

84

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

ADAPTACION DEL PROGRAMA SCF-LCAO-MO DE
UNA COMPUTADORA CDC 3600 A LA COMPUTADO-
RA BURROUGHS B6700 DEL CSC DE LA UNAM.

Y

ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL
CLORURO Y FLUORURO FOSFONITRILICO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
I N G E N I E R O Q U I M I C O
P R E S E N T A N

MIGUEL ANTONIO COSTAS BASIN
FEDERICO CARLOS MARTIN POLO

1 9 7 5

MEXICO



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CLAS Tesis
AGE 1975
FECHA
PRGC HA 80



JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE	<u>DR. JAIME TORRES</u>
VOCAL	<u>DRA. SARITA DE HÖJER</u>
SECRETARIO	<u>DR. GERMUND HÖJER</u>
1er SUPLENTE	<u>M.enC. ANDONI GARRITZ R.</u>
2do SUPLENTE	<u>GISELA HERNANDEZ M.</u>

Sitio donde se desarrollo el tema :

DEPARTAMENTO DE QUIMICA TEORICA,
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES,
FACULTAD DE QUIMICA, U.N.A.M.

Sustentantes :

MIGUEL ANTONIO COSTAS BASIN

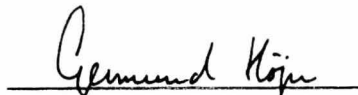


FEDERICO CARLOS MARTIN POLO



Asesor del tema :

DR. GERMUND HÖJER



Con profundo cariño
y respeto a mis padres,
a Mayu y a todas las
personas que me han
brindado su amistad.

A Erwin Schrödinger.

La única manera de aprender es discutir. Es también la única manera de llegar a ser un hombre. Un hombre no es nada si no es un impugnador. Pero debe también ser fiel a algo. Un intelectual, para mí, es esto: alguien que es fiel a un conjunto político y social, pero que no cesa de discutirle. Sucede, seguramente, que haya una contradicción entre su fidelidad y su impugnación, pero eso es una buena cosa, es una contradicción fructuosa. Si hay fidelidad sin discusión, eso no sirve: no se es un hombre libre.

Jean-Paul Sartre.

Deseamos expresar nuestra gratitud y admiración al Dr. Germun Höjer, a la Dra. Sara Meza de Höjer y al Dr. Jaime Keller T. por la ayuda y amistad brindadas, así como a todos nuestros compañeros y amigos del Departamento de Química Teórica.

Vaya también un agradecimiento para nuestro maestro y amigo el M.en C. Jorge Ludlow L. por su entusiasmo y juventud.

INDICE

Pag.

PARTE I : ADAPTACION DEL PROGRAMA SCF-LCAO-MO DE UNA
COMPUTADORA CDC 3600 A LA COMPUTADORA BURROUGHS
B6700 DEL CSC DE LA UNAM.

1.- Métodos de Cálculo en Química Cuántica	
1-1) Introducción. Hartree Fock.	1
1-2) Métodos Semiempíricos.	5
1-3) Método de Cálculo ab initio, Programa "Molecule".	
1-3-1) Generalidades.	7
1-3-2) Cálculos para capa cerrada y capa abierta	8
1-3-3) Programas de cálculo ab initio	9
1-3-4) Conclusiones.	15
1-3-5) Programa ab initio "Molecule"	16
2.- Adaptación del Programa "Molecule" y de la parte SCF para capa cerrada.	
2-1) Modificaciones realizadas.	17
2-2) Pruebas con sistemas químicos pequeños	20
3.- Manual para el uso del Programa ab initio "Molecule".	21

PARTE II : ESTUDIO DE LA ESTRUCTURAS ELECTRONICA DEL
CLORURO Y FLUORURO FOSFONITRILICO.

1.- Generalidades.	26
1-1) Estructura de las moléculas.	27
2.- Método C.N.D.O.	31
3.- Resultados, interpretación y Conclusiones.	36
Referencias..	46

PARTE, I

ADAPTACION DEL PROGRAMA SCF-LCAO-MO DE UNA COMPUTADORA
CDC 3600 A LA COMPUTADORA BURROUGHS B6700 DEL CSC DE LA UNAM.

1.- MÉTODOS DE CÁLCULO EN QUÍMICA CUÁNTICA.

1-1) Introducción. Hartree Fock.

Los métodos de cálculo en Química Cuántica resuelven de una manera aproximada la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, utilizando como primera aproximación la de Born-Oppenheimer para el Hamiltoniano. Esta aproximación considera que, debido a que los electrones en una molécula se mueven mucho más rápidamente que los núcleos, en el estudio de las propiedades electrónicas de las moléculas podemos considerar los núcleos fijos. Esto significa que podemos calcular la energía electrónica para un conjunto fijo de distancias internucleares.

Considerando que un electrón se mueve en el campo promedio creado por los demás electrones y los núcleos, la función de onda de una molécula puede ser aproximada por el determinante de Slater:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(n) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(1) & \psi_n(2) & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix} \quad \dots (1)$$

donde las ψ_i son "spin-orbitals", es decir:

$$\psi_{\lambda} = \phi_{\lambda} \times \text{spin} \quad \dots (2)$$

donde ϕ_{λ} son orbitales moleculares. El determinante de Slater cumple con el requerimiento del Postulado de Pauli que establece que todas las partículas cuyo spin sea fraccionario son descritas por funciones de onda antisimétricas bajo el intercambio de partículas. En nuestro caso esto significa que la función de onda debe ser antisimétrica bajo el intercambio de electrones.

Por medio del Teorema Variacional podemos minimizar la energía y obtener la "mejor" función de onda aproximada. Si utilizamos, además, la restricción de ortonormalidad de los orbitales moléculares siguiente:

$$\int \phi_{\lambda}^*(1) \phi_{\lambda}(1) d\tau = \delta_{\lambda j} \quad \dots (3)$$

se llega a las ecuaciones de Hartree Fock:

$$h(1)\psi_{\lambda}(1) + \sum_{j=1}^{o.c.c} \left(\psi_{\lambda}(1) \int \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(2) \psi_j(2) d\tau_2 - \psi_j(1) \int \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(2) \psi_{\lambda}(2) d\tau_2 \right) + \sum_j \epsilon_{\lambda j} \psi_j(1) = 0 \quad \dots (4)$$

donde $h(1)$ es un operador monoeléctrico que contiene sólo la atracción al núcleo.

Para resolver las ecuaciones de Hartree Fock se utiliza la aproximación L.C.A.O. (linear combination of atomic orbitals), que consiste en:

$$\phi_i = \sum_k c_{ik} \theta_k \quad \dots (5)$$

donde θ_k son orbitales atómicos, que a su vez son aproximados como:

$$\theta_k = \sum_m b_{mk} \chi_m \quad \dots (6)$$

donde χ_m pueden ser orbitales tipo Slater u orbitales Gaussianos. Las ecuaciones de Hartree Fock para el caso de capa cerrada con la aproximación L.C.A.O. se denominan las ecuaciones de Roothaan:

$$\sum_{\nu=1}^m (T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{ne} + \sum_{\lambda\sigma=1}^m P_{\lambda\sigma} \{ (\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \lambda\nu) \} + \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0, \quad \mu=1, m \quad \dots (7)$$

donde:

$$F_{\mu\nu} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{ne} + \sum_{\lambda\sigma=1}^m P_{\lambda\sigma} \{ (\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \lambda\nu) \} \quad \dots (8)$$

$$V_{\mu\nu}^{ne} = \int \chi_{\mu}^*(1) \left\{ \sum_{\alpha=1}^{n\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \right\} \chi_{\nu}(1) dv_1 \quad \dots (9)$$

$$T_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla(1) \right\} \chi_{\nu}(1) dv_1 \quad \dots (10)$$

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{occ} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i} \quad \dots (11)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu}(1) dv_1 \quad \dots (12)$$

Las ecuaciones de Roothaan en forma matricial tienen la siguiente forma:

$$\mathbb{F} \Phi = \mathbb{S} \Phi \epsilon \quad \dots (13)$$

y deben resolverse de una manera autoconsistente (S.C.F.) por medio de un proceso iterativo. Haciendo transformaciones en las matrices podemos escribir¹:

$$\mathbb{F}^T \Phi^T = \mathbb{F}^T \Phi^T \quad \dots (14)$$

con lo que el proceso iterativo sería:

- a) Construir la matriz $\mathbb{S}^{-1/2}$
- b) Calcular $\mathbb{F}^T = \mathbb{S}^{-1/2} \mathbb{F} \mathbb{S}^{-1/2}$
- c) Diagonalizar \mathbb{F}^T y obtener Φ^T
- d) Obtener Φ como $\Phi = \mathbb{S}^{-1/2} \Phi^T$
- e) Comparar los valores de ϵ con los de la iteración previa. En caso de no obtener convergencia se construye una nueva matriz de densidad; con ésta, una nueva matriz de Fock, y se reinicia el proceso en el paso b.

