

UCH-FC
MAG-Q
9643e
C.1

**ESTUDIO DE LA RUPTURA Y DISTORSION DE
ESQUELETOS DE ALGUNOS CLUSTER
MEDIANTE INTERACCIONES VIBRONICAS**

Tesis

**Entregada A La
Universidad De Chile
En Cumplimiento Parcial De Los Requisitos
Para Optar Al Grado De**

Magister en Ciencias Químicas



Facultad De Ciencias

Por

Mariã del Carmen González Martínez

Abril, 2007

Director de Tesis Dr: Ricardo Letelier

UCH-FC
MAG-@
G643
c-1

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION

TESIS DE MAGISTER

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Magíster presentada por el candidato.

MARIA DEL CARMEN GONZALEZ MARTINEZ

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Ciencias Químicas., en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 23, de octubre de 2006.

Director de Tesis:

Dr. Ricardo Letelier

..... 



Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Guillermo González. M

..... 

Dr. Fernando Mendizábal

..... 

Dr. Víctor Calvo

..... 

Dr. Paul Jara

..... 

Agradecimientos

Quiero agradecer a las instituciones que hicieron posible la realización de esta tesis:

A la Universidad de Chile, a través de su Facultad de Ciencias físicas y matemáticas que me permitió usar los computadores para hacer los cálculos teóricos.

Al Dr. Ricardo Letelier, mi profesor guía, por su invaluable ayuda, paciencia y comprensión.



ÍNDICE GENERAL

	Página
CAP 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 El concepto de interacción vibrónica	1
1.2 El formalismo Hückel extendido vibrónico	6
1.3 Fuerzas orbitales en moléculas diatómicas	10
CAP 2. MATERIALES Y MÉTODOS	17
2.1 Detalles computacionales	17
CAP 3. RESULTADOS Y DISCUSION	18
3.1. ESTUDIO DE FUERZAS ELECTRONICAS EN LA MOLÉCULA B ₅ H ₉	18
3.1.1 Introducción	18
3.1.2 Transformación de Nido Pentaborano B ₅ H ₉ a estructuras Closa y Aracno	20
3.1.2. A. Transformación de <i>nido</i> B ₅ H ₉ a estructura <i>aracno</i> alejando el grupo B-H apical.	24
3.1.2.B Acercamiento de un grupo B(6)-H(16) por el plano σ_{xy} en dirección del punto P.	30
3.1.2. C. Acercamiento del grupo BH de prueba sobre el eje Z, desde -Z en dirección +Z.	34



3.2. ESTUDIO DE FUERZAS ELECTRONICAS EN EL ALGUNOS COMPUESTOS CAJA Y CLUSTER RICOS EN ELECTRONES	38
3.2.1. Introducción	38
3.2.2. Estudio comparativo de estructura del cuneano C_8H_8 y el S_8 (configuración endo) al formar iones con igual número de electrones haciendo uso del cálculo de fuerzas electrónicas.	38
3.2.3 Estudio de las fuerzas electrónicas en la molécula de S_8 al pasar a S_8^{+2}	43
CAP 4. CONCLUSIONES	46
CAP 5. BIBLIOGRAFIA	48



LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 3.1 Coordenadas cartesianas [\AA] de B_5H_9 (ref. en figura 2.3) con las cuales se hicieron los cálculos.	23
Tabla 3.2 Las fuerzas $F_{Q_{1-2}}$, $F_{Q_{2-3}}$ y $F_{Q_{3-5}}$ [eV/\AA] cuando se aleja el grupo B(1)-H(6) del cluster en la dirección +Z. $d[\text{\AA}]$ es la distancia medida a partir de la base de la pirámide <i>nido</i> B_5H_9 sin ninguna perturbación.	26
Tabla 3.3 Fuerzas [eV/\AA] entre los pares atómicos de interés en la molécula <i>nido</i> B_5H_9 cuando el BH apical se aleja una distancia mayor a 3.5\AA del plano de la base de la pirámide.	29
Tabla 3.4 Fuerzas [eV/\AA] cuando se acerca un grupo B6-H16 en la dirección el punto P en el plano de la base σ_{xy} como se indica en la figura 3.4	31
Tabla 3.5 La fuerzas $F_{Q_{1-2}}$, $F_{Q_{2-3}}$, $F_{Q_{2-5}}$, $F_{Q_{1-6}}$, $F_{Q_{2-6}}$... [eV/\AA] cuando un grupo BH se acerca desde un punto en $-z$, hacia la coordenada cartesiana $(0, 0, -0.14397)$ que está en la base de la pirámide, en dirección +Z, como se muestra en la figura (fig.3.4). $D[\text{\AA}]$ son las distintas distancias desde cada posición del grupo BH de prueba a la coordenada de referencia.	36



Tabla 3.6 Fuerzas $F_{Q1}, F_{Q2}, F_{Q3}, F_{Q4}$ y F_{Q5} ($eV/\text{Å}$) para las moléculas De C_8H_8 Neutro, $C_8H_8^{-1}$, $C_8H_8^{-2}$ y $C_8H_8^{-3}$.	42
Tabla 3.7 Fuerzas electrónicas totales ($eV/\text{Å}$) calculadas para la molécula S_8 y S_8^{+2} entre pares atómicos en la configuración endo.	45



LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. 1. Coordenadas esféricas.	10
Figura 1.2. Cambio de signo de fuerzas a través de una coordenada Q .	16
Figura 3.1 a. Bosquejo de los orbitales atómicos en el deltahedro $[B_6H_6]^{2-}$. b. Deltaédros regulares más comunes. Los boranos más conocidos adoptan el tipo de estructura deltaédrica en cuyos vértices se ubican los átomos de boro.	20
Figura 3.2 Cambio de conformación del Pentaborano. En estas estructuras los vértices están ocupados por átomos de boro, las líneas que conectan los vértices no son enlaces formales y se han suprimido los hidrógenos por simplicidad.	21
Figura 3.3 Estructura del B_5H_9 (grupo C_{4v}) con la numeración atómica empleada en el cálculo de la molécula sin perturbación. Los números en rojo corresponden a los boros, y los azules a los hidrógenos en la molécula.	22
Figura 3.4 Figura explicativa de las direcciones en las cuales se estudiaron las perturbaciones hechas al B_5H_9 . Para efectos del cálculo, al grupo BH que se mueve en la dirección c o b se le asignaron los números 6 y 16 respectivamente.	24

- Figura 3.5** Las coordenadas totalmente simétricas Q_{1-2} , Q_{2-3} , Q_{2-4} y Q_{2-5} , involucran movimientos de alargamiento de los enlaces equivalentes en Pentaborano (grupo C_{4v}). 25
- Figura 3.6** Cambio de la fuerza $f_{Q_{1-2}}$ cuando el BH apical es alejado en la dirección +Z de la base de la pirámide. D (Å) corresponde a la distancia desde el plano de la base de la pirámide. 26
- Figura 3.7** Variación de fuerzas $F_{Q_{2-5}}$ [eV/Å] a lo largo del eje de la coordenada de simetría Q_{2-5} cuando se aleja el grupo B(1)-H(6) del cluster en dirección +Z y su correlación con la curva de energía potencial correspondiente. Las direcciones de $F_{Q_{1-2}}$, $F_{Q_{2-3}}$ están representadas con el propósito de mostrar una visión global de las fuerzas actuando sobre la estructura molecular 28
- Figura 3.8** Estructura en forma de mariposa del aracno borano $B_4H_{10}^8$ 30
- Figura 3.9** Nueva estructura pentagonal estable aracno B_6H_{10} cuando el grupo B6-H16 se acercó por el lado de los boros 3 y 5 sobre el plano oxy . Las líneas punteadas nos indican fuerzas entre pares de átomos inferiores a 1.0 [eV/Å] y la línea continuas entre pares atómicos, fuerzas mayores a este valor. 33

- Figura 3.10** Grafico de variación de $f_{Q_{2,3}}$ (flechas fucsia) y energía potencial a lo largo de la coordenada de simetría y cuando se acerca un grupo BH por la parte inferior del pentaborano. Las flechas azules, negras, y verdes representan la dirección de las fuerzas entre pares atómicos actuando simultáneamente. 35
- Figura 3.11** Correlación estructural de moléculas de cuneano y el Cluster S_8 cuando se igualan el número de electrones en cada estructura. 39
- Figura 3.12** Estructura de la molécula de Cuneano (C_3H_8) con las longitudes de enlaces y numeración correspondiente usada en el cálculo de fuerzas electrónicas. 39
- Figura 3.13** Coordenadas de simetría totalmente simétricas que describen Vibraciones de enlaces equivalentes en el cuneano (grupo C_{2v}). Los hidrógenos con sus respectivas numeraciones no aparecen en las estructuras por simplicidad. 41
- Figura 3.14** Cambio de estructura del cuneano después de haber ganado 2 electrones. 43
- Figura 3.15** Estructura de la conformación exo para la molécula S_8 con la numeración utilizada en el cálculo de la fuerzas electrónicas. 44
- Figura 3.16** Conformación endo para la molécula S_8 y S_8^{+2} con la numeración usada en el cálculo de las fuerzas electrónicas. 44

LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

CV: Constante Vibrónica

CVO: Constante Vibrónica orbital

OM: Orbital Molecular

VOIE: Energía in Situ del Orbital de Valencia

OM: Orbital Molecular

EH: Extended Hückel

CLOA: Combinación Lineal de Orbitales atómicos

eV/Å: Electrón voltio/ Amstrong : Medida de fuerza electrónica

RESUMEN

En el estudio de las propiedades electrónicas de moléculas, la aproximación Born-Oppenheimer es la más comúnmente usada. Más allá de esta aproximación, el movimiento de los núcleos y los electrones está acoplado, dando lugar a los llamados estados vibrónicos, los cuales se manifiestan en propiedades físicas y químicas.

En este trabajo se calculan las interacciones vibrónicas a partir del desarrollo propuesto por Bersuker¹ y aplicado mediante el uso del formalismo de Hückel extendido.

El cálculo de las *Constantes Vibrónicas Orbitales* nos permite obtener en forma cualitativa los valores de las fuerzas electrónicas ejercida sobre todos los pares de núcleos atómicos en una coordenada simetrizada escogida. La magnitud y dirección de las fuerzas calculadas son usadas para predecir cambios en las moléculas de *nido*-pentaborano B_5H_9 a estructura *aracno* cuando pierde un grupo BH y *nido* cuando se adiciona un grupo BH.

Además se estudiaron las variaciones de las fuerzas electrónicas en la molécula cuneano C_3H_8 cuando se aumentaban electrones; se comparó su estructura con el agregado molecular S_8^{+2} y se comprobó que al igualar las dos moléculas a 42 electrones, estas poseen la misma estructura sin un efecto aparente de los tipos de núcleos presentes.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En el estudio de las propiedades electrónicas de moléculas, la aproximación Born-Oppenheimer es la más comúnmente usada. En ella, los electrones de masa pequeña se mueven mucho más rápido que los núcleos más pesados, de tal forma que el estado electrónico se puede calcular para cada configuración nuclear instantánea; esto es, los electrones siguen adiabáticamente el movimiento de los núcleos, mientras que estos, se mueven en el campo promedio producido por los electrones. Más allá de esta aproximación, el movimiento de los núcleos y los electrones está acoplado, dando lugar a los llamados *Estados Vibrónicos*, los cuales se manifiestan en propiedades físicas y químicas de la materia.

En la metodología desarrollada por Bersuker¹, los Estados Vibrónicos, son caracterizados por las constantes vibrónicas CV's algunas las cuales tienen significado físico; representan la fuerza ejercida por los electrones sobre los núcleos a lo largo de una coordenada de simetría escogida.

En el presente trabajo, es un ejercicio teórico en el cual se calculan las fuerzas de los electrones sobre los pares de átomos de algunas moléculas desde la perspectiva de las Interacciones Vibrónicas y es aplicado mediante el uso del formalismo de Hückel extendido en forma muy sencilla.

Este trabajo pretende mostrar otro punto de vista desde el cual usando cálculos sencillos se puedan predecir en forma cualitativa y rápida cambios en las estructuras moleculares.

