	-34.14	-18.22	-21.17
modelo 3	-19.83	-23.90	-14.04	-16.90

Las energías de interacción nos muestran que la presencia de las cargas puntuales (en los modelos 2 y 3) reduce ligeramente la interacción entre el F⁻ y la molécula de Br₂. La transferencia de densidad electrónica del F⁻ al bromo es menor al estar presentes las cargas positivas ya que fijan la densidad electrónica sobre el F⁻. La gradación de los valores es la misma con ambas bases y cuando utilizamos los pseudopotenciales los valores de las energías de interacción son más estables. Este hecho es sorprendente ya que en ambos casos empleamos funciones de polarización para los átomos de F y Br mientras que únicamente la base "all electron" tiene funciones difusas, aunque el empleo de los pseudopotenciales para las capas internas hace difícil la comparación de los resultados entre ambas bases. A nivel de los valores de la variación de densidad electrónica de los átomos de Br también se encuentra el mismo resultado, siendo aproximadamente un 10 % mayor la transferencia en el caso de la base *ps*.

Dos parámetros medidos experimentalmente son las variaciones de las distancias Br-Br y de la frecuencia de vibración Br-Br con la enclatración², podemos compararlos con los valores calculados para calibrar la magnitud de la interacción obtenida en el cálculo. En la tabla IV se muestran los valores experimentales de la distancia Br-Br y de la frecuencia de vibración Br-Br en el Br₂ y el compuesto de intercalación CsF·Br₂. Asimismo, se indican los valores obtenidos con las dos bases al realizar la optimización de la distancia Br-Br a nivel MP2.

Tabla IV. Distancias de equilibrio (D en Å) y frecuencias de vibración Br-Br ($\nu_{\text{Br-Br}}$ en cm⁻¹) calculadas a nivel MP2 para la molécula de Br₂ aislada y en los modelos 2 y 3 empleando las bases *ps* y *ae* (ver apéndice), y los respectivos valores experimentales. Además se indican las variaciones de los dos parámetros por la intercalación de la molécula de Br₂ en CsF.

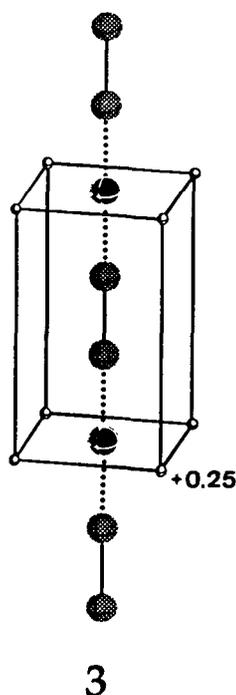
	base <i>ps</i>		base <i>ae</i>		experimental	
	D	$\nu_{\text{Br-Br}}$	D	$\nu_{\text{Br-Br}}$	D	$\nu_{\text{Br-Br}}$
Br ₂	2.359	324	2.321	329	2.280	317
modelo 2 / CsF·Br ₂	2.528	233	2.428	262	2.324	292
modelo 3	2.464	258	2.394	287		
variaciones						
modelo 2 / CsF·Br ₂	+0.169	-91	+0.167	-67	+0.044	-25
modelo 3	+0.105	-64	+0.073	-42		

De los valores de la tabla IV es evidente que el empleo del modelo 2 predice con ambas bases unas variaciones de la distancia de enlace y de la frecuencia de vibración Br-Br mayores que la experimentales.

Los resultados anteriores nos indican que se sobrestima en ambos modelos (1 y 2) la interacción, esto posiblemente es debido a la presencia de un sólo átomo de Br próximo a cada F en lugar de dos como en la estructura experimental, para subsanar esta deficiencia se ha utilizado un tercer modelo (3). Para calcular la energía de interacción en este caso escogeremos los dos fragmentos: uno, formado por la molécula de Br₂ central y el otro, es el resto del modelo formado por las otras dos moléculas de Br₂, los átomos de F y las cargas puntuales.

Los resultados obtenidos con este tercer modelo se muestran en la tabla III y IV, se puede apreciar en todos los valores obtenidos una sensible disminución de la interacción, respecto al modelo 2. En las energías de interacción se produce una reducción de aproximadamente 5 y 10 kcal/mol para las bases *ae* y *ps* respectivamente. Asimismo, las variaciones de las distancias de equilibrio y de las frecuencias de vibración son menores que en el modelo 2 (ver tabla IV) y más próximas a los resultados experimentales (+0.044 Å y -25 cm⁻¹). A modo de conclusión, podemos indicar que la mejor descripción de todos los casos analizados

para el compuesto de intercalación CsF·Br₂ con un modelo no periódico se obtiene empleando el modelo 3 con la base *ae*.



Hasta ahora únicamente se ha analizado la interacción entre el Br₂ y la red formada por los planos de CsF. Respecto a la interacción entre las moléculas de Br₂, la distancia entre las moléculas de Br₂ en el CsF·Br₂ es 4.177 Å, valor próximo al que se encuentra en el bromo en fase sólida, donde la distancia entre los planos de moléculas de Br₂ oscila entre 3.99 y 4.14 Å⁸. En el compuesto de intercalación cada molécula de Br₂ está rodeada por otras cuatro a la distancia de 4.177 Å. Las energías de interacción para dos moléculas de bromo situadas a 4.177 Å con la base *ae* a nivel HF y MP2 son +1.16 y -0.13 kcal/mol respectivamente. Esto nos indica que la interacción Br₂⋯Br₂ es débilmente atractiva en el compuesto de intercalación CsF·Br₂ pero poco importante comparada con la interacción con los planos de CsF.

Análisis cuantitativo del compuesto CsF·Br₂ empleando un modelo periódico

En el compuesto de intercalación CsF·Br₂ a diferencia de las clatratos de Hofmann estudiados previamente, tenemos pocos átomos en la celda unidad. Esto nos permite emplear un método de cálculo ab initio periódico de tipo Hartree-Fock⁹ para poder analizar cuantitativamente las variaciones de energías (las características de este tipo de cálculos están indicadas en el apéndice de este capítulo).

En primer lugar se ha analizado la estructura del CsF tridimensional, para luego estudiar qué efecto tiene la pérdida de la estructura tridimensional para dar una hipotética estructura en capas bidimensional como la presente en el compuesto de intercalación. Posteriormente se ha estudiado el efecto de incluir la molécula de Br₂ entre las capas de CsF.

Tabla V. Valores de la energía total (E_t), de los parámetros estructurales optimizados (ver figura 1, el valor entre paréntesis corresponde al valor experimental), de las ocupaciones atómicas (q_X) y de las poblaciones de solapamiento Br-Br y Cs-F, F...Br, Cs...Br y Br-Br (entre corchetes se da la distancia del enlace) para el CsF-3D, el CsF-2D, el Br₂, y el CsF·Br₂ evaluados a nivel Hartree-Fock periódico con la base *ps*.