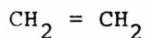
El método de cálculo ab initio proporciona soluciones analíticas a las ecuaciones de Hartree Fock para átomos y moléculas. En algunos programas de cálculo la prueba de convergencia se hace sobre los valores de la energía obtenidos.

1-2) Métodos Semiempíricos.

La historia de los cálculos en moléculas pequeñas como H_2 sugieren que no existe, por el momento, una manera simple de obtener una solución "exacta" de la ecuación de Schrödinger para sistemas polieletrónicos, donde por una solución "exacta" se entiende obtener la eigenfunción y el eigenvalor para el sistema cuando la ecuación de Schrödinger tiene como única aproximación la de Born-Oppenheimer. Dichas soluciones se han obtenido para el H_2^+ .

Sin embargo los químicos están generalmente interesados en moléculas más grandes que éstas para las cuales tal solución exacta no es posible por el momento. Aún cuando un cálculo ab initio puede hacerse tan exacto como se quiera, limitaciones de tiempo, acceso a una computadora digital capaz de realizar el cálculo, etc. son motivos suficientes para utilizar y desarrollar los métodos semiempíricos.

Para valorar los métodos semiempíricos deben tomarse en cuenta diversos factores, como son, tiempo de cálculo, precisión, etc. La Tabla 1. muestra un caso particular de esta evaluación. Los potenciales de ionización (P.I.), utilizando el Teorema de Koopmans, han sido obtenidos de los programas existentes en el Departamento de Química Teórica, los cuales fueron ejecutados en el centro de servicios de computo de la U.N.A.M. en una computadora Burroughs B6700:



<u>Método</u>	<u>P.I. (calc)</u>	<u>P.I. (exptl)</u>	<u>Tiempo</u>
ab initio	10.072 ev.	10.48 ev.	1473 seg
CNDO	10.78 ev.	10.48 ev.	7 seg

TABLA 1.

En estos cálculos se usaron funciones tipo Gaussianas contraídas para el método ab initio y funciones tipo Slater para el CNDO.

Como puede verse en este caso particular, los métodos semiempíricos proporcionan suficiente exactitud y utilizan tanto menos memoria como tiempo de computadora que el método ab initio, por lo que su uso está justificado.

1-3) Método de cálculo ab initio. Programa 'Molecule'!

1-3-1) Generalidades.

Como es sabido, a medida que utilizamos un número de funciones base más grande para construir la función de onda total aproximada, los resultados obtenidos van siendo mejores. En este punto surge una de las diferencias básicas entre el método ab initio y los métodos semiempíricos como PPP, CNDO, INDO, etc. Esta diferencia consiste en que el método ab initio toma todos los electrones en consideración mientras que, por ejemplo, el PPP solo toma electrones π y el CNDO electrones de valencia. Como ejemplo, podemos tomar el benceno (C_6H_6) y construir la Tabla 2. a manera de comparación:

	P.P.P.		C.N.D.O.		ab initio	
Funciones base	C	$2p_z$	C	$2s, 2p_x,$ $2p_y, 2p_z$	C	$1s, 2s,$ $2p_x, 2p_y, 2p_z$
			H	$1s$	H	$1s$
Total		6		30		36

TABLA 2.

Esta diferencia en el número de funciones base provoca serias dificultades de cálculo, que pueden verse más claramente si consideramos que en la matriz de Fock, ecuación (8), tendremos para un cálculo ab initio 36^4 integrales del tipo $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ si utilizamos sólo una función por orbital atómico, 36^2 integrales de $T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{ne}$ y 36^2 de $S_{\mu\nu}$, ninguna

de las cuales es despreciada, ni aproximada por ningún parámetro experimental ó empírico. En cambio, por ejemplo, en el método CNDO, utilizamos la aproximación ZDO (zero differential overlap) que consiste en que las integrales $(\mu\nu|\lambda\sigma) = 0$ si $\mu \neq \nu$ y $\lambda \neq \sigma$, y aproximamos otras como:

$$(2p_x 2p_x | 2s 2s) \approx (2p_y 2p_y | 2s 2s) \approx (2p_z 2p_z | 2s 2s) \quad \dots (15)$$

lo cual, evidentemente, reduce el problema de manera apreciable.

1-3-2) Cálculos para capa cerrada y capa abierta.

Para moléculas con capa cerrada, la función de onda puede ser aproximada por el determinante de Slater, ecuación (1), donde cada orbital molecular ϕ_i es una combinación lineal de la forma de la ecuación (5). Las formas algebraicas más utilizadas para los orbitales atómicos son:

i) Funciones de Slater $r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{\ell, m}$

ii) Funciones de Gauss $r^{n-1} e^{-\xi r^2} Y_{\ell, m}$

Para moléculas diatómicas son usadas preferentemente las funciones de Slater, mientras que para poliatómicas ambos tipos de funciones.

Los cálculos de configuración de capa abierta, donde tenemos orbitales moleculares parcialmente ocu-

pados, son de gran importancia ya que un gran número de moléculas de interés general y de estados excitados de éstas poseen esta característica. Existen varios procedimientos de resolución para estos sistemas, siendo dos de los más importantes el de Roothaan² y el de Nesbet³.

1-3-3) Programas de cálculo ab initio.

En los programas ab initio, en el cálculo de las funciones de onda para moléculas poliatómicas podemos distinguir dos grandes partes:

- A) Cálculo de las integrales con las funciones base de orbitales atómicos.
- B) Iteraciones SCF.

Para moléculas poliatómicas tendremos integrales con funciones base centradas en tres ó más átomos, denominadas integrales de varios centros. Los métodos usados para calcular integrales de uno ó dos centros en moléculas diatómicas no pueden ser aplicados a las integrales de varios centros, de tal manera que se hace necesario escoger como funciones base aquellas que sean fácilmente integrables.

La eficiencia del cálculo de integrales depende en gran medida del tipo de orbitales atómicos que estemos utilizando:

i) Funciones Gaussianas.

Las funciones Gaussianas de la forma:

$$x^{\ell} y^m z^n e^{-\alpha r^2}$$

donde el producto $x^\ell y^m z^n$ es la parte angular de la función, y, ℓ , m , y n pueden tomar valores enteros han sido frecuentemente utilizadas en cálculos ab initio con buenos resultados.