Se estudiaron los siguientes sistemas:

- Cluster de *nido*-pentaborohidruro, (B_5H_9): Se estudió dinámicamente el cambio de estructura del tipo *closo a aracno* cuando se acerca o se aleja un grupo BH a la molécula en diferentes direcciones. El estudio se hizo calculando el valor y la dirección de las fuerzas de los electrones sobre todos los pares atómicos de la molécula.
- Las moléculas de Cuneano C_8H_8 y S_8 : En ellas se varió la configuración electrónica de su último nivel, se calcularon las fuerzas ejercida por los electrones entre todos los pares de átomos de la molécula con el objeto de predecir la variación de la estructura molecular

1.1 El concepto de interacción vibrónica

La interacción producida por el acoplamiento entre los movimiento de electrones y núcleos atómicos en una molécula o agregado molecular es la *interacción vibrónica*. Estos acoplamientos pueden ser caracterizados por cantidades llamadas *Constantes Vibrónicas de Estado (CV)* y *Constantes Vibrónicas Orbitales (CVO)*¹.

La derivación teórica de las Constantes Vibrónicas se describe a continuación:

Sea el operador $V(r, Q)$ que describe todas las interacciones diferentes de las interacciones de tipo electrón-electrón; es decir sólo interacciones electrón-núcleo. Aquí r representa las coordenadas del electrón y Q representa coordenadas nucleares. Expandimos a continuación el operador $V(r, Q)$ en torno $Q_0 = 0$, un marco molecular fijo escogido como de referencia y origen de la expansión

$$V(r, Q) = V(r, Q^0) + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial Q_{\alpha}} \right)_0 Q_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_{\alpha} \partial Q_{\beta}} \right)_0 Q_{\alpha} Q_{\beta} + \dots \quad (1)$$

En la aproximación adiabática resolvemos la parte electrónica de la ecuación de Schrödinger con el potencial $V(r, Q^0)$, para obtener el conjunto de función de estado $\Psi_i(r, 0)$ con energía $\varepsilon_i(Q^0)$.

En ausencia de degeneración electrónica, la energía potencial adiabática para el movimiento de los núcleos en el campo de los electrones en el estado electrónico Ψ_i es:

$$E_i(Q) = \varepsilon_i(Q^0) + \langle \Psi_i | V(r, Q) - V(r, Q^0) | \Psi_i \rangle \quad (2)$$

La que se puede expresar en términos de las Constantes Vibrónicas (CV) definidas en términos de las funciones de estado Ψ_i .

En general la constante vibrónica lineal $F_{\Gamma}^{\Gamma_i \Gamma_j}$, se define como:

$$F_{\Gamma}^{\Gamma_i \Gamma_j} = \left\langle \Psi_i \left| \left(\frac{\partial V}{\partial Q_{\Gamma}} \right)_0 \right| \Psi_j \right\rangle \quad (3)$$

y la constante Vibrónica cuadrática como :

$$K_{\frac{\Gamma_i \Gamma_j}{\Gamma \bar{\Gamma}}}^{\Gamma_i \Gamma_j} (\Gamma_1 \times \Gamma_2) = \frac{1}{2} \left\langle \Psi_i \left| \left[\left(\frac{\partial^2 V_i}{\partial Q_{\Gamma_1} \partial Q_{\Gamma_2}} \right)_0 \right]_{\Gamma \bar{\Gamma}} \right| \Psi_j \right\rangle \quad (4)$$

Aquí, la letra griega Γ indica la representación irreducible a la que pertenece la función de estado la coordenada normal y γ es uno de los componentes de la representación $\gamma \in \Gamma_1 \times \Gamma_2$.

Las CV's pueden ser obtenidas a partir de los orbitales moleculares sumando las contribuciones de las constantes vibrónicas de orbital (CVO) de cada uno de los orbitales moleculares ocupados.²

Para obtener las CVO como parámetros de la estructura dinámica molecular es necesario asumir que se pueden dividir los electrones en electrones de valencia y electrones de "core" y que los electrones de "core" conforman un grupo que sigue los desplazamientos nucleares; en consecuencia, para cada núcleo α la carga nuclear es representada por una carga efectiva Z_α .

Las interacciones núcleo-electrón, definidas por el operador V , son aditivas y pueden ser expresadas como una suma de términos de cada uno de los n electrones de valencia.

$$V = \sum_i \left(- \sum_\alpha \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2n} \sum_{\alpha, \beta}^{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \right) = \sum_{i=1}^n V_i(r_i) \quad (5)$$

Si $\Psi_k(r)$ es el k -ésimo orbital molecular (OM) con energía ϵ_k , la CVO lineal se define como:

$$f_\Gamma^{(kl)} = \left\langle \Psi_k(r_i) \left| \left(\frac{\partial V_i}{\partial Q_\Gamma} \right)_0 \right| \Psi_l(r_i) \right\rangle \quad (6)$$

y las CVO cuadrática como el elemento de matriz de la interacción de acoplamiento vibrónico:

$$k_{0\Gamma\gamma}^{(kl)}(\Gamma_1 \times \Gamma_2) = \frac{1}{2} \left\langle \Psi_k(r_i) \left| \left[\left(\frac{\partial^2 V_i}{\partial Q_{\Gamma_1} \partial Q_{\Gamma_2}} \right)_0 \right]_{\Gamma\gamma} \right| \Psi_l(r_i) \right\rangle \quad (7)$$

donde $\left[\left(\frac{\partial^2 V_i}{\partial Q_{\Gamma_1} \partial Q_{\Gamma_2}} \right)_0 \right]_{\Gamma\bar{\Gamma}}$ es la combinación lineal de derivadas de segundo orden con respecto a Q_{Γ_1} y Q_{Γ_2} que transforman de acuerdo a la componente $\bar{\gamma}$ de la representación irreducible $\bar{\Gamma} \in \Gamma_1 \times \Gamma_2$.

Algunas de estas constantes tienen significado físico. Por ejemplo, la diagonal $f_{\bar{\Gamma}}^{(kk)}$ es proporcional a la fuerza que los electrones en el orbital molecular k ejercen sobre los núcleos en la dirección de la coordenada simetrizada $Q_{\bar{\Gamma}}$.

Por otro lado, la parte totalmente simétrica de los elementos de matriz $k_{0\bar{\gamma}}^{(ii)}$ representan una parte de la contribución que los electrones del i -ésimo orbital molecular hacen a la constante de fuerza.

La constante vibrónica lineal de estado $F_{\bar{\Gamma}}^{\Gamma}$ y la curvatura del potencial adiabático $K_{\bar{\Gamma}}^{\Gamma}$ para el desplazamiento nuclear en la dirección de la coordenada de simetría $\bar{\Gamma}$ son calculadas como una suma de contribuciones orbitales, a saber,

$$F_{\bar{\Gamma}}^{\Gamma} = \sum_{MO=i}^{\text{occ.}} n_i f_{\bar{\Gamma}}^{(ii)}$$

$$K_{\bar{\Gamma}}^{\Gamma} = \sum_{MO=i}^{\text{occ.}} n_i \left(k_{0\bar{\gamma}}^{(ii)} - \sum_{j \neq i} \frac{|f_{ij}|^2}{(\epsilon_j - \epsilon_i)} \right) \quad (8)$$

En la ecuación (8), la suma es sobre todos los orbitales moleculares ocupados; n_i es el número de ocupación del i -ésimo OM y $(\epsilon_j - \epsilon_i)$ es la diferencia de energía orbital.

Las mismas consideraciones son hechas para el cálculo de CVO y CV de orden superior, cúbicas, cuádruples, etc.

1.2 El formalismo Hückel extendido vibrónico

En el método variacional autoconsistente en carga de Hückel extendido^{2,3}, el conjunto de funciones base de orbitales atómicos $\{\chi_i\}$ está centrado en los respectivos átomos de la molécula. El hamiltoniano molecular \mathbf{H} es de naturaleza inespecífica. Los elementos matriciales diagonales de la matriz de energía, la integral de Coulomb \mathbf{H}_{ii} y los no-diagonales, la integral de resonancia \mathbf{H}_{ij} , son sustituidos por valores empíricos. Los elementos matriciales \mathbf{H}_{ii} se igualan a la energía de ionización *in situ* del orbital de valencia (VOIE) del correspondiente orbital atómico⁵, es decir

$$\mathbf{H}_{ii} = -\text{VOIE}(q) \quad (9)$$

El valor de la integral \mathbf{H}_{ij} depende de la carga neta q del átomo donde el orbital atómico está centrado. La integral de resonancia en la aproximación de Wolfsberg-Helmholz⁶ es la siguiente:

$$H_{ij} = K_s S_{ij} \left(\frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} \right) \quad (10)$$

Aquí, S_{ij} es la integral de traslapo entre los orbitales χ_i y χ_j y K_s es una constante de calibración. La formulación de \mathbf{H}_{ij} no es única, hay muchas otras maneras de aproximar esta

integral de resonancia; pero todas tienen en común el ser proporcional a la correspondiente integral de traslazo S_{ij} .

En el esquema OM-CLOA, el conjunto de funciones de orbitales moleculares $\{\psi_k(Q_0)\}_m$ consiste en combinaciones lineales de un conjunto de m orbitales atómicos $\{\chi_i(r_i)\}_m$, calculadas para un marco molecular fijo $Q_0 = 0$, donde r_i son las coordenadas atómicas referidas al i -ésimo centro atómico. En el formalismo EH, los coeficientes variacionales C_{ik} de estas funciones no tienen ninguna dependencia explícita de las coordenadas nucleares Q

$$\psi_k(Q_0) = \sum_i^m C_{ik}(Q_0) \chi_i \quad (11)$$

Dada la naturaleza inespecífica del hamiltoniano, este puede escribirse como una suma de términos monoeléctricos

$$\hat{H} = \sum_i^n \hat{h}_i \quad (12)$$

Aquí n es el número de electrones. La repulsión electrónica está de alguna manera tomada en cuenta por el procedimiento de auto consistencia en carga.

Para introducir la interacción vibrónica, expandimos el hamiltoniano alrededor del origen $Q_0=0$.

$$\hat{H}(Q) = \hat{H}(Q_0) + \sum_{Q_r} \left(\frac{\partial H}{\partial Q_r} \right)_0 Q_r + \sum_{Q_{r_1} Q_{r_2}} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial Q_{r_1} \partial Q_{r_2}} \right)_0 Q_{r_1} Q_{r_2} + \dots \quad (13)$$

En términos generales, una constante vibrónica orbital de orden-r, CVO^r puede escribirse como:

$$(VC^{(r)})_r^y = \sum_k \sum_I C_{kl} C_{ly} \left\langle \chi_k \left| \frac{1}{r!} \left(\frac{\partial^r H}{\partial Q_{r_1}^p \partial Q_{r_2}^{r-p}} \right)_0 \right| \chi_l \right\rangle \quad (14)$$

Los orbitales atómicos $\chi_k(r_j)$ no dependen de las coordenadas nucleares y de acuerdo a las reglas de la derivación bajo la integral es simple demostrar que,

$$\left(\frac{\partial}{\partial Q_r} \left\langle \chi_k \left| \hat{H} \right| \chi_l \right\rangle \right)_0 = \left\langle \chi_k \left| \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial Q_r} \right)_0 \right| \chi_l \right\rangle \quad (15)$$

El lado izquierdo de la ecuación (15) es la derivada de la matriz de energía H_{kl} con respecto a la coordenada nuclear Q_r la que se puede escribir como:

$$\left(\frac{\partial H_{kl}}{\partial Q_r} \right)_0 = \frac{K_s}{2} \left[(H_{kk} + H_{ll}) \left(\frac{\partial S_{kl}}{\partial Q_r} \right)_0 + \left(\frac{\partial H_{kk}}{\partial Q_r} + \frac{\partial H_{ll}}{\partial Q_r} \right)_0 S_{kl} \right] \quad (16)$$

Se puede reconocer en la anterior ecuación la relación entre las CVO y los cambios en la integral de traslapo S_{kl} , y los VOIEs con la coordenada Q_r . Así,

$$f_{\Gamma}^{(j)} = \frac{K_s}{2} \sum_k \sum_l C_{ki} C_{lj} \left[(H_{kk} + H_{ll}) \left(\frac{\partial S_{kl}}{\partial Q_{\Gamma}} \right)_0 + \left(\frac{\partial H_{kk}}{\partial Q_{\Gamma}} + \frac{\partial H_{ll}}{\partial Q_{\Gamma}} \right) S_{kl} \right] \quad (17)$$

El segundo término de la ecuación (17) es muy pequeño comparado con el primer término dado que las VOIEs varían muy poco con las variaciones en la distancia inter-nucleares; por lo tanto es suficiente considerar sólo el primer término en la discusión cualitativa de fuerzas en la molécula. Por esta misma consideración podemos escribir los CVOs cuadráticos como

$$k_{\Gamma}^{(j)}(\Gamma_1 \otimes \Gamma_2) = \frac{K_s}{2} \sum_k \sum_l C_{ki} C_{lj} \left[(H_{kk} + H_{ll}) \left(\frac{\partial^2 S_{kl}}{\partial Q_{\Gamma_1} \partial Q_{\Gamma_2}} \right)_0 \right] \quad (18)$$

Con este resultado se puede ver que la evaluación de los diferentes CVO's se reduce a la suma de una serie de contribuciones entre pares de átomos bajo la variación de coordenadas nucleares.