	CsF-3D	CsF-2D	CsF·Br ₂	Br ₂
E_t (u.a.)	-24.12853	-24.11178	-50.15209	-26.02057
a (Å)	5.972 (6.002)	4.048 (-)	4.340 (4.177)	-
c (Å)	-	7.364*	7.554 (7.364)	-
u	-	-	0.3437 (0.3423)	-
Br-Br (Å)	-	-	2.369 (2.324)	2.337 (2.280)
q_{Cs}	0.083	0.047	0.063	-
q_F	7.917	7.953	7.859	-
q_{Br}	-	-	7.037	7.000
Cs-F	0.011 [2.986]	0.008 [2.862]	0.009 [3.068]	-
F...Br	-	-	-0.009 [2.596]	-
Cs...Br	-	-	0.002 [4.020]	-
Br-Br	-	-	0.129 [2.369]	0.146 [2.337]

* valor no optimizado; se ha utilizado el experimental del CsF·Br₂ (ver texto)

La optimización de la estructura tridimensional de CsF muestra muy buena concordancia con la experimental, obteniéndose una diferencia del 0.5% entre ambos valores del parámetro a (ver tabla V). Si analizamos la variación de la energía al pasar de la estructura tridimensional de CsF a la de capas (se ha fijado el valor experimental de la distancia entre capas ya que, lógicamente, al estar superpuestos iones del mismo signo entre capas, el mínimo se encuentra para una distancia infinita entre capas), el incremento de energía es del orden de 10 kcal/mol. Esto nos indica que no es necesario proporcionar demasiada energía para romper la estructura del CsF en capas a lo largo de la dirección [001]. En la

estructura se aprecia una disminución de la distancia Cs-F con la pérdida de la estructura tridimensional (de 3.001 Å a 2.936 Å).

Los tres parámetros a , c , y u calculados para la estructura del compuesto de intercalación CsF·Br₂ muestran una buena concordancia con los valores experimentales (ver tabla V). Los parámetros a y c son un 3.7% y 2.5% más grandes que los experimentales respectivamente, aunque debe tenerse en cuenta que al tratarse de cálculos Hartree-Fock, sin correlación electrónica, se predicen distancias más largas que las experimentales¹⁰. La variación de los valores de la poblaciones de solapamiento por la formación del compuesto de intercalación tiene el mismo sentido que el obtenido en el cálculo EHTB (ver tabla II), si bien los valores son menores en el cálculo Hartree-Fock periódico. Si analizamos los valores de las ocupaciones (ver tabla V), vemos que se produce un incremento de la ocupación de los átomos de Br, debido a la transferencia de densidad electrónica de los planos de CsF. La disminución de la población de solapamiento Br-Br es acorde con una ocupación del orbital σ^* por la transferencia de densidad electrónica de los fluoruros. Los valores de las distancias Br-Br muestran una buena concordancia con los experimentales, obteniéndose un aumento de 0.032 Å en el cálculo mientras experimentalmente es de 0.044 Å. Las frecuencias Br-Br calculadas son 340 cm⁻¹ y 325 cm⁻¹ para el bromo libre y el compuesto de intercalación respectivamente, lo que supone una disminución de 15 cm⁻¹, comparable con la variación experimental que es de 25 cm⁻¹ (de 317 a 292 cm⁻¹). Tanto para las frecuencias como para las distancias Br-Br, las diferencias calculadas son ligeramente más pequeñas que las experimentales. Posiblemente la inclusión de la correlación electrónica y el uso de una base más extensa mejorarían los valores obtenidos. Estos resultados reproducen peor los valores experimentales que el modelo no periódico, lo que es comprensible por no incluirse la correlación electrónica, pero en cambio reproducen mejor las variaciones de los parámetros con la intercalación.

Si comparamos estos resultados con los obtenidos en los cálculos EHTB, vemos que la transferencia de densidad electrónica de los fluoruros del CsF sobre el Br es de +0.053 e⁻ a nivel Hartree-Fock periódico, y de sólo +0.010 e⁻ a nivel EHTB.

En ambos casos se produce un incremento de la densidad electrónica en el átomo de Cs +0.016 e⁻ a nivel Hartree-Fock periódico y +0.019 e⁻ a nivel EHTB. Esto nos indica que el método EHTB reproduce cualitativamente de modo adecuado las transferencias de densidad electrónica del compuesto de intercalación CsF·Br₂, si bien en el caso de la transferencia del fluoruro al bromo el valor es pequeño comparado con el obtenido en el cálculo Hartree-Fock periódico. En la figura 5a está

representada la densidad electrónica total de los niveles de valencia del CsF·Br₂. En el recuadro cada vértice corresponde a la posición de un átomo de Cs y puede apreciarse perfectamente que la densidad electrónica de las capas de valencia está situada completamente sobre la cadena formada por los átomos de F y Br. Si efectuamos la diferencia entre la densidad electrónica total del CsF·Br₂ y la suma de la de los planos CsF y moléculas de Br₂ aisladas obtenemos la figura 5b. En ella se observa que la interacción de las moléculas de Br₂ con los planos de CsF provoca un incremento de la densidad electrónica en la zona del enlace Br-Br procedente de los átomos de F de los planos CsF donde se aprecia una disminución. No se observa ninguna variación de la densidad electrónica en la figura 5b sobre los átomos de Cs debido probablemente a que es de menor magnitud y está menos localizada que la que se produce sobre los átomos de Br.

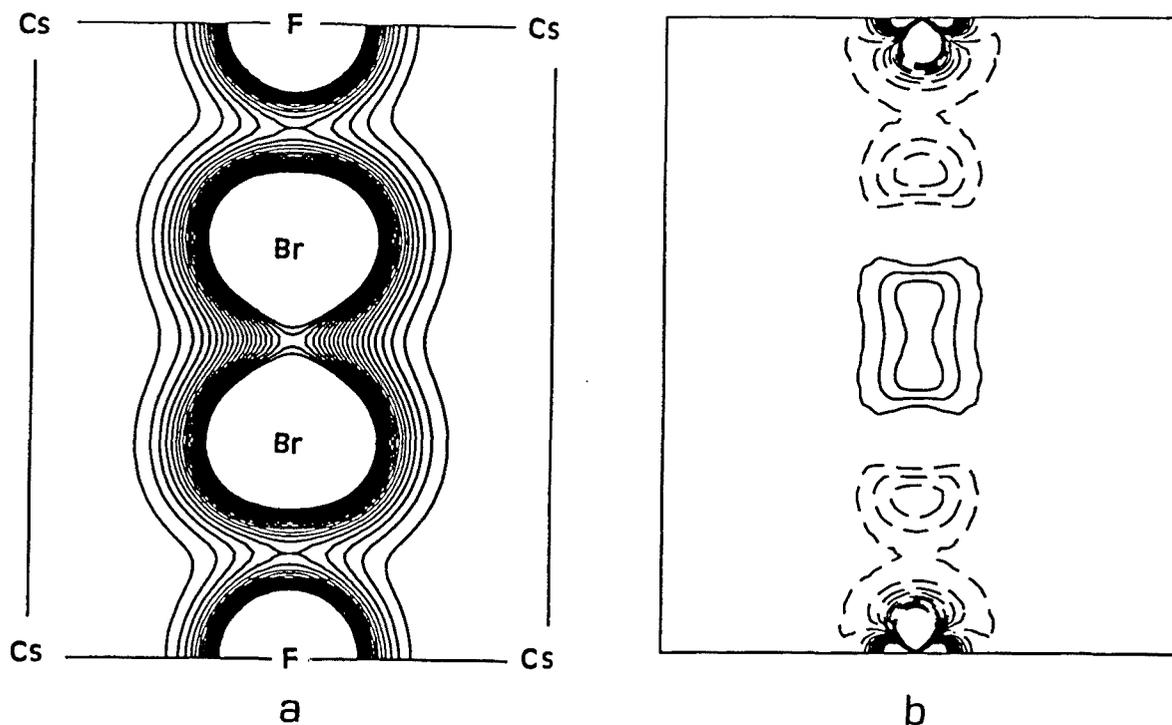


Figura 5. (a) Densidad electrónica total de las capas de valencia del CsF·Br₂ en el plano [110] (cada vértice corresponde a la posición de un átomo de Cs). El intervalo entre cada contorno es 0.005 e/bohr³. (b) Densidad electrónica diferencial de las capas de valencia entre la correspondiente al CsF·Br₂ y la suma de las densidades de las capas de CsF y de moléculas de Br₂ aisladas. El intervalo entre cada contorno es 0.001 e/bohr³. Las líneas de contorno continuas corresponden a los valores positivos mientras que las discontinuas a los negativos.