Con una base de funciones Gaussianas las integrales de varios centros se simplifican debido a la siguiente propiedad de estas funciones: el producto de dos funciones Gaussianas G_a y G_b centradas en diferentes puntos 'a' y 'b' es una función Gaussianas centrada en un punto 'e' entre 'a' y 'b'. De esta manera las integrales de tres ó cuatro centros se reducen a integrales de dos centros:

$$\langle G_a G_b | \frac{1}{r_{12}} | G_c G_d \rangle \equiv \langle G_e | \frac{1}{r_{12}} | G_f \rangle \quad \dots (16)$$

Las funciones Gaussianas presentan el inconveniente de que no se aproximan suficientemente a las funciones reales de los orbitales atómicos en la región cercana al núcleo y a grandes distancias de él, de tal manera que estas regiones serán pobremente descritas, a no ser que usemos un gran número de funciones Gaussianas. En la Figura 1. se muestra ésta situación para el orbital 1s:

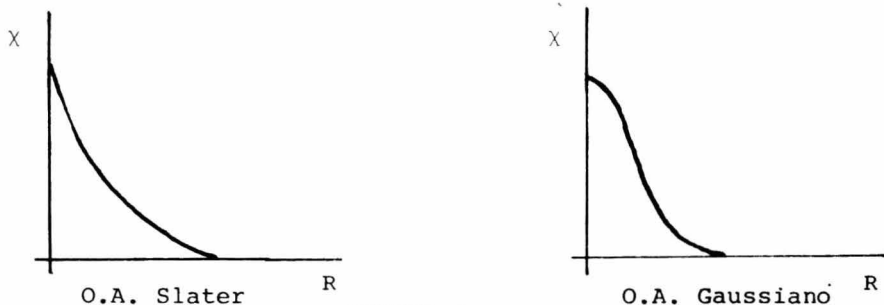


FIGURA 1.

El hecho de utilizar un número grande de funciones base Gaussianas, trae como consecuencia que el tiempo utilizado para construir los elementos de matriz del Hamiltoniano, diagonalizar la matriz resultante y obtener un proceso iterativo que dé buena convergencia se incrementa grandemente. El investigador Huzinaga⁴ ha encontrado que el número de funciones Gaussianas necesario es más del doble del número de funciones exponenciales tipo Slater para obtener la misma energía.

Estas dificultades han sido parcialmente resueltas reduciendo el número de variables de cálculo SCF no permitiendo que todos los coeficientes de las funciones base varíen libremente, sino que algunas de ellas sean fijadas en función de otras. Esto implica la formación de grupos de funciones Gaussianas, conocidas como "funciones Gaussianas contraídas". Los orbitales moleculares se expresan entonces como:

$$\phi_i = \sum_k c_{ik} \gamma_k \quad \dots (17)$$

donde γ_k es una contracción de Gaussianas del mismo tipo en el mismo centro, es decir:

$$\gamma_k = c_1' \beta_1 + c_2' \beta_2 + c_3' \beta_3 + \dots \quad \dots (18)$$

De esta manera, una base grande puede ser dividida en pequeños grupos de funciones, y el cálculo SCF se realiza variando solamente los coeficientes de las funciones contraídas.

Los buenos resultados en estos casos dependen de la forma en que sea contraída la base inicial. Por ejemplo, el orbital $1s$ de un átomo en una molécula no difiere grandemente de aquel en un átomo aislado, por lo tanto podemos escoger un grupo de funciones Gaussianas que tengan como coeficientes aquellos obtenidos para el orbital $1s$ en un cálculo variacional para el átomo aislado. De manera similar, puede considerarse que sólo la parte externa del orbital atómico $2s$ será afectada por la deformación que causa la unión en la molécula, y entonces puede formarse un grupo de Gaussianas que tenga como coeficientes aquellos del orbital $2s$ en el átomo aislado y descomponer éste en dos partes: una que contenga las Gaussianas con el exponente menor (parte externa) y otro que acumule todas las demás Gaussianas que tengan las proporciones del orbital $2s$ en el átomo aislado.

Los investigadores Clementi y Davis⁵ por una parte y Whitten⁶ por otra, han desarrollado otros tipos de contracción para funciones Gaussianas. Whitten propuso una serie de funciones llamadas "Gaussian lobe"; su aproximación consiste en expandir las funciones que tengan dependencia angular como una combinación lineal de funciones Gaussianas simples sin parte angular centradas en distintos puntos del espacio. De ésta manera, un orbital 'p' es representado como dos lóbulos que son una combinación lineal de funciones Gaussianas únicamente con dependencia radial, y cuyos centros son colocados hacia ambos lados del núcleo a la misma distancia de él como se muestra en la Figura 2.

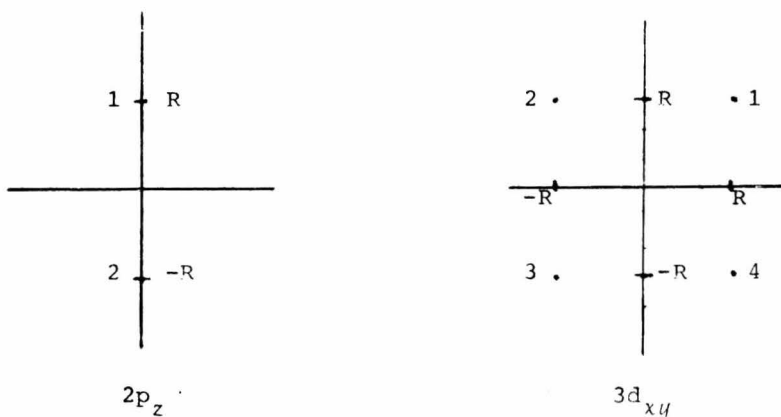


FIGURA 2.

ii) Orbitales Tipo Slater.

En este caso el problema de las integrales de varios centros puede ser resuelto tomando solamente las funciones base de un solo centro, de tal manera que los orbitales moleculares de otros centros son expandidos en términos de las funciones base del primer centro. Este método ha tenido éxito en cálculos de los híbridos de los elementos del primer período, sin embargo, no ha podido extenderse a moléculas mayores.

El método más general para evaluar las integrales de varios centros de funciones exponenciales es el de Barnett y Coulson⁷ que consiste en expandir en series de potencias dichas funciones de diferentes centros. En ésta forma, las integrales totales son obtenidas integrando la expansión término

a término, con lo cual el cálculo de una integral de varios centros se cambia por el cálculo de un gran número de integrales de un solo centro.

Por último, otro método utilizado es el desarrollado por Shavitt y Karplus⁸ que consiste en transformar las funciones base exponenciales por medio de una transformada integral con lo cual la evaluación es sencilla, con el único inconveniente de que es necesario realizar una integración más sobre la nueva variable.

En la mayoría de los programas ab initio el cálculo de las integrales se hace tomando en cuenta la simetría de la molécula, y simultáneamente se construyen los elementos de matriz del Hamiltoniano. Esta parte del proceso evita el cálculo de integrales que son iguales a otras por simetría, ó bien que son cero por simetría. Es difícil llevar a cabo eficientemente esta eliminación, ya que es necesario utilizar gran cantidad de tiempo para clasificar las integrales que sean simétricas. Sin embargo, generalmente se prefiere efectuar éste proceso ya que con ello se obtiene una gran simplificación en las iteraciones SCF.

La última parte del cálculo consiste en construir las matrices resultantes y diagonalizarlas por separado. Los eigenvectores obtenidos son usados como alimentación para la siguiente iteración; el proceso se repite hasta que los

eigenvectores alimentados y los obtenidos difieran en menos que una cierta cantidad (generalmente 10^{-6}).

1-3-4) Conclusiones.

En el método ab initio ninguna integral es aproximada por parámetros semiempíricos, y nos proporciona funciones de onda altamente aceptables, por lo que los valores promedio de los observables de las moléculas pueden ser calculados con buena exactitud.

Los cálculos de propiedades monoeléctricas son quizá el mayor éxito del método ab initio, ya que los métodos semiempíricos proporcionan en ocasiones buenos resultados para algunas de dichas propiedades mientras que para otras los resultados no son satisfactorios. En el método ab initio si se desean calcular otras propiedades es necesario utilizar "interacción de configuración" (C.I.), en donde se toma en cuenta la interacción instantánea de los electrones. Sin embargo, no debe olvidarse que aunque se tenga un gran cuidado en escoger un buen conjunto de funciones base y se tenga disponible una gran cantidad de tiempo de computadora los resultados ab initio no mejorarán de aquellos que se obtendrían teóricamente en el límite de Hartree Fock tomando una serie infinita de términos en la combinación lineal de orbitales atómicos. El método ab initio, es entonces, la mejor solución a las ecuaciones de Hartree Fock, pero éstas solo son una aproximación de las situaciones moleculares reales, y están sujetas a limitaciones severas.