A continuación se muestra a modo de ejemplo el cálculo de constantes de fuerzas cuadrática y lineal en moléculas diatómicas.

1.3 Fuerzas orbitales en moléculas diatómicas

Sea el orbital atómico χ_i centrado en el átomo i , representada por la función orbital tipo Slater (STO) (single- ξ) de la forma:

$$\chi_i(n_i, l_i, m_i) = \frac{(2\xi_i)^{n_i + \frac{1}{2}}}{[(2n_i)!]^{\frac{1}{2}}} e^{-\xi_i r_i} r_i^{n_i - 1} Y_{l_i, m_i}(\theta_i, \phi_i) \quad (19)$$

$P(r_i, \theta_i, \phi)$ y $P(r_j, \theta_j, \phi)$ son coordenadas esféricas electrónicas de un punto p en el espacio con respecto a los centros i y j respectivamente. Las integrales diatómicas de traslapeo son evaluadas en coordenadas esferoidales, las que se definen de la siguiente manera:

En la figura 1.1 aparece la representación gráfica que explica la transformación de coordenadas cartesianas a coordenadas esféricas de un punto $P(x, y, z)$ en el espacio con respecto a los núcleos atómicos I y J así:

Por simplicidad se hará la deducción respecto al núcleo I . Sea Q proyección del punto $P(x, y, z)$ sobre el plano xy . r_i representa la distancia IP , ϕ el ángulo ZIP y μ el ángulo XIQ . El ángulo μ se considera positivo. Los símbolos r_i , μ y ϕ representan las coordenadas esféricas del punto P respecto al núcleo I y se representa como $P(r_i, \mu, \phi)$.

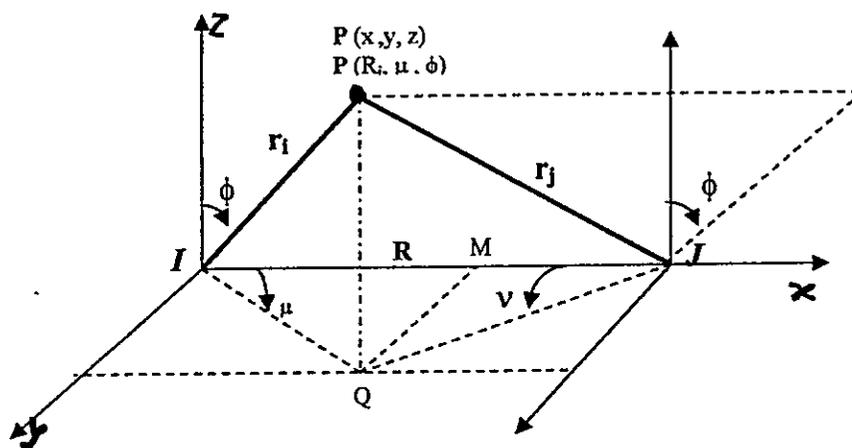


Figura 1. 1. Coordenadas esferoidales de un punto p , respecto de los núcleos I y J .

La coordenada r_i es el radio vector, μ la longitud y ϕ la colatitud de P.

Del triángulo IPQ se deduce: $IQ = r_i \sin\phi$, $QP = r_i \cos\phi$

En el triángulo IMQ se verifica $IM = IQ \cos\mu$, $MQ = IQ \sin\mu$. Haciendo las equivalencias correspondientes en el triángulo IPJ, en el cual la distancia entre los núcleos I y J es representada por R, tenemos:

$$\mu = \frac{r_i + r_j}{R}, \quad \nu = \frac{r_i - r_j}{R} \quad \text{y} \quad \phi: \quad 1 \leq \mu \leq \infty, \quad -1 \leq \nu \leq 1, \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi. \quad (20)$$

Notamos que μ y ν son explícitamente dependientes de la distancia internuclear R.

La definición general de la integral de traslapo entre orbitales atómicos χ_i y χ_j es:

$$S_{ij} = \int_{\mu} \int_{\nu} \int_{\phi} \chi_i(n_i, l_i, m_i) \chi_j(n_j, l_j, m_j) d\mathfrak{V} \quad (21)$$

donde $d\mathfrak{V} = \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi$ es el elemento de volumen en coordenadas esferoidales.

En forma explícita, la integral de la ecuación (21) toma la forma general:

$$S_{ij} = \frac{(2\zeta_i)^{n_i+1/2} (2\zeta_j)^{n_j+1/2}}{[(2n_i)(2n_j)]^{1/2}} \int r_i^{n_i-1} r_j^{n_j-1} e^{-\zeta_i r_i - \zeta_j r_j} Y_{lm}(\theta_i, \phi) Y_{lm}(\theta_j, \phi) d\mathfrak{V} \quad (22)$$

Expresando las distancias electrón-núcleo en términos de las coordenadas μ y ν

$$r_i^{n_i-1} = \left(\frac{R}{2}\right)^{n_i-1} (\mu + \nu)^{n_i-1} \quad \text{y} \quad r_j^{n_j-1} = \left(\frac{R}{2}\right)^{n_j-1} (\mu - \nu)^{n_j-1} \quad (23)$$

obtenemos:

$$r_i^{n_i-1} r_j^{n_j-1} d\mathfrak{I} = \left(\frac{R}{2}\right)^{n_i+n_j+1} (\mu+\nu)^{n_i} (\mu-\nu)^{n_j} d\mu d\nu d\phi \quad (24)$$

Reunimos a continuación los términos constantes fuera de la integral en el factor $G_{n_i n_j}$

$$G_{n_i n_j} = \frac{(2\xi_i)^{n_i+1/2} (2\xi_j)^{n_j+1/2} \left(\frac{R}{2}\right)^{n_i+n_j+1}}{[(2n_i)!(2n_j)!]^{1/2}} \quad (25)$$

el que se puede a su vez describir en términos de los siguientes parámetros

$$p = \frac{R}{2} (\xi_i + \xi_j) \quad \text{y} \quad t = \frac{(\xi_i - \xi_j)}{(\xi_i + \xi_j)}$$

para dar

$$G_{n_i n_j} = \frac{p^{n_i+n_j+1} (1+t)^{n_i} (1-t)^{n_j} (1-t^2)^{1/2}}{[(2n_i)!(2n_j)!]^{1/2}} \quad (26)$$

Para moléculas diatómicas sólo se consideran los llamados traslajos "puros" tipo S(s-s), S(s-p_z), S(p_z-p_z)... y la evaluación de la integral de traslajo en coordenadas esféricas toma la forma general:

$$S_{ij} = \frac{2\pi [p(1+t)]^{n_i+1/2} [p(1-t)]^{n_j+1/2}}{[(2n_i)!(2n_j)!]^{1/2}} \sum_{k,m} A_k(p) B_m(pt) \quad (27)$$

Si sustituimos la ec. (26) en ec. (27) tenemos:

$$S_{ij} = G(t) p^{n_i+n_j+1} \sum_{k,m} A_k(p) B_m(pt) \quad (28)$$

En la ecuación (28), las funciones $A_k(p)$ y $B_m(pt)$ son las integrales exponenciales:

$$A_k(p) = \int_0^{\infty} \mu^k e^{-p\mu} d\mu \quad \text{y} \quad B_m(pt) = \int_{-1}^1 \nu^m e^{-pt\nu} d\nu \quad (29)$$

El número de productos $A_k(p)B_m(pt)$ que aparecen en la ecuación (29) depende del tipo de orbitales atómicos involucrados.

Para moléculas diatómicas la coordenada nuclear Q_T es simplemente igual a la distancia internuclear R y en consecuencia, las derivadas con respecto a Q_T son simples de hacer. Sin embargo, para moléculas poliatómicas, las coordenadas Q_T tienen una forma mucho más compleja y la integral S_{ij} depende además de la orientación relativa de los sistemas de coordenadas centrados en cada átomo. Esta orientación está definida por los dos ángulos de Euler y la distancia entre los centros, los cuales varían con el desplazamiento nuclear.

De acuerdo a las ecuaciones (26) a (29) podemos derivar S_{ij} respecto de R , para obtener:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial R}\right)_0 = \frac{(n_i + n_j + 1)S}{R_0} - \frac{G(t)P^{(n_i + n_j + 2)}}{R_0} \sum_{km} (A_{k+1}B_m + t A_k B_{m+1}) \quad (30)$$

y

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial R^2}\right)_0 = -\frac{(n_i + n_j + 1)(n_i + n_j + 2)S}{R_0^2} + \frac{2(n_i + n_j + 1)}{R_0} \left(\frac{\partial S}{\partial R}\right)_0 + \frac{G(t)P^{(n_i + n_j + 3)}}{R_0^2} \sum_{km} (A_{k+2}B_{m+1} + 2t A_{k+1}B_{m+1} + t^2 A_k B_{m+2}) \quad (31)$$

Con estas expresiones y usando los datos de salida de EHT se pueden calcular los OVC's cuadrático y lineal.

La diagonal lineal OVC, f_Q'' es el negativo de la fuerza que un electrón en el orbital molecular ψ_i ejerce sobre el núcleo a lo largo de la coordenada de simetría Q (R en este caso).

En contraste con la fuerza de repulsión que ejercen los núcleos, siempre en la misma dirección, estas fuerzas orbitales cambian de dirección si las coordenadas de simetría lo hacen, así

$$f_{-Q}'' = -f_Q'' \quad (32)$$

En moléculas diatómicas podemos escribir las siguientes dos coordenadas de simetría

$$Q_1 = X_2 - X_1 \quad \text{and} \quad Q_2 = \frac{m_1}{M} X_2 + \frac{m_2}{M} X_1 \quad (33)$$

donde m_1 y m_2 son las masas de los núcleos 1 y 2 respectivamente.

Despejando X_1 y X_2 en (33) tenemos:

$$\begin{aligned} X_1 &= -\frac{m_2}{M} Q_1 + Q_2 \\ X_2 &= +\frac{m_1}{M} Q_1 + Q_2 \end{aligned} \quad (34)$$

Con la definición $R_{12} = X_2 - X_1$ encontramos la derivada de S_{kl} la integral de traslapo entre cualquier par de orbitales atómicos centrado en cada átomo con respecto a las coordenadas Q_1 y Q_2 .

$$\left(\frac{\partial S_{kl}}{\partial Q_1} \right) = \left(\frac{\partial S_{kl}}{\partial R_{12}} \right) \quad (35)$$

y

$$\left(\frac{\partial S_{kl}}{\partial Q_2} \right) = 0 \quad (36)$$

La razón para que en la ecuación (36) $\left(\frac{\partial S_{kl}}{\partial Q_2} \right) = 0$ radica en el hecho de que Q_2 representa la translación en la dirección X y en consecuencia los electrones no pueden afectarla.

Note que la distancia inter-nuclear fue definida como $R_{12} = X_2 - X_1$ y es igual a la coordenada Q_1 cuando los núcleos se alejan uno de otro. Las integrales de traslape dependen de los valores únicamente en el valor absoluto de R_{12} , es importante mantener la consistencia de los signos de las coordenadas de simetría y la distancia inter nuclear a través del cálculo.

La expresión (36) es una condición que debe cumplirse en el análisis de fuerzas, por lo tanto, es el cambio que ocurra en una fuerza lo que da un significado dinámico a lo que está ocurriendo dentro de la molécula: se considera una fuerza positiva aquella se opone al moviendo de elongación en la coordenada de simetría entre el par atómico escogido en la molécula.

