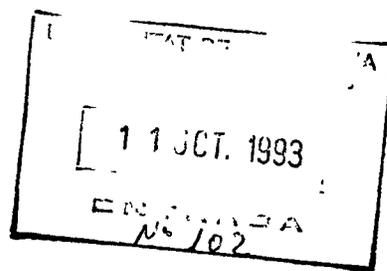


INTERACCIONES DEBILES EN ESTADO SOLIDO

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



SANTIAGO ALVAREZ REVERTER, Catedrático del
Departament de Química Inorgànica de la Universitat de
Barcelona,

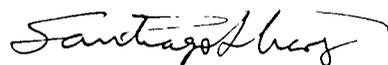
CERTIFICA: que el trabajo "Interacciones débiles en estado
sólido" que presenta Eliseo Ruiz Sabín, para aspirar al grado
de Doctor en Química, ha sido realizado bajo mi dirección en
el Departament de Química Inorgànica de la Universitat de
Barcelona.

Barcelona, septiembre 1993

Dr. Santiago Alvarez Reverter

SANTIAGO ALVAREZ REVERTER, Catedrático del Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona ha sido el tutor responsable de los estudios de doctorado de Eliseo Ruiz Sabín dentro del programa de doctorado del Departament de Química Inorgànica durante los cursos académicos 1989-1990 y 1990-1991.

Barcelona, septiembre 1993

A handwritten signature in black ink, reading "Santiago Alvarez". The signature is written in a cursive style with a long horizontal stroke at the end.

Dr. Santiago Alvarez Reverter

Durante el tiempo invertido en la preparación de esta tesis, diferentes personas han contribuido de uno u otro modo en su elaboración, a las cuales querría manifestar mi agradecimiento:

A Santiago Alvarez por su dedicación y trabajo en la dirección de esta tesis, y por inculcarme una visión global de la Química. Comportándose durante todo este tiempo como un verdadero instructor en mi formación.

A Pere Alemany y Juan Novoa por las numerosas ayudas prestadas a lo largo de la elaboración de esta tesis.

A mis compañeros del Departament de Química Inorgànica, David, Gabriel, Manuel y Ramón por su valiosa amistad durante estos años.

A los profesores Cesare Pisani, Carla Roetti, Roberto Dovesi y demás miembros del grupo de Chimica Teorica de la Universidad de Turín por su amabilidad y cooperación durante mi estancia en su grupo.

A la gente del Departament de Química Física que siempre ha mostrado una abierta colaboración cuando he necesitado algún tipo de ayuda.

A la gente del Centre de Supercomputació de Catalunya (CESCA), sobre todo a Alicia y Oleg por atender mis abundantes peticiones informáticas siempre con amabilidad y profesionalidad.

Finalmente, a mi familia por su apoyo constante durante todos los años de mi formación.

La realización de esta tesis doctoral ha sido posible gracias a la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador del Ministerio de Educación y Ciencia, y por el soporte informático proporcionado por el Centre de Supercomputació de Catalunya (CESCA).

INDICE

Introducción

Capítulo 1. Curvas COD e interacciones débiles en estado sólido 1

Introducción3

Curvas COD (Crystal Orbital Displacement)3

Interacción iónica : NaCl 11

Sistemas con enlaces covalentes e iónicos : NaP y SrSb₂..... 14

Distorsión de Peierls en el poliacetileno 18

Hibridación e interacciones d¹⁰-d¹⁰ en el CuP₂20

Adhesiones metal-cerámica :.....23

Apéndice.....31

Referencias33

Capítulo 2. Clatratos de Hofmann 35

Introducción.....37

Estructura electrónica de la red anfitrión Ni(NH₃)₂Ni(CN)₄41

Estructura electrónica del clatrato de benceno Ni(NH₃)₂ Ni(CN)₄·2 C₆H₆.....47

Estructura electrónica del clatrato de pirrol Ni(NH₃)₂Ni(CN)₄·2C₄H₅N62

Estructura electrónica del clatrato de anilina Ni(NH₃)₂ Ni(CN)₄·2C₆H₅NH₂.....70

Estructura electrónica del clatrato de benceno con etilendiamina

Cd(en)Ni(CN)₄·2C₆H₆79

Comparación de los resultados obtenidos con datos estructurales experimentales ...91