La energía de formación del compuesto de intercalación respecto al CsF-3D y la molécula de bromo aislada es -1.88 kcal/mol por celda unidad. La energía de interacción por celda unidad a nivel Hartree-Fock con el modelo periódico en el compuesto de intercalación CsF·Br₂ es -14.76 kcal/mol sin efectuar la corrección del error de superposición de base y -8.96 kcal/mol al realizar la corrección con el método counterpoise¹¹ (ver apéndice). Estos valores están próximos a la energía necesaria para la transformación de la estructura tridimensional del CsF en una estructura de planos apilados en la dirección [001], que como hemos visto anteriormente es de aproximadamente 10 kcal/mol. Debe tenerse en cuenta que en los valores calculados falta introducir la correlación electrónica, que como hemos visto en el modelo no periódico, estabiliza la energía de interacción aproximadamente 3 kcal/mol. Esto nos indica que la interacción del Br₂ con los planos CsF es suficiente como para comprender la separación de los planos bidimensionales a partir de la estructura tridimensional. Si comparamos los valores de la energía de interacción, vemos que en el modelo no periódico (modelo 3 - base *ae*) las energías de interacción son más grandes que con el modelo periódico. Comparando las variaciones en las distancias y frecuencias de vibración Br-Br calculadas para ambos modelos con las experimentales, podemos esperar que el valor de la energía de interacción experimental sea un valor intermedio entre los obtenidos con los dos métodos y esté situado aproximadamente entre -12 y -14 kcal/mol. Esto nos indica que estas interacciones dador-aceptor están en un grado intermedio entre los enlaces de van der Waals y los enlaces covalentes, con valores semejantes a los enlaces de hidrógeno fuertes.

Análisis de otros compuestos de intercalación relacionados con el CsF·Br₂

Análisis del compuesto de intercalación CsF·I₂ empleando un modelo periódico

El CsF puede absorber moléculas de bromo para formar el compuesto de intercalación antes estudiado, pero también con el yodo muestra el mismo comportamiento. Aunque no se ha resuelto todavía la estructura del compuesto de intercalación con yodo, dadas las similares características de las dos moléculas parece lógico suponer una estructura parecida en ambos casos.

Los resultados del cálculo de bandas HF sobre el CsF·I₂ se presentan en la tabla VI. Puede apreciarse que el compuesto de intercalación tiene un comportamiento similar al de bromo. Si analizamos la estructura calculada vemos que se produce un incremento en los dos parámetros *a* y *c*. El incremento de *c* es esperado debido

al mayor tamaño de la molécula de iodo. El incremento del valor de a puede comprenderse si tenemos en cuenta que el parámetro a corresponde a la distancia entre moléculas de iodo y en el cristal de iodo estas distancias intermoleculares oscilan entre 4.35 y 4.50 Å⁸.

Tabla VI. Valores de la energía total (E_t), de los parámetros estructurales optimizados (ver figura 1), de las ocupaciones atómicas (q_X) y de las poblaciones de solapamiento I-I y Cs-F (el valor entre corchetes corresponde a la distancia del enlace optimizada) para el CsF·I₂ y la molécula de I₂ evaluados a nivel Hartree-Fock periódico con la base ps .

	CsF·I ₂	I ₂
E_t (u.a.)	-46.56598	-22.43430
a (Å)	4.650	-
c (Å)	8.005	-
u	0.3280	-
I-I(Å)	2.754	2.730(2.662)
q_{Cs}	0.034	-
q_F	7.808	-
q_I	7.079	7.000
Cs-F	0.008 [3.288]	-
F...I	0.013 [2.626]	-
Cs...I	-0.001 [4.208]	-
I-I	0.194 [2.754]	0.212 [2.730]

La longitud de enlace calculada para la molécula de iodo aumenta en el compuesto de intercalación (+0.024 Å), tal como sucede con el bromo (+0.032 Å). La frecuencia de vibración I-I calculada para la molécula de I₂ aislada es 221 cm⁻¹ (experimental 215 cm⁻¹), y al formar el compuesto de intercalación se reduce ligeramente a 218 cm⁻¹. Si comparamos los valores de las ocupaciones atómicas (ver tabla VII), la transferencia de densidad electrónica sobre el iodo (+0.079 e⁻) es mayor que en el caso del bromo (+0.037 e⁻). Este dato está en concordancia con el mayor carácter aceptor de la molécula de I₂ respecto a la de Br₂, el valor positivo de la población de solapamiento F...I también indica este incremento de la interacción atractiva respecto al caso del Br₂ en el cual el valor F...Br era negativo (-0.009). Esta mayor transferencia de densidad electrónica se refleja también en una mayor energía de

interacción de la molécula de I₂ en el compuesto CsF·I₂ respecto del Br₂: sin la corrección del error de superposición de base la energía de interacción es -20.93 kcal/mol y una vez corregido con el método counterpoise, es -15.48 kcal/mol (-14.76 y -8.96 kcal/mol para el compuesto de intercalación con bromo). La energía de formación calculada del compuesto de intercalación a partir del CsF-3D y la molécula de I₂ libre es -1.98 kcal/mol por celda unidad, sólo ligerísimamente mayor que el valor de -1.88 kcal/mol obtenido en el caso del bromo. Esta pequeña diferencia entre ambos valores de la energía es debida a la mayor repulsión entre moléculas de iodo en el compuesto de intercalación.

Una vez que hemos visto la mayor estabilidad del compuesto de intercalación de iodo que el de bromo, podemos preguntarnos cuál será el orden de estabilidad de los compuestos de intercalación para las seis moléculas diatómicas XY formadas con los átomos de Cl, Br, I. Para el estudio de estos sistemas se ha calculado la energía de interacción de las moléculas diatómicas escogiendo la distancia experimental de la estructura elemental¹², manteniéndola constante. Para la red de CsF hemos conservado el parámetro *a* experimental del CsF·Br₂ generando una supercelda (2x2x1) para evitar los contactos entre moléculas (ver apéndice); el parámetro *c* y la posición de la molécula se han optimizado en cada caso. Los valores de la energía de interacción (en kcal/mol) por orden de menor a mayor estabilidad son -10.25 (Cl₂), -13.26 (BrCl), -13.97 (Br₂), -15.71 (I₂), -18.50 (BrI), -18.99 (ICl). Esta ordenación coincide parcialmente con la propuesta para los sistemas moleculares⁶ formados por una molécula dadora y una molécula de halógeno, Cl₂ < Br₂ < I₂ < BrI < BrCl < ICl. La diferencia entre ambas ordenaciones es la pequeña interacción de la molécula de BrCl con los planos CsF. De acuerdo con el diagrama de interacción de la figura 4 y las reglas de interacción orbital¹³, cuanto más próxima sea la energía del orbital σ* de la molécula XY a la de los orbitales atómicos 2p del fluoruro, más fuerte será la interacción anfitrión-huésped, y más estable será el compuesto de intercalación. En la figura 6 se representan las energías de interacción calculadas para los sistemas CsF·XY en función de la energía del orbital σ* de la molécula XY. Se obtiene correlación para las tres moléculas homonucleares, sin embargo vemos que para las heteronucleares, el valor de la energía de interacción es más estable de lo esperado. Esto es debido a una estabilización adicional por la presencia de momento dipolar permanente en estas moléculas. Un ajuste bilineal de la energía de interacción frente a la energía del orbital σ*, E_{σ*} (en u. a.) y el momento dipolar μ calculado a nivel HF de la molécula XY (en D), da la siguiente expresión:

$$E_{\text{int}} \text{ (kcal/mol)} = -13.95 + 103.8 E_{\sigma^*} - 2.74 \mu \quad r = 0.989 \quad \text{e.s.d} = 0.65 \quad [1]$$

e indica que el término de la energía que proviene de la contribución de los momentos dipolares es menor que el debido a la transferencia de densidad electrónica.