1-3-5) Programa ab initio "Molecule".

El programa "Molecule", que realiza la parte del cálculo de las integrales, fué escrito por Jan Almlöf de la Universidad de Uppsala, Suecia. El programa requiere información acerca de la geometría de la molécula, es decir, las coordenadas de cada centro atómico al cual cada función base pertenece. El programa "Molecule" usa funciones base Gaussianas contraídas y deben ser alimentados los coeficientes de cada grupo de funciones.

Si la molécula posee cierta simetría, debe alimentarse información acerca de las operaciones de simetría que pertenecen al grupo de simetría de la molécula, con lo cual el programa calcula sólo las integrales necesarias.

Finalmente, para la segunda parte del cálculo el programa utiliza el programa SCF de IBMOL 4. Para la primera iteración SCF los eigenvectores son obtenidos de un pequeño cálculo Huckel. El proceso de convergencia es acelerado considerablemente utilizando un procedimiento de extrapolación que usa tres conjuntos de eigenvectores de dos iteraciones sucesivas, para obtener coeficientes que se acerquen más al resultado final. Es posible, también, alimentar conjuntos de eigenvectores que hayan sido probados anteriormente como buena aproximación, con lo cual el número de iteraciones se reduce.

2.- ADAPTACION DEL PROGRAMA "MOLECULE" Y DE LA PARTE
S.C.F. PARA CAPA CERRADA.

El programa "Molecule", para el cálculo de las integrales, y la parte SCF de iteraciones están escritas en lenguaje FORTRAN y fueron adaptadas para su funcionamiento en la computadora Burroughs B6700 del C.S.C. de la U.N.A.M.

2-1) Modificaciones realizadas.

El programa "Molecule" y la parte SCF venían escritas en un cinta con los siguientes atributos:

Código = BCD y EBCDIC

Densidad = 556

Paridad = par, 7 tracks

Blocksize = 80 CHAR

Maxrecsize = 80 CHAR

Estos atributos presentaban dificultades en las máquinas a las que se tenía acceso (IBM y Burroughs) puesto que éstas no pueden manejar códigos diferentes en un mismo programa. Por otra parte, el programa escrito en cinta venía en forma de datos, lo cual imposibilitaba que pudiera ser compilado. Por estas razones, fué necesario cambiar a un sólo código y la paridad a non y 9 tracks, con lo que fué posible vaciar el programa a tarjetas en el Centro de Computación de la I.B.M. de México.

Para realizar el cambio de atributos se escribió un programa en lenguaje ALGOL. Los nuevos atributos fueron:

Código = EBCDIC
Densidad = 556
Paridad = non, 9 tracks
Blocksize = 80 Char
Maxreclsize = 80 Char

El programa estaba segmentado, utilizando "overlay", en dos partes, ya que su dimensión impedía que el procesador de la máquina CDC, para la cual fué escrito, procesara todo el programa a la vez y asignara la memoria correspondiente. Esta situación provocó que el programa tuviese subrutinas repetidas, las cuales fueron eliminadas ya que la máquina Burroughs posee segmentación automática de los programas y no presenta problemas de asignación de memoria virtual.

El programa original tenía una mezcla de simple y doble precisión en los "common blocks". Se cambió de doble precisión a precisión sencilla ya que ésta última es más rápida y ocupa menos espacio de memoria. Esta modificación provocó que fuera necesario checar las localidades de cada identificador subrutina por subrutina y en caso necesario modificarlas de tal manera que la transferencia entre subrutinas fuera la correcta.

Las integrales calculadas por el programa "Molecule", para su uso posterior en la parte SCF de iteraciones,

eran escritas en una serie de archivos en cinta que fueron cambiados por archivos en disco, debido a que en la máquina Burroughs B6700 su uso es más cómodo y el tiempo utilizado menor. Con el objeto de cerrar los archivos en caso de que el cálculo SCF hubiese terminado ó de que fuese necesario guardar información para reiniciarlo posteriormente, el programa contaba con la subrutina "WRAPUP" que fué eliminada. Se modificaron, entonces, las subrutinas necesarias para que los archivos en disco sean cerrados en las mismas.

Finalmente, en los cálculos ab initio suelen utilizarse mecanismos que controlan el tiempo de cálculo. El programa tiene una subrutina llamada "SAVE" que, cada cierto intervalo de tiempo, estima el tiempo que va a ser necesario para realizar cierta parte del cálculo, y en caso de que éste exceda el tiempo permitido cierra los archivos ya creados, y guarda la información ya obtenida. La máquina CDC no posee intrínseco de tiempo por lo que en dicha subrutina éste era creado. En vista de que en nuestra máquina si contamos con dicho intrínseco, la estructura de la subrutina fué modificada.

2-2) Pruebas con sistemas químicos pequeños.

Se realizaron pruebas con tres moléculas, H_2 , H_2S y $CH_2=CH_2$, cuyos resultados ab initio del programa "Molecule" eran conocidos. Los resultados obtenidos concordaron perfectamente con aquellos y algunos de los tiempos utilizados en el cálculo fueron los siguientes:

	<u>CDC 3600</u>	<u>BURROUGHS B6700</u>
H_2	241 seg.	192 seg.
H_2S	372 seg.	316 seg.

3.- MANUAL PARA EL USO DEL PROGRAMA AB INITIO "MOLECULE".

Los datos necesarios para el programa generador de integrales escrito por Jan Almlof, de la Universidad de Uppsala, Suecia, son los siguientes:

Tarjeta 1 : Palabra clave.

SUPMAT : si las matrices P y K serán calculadas.

INTGRL : si las integrales de simetría se van a calcular.

FORMAT (A6)

Tarjetas 2 y 3 : Título de la columna 1 a la 72 en ambas.

Tarjeta 4 :

NTYP : número de conjuntos de funciones base que serán dados como datos. (átomos diferentes no relacionados por simetría).

NSOP : número de operaciones de simetría en el grupo punto al que pertenece la molécula (menor ó igual a 3).

SYM1 : la operación de simetría definida como:

X : cambio de signo de 'x' bajo σ_{yz} .

SYM2 : la operación de simetría definida como:

XY : cambio de signo de 'x' & 'y' bajo $C_2(z)$.

SYM3 : la operación de simetría definida como:

XYZ : cambio de signo de 'x', 'y' & 'z' bajo (*i*).

OUTLIM : exactitud para el cálculo de las integrales.

APPLIM : mínima exactitud para el cálculo de las integrales.

IRES : = 0 , para trabajo nuevo.

= 1 , para reiniciar trabajo con integrales ya calculadas.

= 2 , para reiniciar trabajo de cualquier punto de chequeo en la parte integral.

= -1 , para reiniciar trabajo sin copiar discos.

= -2 , para añadir de un trabajo anterior.

IKORT : si un conjunto de datos para IBMOL 4 quiere ser perforado.

IKMAT : = 0 , la matriz K no se genera.

= 1 , la matriz K se genera.

FORMAT (2I5,3A3,1X,2E10.5,3I5)

tarjeta 5 :

TIME : tiempo máximo de ejecución en minutos.

SAVE : intervalo de tiempo en minutos en los cuales los buffers son vaciados en disco e índices de impresión aparecen en el listado.

FORMAT (2F10.4)

Tarjeta 6.1 :

Q : carga nuclear.

NON : número de núcleos no relacionados por simetría a los que se les asignará los mismos datos. (el programa genera automáticamente

todas las posiciones nucleares a partir de una y de la simetría).

IQM : el mayor número cuántico azimutal + 1.

JCO(J) ,J=1,IQM : número de funciones base contraídas con cada valor de ℓ hasta $\ell = 0$.

FORMAT (6X,F14.4,6I5)

Tarjeta 6.2 :

NAME : etiqueta alfanumérica de los núcleos
(esta tarjeta debe repetirse NON veces).