Apéndice.....97

Referencias 101

Capítulo 3. Interacciones intermoleculares en los clatratos de Hofmann	107
Introducción	109
Interacciones benceno··cianuro y benceno··amoníaco	110
Interacciones benceno··benceno	114
Interacciones pirrol··cianuro, pirrol··amoníaco y pirrol··pirrol.....	118
Interacciones de la anilina y el tolueno con el cianuro y el amoníaco	121
Interacciones benceno··etilendiamina	125
Influencia de los sustituyentes del anillo aromático sobre las interacciones intermoleculares	128
Apéndice	143
Referencias	145
Capítulo 4. Clatratos con red anfitrión Cd(CN)₂	149
Introducción	151
Estructura electrónica de la red anfitrión Cd(CN) ₂	154
Estructura electrónica del clatrato Cd(CN) ₂ ·CCl ₄	155
Estructura electrónica del clatrato Cd(CN) ₂ ·neopentano	167
Apéndice	175
Referencias	177
Capítulo 5. Compuestos de intercalación de estructura tipo CsF·Br₂.	179
Introducción	181
Estructura electrónica del compuesto de intercalación CsF·Br ₂	183
Análisis cuantitativo de las interacciones en el compuesto de intercalación CsF·Br ₂	188
Análisis de otros compuestos de intercalación relacionados con el CsF·Br ₂	196
Apéndice	207
Referencias	211
Conclusiones.....	213

Durante las últimas décadas la Química Supramolecular se ha desarrollado de modo considerable, principalmente la síntesis orgánica de "supermoléculas" formadas por la unión mediante interacciones débiles de dos o más especies químicas (moléculas, iones) aisladas. Simultáneamente se ha desarrollado la síntesis de sistemas en los cuales una fase sólida puesta en contacto con moléculas, forma una nueva fase por incorporación de las moléculas dentro de las cavidades presentes en el sólido, a este tipo de materiales se les denomina compuestos de inclusión. La formación de la nueva fase se produce gracias a la existencia de interacciones débiles entre el sólido (anfitrión, "host") y la molécula (huésped, "guest"). La línea que más se ha desarrollado dentro de este tipo de compuestos es el empleo como fase sólida de zeolitas, pero sin embargo existen otros compuestos también ampliamente utilizados como anfitrión para formar compuestos de inclusión, por ejemplo cristales de urea y tiourea, ciclodextrinas, hidratos y sólidos inorgánicos como grafito, sulfuros o cianuros metálicos.

Generalmente se pueden clasificar los compuestos de inclusión según el tipo de cavidad que presentan para alojar la molécula. Existen tres grandes grupos: (i) la cavidad tiene forma de canal (zeolitas, urea y tiourea), (ii) la cavidad es el espacio situado entre planos bidimensionales del sólido (grafito, sulfuros metálicos), este tipo de compuestos se denominan compuestos de intercalación y (iii) cavidades con forma de jaula (ciclodextrinas, hidratos y cianuros metálicos), en este último caso los compuestos se denominan clatratos. En los compuestos de intercalación, el sólido anfitrión no tiene cavidades tridimensionales para situar las moléculas. Sin embargo, permite formar una nueva fase en contacto con ciertas moléculas mediante la alternancia de planos del sólido y capas de moléculas, debido a la facilidad para exfoliar su estructura por la presencia en su estructura de interacciones débiles entre planos. Dos características principales que definen a los compuestos de inclusión son: una, la existencia de interacciones débiles entre el sólido y la molécula que se aloja en la cavidad y la otra, es la selectividad de las moléculas para el proceso de inclusión.

Un elemento común, a todos los tipos de compuestos mencionados anteriormente, es la existencia de interacciones débiles (anfitrión-huésped) que son las responsables de la estabilidad de la formación de la nueva fase. La naturaleza de estas interacciones débiles es diversa, tratándose normalmente de interacciones de van der Waals, enlaces de hidrógeno o interacciones de transferencia de carga.