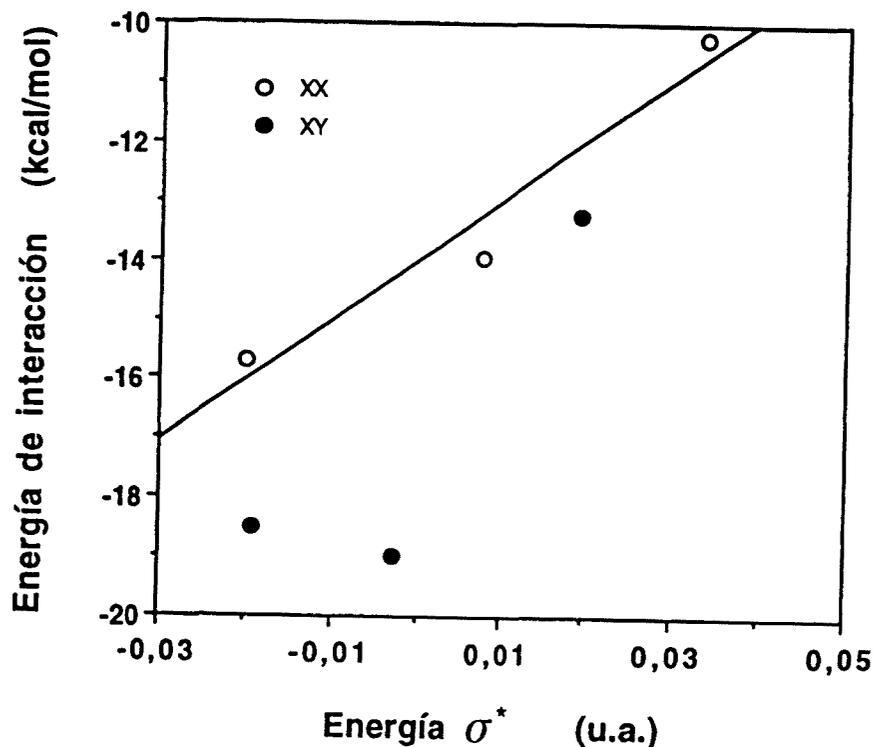


Figura 6. Representación de los valores de la energía de interacción calculados a nivel Hartree-Fock periódico con la base *ps* de la molécula XY en el compuesto de intercalación CsF·XY frente a la energía del orbital σ^* de la molécula XY calculada a nivel HF con la misma base (XY = Cl₂, Br₂, I₂, BrCl, ICl y IBr).

A modo de conclusión, los resultados precedentes indican que las especies que formarían interacciones más fuertes con las redes de CsF serían el IBr y el ICl. Dentro de la serie de moléculas homonucleares la estabilidad aumenta al descender en el grupo. Un ensayo experimental de intercalación competitiva entre moléculas nos permitiría realizar una comprobación de la ordenación de las energías de interacción obtenida.

Estudio de la fase 2:1 del compuesto de intercalación de CsF y Br₂ empleando un modelo periódico

Experimentalmente se encuentra que cuando se coloca el CsF con una proporción menor de bromo, en lugar de formarse el compuesto de intercalación en una proporción 1:1 se forma en una proporción 2:1 (CsF:Br₂). Normalmente, al formarse los compuestos de intercalación a bajas concentraciones de la fase que actúa como huésped, la estructura del anfitrión no se separa en todas las capas posibles, sino que conserva capas de mayor espesor¹. Según este comportamiento, se ha propuesto una estructura para el compuesto de intercalación 2CsF·Br₂ como la que se muestra en la figura 6.

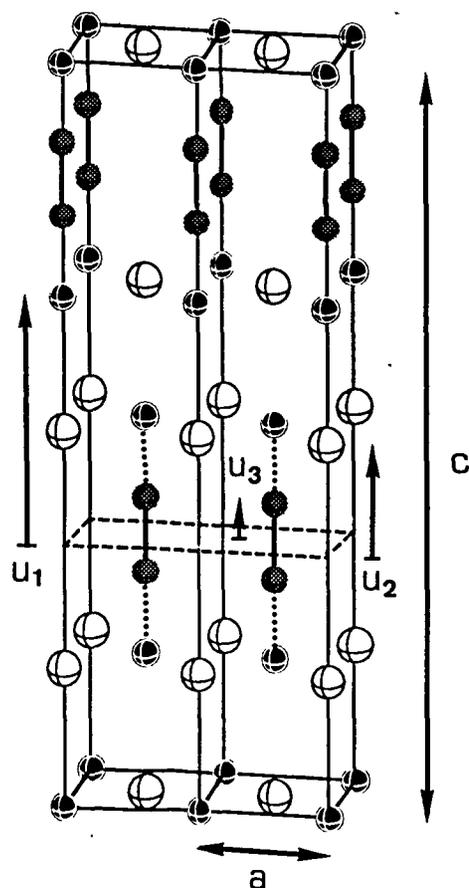


Figura 6. Estructura propuesta para el compuesto de intercalación 2CsF·Br₂. Las esferas blancas corresponden a los átomos de Cs, las negras a los de F y las grises a los de Br.

Para la estructura propuesta tenemos cinco parámetros a optimizar (ver figura 6: a , c , u_1 , u_2 y u_3) a diferencia del caso de la fase 1:1 en que sólo hay tres. En la tabla VII

están indicados los valores de los parámetros optimizados para la estructura a nivel Hartree-Fock periódico.

Tabla VII. Valores de la energía total (E_t), de los parámetros estructurales optimizados (ver figura 4), de las ocupaciones atómicas (q_X) y de las poblaciones de solapamiento Cs-F, F...Br, Cs...Br y Br-Br (el valor entre corchetes corresponde a la distancia del enlace) para el 2CsF·Br₂ evaluados a nivel Hartree-Fock con la base *ps*.

E_t (u.a.)	-148.52311	q_{Cs}	0.069
		q_F	7.898
a (Å)	4.332	q_{Br}	7.040
c (Å)	27.057		
u_1	0.3599	Cs-F	0.011 [3.063]
u_2	0.1421	F...Br	-0.007 [2.630]
u_3	0.0436	Cs...Br	0.002 [4.030]
Br-Br(Å)	2.360	Br-Br	0.130 [2.360]

Si comparamos los datos obtenidos con los de la fase 1:1, vemos que los resultados son muy similares. La distancia optimizada Br-Br es prácticamente idéntica en ambos casos: 2.360 Å para la fase 2:1 y 2.369 Å para la 1:1. En concordancia con este hecho los valores de la ocupación de los átomos de Br y de la población de solapamiento Br-Br son muy similares (ver tablas V y VII). La frecuencia de vibración de la molécula de Br₂ calculada en este caso es de 328 cm⁻¹ mientras que para la fase 1:1 es de 325 cm⁻¹. En este caso la energía de interacción por molécula de Br₂ es -15.02 kcal/mol sin la corrección del error de superposición de base y -9.23 kcal/mol una vez corregido, valores ligeramente mayores que los de la fase 1:1 (-14.76 y -8.96 kcal/mol, respectivamente). Todo esto indica que la interacción de la molécula de Br₂ con la red de CsF es muy similar en ambas fases.