X,Y,Z : coordenadas de los núcleos en unidades atómicas.

FORMAT (A4,3F10.4)

Tarjeta 6.3.1 :

NUC(I),I=1,JCO(I) : número de funciones base sin contraer en la iésima función contraída.

Tarjeta 6.3.2 :

(A(L),C(L),L=1,NUC(K)) :

A(L) : exponente de la l-ésima función base.

L : l-ésima función base sin contraer.

K : k-ésima función base contraída.

C(L) : el correspondiente coeficiente de contracción.

Nota: Esta tarjeta se repite JCO veces. Las tarjetas 6.3.1 y 6.3.2 se repiten IQM veces.

FORMAT (8F9.5)

Ultima tarjeta : Palabra clave.

FINISH : perforado de la columna 1 a la 6.

El procedimiento que debe seguirse para reiniciar el programa es: IRES = 2, y después de la tarjeta #4 deben perforarse los parámetros IA, IB, NBLOC, con FORMAT(3I5), que aparecen en el listado de la ejecución anterior.

PARTE II

ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA ELECTRONICA
DEL CLORURO Y FLUORURO FOSFONITRILICO.

1.- GENERALIDADES.

Dentro de la Química Inorgánica los compuestos derivados del fósforo (fosfacenos) y del boro (boracina) son de especial importancia puesto que tienen la tendencia a formar cadenas, anillos y jaulas, en donde los sustituyentes pueden ser reemplazados con facilidad sin que ello altere el esqueleto fundamental de la molécula.

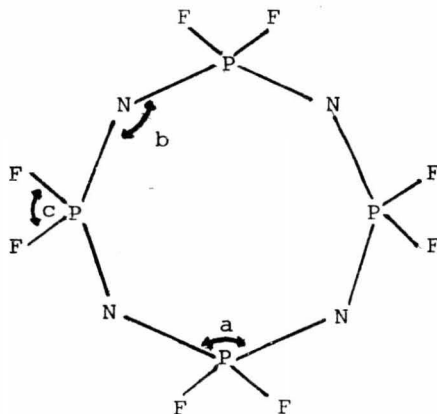
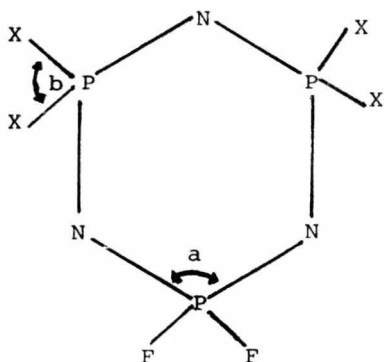
Desde el punto de vista industrial, los derivados fosfacénicos tienen importantes aplicaciones tecnológicas, ya que algunos de ellos presentan gran estabilidad térmica y a altas temperaturas forman polímeros de alto peso molecular no inflamables, razón por la cual son utilizados en la rama textil. Otros derivados son usados como aislantes eléctricos, anti-detonantes y como catalizadores en la formación de organosilanos.

Los fosfacenos, ó compuestos fosfonitrílicos, han sido estudiados desde 1844 por Rose, Liebig y Wohler⁹ y hasta la fecha su estructura electrónica sigue siendo tema de discusión, aunque ha habido varios intentos por establecerla. En vista de que no se cuenta con suficientes datos teóricos que permitan un análisis más detallado de la estructura electrónica y el tipo de unión en estos compuestos, este estudio tiene por objeto el realizar un cálculo teórico de estas moléculas utilizando para ello una modificación del método CNDO¹⁰. Ya que las moléculas son relativamente grandes, el programa hace uso de la simetría que presentan para simplificar los cálculos y reducir

el tiempo de computación. Esperamos que los resultados obtenidos contribuyan positivamente al estudio de las moléculas de este tipo en la Química Inorgánica.

1-1) Estructura de las moléculas.

Los compuestos estudiados fueron el trímero y el tetramero de flúor $(NPF_2)_3$, $(NPF_2)_4$, y el trímero de cloro $(NPCL_2)_3$, cuyas estructuras son las siguientes¹¹:



$$a = 120^\circ \quad X = F, Cl$$

$$b = 102^\circ$$

$$P-F = 1.54 \text{ \AA}$$

$$P-Cl = 2.04 \text{ \AA}$$

$$P-N = 1.64 \text{ \AA}$$

$$a = 120^\circ$$

$$b = 147.3^\circ$$

$$c = 99.9^\circ$$

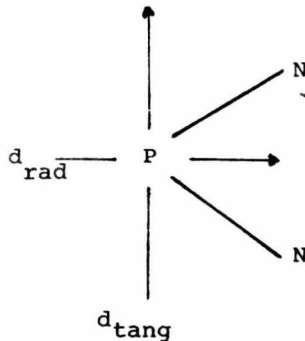
$$P-F = 1.54 \text{ \AA}$$

$$P-N = 1.51 \text{ \AA}$$

donde los anillos son planos, según análisis de Rayos X¹².

Las estructuras de resonancia de estos anillos son análogas a las del benceno, sin embargo, en estos compuestos la situación es más compleja ya que a diferencia del benceno, la unión π de los anillos fosfonitrílicos se forma además con uniones 'd-p'.

Craig¹³ sugiere que en la unión π intervienen el orbital tangencial y el orbital radial de cada fósforo con el orbital p_z del nitrógeno adyacente:



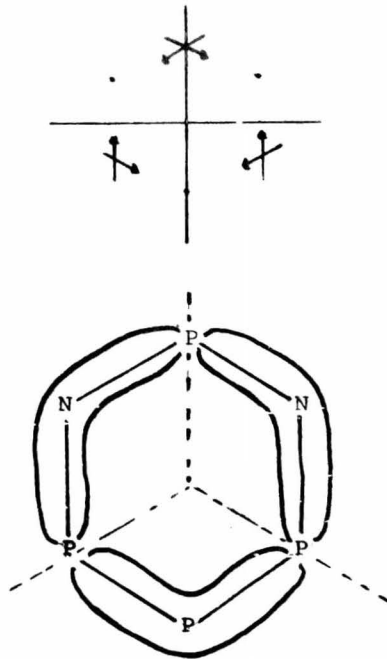
Craig supone que el orbital d_{tang} es más electronegativo que el d_{rad} , y que el primero es el más importante en la unión, de tal manera que la unión π se encuentra deslocalizada en todo el anillo, similarmente a lo que ocurre en el benceno. Craig realizó cálculos Hückel en estas moléculas y encontró que la energía de deslocalización por electrón se incrementa con el número de electrones π en el sistema, por lo que en base a los electrones π debemos esperar que el anillo de ocho miembros sea más estable que el de seis miembros.

Dewar¹⁴ sugiere otra alternativa al considerar las combinaciones lineales de los orbitales, llamadas d_{π}^a y d_{π}^b :

$$d_{\pi}^a = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{xz} + d_{yz}) \quad \dots (19)$$

$$d_{\pi}^b = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{xz} - d_{yz}) \quad \dots (20)$$

y la unión π se realiza entre estos orbitales y el orbital p_z del nitrógeno adyacente correspondiente. A este modelo se le denomina "unión de tres centros" ó "islas":



El modelo supone una participación igual del orbital tangencial y del radial, y que cada uno de los orbitales d_{π}^a y d_{π}^b se superpondrán con el orbital p_z de solo uno de los nitrógenos adyacentes, es decir, los electrones π están deslocalizados dentro de cada isla y estas son independientes entre sí. Cada unión de tres centros es formalmente análoga a la unión π del catión alílico.

2.- METODO C.N.D.O.

El método de cálculo CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) agrega, a las aproximaciones introducidas en la formulación de Roothaan a las ecuaciones de Hartree Fock (para capa cerrada) las siguientes:

a) Sólo considera electrones de valencia.

b) Las integrales de repulsión electrónica

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) \text{ se hacen igual a } (\mu\mu|\lambda\lambda) \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma}$$

lo que trae como consecuencia que:

$$S_{ij} = (i|j) = \delta_{ij} \quad \dots(21)$$

Esta aproximación es denominada Z.D.O. (Zero Differential Overlap).