El estudio a nivel teórico de interacciones débiles se ha centrado principalmente en las interacciones entre moléculas simples. El análisis de las interacciones débiles en compuestos de inclusión ha sido mucho menos desarrollado debido a la mayor complejidad y al elevado número de átomos normalmente presente en el sistema que limitan la aplicabilidad de los métodos de cálculo existentes. Para el análisis de interacciones débiles en un sólido existen dos posibles estrategias a seguir, una de ellas es optar por un modelo de "cluster" en la cual se simula el sólido mediante un fragmento con pocos átomos y se realiza un cálculo no periódico a nivel molecular. La otra opción es emplear un modelo periódico, introduciendo las condiciones de periodicidad del sólido y realizando el cálculo sobre la estructura completa del sólido. Las ventajas del modelo de "cluster" residen en la posibilidad de emplear métodos de cálculo más precisos, sin embargo existe el problema de la elección del "cluster" de modo que reproduzca correctamente el sólido. El modelo periódico proporciona una descripción correcta del sólido pero debido a la mayor complejidad del cálculo la aplicabilidad de los métodos de cálculo es limitada.

El objetivo de este trabajo es el estudio de las interacciones débiles (anfitrión-huésped) en compuestos de inclusión. Debido a la gran variedad de compuestos de inclusión, se han seleccionado algunos con red anfitrión de tipo inorgánico. Dentro de este tipo de compuestos prescindiendo del amplio grupo de sistemas que representan los materiales zeolíticos se han analizado las interacciones débiles en clatratos de tipo inorgánico. Entre los clatratos con red de tipo inorgánico más conocidos se encuentran los formados con cianuros metálicos y este trabajo se centrará principalmente en el estudio de las interacciones anfitrión-huésped en estos clatratos. Por otro lado existe un gran número de compuestos de intercalación formados a partir de sólidos inorgánicos, de los que se ha elegido para su estudio una nueva familia de compuestos de intercalación sintetizados a partir de fluoruros alcalinos.

En el primer capítulo se plantea la necesidad de nuevas formas de representación de la estructura electrónica del sólido para el análisis de las interacciones débiles. Como respuesta a este problema se propone el uso de un tipo nuevo de funciones denominadas COD (Crystal Orbital Displacement) para obtener información sobre los cambios que se producen en el sólido debido a la formación de una nueva interacción y, se intentan sistematizar las posibles modificaciones de la estructura electrónica del sólido mediante el empleo de las funciones COD. Asimismo, en este capítulo se estudian una serie de ejemplos en los que este nuevo tipo de

representación puede ayudar a la comprensión de los cambios producidos en la estructura electrónica por la inclusión, intentando extender el campo de aplicación de este tipo de representación no sólo al análisis de interacciones débiles sino también al estudio de distorsiones estructurales, problemas de hibridación y adhesión de superficies.

El segundo capítulo se centra en el estudio mediante teoría de bandas de las interacciones débiles en los compuestos de inclusión conocidos como clatratos de Hofmann. Este tipo de clatratos constituye probablemente la familia de clatratos de tipo inorgánico más importante y no se había realizado ningún estudio teórico sistemático sobre ella. Estos clatratos están formados por una red anfitrión de $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{Ni}(\text{NH}_3)_2$ en cuyas cavidades se sitúan diferentes moléculas aromáticas. Se estudian en ese capítulo los clatratos con benceno, pirrol y anilina como molécula huésped. También se han estudiado las interacciones en el clatrato de benceno sustituyendo el NH_3 por etilendiamina en la red anfitrión. El estudio de estos clatratos se centra en un análisis cualitativo de las interacciones débiles existentes y de las modificaciones tanto estructurales como espectroscópicas que provoca la enclatración de las moléculas, mostrando la gran utilidad del empleo de las curvas COD propuestas en el primer capítulo para el estudio de las interacciones débiles en clatratos.

En el tercer capítulo se aborda un análisis cuantitativo de las interacciones débiles presentes en los clatratos de Hofmann estudiados en el segundo capítulo mediante cálculos *ab initio* sobre modelos bimoleculares. De este modo convertimos el sólido en un sistema molecular, y se determinan en él los valores de las energías de interacción para los sistemas derivados de los clatratos de Hofmann. Asimismo, se realiza un estudio de la influencia de los sustituyentes del anillo aromático en la estabilidad de los clatratos, intentando obtener unos criterios de estabilidad para los clatratos en función de parámetros experimentales disponibles para un gran número de sustituyentes.