Para comparar la estabilidad relativa de ambas fases se ha calculado la energía de una celda unidad de la fase 2:1 (4CsF y 2Br₂) más dos moléculas de Br₂ libres, y la energía de 4 celdas unidad de la fase 1:1 (CsF y Br₂). La fase 1:1 resulta -6.9 kcal/mol más estable por cada unidad CsF·Br₂ que la 2:1, en concordancia con los resultados experimentales que indican que las fases 2:1 sólo se forman si el medio es deficiente de moléculas de Br₂.

Estudio del efecto del catión alcalino en los compuestos de intercalación entre los fluoruros alcalinos y el Br₂.

Los resultados experimentales indican que la tendencia a formar el compuesto de intercalación, es decir la facilidad para absorber moléculas de Br₂, decrece al disminuir el tamaño del catión³. Para estudiar este diferente comportamiento de los fluoruros alcalinos, se han escogido tres compuestos: CsF, KF y LiF, todos ellos con estructura de NaCl. Se pretende estudiar en primer lugar si existen diferencias en las energías necesarias para pasar de las estructuras tridimensionales de estos tres compuestos a una estructura de capas. Una vez formada la estructura de capas, se ha realizado un estudio comparativo de las energías de interacción con las moléculas de bromo.

Si analizamos los valores de la tabla VIII vemos que la optimización de las estructuras tridimensionales de NaCl proporcionan parámetros *a* muy próximos a los experimentales, siendo el error relativo del 0.5 % para el CsF, 1.5% para el KF y 1.1% para el LiF. Posteriormente se ha optimizado la estructura en capas en la dirección [001] con los iones de mismo signo superpuestos como la presente en el compuesto de intercalación CsF·Br₂ (ver figura 1). Los valores del parámetro *a* optimizados manteniendo la distancia entre planos (*c*=7.364 Å) indican que se produce una reducción de la distancia M-F (M = Cs, K y Li) en los tres casos al pasar de la estructura tridimensional a la de capas.

Tabla VIII. Valores de la energía total (*E_t*), de los parámetros estructurales optimizados para las estructuras tipo NaCl (los valores entre paréntesis corresponden a los datos experimentales¹⁴) y en capas bidimensionales manteniendo *c* = 7.364 Å (los valores entre corchetes corresponden a los de la estructura tridimensional optimizada sin distorsionar) del CsF, KF y LiF evaluados a nivel Hartree-Fock con la base *ps*.

	CsF	KF	LiF
estructura tridimensional			
<i>E_t</i> (u.a.)	-24.12853	-24.16649	-24.27053
<i>a</i> (Å)	5.972 (6.002)	5.424 (5.344)	3.981 (4.026)
estructura en capas			
<i>E_t</i> (u.a.)	-24.11178	-24.14825	-24.25758
<i>a</i> (Å)	4.048 [4.223]	3.678 [3.835]	2.650 [2.814]

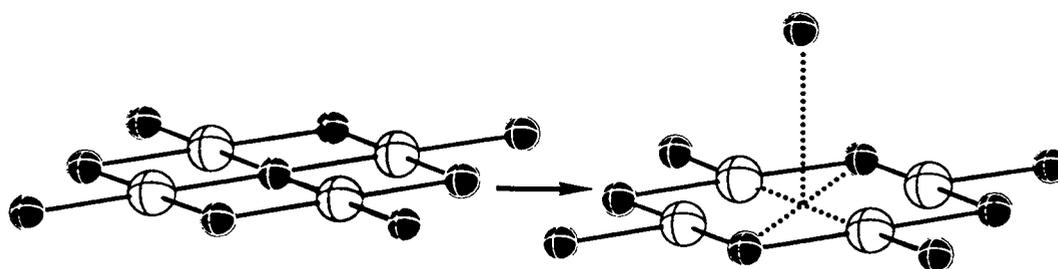
Los valores de la energía necesaria para formar la estructura en capas a partir de la estructura de NaCl son (en kcal/mol por unidad MF) 10.5 para el CsF, 11.4 para el KF y 8.1 para el LiF. Estos valores son similares en los tres casos y no se aprecia un orden relativo en la magnitud de la energía según el tamaño del catión.

El valor del parámetro a de la estructura en capas en un compuesto de intercalación de fase 1:1, es igual a la distancia existente entre una molécula de Br₂ y las otras cuatro moléculas que la rodean en el mismo plano. En los tres casos estudiados los valores obtenidos varían entre 4.048 Å para el CsF y 2.650 Å para el LiF. Las distancias intermoleculares más pequeñas en el cristal de Br₂ oscilan entre 3.99 y 4.14 Å, esto nos sugiere que la estructura más apropiada para la formación de fases 1:1 es el CsF, ya que en los otros dos casos la distancia entre moléculas de bromo es demasiado pequeña, provocando repulsiones que desestabilizan la estructura. En los otros fluoruros alcalinos cabe esperar que las moléculas de bromo se sitúen entre la estructura de capas sólo si la proporción de moléculas de bromo es menor que 1:1. Esto se manifiesta experimentalmente en una menor absorción de moléculas de Br₂ por mol de fluoruro.

Se ha analizado también la interacción de la molécula de Br₂ con las tres redes prescindiendo del efecto de la interacción entre moléculas de bromo. Para ello se ha generado una supercelda (2x2x1) en la estructura de capas aumentando el tamaño de la celda unidad de los fluoruros alcalinos (ver apéndice) de modo que la interacción entre moléculas de bromo no sea importante. En estas condiciones se ha calculado la energía de interacción para el CsF, el KF y el LiF con una molécula de bromo, y el resultado obtenido sin corrección counterpoise es -16.80 kcal/mol para el CsF, -9.93 kcal/mol para el KF y +2.54 kcal/mol para el LiF. Los valores de la energía de interacción disminuyen drásticamente al disminuir el tamaño del catión. Este hecho puede justificarse por la disminución del carácter iónico del fluoruro alcalino al aumentar efecto polarizante del catión, lo que provoca una menor densidad electrónica sobre el átomo de F, reduciendo su carácter dador frente al bromo. Esta variación en la energía de interacción, junto con las dimensiones de las redes que hemos visto que provocan repulsiones entre las moléculas de bromo son los factores responsables de la menor absorción de moléculas de bromo para formar compuestos de intercalación con fluoruros alcalinos al reducir el tamaño del catión.

Otro hecho experimental que diferencia los compuestos de intercalación según el metal alcalino es su reactividad en las adiciones a dobles y triples enlaces³. En estas reacciones se insertan un átomo de F y otro de la molécula intercalada en el enlace

múltiple. En la reacción de MF·Br₂ (siendo M un metal alcalino) con CF₂=NCl para dar CF₃-NBrCl se encuentra que al disminuir el tamaño del catión disminuye el rendimiento de la reacción. El mecanismo que se propone consiste en la formación de CF₃-NCl⁻ y un posterior ataque de la molécula de halógeno. De modo simplificado podemos suponer que los posibles procesos de adsorción de la molécula de CF₂=NCl en los planos del fluoruro alcalino son similares para todos los metales alcalinos, por lo que el hecho que parece diferenciar entre sí los fluoruros alcalinos es la facilidad en arrancar un F⁻ de la superficie. Para ver si éste es un factor que diferencia entre sí los fluoruros alcalinos, hemos realizado unos cálculos comparativos para el CsF, KF y LiF, seleccionando una red bidimensional de un átomo de espesor y separando un F⁻ del sólido para calcular la energía necesaria para este proceso (4) (se ha generado una supercelda bidimensional de 3x3 para impedir la proximidad de los F⁻ de las diferentes celdas).