Puede demostrarse que las integrales aproximadas de ésta manera no son invariantes ante transformaciones ortogonales sobre la molécula, es decir, su valor depende de la orientación de la molécula en el espacio.

Las restricciones que las condiciones de invariancia imponen a la aproximación ZDO pueden verse claramente si consideramos una integral de dos electrones del tipo:

$$(p_a p_a | s_b s_b) \quad \dots(22)$$

y suponemos que p_a se encuentra dirigido a lo largo de un vector en el plano 'xy' por lo que puede descomponerse en:

$$P_a = \cos \theta P_{x_a} + \text{sen} \theta P_{y_a} \quad \dots (23)$$

e introduciendo (23) en (22) tenemos:

$$\langle P_a P_a | S_b S_b \rangle = \cos^2 \theta \langle P_{x_a} P_{x_a} | S_b S_b \rangle + \text{sen}^2 \theta \langle P_{y_a} P_{y_a} | S_b S_b \rangle \quad \dots (24)$$

puesto que:

$$\langle P_{x_a} P_{y_a} | S_b S_b \rangle = 0 \quad \dots (25)$$

bajo la aproximación ZDO. Por lo tanto, necesitamos que (24) se cumpla para cualquier θ , ó visto en un espacio de tres dimensiones, tenga simetría esférica, con lo que las integrales deberán calcularse considerando simetría esférica del orbital atómico pero con la misma dependencia radial. Dichas integrales se calculan en el programa CNDO/MEX con funciones base tipo Slater, cuyos exponentes han sido optimizados por Clementi¹⁵.

Finalmente, las expresiones para los elementos de la matriz de Fock serán:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu}^{e\delta} + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} \gamma_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{\mu\mu} \quad \dots (26)$$

para los elementos diagonales, y

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{e\delta} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu}, \quad \mu \neq \nu \quad \dots (27)$$

para los elementos no diagonales.

Los elementos de matriz $H_{\mu\nu}^{e\delta}$ si μ está en el átomo A tienen la forma:

$$H_{\mu\mu}^{e\delta} = U_{\mu\mu} - \sum_{A \neq B} (\mu | V_B | \mu) \quad \dots (28)$$

donde,

$$U_{\mu\mu} = (\mu | - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V_A | \mu) \quad \dots (29)$$

En la ecuación (28) $U_{\mu\mu}$ representa la energía de un electrón de valencia bajo un potencial V_A provocado por el núcleo A y los electrones del 'core', y el segundo término representa las interacciones de dicho electrón de valencia con los núcleos y los 'cores' de los demás átomos.

Los elementos de matriz fuera de la diagonal son de dos tipos:

a) $H_{\mu\nu}^{e\delta}$ entre diferentes orbitales atómicos ϕ_μ y ϕ_ν en el mismo átomo A, puede ser escrito como:

$$H_{\mu\nu}^{e\delta} = U_{\mu\nu} - \sum_{B \neq A} (\mu | V_B | \nu) \quad \dots (30)$$

donde $U_{\mu\nu}$ es el elemento de matriz para un electrón usando el Hamiltoniano del 'core' local:

$$U_{\mu\nu} = (\mu | - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V_A | \nu) \quad \dots (31)$$

Si μ y ν son funciones de tipo hidrogenoide, μ y ν son ortogonales y entonces $U_{\mu\nu}$ es cero por simetría. El segundo término en la ecuación (30) representa la interacción de la distribución $\phi_\mu \phi_\nu$ con los 'cores' de los otros átomos.

b) Los elementos no diagonales $H_{\mu\nu}^{e\delta}$ de la matriz, donde ϕ_μ y ϕ_ν están en diferentes centros, A y B, pueden separarse en los términos correspondientes a los potenciales de los 'cores' de los átomos A y B y escribir:

$$H_{\mu\nu} = (\mu | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V_A - V_B | \nu) - \sum_{C \neq A, B} (\mu | V_C | \nu) \quad \dots (32)$$

La primera integral, que incluye superposición diferencial, no se desprecia puesto que es la responsable de la disminución de la energía debida a la interacción de un electrón con los campos electrostáticos de dos centros simultáneamente. A tal integral se le conoce como "integral de resonancia" ó de "unión" y se le denota por $\beta_{\mu\nu}$, y es determinada semiempíricamente como :

$$\beta_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu} = \frac{1}{2} S_{\mu\nu} (\beta_A + \beta_B) \quad \dots (33)$$

donde $S_{\mu\nu}$ es la integral de superposición. Como puede verse la expresión anterior satisface tanto los requerimientos de invariancia como las propiedades de transformación.

Por otra parte, las integrales $(\mu | V_C | \nu)$ en la ecuación (32), que incluyen superposición diferencial son despreciadas, quedando entonces:

$$(\mu | V_C | \nu) = V_{C\mu} \delta_{\mu\nu} \quad \dots (34)$$

Calculando $V_{C\mu}$ teóricamente, se ha encontrado que su contribución a la energía total estaba sobre-estimada, por lo que el programa CNDO/MEX las aproxima como:

$$V_{C\mu} = \sum_{\ell} n_{\ell} \gamma_{\ell\mu} \quad \dots (35)$$

donde la suma es hasta en número de funciones base en C, y n_{ℓ} es el número de electrones en el orbital ℓ -ésimo en C.

Como resultado de estas aproximaciones las ecuaciones para los elementos de matriz de Fock se convierten en:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} \gamma_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} \sum_{\ell} n_{\ell} \gamma_{\ell\mu} \quad \dots (36)$$

$$F_{\mu\nu} = \frac{1}{2} S_{\mu\nu} (\beta_A + \beta_B) - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu} \quad \dots (37)$$

Ya obtenidos los elementos de matriz de Fock, el siguiente problema a resolver es el de las ecuaciones de Roothaan simplificadas por las aproximaciones CNDO:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = E_i C_{\mu i} \quad \dots (38)$$

ó bien en forma matricial:

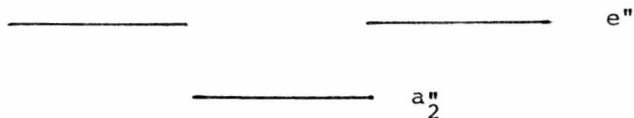
$$\mathbb{F} \mathbb{C} = \mathbb{E} \mathbb{C} \quad \dots (39)$$

Como ya hemos visto, la matriz de densidad \mathbb{P} que es función de los eigenvectores está implícita en la matriz de Fock \mathbb{F} , por lo que el problema debe resolverse iterativamente (SCF).

3.- RESULTADOS , INTERPRETACION Y CONCLUSIONES.

Nuestro trabajo consistió en realizar cálculos CNDO de las moléculas antes mencionadas haciendo uso de la simetría del problema para reducir tiempo de computadora. El programa que se usó fué el CNDO/MEX escrito por Germund Höjer de la UNAM.

Para nuestra discusión usaremos como ejemplo el anillo de seis miembros sin halógenos. Craig mostró, que considerando diferentes electronegatividades entre los orbitales 'd' del fósforo y el orbital p_z del nitrógeno, tenemos el siguiente diagrama de orbitales moleculares:



Una análisis inicial de simetría del problema indica que islas equivalentes entre sí transforman como e'' y a''_2 ; el orbital d_{rad} como e'' y a''_2 , el orbital d_{tang} como e'' y a''_1 , y el orbital p_π del nitrógeno como e'' y a''_2 , con lo que vemos que no podemos usar el orbital d_{tang} para formar el orbital molecular más bajo ocupado a''_2 . El orbital molecular más bajo puede ser formado solamente a partir de las islas usando el orbital d_{rad} , es decir, tendremos una deslocalización completa sobre todo el anillo. De esta manera, cada fósforo interaccionaría igualmente con los dos nitrógenos adyacentes, y por lo tanto, las islas no serían independientes.