El cuarto capítulo está dedicado al estudio de unos clatratos recientemente sintetizados derivados, de los de Hofmann, formados por una red anfitrión de $\text{Cd}(\text{CN})_2$ dentro de la cual se sitúan moléculas no aromáticas como tetracloruro de carbono y neopentano. Estas dos moléculas son especialmente interesantes debido a que forman clatratos con un comportamiento diferente. El neopentano forma un clatrato con una orientación de la molécula bien determinada, mientras que en el clatrato de tetracloruro de carbono la molécula no presenta una orientación fija. Este diferente comportamiento presagia la diferente naturaleza de las

interacciones débiles presentes en ambos clatratos. Además el análisis de estos clatratos permite el estudio de interacciones débiles con moléculas no aromáticas, a diferencia de los clatratos de los capítulos precedentes. En este capítulo, nuestro estudio se centra tanto en el análisis cualitativo como cuantitativo de las interacciones débiles existentes en ambos clatratos.

El quinto capítulo presenta el estudio de una familia de compuestos de intercalación formados por fluoruros alcalinos intercalando moléculas de halógeno, centrándonos en el estudio del compuesto más conocido de esta familia, el CsF·Br₂. El interés de estos compuestos de intercalación reside en la presencia de un sólido inorgánico con estructura tridimensional como el CsF actuando como anfitrión, ya que habitualmente la red anfitrión en los compuestos de intercalación está formada por una estructura bidimensional unida mediante interacciones débiles que facilita la intercalación. Se ha realizando inicialmente un análisis cualitativo de las interacciones débiles existentes, profundizando el estudio posteriormente a un nivel cuantitativo empleando tanto modelos periódicos como no periódicos en el cálculo. Asimismo, se ha realizado un estudio comparativo de la estabilidad de los compuestos de intercalación para los diferentes fluoruros alcalinos, ampliándolo también para las diferentes moléculas de halógeno.

CAPITULO 1

CURVAS COD E INTERACCIONES DEBILES EN ESTADO SOLIDO

Introducción

Curvas COD (Crystal Orbital Displacement)

Interacción iónica : NaCl

Sistemas con enlaces covalentes e iónicos : NaP y SrSb₂

Distorsión de Peierls en el poliacetileno

Hibridación e interacciones d^{10} - d^{10} en el CuP₂

Adhesiones metal-cerámica

Apéndice

Referencias

Para el análisis de la estructura electrónica en estado sólido, la representación gráfica usada más frecuentemente es la densidad de estados¹ (DOS), donde tenemos representados el número de niveles electrónicos del sistema en función de la energía $n(\epsilon)$. A partir de las diferentes proyecciones que podemos realizar de la DOS, podemos asignar los niveles que aparecen en la gráfica a los átomos u orbitales que forman el sistema, facilitando la comprensión de la estructura electrónica^{2,3}. Además, los diagramas de poblaciones de solapamiento⁴ (Crystal Orbital Overlap Population, abreviado COOP) proporcionan información del carácter enlazante o antienlazante de los diferentes niveles energéticos. La realización de cálculos ab initio en sólidos con un formalismo de tipo Hartree-Fock es posible para semiconductores y aislantes⁵, pero su aplicación está limitada a cristales de alta simetría y celdas unidad relativamente pequeñas. Para estos casos generalmente los diagramas de densidad de estados son todavía suficientes para analizar un gran número de problemas de interés químico.

Sin embargo, si se pretenden analizar interacciones débiles en estado sólido desde un punto de vista orbital, como por ejemplo las presentes en un cristal iónico o interacciones anfitrión-huésped en un clatrato, utilizando este tipo de representaciones (DOS y COOP), observamos que las diferencias que se producen, antes y después de la interacción, son muy pequeñas y difícilmente observables en este tipo de gráficas. Ello impide que este tipo de representaciones sean de gran utilidad para el estudio de las interacciones débiles.