4

Los valores de las energías necesarias para separar un fluoruro a 5 Å del plano, son 124.26 kcal/mol para el CsF, 150.98 kcal/mol para el KF y 234.00 kcal/mol para el LiF. Este incremento de la energía necesaria para arrancar un fluoruro del plano coincide con la reducción de la reactividad encontrada experimentalmente al disminuir el tamaño del catión alcalino. A fin de comprobar la validez del modelo empleado (indicado en 4) se ha repetido el cálculo para el caso del CsF adicionando al modelo anterior una capa de moléculas de Br₂ y otro plano de CsF (generando también una supercelda 3x3). La energía necesaria para arrancar un fluoruro en este nuevo modelo es 122.28 kcal/mol, lo que indica que la utilización del modelo más simple con sólo una capa de átomos es aceptable para comparar las energías para los diferentes fluoruros alcalinos. La explicación de la diferente energía calculada en los tres casos es que la contribución más importante a la energía total es el término de interacción electrostática, y la energía electrostática depende inversamente de la distancia entre las cargas de distinto signo. Al reducir el

tamaño del catión estamos aumentando considerablemente la contribución electrostática. Además, el elevado coste energético que supone el proceso de separar el F^- de la superficie parece indicar que es la etapa responsable del diferente comportamiento de los fluoruros alcalinos, ya que la energía implicada en los posibles procesos de adsorción y relajación de las superficies es mucho menor.

Apéndice

1) Cálculos extended Hückel periódicos

Los cálculos efectuados en la primera parte de este capítulo son de tipo tight-binding extended Hückel^{15,16} (EHTB) utilizando la fórmula modificada de Wolfsberg-Helmholz¹⁷ para los elementos de fuera de la diagonal. Los parámetros atómicos empleados en los cálculos están indicados en la tabla IX.

Tabla IX Parámetros atómicos utilizados en los cálculos extended Hückel.

átomo	orbital	ζ_{μ} (c_{μ})	$H_{\mu\mu}$ (eV)
F	2s	2.420	-40.0
	2p	2.420	-18.1
Cs	6s	2.100	-3.88
	6p	2.100	-2.49
Br	4s	2.590	-22.07
	4p	2.130	-13.10

En los cálculos de las estructuras con CsF ha sido necesario emplear orbitales de Slater que reproduzcan bien el carácter iónico del compuesto. Para encontrar los exponentes para el Cs hemos utilizado las tablas de funciones de Slater de McLean¹⁸, tomando una base multi- ζ para el Ba⁺ (en este caso, la ocupación del orbital 6s es 1e⁻) y hemos calculado una media de los exponentes de la base multi- ζ ponderada con los coeficientes para obtener un único exponente. Realizando este procedimiento se ha obtenido para el cesio un exponente con valor 2.1 para los orbitales 6s y 6p.

Para realizar la integración de las propiedades en los cálculos periódicos se ha tomado una red de puntos-k de la parte irreducible de la primera zona de Brillouin^{19,20}. Se han empleado conjuntos de 126 puntos-k para el CsF·Br₂ y el CsF con estructura en capas y 84 puntos-k para el CsF tridimensional.

2) Cálculos ab initio con un modelo no periódico

Los cálculos se han realizado con los programas GAUSSIAN 90 y GAUSSIAN 92²¹. En la base denominada *ae* para los átomos de flúor se ha utilizado una base 6-31+G*, mientras que para el átomo de bromo la base empleada es la propuesta por Binning²² con una función difusa y otra de polarización. La descripción de la base *ps* está indicada en el próximo punto.

El error de superposición de base en los valores de las energías de interacción ha sido corregido mediante el método counterpoise¹¹. Las frecuencias de vibración y distancias Br-Br han sido calculadas a nivel MP2 y se han obtenido optimizando únicamente la distancia de enlace Br-Br de la estructura experimental.

3) Cálculos ab initio de estructuras periódicas

Los cálculos Hartree-Fock periódicos se han efectuado con el programa de cálculo CRYSTAL92²³, y en el cálculo de las integrales de Coulomb y de intercambio se han utilizado las tolerancias descritas como 6 6 6 6 12 en la referencia 9. En la base denominada *ps*, utilizada en todos los cálculos periódicos y en parte de los no periódicos para los átomos de Li, K, Cs, F, Cl, Br y I, se han utilizado en todos los átomos los pseudopotenciales propuestos por Durand y Barthelat²⁴. Para los metales alcalinos se ha procedido posteriormente a optimizar los valores de los coeficientes más difusos de las funciones gaussianas de la capa de valencia minimizando la energía total correspondiente a la geometría experimental del LiF, KF y CsF¹⁴. Los coeficientes más difusos y una función de polarización del F se han optimizado minimizando la energía de la estructura experimental del CsF. Para los átomos de Cl, Br, y I se han empleado las bases indicadas para estos átomos en la referencia 25. Las funciones utilizadas en los cálculos están indicadas en la tabla X.

Tabla X. Valores de los coeficientes (s, p y d) y los exponentes (α) de las funciones gaussianas de la capa de valencia empleados para los átomos de Li, K, Cs, F, Cl, Br y I en la base *ps*.

Atomo	tipo	α	coef. s	coef. p	coef. d
Li	s	1.392201	-0.028262	-	-
		0.547730	-0.127104	-	-
	s	0.18	1.0	-	-
	p	0.54	1.0	-	-
	p	0.18	1.0	-	-
K	s	0.933219	0.023775	-	-
		0.264059	-0.265492	-	-
	s	0.08	1.0	-	-
	p	0.20	1.0	-	-
	p	0.08	1.0	-	-
Cs	s	0.328926	0.411589	-	-
		0.241529	-0.682422	-	-
	s	0.10	1.0	-	-
	p	0.25	1.0	-	-
	p	0.10	1.0	-	-
F	sp	23.6200	-0.003144	0.038885	-
		5.240	-0.179000	0.21028	-
		1.3345	0.641440	0.49163	-
	sp	0.3215	1.0	1.0	-
	d	0.80	-	-	1.0
Cl	sp	1.916539	-0.410383	-0.151358	-
		1.090578	-0.198340	0.344068	-
		0.40246	0.775763	0.504167	-
	sp	0.147547	1.0	1.0	-
	d	0.75	-	-	1.0
Br	sp	3.269455	-0.309967	0.005413	-
		2.159077	0.712846	0.117117	-
		0.517083	-0.621851	-0.516811	-
	sp	0.164410	1.0	1.0	-
	d	0.3380	-	-	1.0
I	s	2.300195	0.507680	-	-
		1.667290	-0.913345	-	-
		0.306477	0.723315	-	-
	s	0.129638	1.0	-	-
	p	2.311393	-	0.190434	-
		1.886015	-	-0.313862	-
		0.326411	-	0.595310	-
	p	0.110754	-	1.0	-
	d	0.15	-	-	1.0

Los cálculos de las energías de interacción se han realizado con las estructuras optimizadas a nivel Hartree-Fock. La corrección del error de superposición de base en los cálculos periódicos se ha realizado con el método counterpoise¹¹. Para el cálculo de la energía corregida correspondiente al sistema de planos CsF simplemente se realiza el cálculo periódico con la inclusión de las funciones del bromo. Sin embargo, el cálculo de la energía corregida para la molécula de bromo plantea el problema de que sería necesario incluir las funciones de un número infinito de átomos que son los que forman el sistema periódico. Como aproximación, se ha calculado la energía en un "cluster" formado por los 18 átomos más próximos a la molécula de bromo (2F+8Cs+8Br).