Como consecuencia final, entonces, vemos que no podemos hablar de tres islas independientes, ya que el orbital molecular de menor energía tiene que ser el orbital molecular deslocalizado sobre todo el anillo.

Los cálculos CNDO fueron realizados considerando que los orbitales d_{rad} y d_{tang} tienen la misma electronegatividad. En la Tabla 3. se muestran las densidades electrónicas de los orbitales d_{rad} y d_{tang} , p del fósforo y p_z del nitrógeno en los sistemas $(NP)_3$ y $(NP)_4$.

	$(NP)_3$	$(NP)_4$
d_{rad}	0.0426	0.041
d_{tang}	0.1357	0.186
P p_{π}	0.6737	0.530
N p_{π}	1.148	1.241

TABLA 3. Densidades Electrónicas.

Como primer punto hay que señalar que los cálculos muestran que el orbital d_{rad} pertenece principalmente a a_2'' , mientras que el orbital d_{tang} domina en e'' . Como puede verse en la Tabla 3. la densidad electrónica del d_{tang} es mayor que la del d_{rad} , y puede notarse que la del 3p del fósforo es de importancia.

La Tabla 4. muestra los índices de unión (Wiberg) para los mismos sistemas.

	(NP) ₃	(NP) ₄
d _{rad} - N	0.022	0.023
d _{tang} - N	0.084	0.1275
P p _π - N	0.34	0.294

TABLA 4. Índices de Unión.

Como puede observarse el índice de unión d_{tang} - N es considerablemente mayor al d_{rad} - N. La Tabla 5. muestra las densidades electrónicas e índices de unión resultado de introducir los halógenos en los cálculos.

	(NPF ₂) ₃	(NPCl ₂) ₃	(NPF ₂) ₄
d _{rad}	0.336	0.2626	0.3557
d _{tang}	0.2067	0.180	0.2359
P p _π	0.6295	0.775	0.633
N p _π	1.59	1.563	1.53

TABLA 5. Densidades Electrónicas.

	(NPF ₂) ₃	(NPCL ₂) ₃	(NPF ₂) ₄
d _{rad} - N	0.084	0.093	0.0902
d _{rad} - X	0.169	0.142	0.170
d _{tang} - N	0.108	0.1825	0.1254
d _{tang} - X	0.065	0.046	0.0646
P p _π - N	0.109	0.0956	0.1246
P p _π - X	0.295	0.351	0.2813
P - N	1.384	1.371	1.541
P - X	1.245	1.060	1.250

TABLA 5. Índices de Unión.

Observando los resultados mostrados en la Tabla 5. vemos que la densidad electrónica del orbital d_{rad} ha aumentado considerablemente respecto de los cálculos sin halógenos. Los índices de unión reportados muestran que el índice d_{rad} - halógeno es mayor que el índice d_{rad} - nitrógeno, mientras que el índice d_{tang} - nitrógeno es mayor que el de d_{tang} - halógeno, por lo que podemos pensar que el orbital d_{tang} es muy importante en las uniones π en los anillos, mientras que el orbital d_{rad} es el que forma principalmente la unión con los halógenos, cuyo ángulo entre sí está entre 90° y 105°, lo cual

concuerta con el ángulo entre lóbulos de los orbitales 'd'. Por lo tanto, los orbitales d_{rad} y d_{tang} no son iguales en el anillo como sugiere el modelo de Dewar; nuestros resultados muestran que existe una considerable deslocalización sobre todo el anillo.

Estas consideraciones son válidas solo si el anillo es plano¹⁶ por lo que para sistemas más grandes que el trímero con cloros, donde el anillo ya no es plano, la situación será muy distinta.

Calculamos, además, los sistemas sin considerar orbitales 'd' en los fósforos, y comparando los resultados con aquellos obtenidos al si considerarlos, puede observarse que dichos orbitales proporcionan estabilidad al sistema, ya que sin ellos la energía de unión disminuye considerablemente. En la Tabla 6. se muestran las poblaciones atómicas calculadas:

		(NPF ₂) ₃	(NPCl ₂) ₃	(NPF ₂) ₄
P	(s)	1.19	1.30	1.10
	(p)	2.26	2.49	2.17
	(d)	1.24	0.98	1.37
total		4.69	4.77	4.64
N	(s)	1.50	1.51	1.32
	(p)	3.66	3.61	3.88
total		5.16	5.12	5.20
X	(s)	1.79	1.91	1.78
	(p)	5.26	5.03	5.29
	(d)	--	0.10	--

TABLA 6. Poblaciones Atómicas.

La Tabla 7. muestra algunas de las energías de los orbitales calculados y los potenciales de ionización experimentales que, comparados con los calculados muestran de estos últimos una buena concordancia (aprox. 0.3 ev).

$(\text{NPF}_2)_3$			$(\text{NPCl}_2)_3$			$(\text{NPF}_2)_4$		
Calc.	Sim.	Exp.	Calc.	Sim.	Exp.	Calc.	Sim.	Exp.
-11.78	e'	11.4	-11.80	a_2''	10.26	-10.33	b_{2g}	10.7
-12.14	e''		-11.97	e''		-11.94	b_{1g}	
-13.21	a_2''		-12.04	e'		-12.49	e_g	
-14.24	a_2'		-13.24	e'		-12.82	e_u	
-15.11	e'		-13.37	a_2'		-13.24	a_{2u}	
-17.11	e''		-13.40	e''		-14.13	a_{2g}	
-17.14	a_2''		-13.42	a_2''		-15.52	e_u	
-18.26	a_1'		-14.11	a_1'		-15.74	b_{1g}	
-18.32	a_1''		-14.44	e'		-16.95	b_{2u}	
-18.58	e''		-14.46	e''		-16.96	e_g	

TABLA 7. Energías de los orbitales moleculares.

En las figuras 3.,4. y 5. se muestran en una escala de energías algunos de los orbitales moleculares obtenidos para los sistemas $(\text{NPF}_2)_3$, $(\text{NPCl}_2)_3$ y $(\text{NPF}_2)_4$.