A modo de ejemplo, en la Figura 1.2 se representan dos situaciones distintas, mediante las cuales se puede interpretar el significado físico del signo de las fuerzas intramoleculares. Las líneas rectas representan la variación de las fuerzas ejercidas por electrones a lo largo de una coordenada Q sobre los núcleos. Las situaciones descritas son: A, en que la variación de la fuerza en la dirección y sentido positivo de la coordenada Q es de negativa a positiva y B en que la variación es de positiva a negativa. En ambos casos, el valor de Q para el cual la fuerza es cero, corresponde a un valor extremo de la curva de energía potencial.

En A, la variación de las fuerzas es tal que el punto cero corresponde a un máximo en la curva de potencial A, es decir un punto o configuración inestable. Por el contrario, este punto representa un mínimo en la curva de potencial en el caso B, en el cual el sistema se encuentra en una configuración estable. La pendiente de la curva de energía en cada punto representa físicamente la fuerza electrónica f_Q^i debida a los electrones que ocupan el i -ésimo orbital molecular actuando a lo largo de la coordenada de simetría Q .

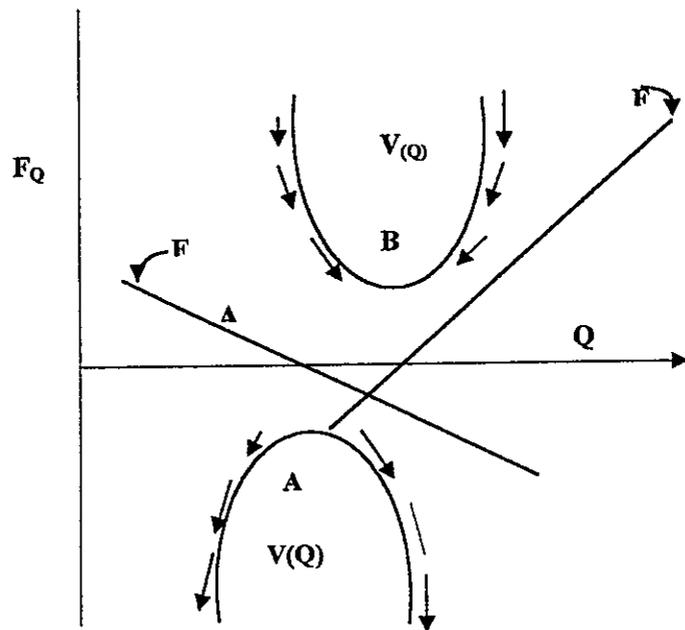


Figura 1.2. Cambio de signo de fuerzas a través de una coordenada Q y las curvas de energía potencial para los casos A y B.

CAPITULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Detalles computacionales

En cada cluster estudiado se hizo una optimización de geometría por el método AM1/6-31G usando el programa gaussian¹⁹.

Las coordenadas cartesianas obtenidas de la optimización de geometría usando AM1/6-31G se usaron como entrada para hacer el cálculo de Hückel extendido con iteración de carga QCPE 344 (Quantum Chemistry Program Exchange)⁴, del cual se obtienen los valores de las integrales de Colulomb H_{ii} corregidas y las funciones de onda moleculares con sus correspondientes energías. Cabe indicar que este programa fue modificado mediante la adición del programa correspondiente al cálculo de funciones de onda para electrones que ocupan orbitales tipo *d*.

Los datos anteriores son usados para alimentar la entrada del programa Force, con el cual se calculan las Constantes Vibrónicas Lineales (OVC).

El programa Force³ fue escrito y desarrollado para la aplicación de esta metodología. Este programa calcula las fuerzas interatómicas entre todos los pares de átomos en la molécula, la contribución a la fuerza de cada orbital molecular en la dirección escogida y la contribución total de las fuerzas ejercidas sobre cada átomo, como una suma vectorial de todas las contribuciones orbitales.

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 ESTUDIO DE FUERZAS ELECTRONICAS EN LA MOLÉCULA B_5H_9

3.1.1 Introducción

Los boranos y carboranos son compuestos que adoptan la forma de un deltaedro (poliedro regular con caras triangulares). Williams⁹ fue el primero en dilucidar la estructura de los boranos basado en la estructura de deltaedros regulares ilustrados en la Fig. 3.1.b

Este tipo de compuestos poseen tres tipos de estructura conocida: *closo* (cerrado), *nido* (parecido a un nido) y *aracno* (como red de araña). En la estructura *closo*, los átomos de boro ocupan todos los vértices del poliedro, en el caso *nido* y *aracno* uno y dos vértices respectivamente aparecen desocupados¹⁰.

Formalmente los *nido* y *aracno* boranos neutros de formula general B_nH_{n+4} y B_nH_{n+6} están relacionados con el anión hipotético $[B_nH_n]^{4-}$ y $[B_nH_n]^{6-}$. El anión $[B_nH_n]^{4-}$ posee $n+2$ pares de electrones en el esqueleto. Las especies *nido* relacionadas con éste anión hipotético, tienen un número de electrones apropiado que se distribuyen en los n átomos de sus esqueleto formando un poliedro con $n+1$ vértices en el cual un vértice está vacío.

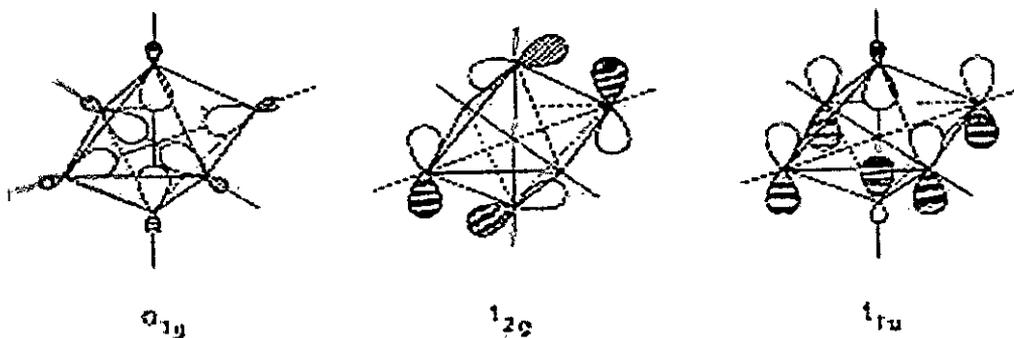
Ligado a cada átomo de boro aparece siempre un átomo de hidrógeno que emerge en forma radial desde el cuerpo del poliedro y está unido al cluster por un enlace simple de dos electrones. En consecuencia por cada enlace del cluster con un hidrógeno se involucran 2 electrones del total de electrones; el número de electrones restante forma el esqueleto del enlace del cluster.

Cada átomo de boro contribuye con cuatro orbitales. Dada la naturaleza pseudo esférica del cluster, una hibridización conveniente para los átomos del esqueleto es dos orbitales híbridos sp orientados radialmente, uno de los cuales se asigna al enlace con el ligando radial y dos orbitales p puros orientados tangencialmente al esqueleto del cluster. La alta acidez de los hidrógenos C-H, observada experimentalmente en carboranos, es similar a la acidez de los hidrógenos en alquinos, que es mayor que la observada en alkenos y alcanos, lo cual brinda bases experimentales a la hibridización propuesta¹¹

En un poliedro de n vértices hay $3n$ orbitales atómicos disponibles. Esos orbitales combinados linealmente para formar orbitales moleculares, dan un total de $3n$ orbitales moleculares ordenados de acuerdo a las propiedades de simetría de cada cluster.

De los $3n$ orbitales moleculares, $(n+1)$ son orbitales enlazantes.

a.



La figura 3.1.a describe esquemáticamente los orbitales moleculares del esqueleto octaédrico del anión $[B_6H_6]^{2-}$. En él, los seis grupos BH están linealmente combinados

para dar siete orbitales moleculares enlazantes. El único orbital de simetría a_{1g} proviene de la combinación en fase de seis orbitales atómicos radiales sp . La interacción de 12 orbitales p orientados tangencialmente generan dos grupos de orbitales moleculares degenerados de simetría t_{2g} y t_{1u} .

b.

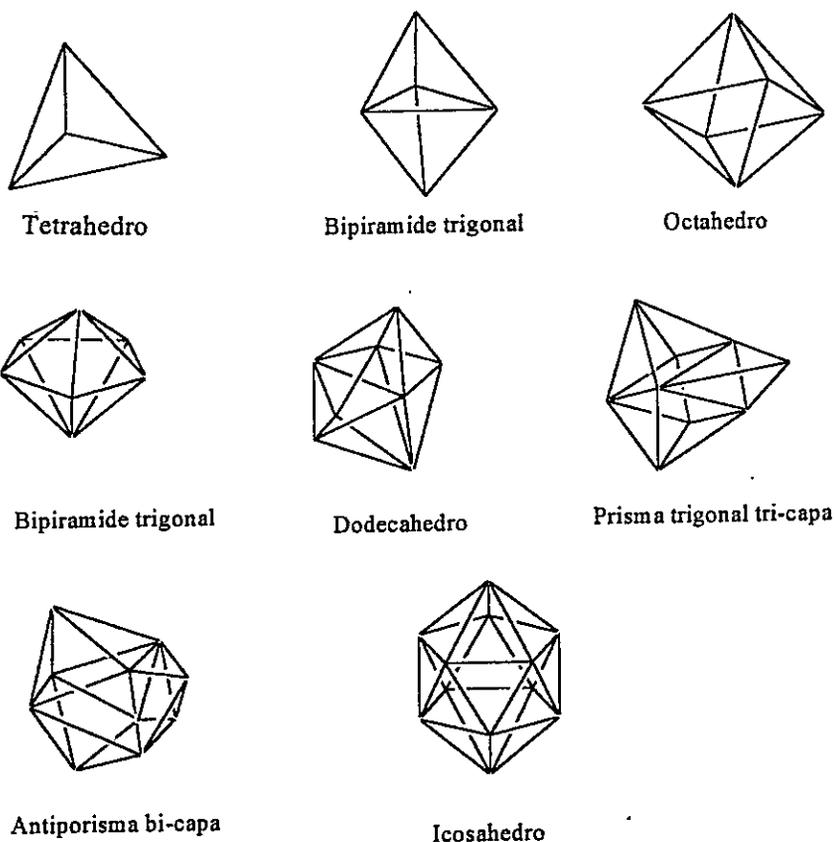


Figura 3.1 a. Bosquejo de los orbitales atómicos en el deltahedro $[B_6H_6]^{2-}$. b. Deltaedros regulares más comunes. Los boranos más conocidos adoptan el tipo de estructura deltaédrica en cuyos vértices se ubican los átomos de boro.

3.1.2 Transformación de Nido Pentaborano B_5H_9 a estructuras Ccloso y Aracno

Como una aplicación del sencillo método de cálculo descrito en el capítulo 1, examinamos las fuerzas que actúan entre los átomos individuales del cluster B_5H_9 perturbando la molécula con un grupo BH de prueba en las direcciones que se muestran en la figura 3.4; que son generadoras de los cambios en la conformación del cluster desde la estructura tipo *nido* a las conformaciones *aracno* y *nido* de base pentagonal (fig. 3.2).

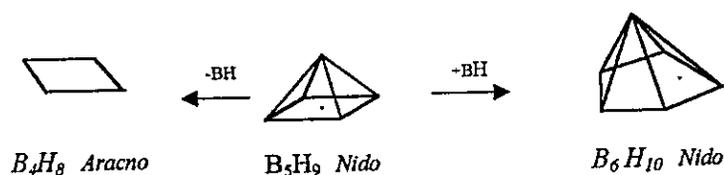


Figura 3.2 Cambio de conformación del Pentaborano. En estas estructuras los vértices están ocupados por átomos de boro, las líneas que conectan los vértices no son enlaces formales y se han suprimido los hidrógenos por simplicidad.

El Pentaborano es el borano más estable entre los boranos neutros de bajo peso molecular, es líquido, incoloro, con punto de fusión -46.8°C y punto de ebullición de 60.6°C ⁶.