Para el estudio de impurezas, vacantes o defectos en general en sistemas periódicos existen principalmente dos metodologías diferentes²⁶:

- método del "embedded cluster", donde se sitúa el defecto dentro de un "cluster" formado por los átomos más próximos. Para esta estructura se realiza un cálculo no periódico, y en la periferia de este "cluster" se establecen condiciones de continuidad con los resultados obtenidos en un cálculo periódico previo sin defectos en la red.

- método de la "supercelda", en este caso únicamente se realizan cálculos periódicos y se basa en aumentar el tamaño de la celda unidad de modo que al colocar el defecto en la red, el tamaño de la celda sea lo suficientemente grande para que el defecto no este influido por la presencia de los defectos más próximos. La notación empleada para describir las superceldas es la siguiente, por ejemplo (2x2x1) indica que la nueva celda que se utiliza tiene como parámetros 2a, 2b y c. Este es el procedimiento que se ha utilizado en varias ocasiones a lo largo de este capítulo.

Referencias

- (1) O'Hare, D. In *Inorganic Materials*; D. O'Hare and D. W. Bruce, Ed.; John Wiley and Sons: New York, 1992; pp 166-228.
- (2) DesMarteau, D. D.; Grelbig, T.; Hwang, S.-H.; Seppelt, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1448.
- (3) Zheng, Y. Y.; Mir, Q.-C.; O'Brien, B. A.; DesMarteau, D. D. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 519.
- (4) O'Brien, B. A.; DesMarteau, D. D. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1467.
- (5) Mir, Q.-C.; DesMarteau, D. D. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 535.
- (6) Downs, A. J.; Adams, C. J. In *Comprehensive Inorganic Chemistry*; J. C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Nyholm and A. F. Trotman-Dickenson, Ed.; Pergamon Press: Oxford, 1973; Vol. 2; pp 1107.
- (7) Selig, H.; Ebert, L. B. *Adv. Inorg. and Radiochem.* **1980**, *23*, 281.
- (8) Krebs, H. *Fundamentals of Inorganic Crystal Chemistry*; McGraw-Hill: London, 1968.
- (9) Pisani, C.; Dovesi, R.; Roetti, C. *CRYSTAL SCF Calculations Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems*; Springer Verlag: Berlin, 1988.
- (10) Aprà, E.; Causà, M.; Prencipe, M.; Dovesi, R.; Saunders, V. R. *J. Phys.: Condes. Matter* **1993**, *5*, 2969.
- (11) Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- (12) Wells, A. F. *Structural Inorganic Chemistry*; Oxford University Press: Oxford, 1978.
- (13) Albright, T. A.; Burdett, J. K.; Whangbo, M.-H. *Orbital Interactions in Chemistry*; J. Wiley: New York, 1985.
- (14) Landolt-Börstein *Neue Serie III/7a* **1973**, 1.
- (15) Whangbo, M.-H.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6093.

-
- (16) Whangbo, M.-H.; Hoffmann, R.; Woodward, R. B. *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A.* **1979**, *366*, 23.
- (17) Ammeter, J. H.; Bürgi, H. B.; Thibeault, J. C.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3686.
- (18) McLean, A. D. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1981**, *26*, 209.
- (19) Ramírez, R.; Böhm, M. C. *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, *30*, 391.
- (20) Ramírez, R.; Böhm, M. C. *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, *34*, 571.
- (21) GAUSSIAN92: Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Head-Gordon, M.; Gill, P. M. W.; Wong, M. W.; Foresman, J. B.; Johnson, B. G.; Schlegel, H. B.; Robb, M. A.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Andres, J. L.; Raghavachari, K.; Binkley, J. S.; Gonzalez, C.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Pople, J. A. In Gaussian, Inc.: Pittsburgh, 1992.
- (22) Binning Jr, R. C.; Curtiss, L. A. *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 1206.
- (23) CRYSTAL92: Dovesi, R.; Roetti, C.; Saunders, V. R. In Universidad de Torino, SERC Daresbury Laboratory, 1992.
- (24) Durand, P.; Barthelat, J.-C. *Theoret. Chim. Acta.* **1975**, *38*, 283.
- (25) Bouteiller, Y.; Mijoule, C.; Nizam, M.; Barthelat, J. C.; Daudey, J. P.; Pelissier, M.; Silvi, B. *Molec. Phys.* **1988**, *65*, 295.
- (26) Nada, R.; Saunders, V. R.; Pisani, C. *Chem. Phys.* **1993**, *169*, 297.

CONCLUSIONES

Conclusiones

- 1) La utilización de curvas COD en cálculos de bandas permite realizar una sistematización de los posibles factores responsables de las modificaciones en la estructura electrónica de una subred que pueden producirse por la interacción con el resto del sólido. Se ha presentado una descripción sistemática de la relación que tiene la forma de las curvas COD con tres factores: i) la estabilización (o desestabilización) de las bandas, ii) la mezcla de niveles de la subred con el resto del sólido, y iii) el cambio de la anchura de banda.
- 2) Las curvas COD se muestran como una herramienta útil para determinar el origen y la intensidad de transferencias electrónicas entre subredes que interactúan débilmente como en el caso de las subredes aniónica y catiónica en NaCl, NaP y SrSb₂.
- 3) El análisis de la distorsión de Peierls en el poliacetileno mediante el uso de las curvas COD presenta el resultado esperado de la apertura de un gap en el nivel de Fermi, pero además muestra la existencia de variaciones en niveles relativamente alejados al nivel de Fermi, permitiendo obtener un "espectro de energía" de la distorsión de Peierls.
- 4) Las curvas COD se revelan como un herramienta útil en el estudio de sistemas con muchos orbitales, en los cuales se producen pequeñas variaciones, de modo que obtenemos una representación de los niveles que se han modificado. Esto se pone de manifiesto en el caso del CuP₂ donde se observa fácilmente la estabilización de las dos bandas d_{z^2} del Cu debido a la hibridación del orbital d_{z^2} con los orbitales 4s y 4p del Cu. Asimismo, las curvas COD facilitan la obtención de diagramas de interacción de bloques entre superficies en el análisis de las variaciones en la estructura electrónica de los átomos presentes en las superficies de contacto en las adhesiones metal-cerámica (Al₂O₃/Cr).
- 5) El empleo de cálculos de tipo extended Hückel tight binding reproduce muy bien los valores experimentales de parámetros estructurales, como la orientación de las moléculas en los clatratos de benceno con amoníaco y etilendiamina y espectroscópicos, como el valor de 10 Dq en la red anfitrión, las barreras de rotación en el clatrato de benceno y la relación de frecuencias de vibración fuera del plano a_{2u} del benceno.