Curvas COD (Crystal Orbital Displacement)

Para analizar interacciones débiles podemos construir un nuevo tipo de curvas que nos muestre mejor las modificaciones que se producen en la estructura electrónica del sólido. Si consideramos un sólido S como la unión de dos subredes A y B que interactúan débilmente, podemos analizar las variaciones en la densidad de estados de cada subred (o de sus componentes) cuando la combinamos con la otra subred. Así podemos definir tales variaciones como una función de desplazamiento orbital (Crystal Orbital Displacement, abreviado COD):

$$\Delta_i^A(\epsilon) = n_i^S(\epsilon) - n_i^A(\epsilon) \quad [1]$$

donde $n_i^S(\epsilon)$ es la i -ésima contribución a la DOS del sólido S y $n_i^A(\epsilon)$ es la i -ésima contribución a la DOS de la subred A. Diversas funciones COD pueden definirse

dependiendo de que las contribuciones i a la DOS, sean de orbitales atómicos, o de fragmento, o de átomos de la celda unidad, o conjuntos de todos ellos.

Para darle significado físico a la función COD es necesario que las contribuciones de la DOS hayan sido previamente normalizadas, según se indica en la ecuación [2],

$$\int_{-\infty}^{+\infty} n_i^S(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{-\infty}^{+\infty} n_i^A(\varepsilon) d\varepsilon = N \quad [2]$$

donde N es el número total de orbitales por celda unidad de la contribución i . Debido a esta normalización la curva COD tendrá las siguientes propiedades:

$$\lim_{E \rightarrow \infty} \left[\int_{-\infty}^E \Delta_i(\varepsilon) d\varepsilon \right] = 0 \quad [3]$$

$$\Delta_i(+\infty) = \Delta_i(-\infty) = 0 \quad [4]$$

La función COD es un tipo de representación que se puede comparar con la comúnmente empleada en los mapas de densidad electrónica, al representar la densidad de deformación como diferencia de las densidades del sistema menos la densidades atómicas. De este modo se elimina de la función la parte que no sufre variaciones con la interacción, facilitando el análisis de los efectos de la interacción.

Estudiaremos en primer lugar un sistema hipotético S formado por dos subredes A y B , la subred A formada por una banda ocupada y la B por una banda vacía. En la figura 1 se representa los niveles de A como el área sombreada mientras los niveles de B son el área en blanco. El efecto de la interacción entre A y B es estabilizar la mayoría de los niveles ocupados A , y mezclar algunos niveles de B con la banda ocupada A (pasando a estar ocupados). Asimismo mayoritariamente las bandas B se desestabilizan incorporando algunos niveles de A .

Si usamos la definición de función COD para la subred A obtenemos la curva que se muestra en la figura 1: a energías bajas aparece un pico que indica la presencia de niveles de A no presentes a estas energías en la subred A aislada. A continuación, un pico negativo situado a energía más alta detecta la ausencia de niveles en el sólido que están presentes en la subred A aislada. La presencia de ambos picos indica la estabilización de la banda correspondiente a la subred A . Finalmente un pico pequeño situado a altas energías corresponde a la presencia de niveles de A mezclados con la banda vacía. Un análisis del mismo tipo para la función COD de

la subred B indicaría un comportamiento inverso, esto es una desestabilización de la banda.