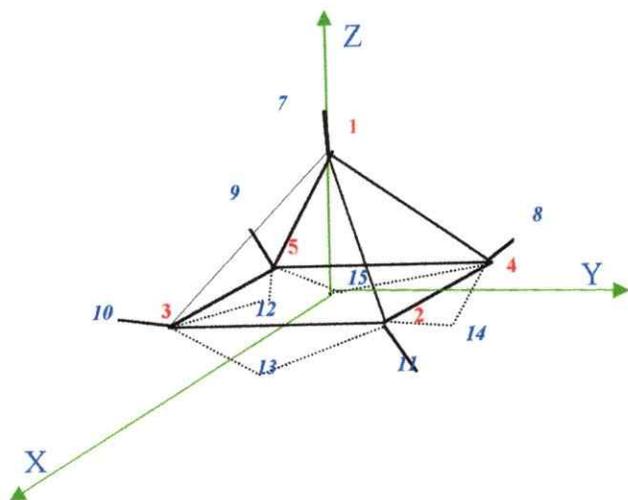


Figura 3.3 Estructura del B_5H_9 (grupo C_{4v}) con la numeración atómica empleada en el cálculo de la molécula sin perturbación. Los números en rojo corresponden a los boros, y los azules a los hidrógenos en la molécula

La figura 3.3 y la tabla 3.1 muestran el detalle de la numeración y coordenadas cartesianas del B_5H_9 usadas en el cálculo. Las distancias interatómicas reportadas por cálculos AM1 usando el programa Gaussian²² se tiene que:

Por simetría del cluster las distancias B-B; 1-2, 1-3, 1-4, 1-5, son equivalentes a 1.679 Å. Las distancias B-B; 2-3, 2-4, 5-4, 5-3 son equivalentes a 1.812 Å. Las distancias B-H de los vértices son equivalentes a 1.177 Å y las distancias entre los B-H puente son 1.354 Å.

Tabla 3.1 Coordenadas cartesianas [\AA] de B_5H_9 (ref. en figura 2.3) con las cuales se hicieron los cálculos.

NUMERACIÓN ATOMICA	EJE X	EJE Y	EJE Z
B 1	0.00	0.00	0.97
B 2	0.000	-1.28	-0.14
B 3	1.28	0.00	-0.14
B 4	-1.28	0.00	-0.14
B 5	0.00	-1.28	-0.14
H 6	0.00	0.00	2.14
H 7	-2.45	-0.00	0.01
H 8	0.00	2.45	0.01
H 9	2.45	0.00	0.01
H 10	0.00	-2.45	0.01
H 11	0.97	0.97	-1.17
H 12	0.97	-0.97	-1.03
H 13	-0.97	-0.97	-1.04
H 14	-0.97	0.97	-1.04

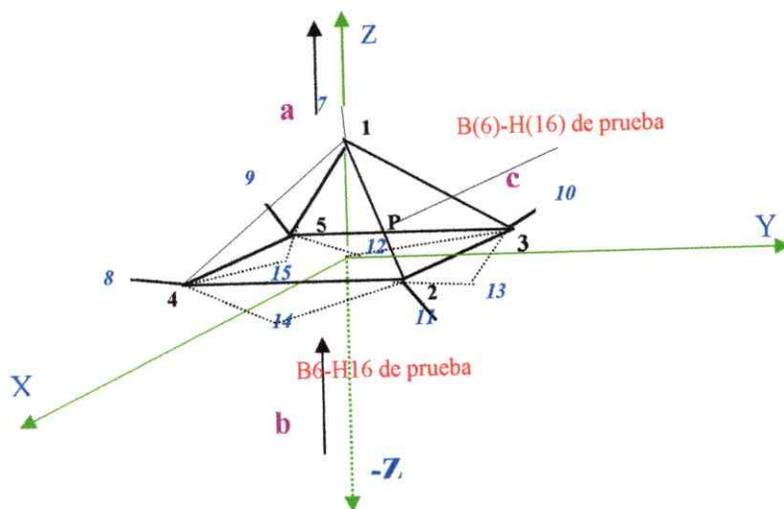


Figura 3.4 Figura explicativa de las direcciones en las cuales se estudiaron las perturbaciones hechas al B_5H_9 . Para efectos del cálculo, al grupo BH que se mueve en la dirección **c** o **b** se le asignaron los números 6 y 16 respectivamente.

a: Indica la dirección en la cual se escogieron distintas distancias para alejar el grupo BH apical del cluster.

b: Indica la dirección en la cual se colocó un grupo B6-H16 de prueba y se movió diferentes distancias desde la cara base del cluster moviéndolo sobre el eje $-Z$.

c: Indica la dirección en la cual se colocó un grupo de B6-H16 de prueba, el cual se movió diferentes distancias por el lado de boros 3 y 5 sobre el plano oxy

3.1.2. A. Deformación de *nido* B_5H_9 a estructura *aracno* alejando el grupo B-H apical.

Con referencia a la figura 3.4, que explica el sistema de coordenadas y las direcciones de los movimientos de los fragmentos que describen este proceso, las coordenadas totalmente simétricas que nos interesan en C_{4v} para el *nido* pentaborano se muestran en la figura 3.5.

Las fuerzas calculadas para el B_5H_9 son:

$$F_{Q_{1-2}} = 0.49 \text{ [eV/\AA]} \quad F_{Q_{2-3}} \approx F_{Q_{2-4}} = -0.06 \text{ [eV/\AA]} \quad F_{Q_{2-5}} = -0.41 \text{ [eV/\AA]}$$

El valor de las fuerzas entre cada uno de los pares BH en los puentes BHB es $4.51 \text{ [eV/\text{Å}]}$ en todos los lados, dada la alta simetría de la molécula.

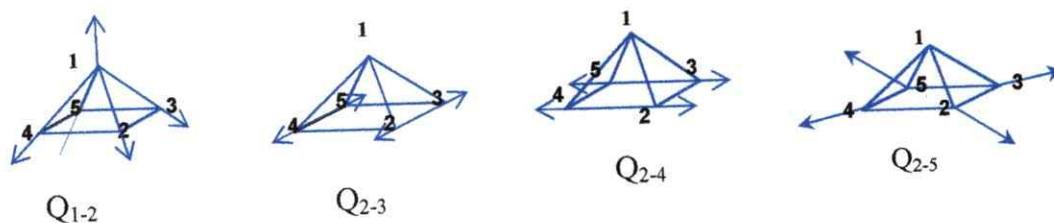


Figura 3.5 Las coordenadas totalmente simétricas Q_{1-2} , Q_{2-3} , Q_{2-4} y Q_{2-5} , involucran movimientos de alargamiento de los enlaces equivalentes en Pentaborano (grupo C_{4v}).

Estos resultados nos muestran que las fuerzas entre los boros y los hidrógenos puente son atractivas con valores similares, antes de alejar sistemáticamente el BH apical.

A partir de estas fuerzas, estudiamos los cambios que se presentan cuando se aleja el grupo BH apical a distintas distancias, los resultados aparecen en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Las fuerzas $F_{Q_{1-2}}$, $F_{Q_{2-3}}$ y $F_{Q_{2-5}}$ [eV/Å] cuando se aleja el grupo B(1)-H(6) del cluster en la dirección +Z. d [Å] es la distancia medida a partir de la base de la pirámide nido B_5H_9 sin ninguna perturbación.

d [Å]	$F_{Q_{1-2}}$	$F_{Q_{2-3}} \approx F_{Q_{2-4}}$	$F_{Q_{2-5}}$
1.17	0.73	-0.14	-0.40
1.37	0.91	-0.19	0.41
1.57	1.02	-0.22	-0.41
1.77	1.07	-0.24	0.41
1.97	1.05	-0.24	0.41
2.77	0.15	0.34	-0.26
3.57	0.02	0.29	-0.23

A medida que la distancia del BH apical a la base cuadrada aumenta, $f_{Q_{1-2}}$ se incrementan sin dejar de ser fuerzas que se oponen al movimiento de elongación y tienden a mantener la configuración nido, tal como se observa en la fig. 3.6, en la cual se sigue el comportamiento de esta fuerza hasta que el BH se aleja al infinito.

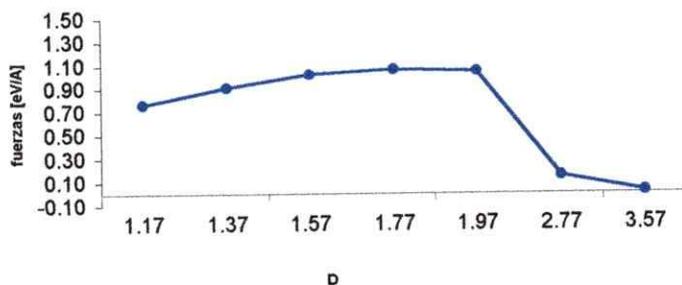


Figura 3.6 Cambio de la fuerza $f_{Q_{1-2}}$ cuando el BH apical es alejado en la dirección +Z de la base de la pirámide. D (Å) corresponde a la distancia desde el plano de la base de la pirámide.

Simultáneamente $f_{Q_{2-3}}$ y $f_{Q_{2-4}}$ de signo negativo, actúan en la dirección del movimiento de elongación empujando los 4 boros de la base cuadrada hacia afuera. El análisis de estos resultados es mucho más simple de visualizar gráficamente, como se muestra en la figura 3.7, y nos permite interpretar la ocurrencia de un movimiento de expansión y contracción alternado de la molécula, causado principalmente por el efecto de $F_{Q_{2-5}}$ en la coordenada de simetría Q_{2-5} a medida que el átomo de Boro(1) se acerca o aleja del cuadrado central. El moviendo se puede seguir a lo largo de la coordenada de simetría en la cual va cambiando de signo $F_{Q_{2-5}}$ cuando $F_{Q_{2-5}}$ se hace cero (una o varias veces) a lo largo de la trayectoria de B1, es decir, coincide con un mínimo en la curva de potencial, indicando una estructura intermedia estable.

A la distancia 2.77Å , ocurre bruscamente un cambio, la fuerzas $f_{Q_{1-2}}$ que sigue siendo positiva baja su valor y las fuerzas en $f_{Q_{2-3}}$ cambian de signo, empiezan a actuar a favor de unir los boros que forman la base cuadrada, estabilizando energéticamente la configuración nido, parece que a esa distancia del boro apical, la configuración se estabiliza.

Cuando el boro apical se aleja a 3.57Å , las fuerzas $f_{Q_{2-5}}$ cambian a signo negativo, es una fuerza que empuja los boros diagonalmente expandiendo la molécula contribuyendo a cambiar la simetría del cuadrado de la base. Simultáneamente $f_{Q_{2-4}}$ y $f_{Q_{2-4}}$ han cambiado a signo positivo, lo que indica que los boros 2, 3, 4, y 5 de la base cuadrada tienden a atraerse, conservando la estructura cuadrada de la base.

Las fuerzas de los enlaces entre los boros e hidrógenos de los puentes BHB son de tipo constructivo, contribuyendo a sostener la estructura cuadrada de la base. Esta estructura se estabiliza cuando el BH apical se ha alejado al infinito.

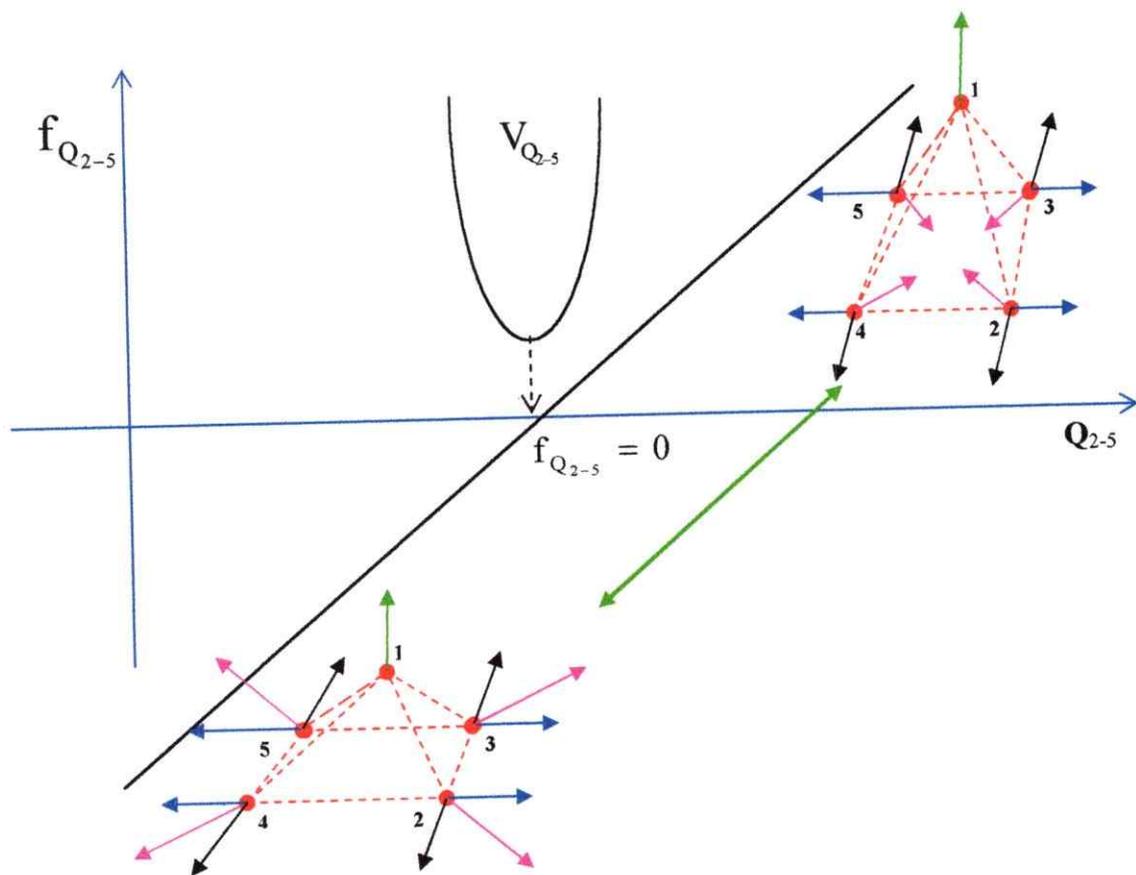


Figura 3.7 Variación de fuerzas $F_{Q_{2-5}}$ [eV/Å] a lo largo del eje de la coordenada de simetría Q_{2-5} cuando se aleja el grupo B(1)-H(6) del cluster en dirección +Z y su correlación con la curva de energía potencial correspondiente. Las direcciones de $F_{Q_{1-2}}$, $F_{Q_{2-3}}$ están representadas con el propósito de mostrar una visión global de las fuerzas actuando sobre la estructura molecular.