-
- 6) El análisis de las curvas COD indica que la interacción principal en el clatrato de benceno se produce entre el sistema π ocupado del benceno y las moléculas de amoníaco de la red anfitrión, formando un enlace de hidrógeno del tipo sistema $\pi \cdots \text{H-N}$. Aunque menos importante, existe otra interacción entre el sistema σ^* del benceno y los grupos CN de la red, formándose otro enlace de hidrógeno de tipo $\text{C-H} \cdots \text{CN}$. En los clatratos de pirrol y anilina, además de las dos interacciones antes indicadas aparece otra importante debido a la presencia de enlaces N-H en la molécula que forman interacciones con los grupos CN de tipo $\text{N-H} \cdots \text{CN}$ (más fuertes que las $\text{C-H} \cdots \text{CN}$). En el clatrato de benceno con etilendiamina la molécula interacciona tanto con los grupos CH_2 como NH_2 de la etilendiamina de un modo similar al enlace existente con el amoníaco en el clatrato de benceno con amoníaco.
- 7) Las variaciones de las poblaciones de solapamiento calculadas están en buena concordancia con los resultados experimentales, prediciendo correctamente el sentido de la variación de las distancias de enlace de las moléculas de benceno y pirrol en los clatratos, y las modificaciones de las distancias de enlace y frecuencias de vibración de la red anfitrión provocadas por la enclatración del benceno.
- 8) Para los sistemas bimoleculares derivados del clatrato de benceno, la utilización de la base 6-31++G** da lugar a energías de interacción más estables que la base 6-31+G, en una cantidad aproximadamente constante de 0.4 kcal/mol. Asimismo, el efecto de la inclusión de la correlación electrónica a nivel MP2 es también una mayor estabilidad prácticamente constante (0.7 kcal/mol). Teniendo en cuenta estos hechos parece factible la utilización de una base relativamente pequeña como la 6-31+G para analizar este tipo de interacciones débiles en estos sistemas bimoleculares.
- 9) El conjunto de los valores de la energía de interacción calculados para el benceno es de magnitud similar a la variación de la entalpía de enclatración experimental. Los valores de las energías de interacción de los sistemas bimoleculares derivados del clatrato de pirrol son más estables que los del benceno en concordancia con los valores de la entalpías experimentales.
- 10) La interacción benceno \cdots benceno tiene la geometría más estable cuando las dos moléculas están situadas perpendicularmente ($\varphi=45^\circ$, forma de T), y la menos estable corresponde a ($\varphi=90^\circ$). Esto provoca la menor estabilidad de los clatratos de etilendiamina ($\varphi=90^\circ$) respecto a los de amoníaco ($\varphi=66^\circ$) en concordancia con los resultados de la entalpía de enclatración experimental.

- 11) El conjunto de energías de interacción para los modelos bimoleculares del clatrato de anilina son más estabilizadoras que las equivalentes para el tolueno. Principalmente la diferencia aparece en el caso de la interacción con los grupos CN de la red anfitrión. Este resultado se corresponde con la imposibilidad de sintetizar el clatrato de tolueno.
- 12) El efecto del sustituyente del anillo aromático sobre las interacciones anillo aromático...amoníaco se manifiesta en una correlación prácticamente lineal entre los valores de la energía de interacción calculada y los valores del parámetro σ_p^0 de Hammett. Este resultado nos indica que sustituyentes que disminuyen la densidad electrónica del anillo aromático empobrecen la interacción con el amoníaco, en concordancia con los resultados experimentales de la estabilidad para 51 clatratos diferentes.
- 13) Respecto a las interacciones entre anillos aromáticos monosustituídos la geometría más favorable corresponde a la forma de T ($\phi=45^\circ$), indicando una interacción de tipo π - σ entre los anillos aromáticos. La energía de interacción muestra correlación con el parámetro σ_I del sustituyente del anillo lateral y con el parámetro σ_R^0 del sustituyente del anillo frontal, de modo que es más estable cuando el sustituyente del anillo lateral disminuye la densidad electrónica del sistema σ del anillo potenciando el carácter σ -aceptor (σ_I positivos) y en menor modo del sustituyente del anillo frontal si aumenta la densidad electrónica del sistema π del anillo potenciando el carácter π -dador (σ_R^0 negativos).
- 14) El análisis de las curvas COD calculadas con el método EHTB y los valores de ocupaciones atómicas calculadas para modelos bimoleculares del clatrato $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{CCl}_4$ a nivel ab initio indican que la interacción entre la molécula de CCl_4 con la red se produce principalmente a través de una transferencia de densidad electrónica de los átomos de cloro sobre los átomos de la red anfitrión $\text{Cd}(\text{CN})_2$. Las energías de interacción calculadas para el CCl_4 muestran una fuerte dependencia de la densidad electrónica presente en los grupos CN de la red, de acuerdo con un modelo de interacción $\text{CN}^{\delta-} \cdots \text{Cl}^{\delta+}$. La inclusión del átomo de cadmio en los modelos empleados provoca una fuerte disminución de la energía de interacción del CCl_4 con la red anfitrión.
- 15) El análisis de las interacciones del neopentano con la red anfitrión $\text{Cd}(\text{CN})_2$ tanto a nivel EHTB como ab initio indica la presencia de una transferencia electrónica de la red de $\text{Cd}(\text{CN})_2$ sobre la molécula (situación inversa respecto al CCl_4), de acuerdo con una interacción de tipo enlace de hidrógeno $\text{CN} \cdots \text{H}-\text{C}$.

La orientación más estable de las moléculas de neopentano dentro de las cavidades calculada con el método EHTB, se corresponde con la encontrada experimentalmente, sin embargo este método no reproduce cuantitativamente la transferencia electrónica, subestimando en este caso las interacciones anfitrión...huésped.

16) El estudio comparativo de las energías de interacción de las moléculas de CCl_4 y neopentano con la red de $\text{Cd}(\text{CN})_2$ indica que la interacción, calculada con el modelo que reproduce mejor la estructura de la red, es apreciablemente menor en el caso del CCl_4 (alrededor de -0.5 kcal/mol por interacción) que en el neopentano (alrededor de -1.75 kcal/mol por interacción). Además, los valores de las energías de interacción huésped...huésped son prácticamente idénticos en ambos casos. La mayor interacción anfitrión...huésped en el caso del neopentano es la responsable del diferente comportamiento hallado experimentalmente en ambos clatratos, en que únicamente la molécula de neopentano presenta una estructura fija en el clatrato.

17) Del análisis conjunto de las curvas COD calculadas a nivel EHTB y de las variaciones de las ocupaciones atómicas en los cálculos ab initio se desprende que la molécula de Br_2 en el compuesto de intercalación $\text{CsF}\cdot\text{Br}_2$ se comporta como un σ -aceptor frente a los fluoruros de la red anfitrión y como un π -dador respecto a los átomos de Cs.

18) Para la obtención de valores optimizados de la distancia de enlace y de las frecuencias de vibración Br-Br próximos a los experimentales es necesario emplear un modelo discreto relativamente complejo (modelo 3). El empleo en el cálculo de modelos más simples (1 y 2) tiende a sobrestimar la interacción anfitrión...huésped.

19) La optimización de las estructuras con un método de cálculo Hartree-Fock periódico, tanto del compuesto de intercalación $\text{CsF}\cdot\text{Br}_2$ como de los fluoruros alcalinos que actúan como red anfitrión, proporciona resultados en muy buena concordancia con los datos estructurales experimentales. En el cálculo de la distancia de enlace y de la frecuencia de vibración Br-Br los valores obtenidos a nivel Hartree-Fock periódico están ligeramente más alejados de los experimentales que los obtenidos con el modelo discreto, lo que se atribuye a la inclusión de la correlación electrónica en el cálculo periódico, aunque reproducen mejor las variaciones experimentales de estos dos parámetros al producirse la intercalación.

20) El estudio comparativo de las energías de interacción de las seis moléculas de tipo XY ($X, Y = \text{Cl}, \text{Br}$ y I) en un compuesto de intercalación con CsF muestra que la

energía de enlace depende de la energía del orbital σ^* de la molécula y, en menor medida del momento dipolar de la molécula XY. Los valores obtenidos indican que las dos moléculas que formarían compuestos de intercalación más estables serían el ICl y IBr.

21) Se ha calculado para tres fluoruros alcalinos CsF, KF y LiF la energía necesaria para pasar de la red tridimensional a la estructura en capas, no encontrándose diferencias considerables en los tres casos. Sin embargo, los valores de las energías de interacción de la molécula de Br₂ en los compuestos de intercalación MF·Br₂ (M = Cs, K y Li) disminuyen considerablemente al disminuir el tamaño del catión por la reducción del carácter iónico de la red que provoca la pérdida del carácter σ -dador de los fluoruros.

 UNIVERSITAT DE BARCELONA



Biblioteca de Física i Química