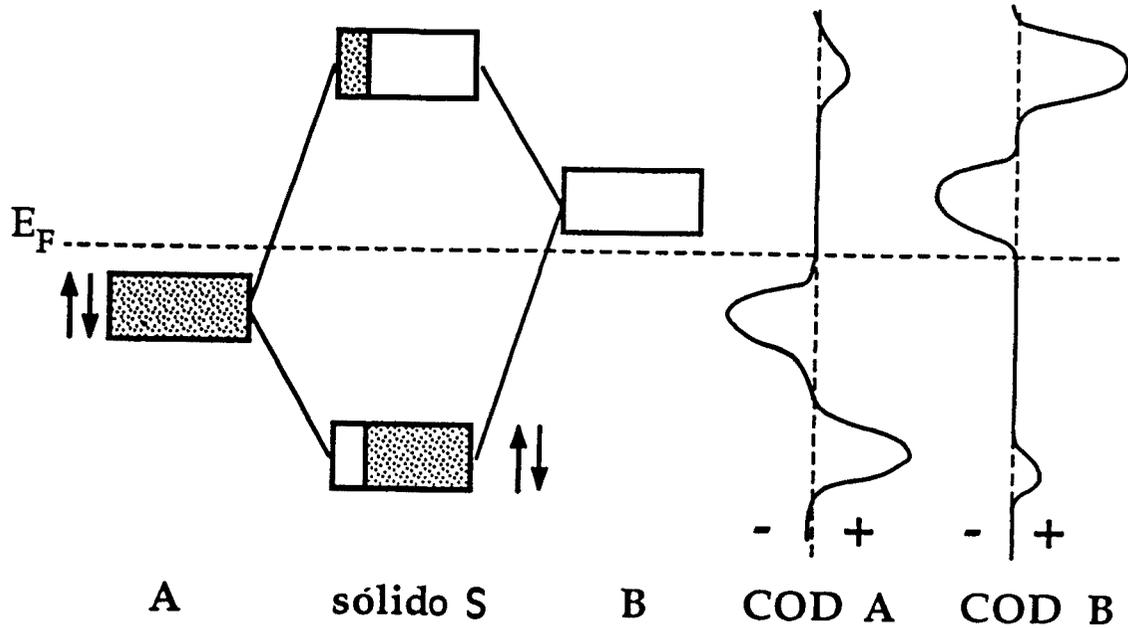


Figura 1. Diagrama de bloques para la interacción entre una banda ocupada de una subred A y una banda vacía de una subred B. Las zonas sombreadas en los bloques del sólido S representan la participación de los orbitales de la subred A, y las zonas blancas la participación de los orbitales de la subred B. Además se muestran las correspondientes curvas COD de los niveles de cada subred. E_F representa el nivel de Fermi.

Con las curvas COD podemos observar el desplazamiento de los niveles electrónicos al producirse la interacción, pero asimismo es interesante obtener información del comportamiento dador-aceptor de las subredes. En el ejemplo analizado, la subred A se comporta como dadora, y la cantidad de densidad electrónica transferida a la subred B viene indicada por la intensidad del pico situado por debajo del nivel de Fermi en la curva COD de la subred B (esto es, por la cantidad de niveles "blancos" en la banda ocupada). En general si se quiere analizar la transferencia de densidad electrónica entre las dos subredes sería necesario hacer un balance de la variación de la ocupación de niveles electrónicos. Esta magnitud que puede visualizarse mediante la representación de la función

$\Omega_i(\epsilon)$, dada por la ecuación [5] (Integrated Crystal Orbital Displacement, abreviado ICOD):

$$\Omega_i(E) = \int_{-\infty}^E \Delta_i(\epsilon) d\epsilon \quad [5]$$

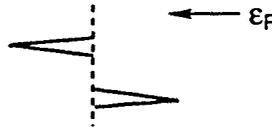
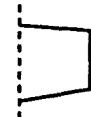
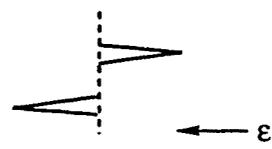
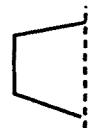
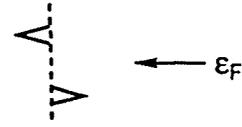
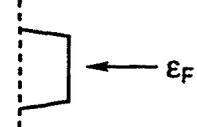
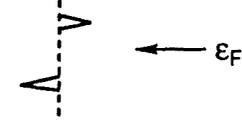
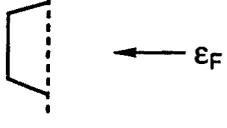
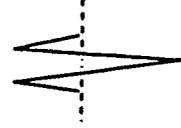
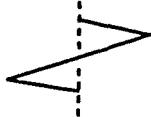
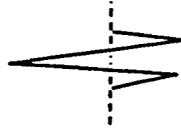
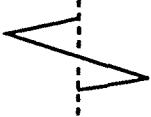
El valor de la curva ICOD en el nivel de Fermi para un orbital, átomo, fragmento molecular o subred, $\Omega_i(\epsilon_F)$, representa la ganancia de densidad electrónica por la interacción entre las dos subredes que forman el cristal. El valor de la curva ICOD nos indicará el carácter dador o aceptor excepto en algunos sistemas donde tengamos variaciones en las ocupaciones de las subredes. En estos sistemas se producirán transferencias de densidad electrónica adicionales entre subredes, y $\Omega_i(\epsilon_F)$ sólo indicará la pérdida o ganancia de niveles, pero no aportará datos sobre la transferencia de densidad electrónica. Posteriormente analizaremos un ejemplo de sistema en que se produce esta situación (adhesiones metal-cerámica).