Tabla 3.3 Fuerzas [eV/Å] entre los pares atómicos de interés en la molécula nido B_5H_9 cuando el BH apical se aleja una distancia mayor a 3.5 Å del plano de la base de la pirámide.

Fuerza entre boro apical y cada uno de los boros de la base	Fuerzas entre boros de la base	Fuerzas entre los enlaces puente BHB
$F_{Q1-2} = 0.0000$	$F_{2-3} = 1.01$ $F_{2-4} = -0.19$ $F_{3-5} = -1.49$ $F_{4-5} = 0.12$ $F_{2-5} = 0.23$ $F_{3-4} = -0.58$	$F_{2-13} = F_{2-14} = F_{5-12} = F_{5-15}$ $F_{3-13} = F_{4-1} = F_{3-12} = F_{4-15}$ $F_{2-13} = 4.46$ $F_{3-12} = 3.48$

Ahora nos detendremos en analizar la molécula B_4H_8 como resultado de haber alejado al infinito el BH apical. La tabla 3.3 muestra las fuerzas que nos indican la formación de una molécula de tipo mariposa, la tendencia de las fuerzas es de atraer a los B5 y B2 diagonales, manteniendo fuerzas atractivas entre sí. Los pares atómicos B2-B3 y B4-B5 de la base, continúan experimentando fuerzas atractivas entre sí, al igual que las fuerzas entre los BHB puente son atractivas.

Estos resultados nos indican una tendencia de la molécula a conservar una estructura estable B_4H_8 (fig.3.8) que tiende a estructurarse en forma de mariposa como un precursor

del B_4H_{10} cuya estructura ha sido ampliamente determinada por rayos X en forma de mariposa⁸

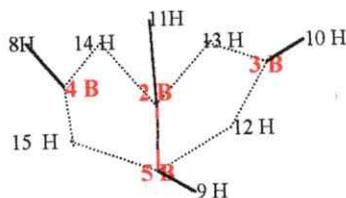


Figura 3.8 Estructura en forma de mariposa parecida a la del arcano borano B_4H_{10} ⁸

3.1.2.B

Acercamiento de un grupo B(6)-H(16) por el plano σ_{xy} en dirección del punto P.

En este caso, se acercó un grupo BH de prueba a lo largo del eje X, tomando el punto P de referencia, tal como aparece en la figura 3.4, el acercamiento se hizo sistemáticamente desde distintas distancias.

La tabla 3.4 muestra que el acercamiento del grupo de prueba BH en cada una de las distancias 0.8, 1.75 y 2.04 Å, induce a que las fuerzas entre los boros de la base cuadrada f_{2-3} , f_{2-4} , f_{3-5} , f_{4-5} se tornen repulsivas, empujando los boros 2,3,4 y 5 de la base hacia fuera. Simultáneamente se observa un cambio de signo de fuerzas entre los enlaces puente boro-hidrógeno f_{2-13} , f_{4-14} , f_{4-15} , f_{3-12} y f_{5-12} de positivo a negativo lo cual nos llevaba a pensar que el acercamiento del grupo BH tiende a distorsionar la estructura total de la molécula.

Tabla 3.4 Fuerzas [eV/Å] cuando se acerca un grupo B6-H16 en la dirección el punto P en el plano de la base oxy como se indica en la figura 3.4

	0.8 Å	1.75 Å	2.04 Å	Fuerzas en la molé- cula B ₆ H ₁₀ expandida 0.2 Å entre cada enlace.
$F_{1,2}$	-12.53	-11.20	-11.14	-5.84
$F_{1,3}$	-4.86	-3.97	-11.14	-4.91
$F_{1,4}$	-12.58	-11.18	-11.12	-5.81
$F_{1,5}$	-4.834	-5.46	-5.46	-4.88
$F_{1,6}$	-1.48	1.09	1.16	0.035
$F_{1,7}$	3,18	0.64	1.33	5.64
$F_{1,9}$	-1.30	-0.48	-0.36	-0.37
$F_{1,10}$	-1.30	-0.47	-0.34	-1.37
$F_{1,12}$	1.81	0.15	0.17	-1.21
$F_{1,16}$	0.1037	0.52	0.22	0.02
$F_{2,3}$	-3.74	-2.40	-2.46	1.27
$F_{2,4}$	-1.73	-1.48	-1.90	1.44
$F_{2,5}$	1.18	2.17	2.35	0.59
$F_{2,6}$	1.75	1.05	0.63	0.00
$F_{2,11}$	2.62	0.94	1.55	2.60
$F_{2,13}$	-3.46	-3.84	-3.73	0.67
$F_{2,14}$	0.21	-0.90	-0.28	2.32
$F_{3,4}$	1.17	2.16	2.33	0.59

$F_{3,5}$	-04	1.38	0.84	1.12
$F_{3,6}$	-12.48	-13.10	-12.52	0.63
$F_{3,7}$	0.81	1.31	1.31	-0.38
$F_{3,10}$	1.91	0.99	0.49	2.76
$F_{3,12}$	-5.24	-3.16	-1.58	2.74
$F_{3,13}$	2.90	2.94	2.83	3.71
$F_{3,16}$	-1.31	-1.75	-0.96	-0.06.
$F_{4,5}$	-3.78	-2.45	-2.49	1.32
$F_{4,6}$	1.77	1.06	0.63	0.00
$F_{4,7}$	-1.27	-1.39	-1.29	-0.37
$F_{4,8}$	2.64	0.93	1.51	2.59
$F_{4,14}$	0.093	-0.96	0.18	2.28
$F_{4,15}$	-3.40	-3.78	-3.65	0.75
$F_{5,6}$	-12.49	-13.52	-12.52	0.61
$F_{5,7}$	-0.81	-1.29	-1.37	-0.38
$F_{5,8}$	-0.68	-0.34	0.42	-0.15
$F_{5,9}$	1.96	1.08	0.58	2.78
$F_{5,12}$	-5.25	-3.16	-1.58	2.72
$F_{5,15}$	2.87	2.89	2.79	3.64
$F_{5,16}$	1.31	1.75	-0.96	0.05
$F_{6,7}$	-0.09	-0.53	-0.37	-0.02
$F_{6,9}$	-5.71	5.70	-6.43	-2.50
$F_{6,10}$	-5.77	-5.78	-6.52	-2.54
$F_{6,12}$	-0.22	1.52	2.54	-4.50
$F_{6,13}$	-2.85	-0.30	0.33	0.27
$F_{6,15}$	-2.86	-0.30	0.32	0.26

$F_{9,16}$	0.28	-0.21	-0.38	0.02
$F_{10,16}$	0.29	-0.21	-0.39	0.02

El paso siguiente en este estudio fue expandir la molécula (fig.3.4) aumentando 0.2 \AA en la longitud de cada enlace entre los boros de la base; tal como aparece en la quinta columna de la tabla 3.4 las fuerzas $f_{1,6}$, $f_{2,3}$, $f_{2,4}$, $f_{3,6}$, $f_{4,5}$ son de carácter atractivo entre cada par atómico, restableciéndose una molécula con una base pentagonal estable y una f_{1-6} atractiva de un orden muy pequeño (Fig. 3.9).

El cálculo no mostró la formación del compuesto *nido* B_6H_{10} , mediante acercamiento del grupo BH de prueba al B_5H_9 , lo cual sugiere un mecanismo distinto; esto se corrobora en la literatura, en la cual Wade reporta la síntesis del *nido* compuesto a partir de $LiB_5H_8 + B_2H_6$, con hidruros metálicos alcalinos se producen sales de $B_6H_9^{-8}$.

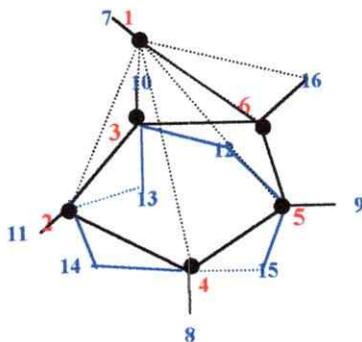


Figura 3.9 Nueva estructura pentagonal *aracno* B_6H_{10} cuando el grupo B6-H16 se acercó por el lado de los boros 3 y 5 sobre el plano oxy . Las líneas punteadas nos indican fuerzas entre pares de átomos inferiores a 1.0 [eV/\AA] y la líneas continuas entre pares atómicos, fuerzas mayores a este valor.

3.1.2. C. Acercamiento del grupo BH de prueba sobre el eje Z, desde -Z en dirección +Z.

Al acercarse el grupo B-H de prueba por la cara inferior de nido B_5H_9 (fig.3.4) cuyos resultados aparecen en la tabla 3.5 se obtienen los siguientes resultados:

El acercamiento del grupo BH de prueba desde la distancia 1.4 Å a la base de la pirámide en dirección +Z, hasta 0.6 Å se observa una tendencia a la deformación de la simetría de la pirámide inicial; $f_{Q_{1,2}}$ tiende a empujar el boro apical hacia afuera, al tiempo que se vuelven atractivas $f_{Q_{2,3}}$ y $f_{Q_{2,5}}$ que estabilizan la estructura de plano cuadrado de la base del nido borano formada por los boros 2, 3, 4 y 5.

Simultáneamente aparece una poderosa fuerza que tiende a unir B1 con BH de prueba y otras que desde los boros en el plano cuadrado de la base tienden a empujar en dirección -Z al BH de prueba.

Con la estructura inicial de cálculo, aparentemente la bipirámide no se forma con el acercamiento del BH descrito.

Seguidamente se estudió la formación de la bipirámide, acercando el grupo BH, desde -Z hacia la base cuadrada de la pirámide inicial, pero esta vez aumentando las distancias interatómicas B-B de la base 0.2 Å, con el consecuente aumento en todos los demás enlaces de la molécula asociados a la base cuadrada, con el propósito de conservar la simetría. Los resultados con el nuevo nido borano fueron muy similares a los resultados anteriores, la tendencia sigue siendo que el acercamiento de una BH para formar la bipirámide por la parte inferior genera fuerzas que tienden a impedir el acercamiento del grupo BH a la molécula. En la figura 3.10 se hace un esquema de $f_{Q_{2,5}}$, las flechas fucsia que

representan la fuerza en sentido positivo tienden a cerrar el cuadrado de la base cuando la fuerza electrónica entre B(1)- y B(6) aumenta. Este esquema de fuerzas nos permite modelar una especie de movimiento de expansión y contracción de la estructura. Cuando $f_{Q_{2-5}}$ es igual a cero debe haber un estado de bipiramide muy inestable que coincide con un máximo en la curva de energía potencial.