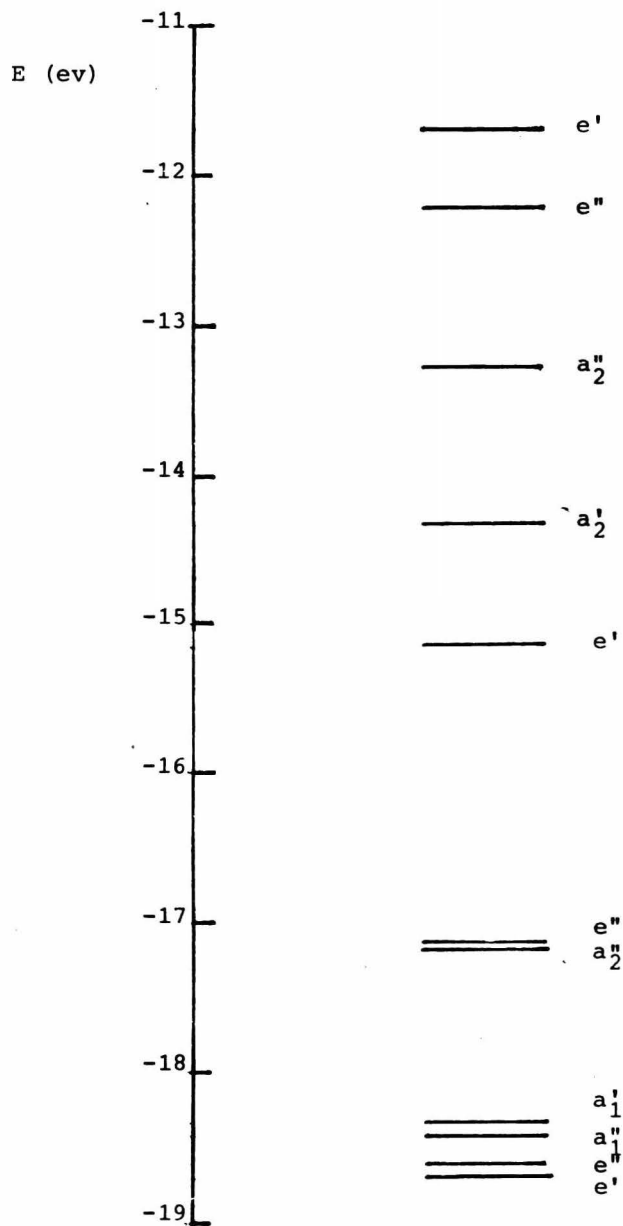


FIGURA 3. Energía de los orbitales moleculares del sistema $(NPF_2)_3$

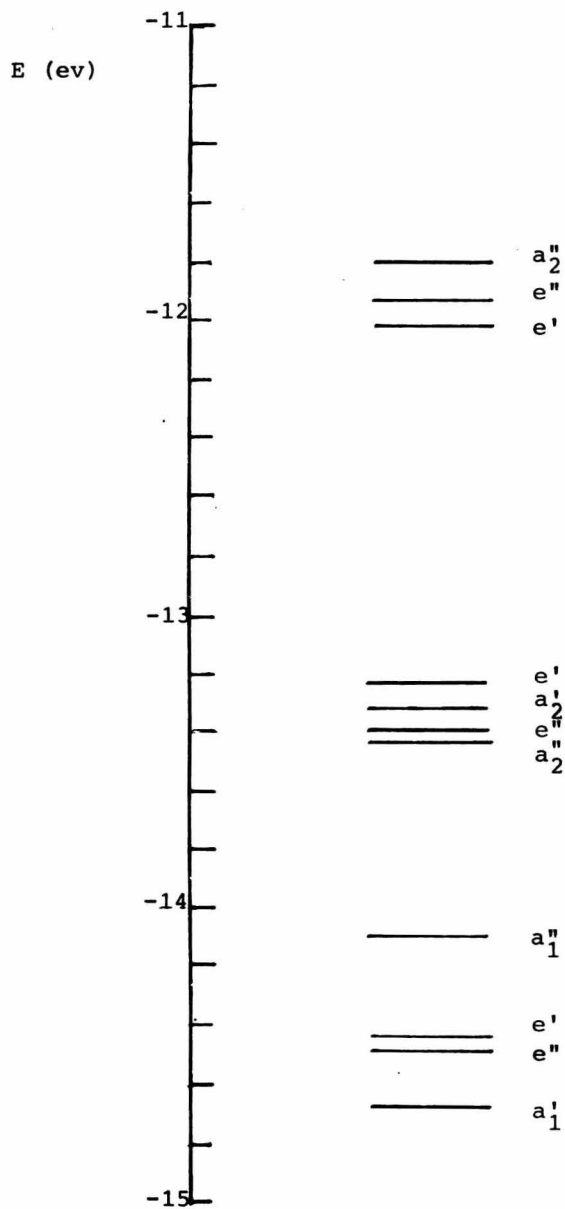


FIGURA 4. Energías de los orbitales moleculares del sistema $(NPCl_2)_3$

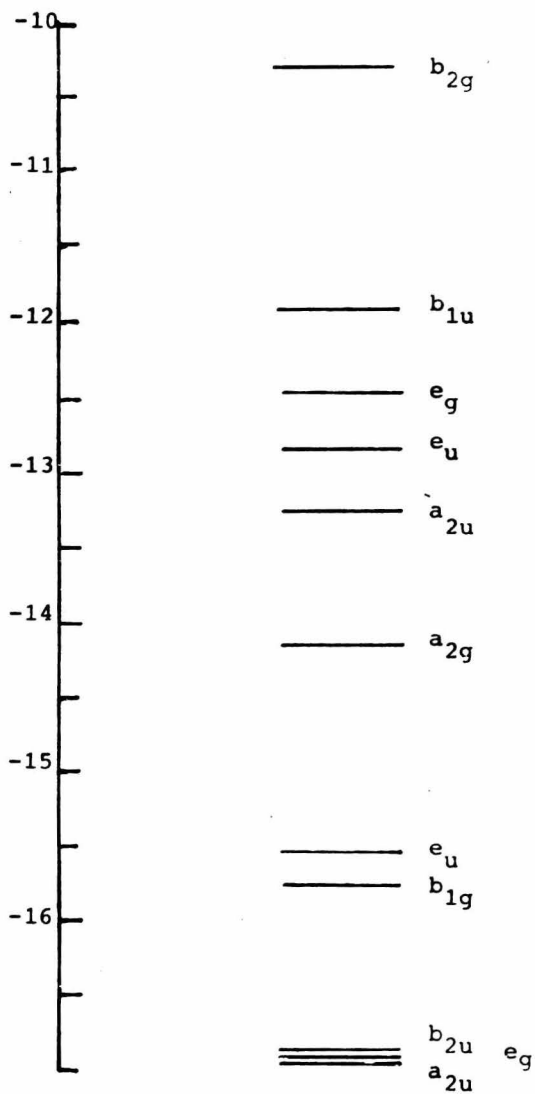


FIGURA 5. Energías de los orbitales moleculares del sistema $(\text{NPF}_2)_4$.

Finalmente, en la Tabla 8. presentamos los tiempos de ejecución del programa CNDO/MEX en la máquina Burroughs B6700 del CSC para los diferentes sistemas analizados:

	Tiempo con orbitales 'd' seg.	Tiempo sin orbitales 'd' seg.
(NP) ₃	128	111
(NP) ₄	610	194
(NPF ₂) ₃	414	676
(NPF ₂) ₄	1477	715
(NPCl ₂) ₃	1037	736

TABLA 8. Tiempos de Ejecución.

REFERENCIAS

- 1.- Offenhartz. Atomic and Molecular Orbital Theory
Pags 277-278. McGraw-Hill. 1970.
- 2.- Roothaan C.C.J. Rev Mod Phys 32,179 (1960).
- 3.- Nesbet R.K. Proc. R. Soc a 230,312,322 (1955).
- 4.- Huzinaga S. J. Chem Phys 42,1293 (1965).
- 5.- Clementi E. and Davis D.R. J.Chem Phys 45,2593 (1966).
- 6.- Whitten J.L. J. Chem Phys 44, 359 (1966)
- 7.- Barnett M.P. and Coulson C.A Phil.Trans R. Soc 221,4243
- 8.- Shavitt and Karplus M. J.Chem Phys 43,398 (1965)
- 9.- Liebig J. and Wholer. Chem Ber. 57,1347 (1924)
- 10.- Höjer G. and Meza S. Acta Chem Scan. 26(1972) 3723-3748
- 11.- J.P Faucher, J. Devanneaux, C.Leibovici and J.F. Jaberle
Jor. of Mol Struc. 1971, 10(3),439-448.
- 12.- Maryon W. Dougil J. Chem Soc. 3211 (1963)
H.McD. McGeachin and F.R. Tromans. J Chem Soc 4777(1961)
- 13.- D.P. Craig and N.L. Paddock. Nature 181,1052 (1958).
D.P. Craig et.al. J. Chem Soc. 1376 (1961).
D.P. Craig. J. Chem Soc. 997 (1959).
D.P. Craig and K.A.R. Mitchell J Chem Soc 4682 (1965)
- 14.- M.J.S. Dewar, E.A.C. Luchen and M.A. Whitehead
J Chem Soc. 2423, (1960).
- 15.- Clementi E. and Raimondi D.L. J Chem Phys 38(1936) 2686.

- 16.- G.R. Branton et al. J Chem Soc. (A) 151 (1970).
- 17.- J.E. Huheey. Inorganic Chemistry .Harper and Row (1972)
Pags 519-524.
- 18.- J.N. Murrel and A.J. Harget. Semi-empirical-self-
consistent-field. Molecular-orbital Theory of Molecules.
Wiley 1972.