Después de introducir los conceptos simples de función COD e ICOD, nos planteamos si es posible realizar una descripción sencilla de todos los efectos que se producen en las bandas al interaccionar dos subredes. Si nos centramos en una subred, los efectos que pueden producirse en ella por la interacción con la otra subred que forma el sólido son, desde el punto de vista de las bandas, los siguientes:

- 1) - estabilización (o desestabilización) de la banda
- 2) - mezcla de estados con la otra subred
- 3) - variación en la anchura de la banda

Aunque estos efectos aparecen combinados en los casos reales, empezaremos estudiándolos separadamente para facilitar el análisis. Algunos ejemplos simplificados se muestran en el esquema I. En primer lugar consideraremos únicamente una estabilización (o desestabilización) de una banda representada en 1a (1b), en la cual todos los niveles de la banda se han desplazado la misma cantidad. La aparición de niveles en el sólido a más baja energía que en la subred debido a la estabilización aparece reflejada por un pico positivo en la curva COD, mientras la ausencia de niveles en el sólido correspondientes a la situación de la banda en la subred da lugar a un pico negativo. La diferencia de energía entre el pico negativo y el positivo es una medida de la estabilización de la banda y consecuentemente de la fuerza estabilizante de la interacción. La misma magnitud también se refleja en la anchura del pico de la curva ICOD correspondiente. En el

caso de la desestabilización (1b) se obtiene un esquema similar al anterior pero con los picos invertidos.

BANDAS	COD	ICOD
1 a Estabilización 		
1 b Desestabilización 		
2 a Transferencia electrónica (aceptor) B   A  	B 	B 
2 b Transferencia electrónica (dador) B   A  	A 	A 
3 a Estrechamiento 		
3 b Ensanchamiento 		

Esquema I

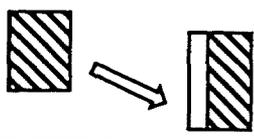
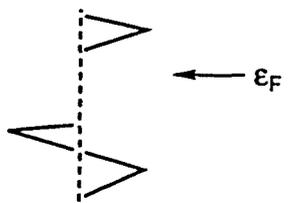
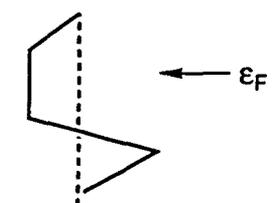
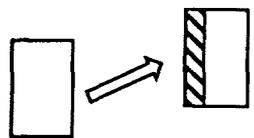
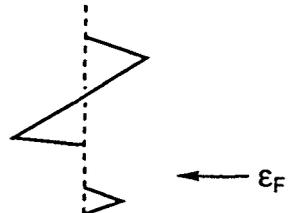
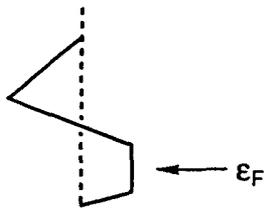
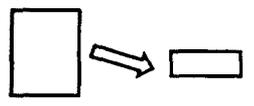
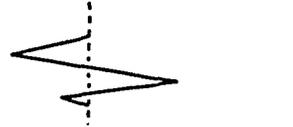
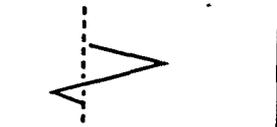
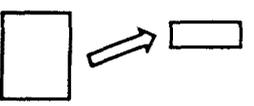
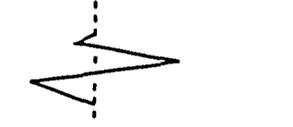
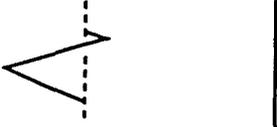
El segundo caso hipotético es la mezcla de estados sin cambio en la energía de las bandas. Los niveles centrados en la subred A se representan en los diagramas de bloques de 2a y 2b por una área sombreada, y los centrados en B por una área blanca. La mezcla de algunos estados de B con la banda de la subred A se refleja en la curva COD de B como un pequeño pico positivo en la región de energías correspondiente. Consecuentemente, el número de estados de B en la banda "B" disminuye, y un pequeño pico negativo aparece en la zona de energías correspondientes a la banda B. Si la banda A esta llena y la B vacía, esta mezcla de estados supone una transferencia de densidad electrónica de A a B. La cantidad de carga transferida viene dada por el valor de la curva ICOD en el nivel de Fermi, siendo positiva para el aceptor y negativa para el dador. A pesar de las analogías existentes entre los casos 1a y 2a, ambos casos pueden ser unívocamente identificados debido a que (i) los picos en 2a tienen menor intensidad, y (ii) la posición relativa al nivel de Fermi es diferente. La anchura del pico de la curva ICOD en este caso es una medida de la diferencia de energía entre las dos bandas que interaccionan.