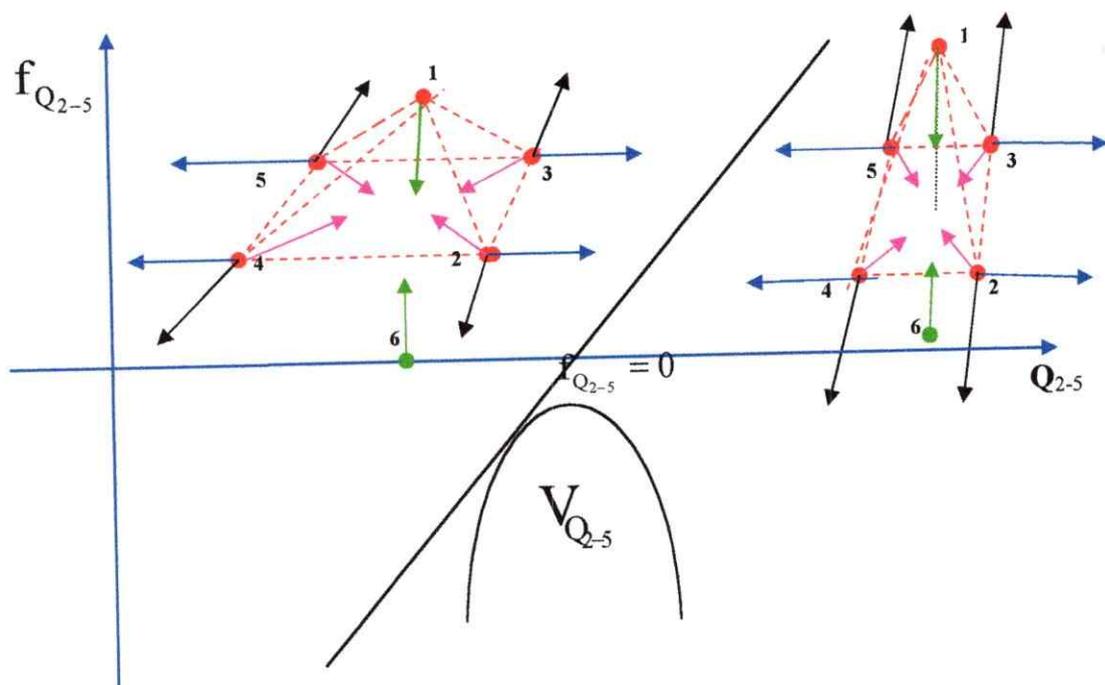


Figura 3.10 Grafico de variación de $f_{Q_{2-5}}$ (flechas fucsia) y energía potencial a lo largo de la coordenada de simetría y cuando se acerca un grupo BH por la parte inferior del pentaborano. Las flechas azules, negras, y verdes representan la dirección de las fuerzas entre pares atómicos actuando simultáneamente.

Tabla 3.5: Las fuerzas F_{Q1-2} , F_{Q2-3} , F_{Q2-5} , F_{Q1-6} , F_{Q2-6} ... [eV/Å] cuando un grupo BH se acerca desde un punto en $-z$, hacia la coordenada cartesiana (0, 0, -0.14397) que está en la base de la pirámide, en dirección $+Z$, como se muestra en la figura (fig.3.4). D [Å] son las distintas distancias desde cada posición del grupo BH de prueba a la coordenada de referencia.

D [Å]	F_{Q1-2}	$F_{Q2-3} \approx F_{Q2-4}$	F_{1-6}	F_{Q2-6}	F_{Q2-5}
B_5H_9 , sin B de prueba	0.49	-0.06	-----	-----	0.41
0.6	-6.57	-0.34	5.61	-17.04	4.63
0.7	-7.08	-0.33	8.72	-14.60	4.91
0.8	-7.16	-0.65	7.76	-13.09	4.88
0.9	-6.67	-4.14	4.14	-10.78	4.77
1.0	-6.27	-2.26	5.38	-9.89	4.64
1.2	-5.67	-2.68	3.47	-9.09	4.48
1.4	-4.18	-3.42	2.75	-7.56	4.03

La distribución de fuerzas que se muestra en la figura 3.10, sugiere que el intento de inserción de un átomo de Boro desde el eje $-Z$ (átomo B6), genera una reacción de rechazo por parte de la estructura piramidal. En efecto, se observa claramente una tendencia a disminuir el tamaño del cuadrado ubicado en el plano ecuatorial, al mismo tiempo que las componentes de fuerzas actuando sobre el Boro apical hacen que éste se aleje en la dirección $+Z$. Por simetría, esto mismo es cierto si intentáramos acercar el átomo B1, si

bien las fuerzas B1-B6 son atractivas, no logran vencer a las repulsivas provenientes de las esquinas del cuadrado base.

La imposibilidad de formar la bipiramide por este mecanismo con la aplicación de nuestro modelo sugiere un mecanismo distinto de formación. Efectivamente la literatura reporta la formación de borano B_6H_{10} a través de una reacción de pirolisis del BH_3 ⁸, en la cual las condiciones de reacción son mucho más drásticas que las consideradas en la adición o sustitución de un grupo BH.

3.2 ESTUDIO DE FUERZAS ELECTRONICAS EN EL ALGUNOS COMPUESTOS CAJA Y CLUSTER RICOS EN ELECTRONES

3.2.1. Introducción

La adición de pares de electrones a cluster o compuestos caja saturado, genera el rompimiento de un enlace por cada par de electrones, quedando la molécula "rica en electrones".

Mingos¹³ mostró como, desde el punto de vista de enlace localizado, cada enlace esta asociado a un orbital enlazante y a uno antienlazante; la ocupación de este último da como resultado la ruptura del enlace. En algunos compuestos caja y cluster formados por elementos del grupo principal y metales de transición, se observa el sucesivo rompimiento de enlaces a medida en que se van adicionando electrones al cluster hasta transformar las moléculas en compuestos cíclicos.

3.2. 2 Estudio comparativo de estructura del cuneano C_8H_8 y el S_8 (configuración endo) al formar iones con igual número de electrones haciendo uso del cálculo de fuerzas electrónicas.

Usando el concepto de fuerza total electrónica sobre pares de átomos en la molécula estudiamos la relación entre la estructura del cuneano con 40 electrones y el S_8 , con 48 electrones. Se hizo el análisis aumentando el número de electrones en el cuneano y disminuyó electrones en el S_8 hasta 42 electrones en cada molécula (fig.3.9), para

demostrar que el número de electrones influye de manera importante en la estructura de estos cluster independientemente del tipo de átomo que conforma la estructura.

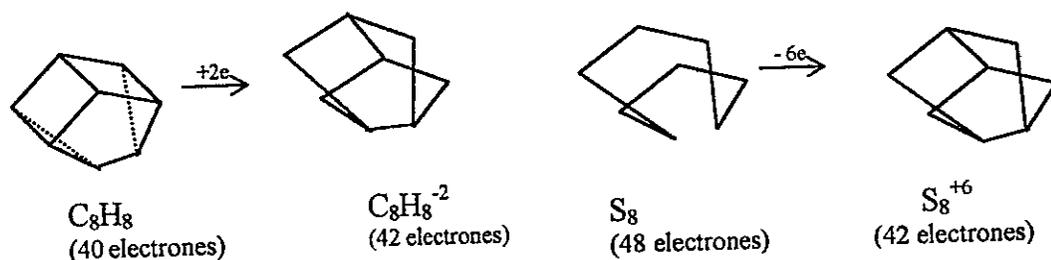


Figura 3.11. Correlación estructural de moléculas de cuneano y el Cluster S_8 cuando se igualan el número de electrones en cada estructura.

El estudio del compuesto caja Cuneano (C_8H_8) Fig. 3.11, grupo de simetría C_{2v} , cuneano neutro, y los iones $C_8H_8^{-1}$, $C_8H_8^{-2}$, y $C_8H_8^{-3}$, tiene como propósito analizar el cambio en la estructura de la molécula causada por el aumento de electrones. Se estudiaron las fuerzas correspondientes a las coordenadas totalmente simétricas de interés que aparecen en la

Fig. 3.13.

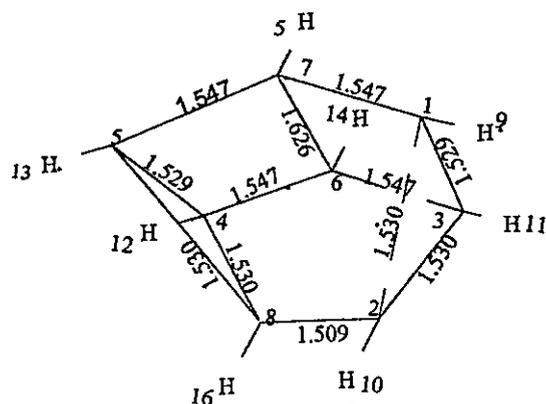


Figura 3.12 Estructura de la molécula de Cuneano (C_8H_8) con las longitudes de enlaces y numeración correspondiente usada en el cálculo de fuerzas electrónicas.

En el presente estudio se calculan las fuerzas $f_{Q_a}^i$ debida a los electrones en el i -ésimo orbital molecular poblado, actuando a lo largo de las coordenadas de simetría Q_k . Las constantes vibrónicas diagonales $f_{Q_a}^i$ son diferentes de cero. Las coordenadas de simetría escogidas pertenecen a la representación irreducible A_1 que cumple con esta condición. Estas coordenadas así escogidas, se muestran en la Fig.3.13.

Al aumentar el número de electrones en la molécula, estamos poblando orbitales antienlazantes; como consecuencia de ello debería ocurrir un aumento en la longitud de los enlaces de la molécula. Bajo este modelo, las longitudes de los enlaces en la molécula permanece fija; así, el efecto producido por el aumento de un electrón en la molécula se midió con las fuerzas que actúan sobre todos los pares atómicos posibles dentro de la molécula.

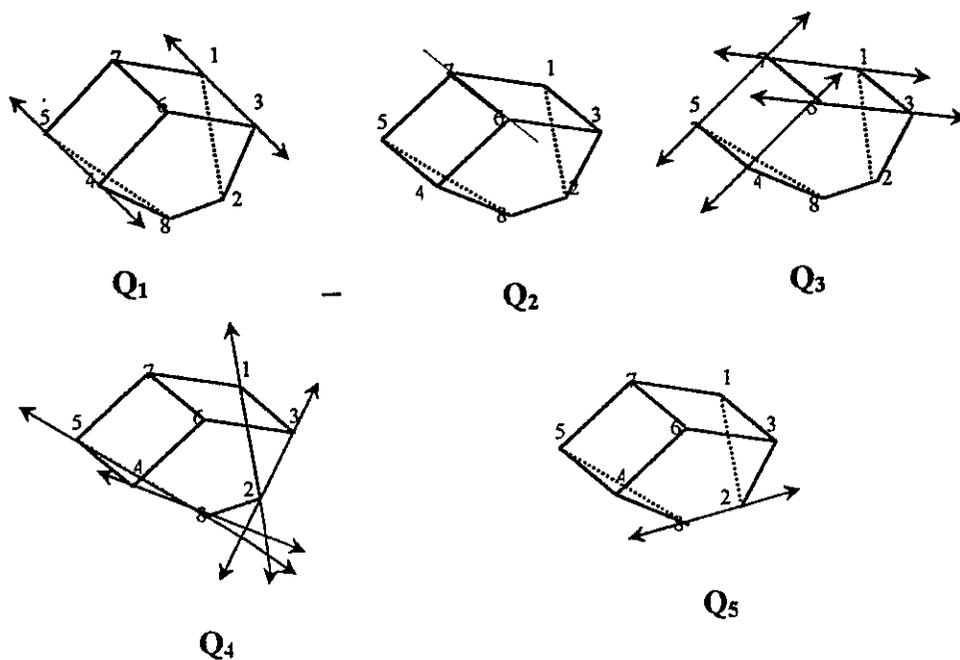


Figura 3.13 Coordenadas de simetría totalmente simétricas que describen vibraciones equivalentes en el cuneano (grupo C_{2v}). Los hidrógenos con sus respectivas numeraciones no aparecen en las estructuras por simplicidad.

Las fuerzas electrónicas se calcularon entre todos los pares de átomos del Cuneano, en la dirección de coordenada aparecen en la tabla 3.6.

Los desplazamientos nucleares de nuestro interés que se muestran en la figura 3.13, representan los desplazamientos nucleares totalmente simétricos en el Cuneano bajo la representación irreducible A_1 que producen fuerzas distintas de cero, Q_1 , Q_2 , Q_3 , y Q_4 , en el cuneano neutro, todas las fuerzas calculadas f_{ij} (tabla 3.6) tienen signo positivo, es decir, son fuerzas restauradoras que se oponen al desplazamiento nuclear.

Esta situación cambia cuando se aumenta un electrón en la molécula; las fuerzas $f_{(1,3)}$ y $f_{(4,5)}$, cambian de sentido (a signo negativo), la dirección es la misma del desplazamiento nuclear en Q_1 y la fuerza es repulsiva, este resultado sirve para predecir un posible

rompimiento de los dos enlaces (fig.3.14); este resultado es corroborado por la literatura en forma experimental^{11,12}, las demás fuerzas siguen siendo de tipo restaurador.

Tabla 3.6 Fuerzas $F_{Q_1}, F_{Q_2}, F_{Q_3}, F_{Q_4}$ y F_{Q_5} ($eV/\text{\AA}$) para las moléculas de C_8H_8 Neutro, $C_8H_8^{-1}$, $C_8H_8^{-2}$ y $C_8H_8^{-3}$.

Estado	F_{Q_1}	F_{Q_2}	F_{Q_3}	F_{Q_4}	F_{Q_5}
C_8H_8 neutro	3.02	2.33	2.87	4.09	4.06
$C_8H_8^{-1}$	-0.06	1.68	4.05	2.48	6.18
$C_8H_8^{-2}$	-2.39	1.22	4.89	1.22	7.71
$C_8H_8^{-3}$	2.80	1.19	5.05	-0.70	4.43

En el Cuneano⁻² las fuerzas entre átomos distintas a las fuerzas $f_{(1,3)}$ y $f_{(4,5)}$ (cambio de estructura mostrado en la figura 3.12) siguen siendo restauradoras pero su valor disminuye para todos los f_{ij} ; esto se debe a que hay cambios en la pendiente del traslape de orbitales involucrados; es decir pendientes con signo positivo que disminuyen el valor de la fuerza electrónica total.

En el Cuneano⁻³, la situación cambia un poco; aquí las fuerzas $f_{(1,2)}$, $f_{(2,3)}$, $f_{(4,8)}$ y $f_{(5,8)}$ cambian de sentido, llendo en la dirección del desplazamiento simetrizado Q_4 , como consecuencia, los enlaces correspondientes se rompen a causa de la fuerza ejercida por los electrones que entran a ocupar los orbitales antienlazantes.

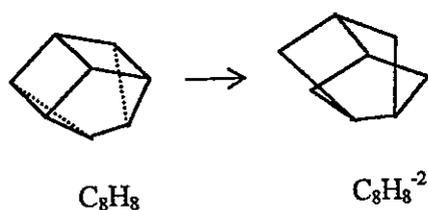


Figura 3.14 Cambio de estructura del cuneano después de haber ganado 2 electrones

Para nuestros propósitos, la estructura resultante del cuneano⁻² es la estructura que compararemos con la estructura de compuesto S_8^{+2} la cual tiene el mismo número de electrones totales e igual estructura.

3.2.3 Estudio de las fuerzas electrónicas en la molécula de S_8 al pasar a S_8^{+2}

Las moléculas S_8 y S_8^{+2} se estudió en la perspectiva de las constantes vibrónicas orbitales teniendo en cuenta sus dos conformaciones moleculares exo y endo. Se usaron las coordenadas de la molécula obtenidas en la optimización de geometría usando AM1/6-31G en ambos casos.

La tabla 3.3 muestra la variación de las fuerzas en cada uno de los enlaces cuando se pasó de la molécula S_8 neutra a S_8^{+2} , en ello se observa un aumento de las fuerzas entre los pares atómicos seleccionados entre la molécula neutra y el catión; la numeración de los átomos para este cálculo de las fuerzas se encuentra descrito en la figura 3.15

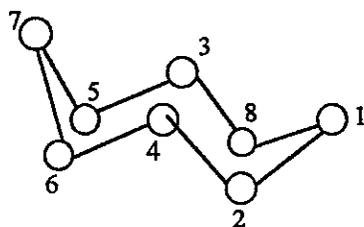


Figura 3.15 Estructura de la conformación exo para la molécula S_8 con la numeración utilizada en el cálculo de la fuerzas electrónicas.

Dadas las condiciones de nuestro análisis, al quitar un par de electrones a la molécula, el valor de las fuerzas entre los pares de átomos aumenta haciéndose más atractivas, lo cual implica un aumento en el valor absoluto de la integral de traslape entre las funciones de onda moleculares entre todos los pares de átomos estudiados, sin disminuir la longitud de enlace, pues esta permanece fija.

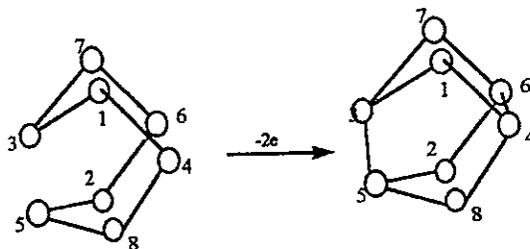


Figura 3.16 Conformación endo para la molécula S_8 y S_8^{+2} con la numeración usada en el cálculo de las fuerzas electrónicas.

La tabla 3.7 muestra la información obtenida del programa FORCE, para cada uno de los pares de átomos considerados.

El resultado del análisis de la molécula S_8 en su conformación endo muestra claramente como la sustracción de un par de electrones a la molécula neutra causa la formación de enlaces entre los pares de átomos (3,5) y (4,6) en fig. 3.16 los valores de la fuerza electrónica $f_{(3,5)}$ y $f_{(4,6)}$ en la tabla 3.7 cambian de signo negativo a positivo; o sea; la fuerza que ejercían los electrones en

dirección al desplazamiento nuclear, se vuelve (signo positivo) restauradora en la dirección opuesta al desplazamiento nuclear, lo que explica la formación de los enlaces (3-5) y (4-6) reportada por la literatura ^{15,16,17,18}

Tabla 3.7 Fuerzas electrónicas totales ($eV/\text{\AA}$) calculadas para la molécula S_8 y S_8^{+2} entre pares atómicos en la configuración endo

Fuerza Elec.- trónica ($eV/\text{\AA}$)	S_8	S_8^{+2}
$f_{(1,3)}$	37.14	52.92
$f_{(1,4)}$	37.13	52.91
$f_{(1,7)}$	-4.99	-6.29
$f_{(2,5)}$	37.14	52.92
$f_{(2,6)}$	37.13	52.91
$f_{(2,8)}$	-4.98	-6.29
$f_{(3,5)}$	-3.84	0.34
$f_{(3,7)}$	37.13	52.91
$f_{(4,6)}$	-3.84	0.34
$f_{(4,8)}$	37.14	52.92
$f_{(5,8)}$	37.13	52.91
$f_{(6,7)}$	37.14	52.92

- El método de las fuerzas orbitales calculadas a partir de constantes vibrónicas orbitales permite formarse una idea cualitativa de la dinámica de un proceso. Aplicado en el presente trabajo; para algunos procesos en la formación de clusters de borano permitió inferir las deformaciones moleculares que ocurren producto de las fuerzas actuantes. El mecanismo propuesto, bastante obvio, para la formación de pentaborano, muestra una interesante dinámica pulsante y la generación de una estructura estable. Lo mismo ocurre con la formación de la estructura mariposa. Por otra parte, los mecanismos propuestos para la formación de boranos superiores, no parecen ser los correctos ya que las deformaciones moleculares encontradas no conducen a ningún tipo similar a las estructuras conocidas. Si bien la herramienta puede ser de utilidad, se requiere encontrar un mecanismo diferente para predecir el cambio de estructura de nido-pentaborano a estructura cioso y aracno- borano.

- El cálculo de fuerzas que los electrones ejercen sobre los átomos, se evidenció muy bien al estudiar las alteraciones en estructura que ocurren cuando se varía el número de electrones en una molécula. Al respecto, se demostró cualitativamente la influencia de la población electrónica sobre los cambios en la estructura del cuneano al pasar de C_8H_8 a $C_8H_8^{-2}$. El cambio de estructura se evidenció mediante el cambio de signo de positivo a negativo de la fuerza entre dos pares de átomos de la molécula neutra al ganar dos electrones, con el consecuente rompimiento del enlace. El análisis de los cambios de fuerza, que están asociados con estructuras geométricas estables o inestables, muestra una coincidencia notable con lo observado experimentalmente. A diferencia del caso anterior, en que para encontrar los

rearrreglos geométricos correctos, producto de las fuerzas actuando sobre cada átomo, se debe encontrar primero el "correcto mecanismo de reacción", en los rearrreglos internos que ocurren una molécula, producto del suministro o extracción de electrones, son vibraciones moleculares, específicamente modos normales, las que gobiernan las deformaciones y éstas siempre pueden ser expresadas en términos de combinación de movimientos entre todos los pares de átomos, por lo que las coordenadas de simetría escogidas, siempre representan una realidad de la dinámica interior de la molécula.

- Lo anterior aplicado el caso de una molécula que pierde electrones, como se observa en el cambio de la estructura de la molécula de S_8 al pasar a S_8^{+2} , muestra que la aparición de nuevos enlaces o el rompimiento de otros, no sólo se encuentra asociado con el cambio de la estructura electrónica debido al poblamiento o despoblamiento de orbitales enlazantes o antienlazantes, sino que también en el proceso de formarse un enlace entre dos átomos, estos átomos deben ser "empujados" uno hacia otro. Al revés, al romperse un enlace, los electrones del resto de los orbitales "empujan" los átomos separándolos, para esto siempre existe una coordenada vibracional promotora de la dinámica del cambio. En particular en este caso, el cambio de signo negativo a positivo de las fuerzas entre dos pares átomos de azufre, permite inferir el surgimiento de nuevos enlaces entre dichos pares.

- Se pudo comparar y corroborar lo expuesto anteriormente en los cambios geométricos observados en los compuestos caja $C_8H_8^{-2}$ y S_8^{+2} , cuyas moléculas tienen 42 electrones totales ya que ellos adoptan la misma estructura espacial independiente de los átomos de sus esqueletos.

CAPITULO 5

BIBLIOGRAFIA

- [1] I. B. Bersuker, Kinet. Katal. **18**,1268 (1977); I. B. Bersuker ,chem. Phys. **31**. 89 (1978).
- [2] J.R. Letelier, A. Toro-Labbé, Bol. Soc. Chil.Química, **44**, 87 (1999)
- [3] J. R. Letelier, International journal of modern physics.**10**, 1177-1192 (1999)
- [4] J. Howell, A. Rossi, D. Wallace, K. Haraki, and R. Hoffmann, Quantum Chem. Prog. Exch Bull **20**, 344 (1988)
- [5] H.O. Pritchard, J. Am.Chem.Soc. **85** 1876 (11963)
- [6] M. Wolfsberg and Helmholtz, J.Chem.Phys. **20**, 837 (1952)
- [7] E. L. Muerterties, "Boron Hydrides", Academic Press, New York (1975).
- [8] G. González. "Cluster Chemistry", Spring- Verlag, New York 1993, pags. 94, 216-219.
- [9] R.E. Williams. Prog. Boron Chem. **2**, 51 (1970)
- [10] R. E Williams . Inorg. Chem. **10**, 210 (1971). R .E. Williams. Adv. Inorg. Chem Radiochem. **18**, 67 (1976)
- [11] K. J. Wade. Chem. Soc. Chem. Commun. 792 (1971)
- [12] R..W.Rudolph Pretzer. Inorg. Chem. **11**, 1974 (1972)
- [13] D.M. Mingos. Nature Phys. Sci. **236**, 99 (1972)
- [14] R. J. Gillespie . Chem.Soc. Rev. **8**, 315 (1979).
- [15] F.G.Hobson Ed. Transition Metal Clusters, Willey, N.Y. 1981.

- [16] D.L. Stivenson, C.H. Wei, L. F. Dhal. *J. Amer. Chem. soc.*, **93**, 6027 8 (1971)
- [17] R. J. Gillespie *Chem. Comm.* 791 (1996)
- [18] J. Gillespie, W. Luk, E. Mohorajh and D.R. Slim, *Inorg. Chem.* **16**, 892 (1977)
- [19] Gaussian 98, revisión A.9
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,
M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr.,
R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam,
A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi,
V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo,
S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui,
K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari,
J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul,
B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi,
R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham,
C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill,
B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez,
M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople,
Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.