Finalmente, un estrechamiento (o ensanchamiento) de una banda produciría una curva COD que presenta una forma característica, de W que se muestra en 3a (3b). Uno de los aspectos que deben tratarse con cuidado es la dependencia de las anchuras de las bandas con el número de puntos-k empleados en el cálculo. Ya que en algunos casos, como veremos posteriormente, cambios en la anchura de la banda pueden ser un artificio debido a la integración de la DOS con pocos puntos-k.

Los casos 3a y 3b corresponden a situaciones donde varía el solapamiento en la banda al producirse la interacción para la formación del sistema total, variando la anchura de la banda. Las curvas COD presentan una forma característica, de W con el pico central de dimensión doble que los laterales, invertida o no según se trate de estrechamiento o ensanchamiento.

Ahora, una vez analizados los tres efectos por separado, podemos aumentar la complejidad y estudiar los efectos combinados. Esto se ilustra en el esquema II, para cuatro casos: estabilización (o desestabilización) con mezcla de estados 4a (4b) y estabilización (o desestabilización) combinado con un estrechamiento de la banda 5a (5b). El diagrama 4a muestra un pico positivo por encima del nivel de Fermi típico de una interacción dador-aceptor. Además el doble pico positivo-negativo situado bajo el nivel de Fermi es el característico para la estabilización de una banda. El signo de los valores de la curva ICOD en el nivel de Fermi en los

diagramas 4a y 4b indican el carácter dador (negativo) y aceptor (positivo) respectivamente de las bandas. En el diagrama 5a se observa el doble pico positivo-negativo debido a la estabilización de la banda, con la inclusión de un pequeño pico negativo por el estrechamiento de la banda, obteniéndose la forma característica en W de los diagramas de estrechamiento (ver 3a), siendo en este caso la forma asimétrica debido a la simultánea estabilización de la banda.

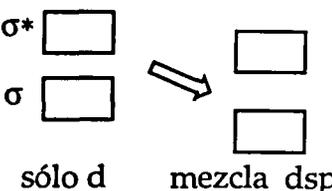
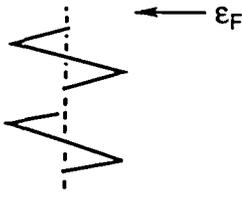
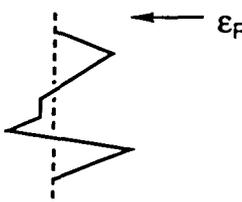
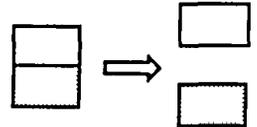
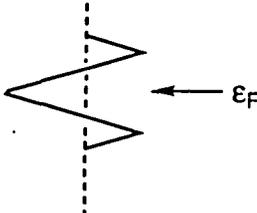
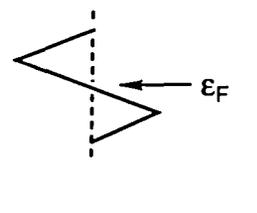
BANDAS	COD	ICOD
4a Transf. electron. (D) + estabilización 		
4 b Transf. electron. (A) + desestabilización 		
5 a Estabilización + estrechamiento 		
5 b Desestabilización + estrechamiento 		

Esquema II

El uso de curvas COD e ICOD no esta limitado al estudio de interacciones entre dos subredes. Podemos pensar otros sistemas en los cuales pueden ser un instrumento útil para la comprensión de sus estructuras electrónicas. En el estudio de las distorsiones estructurales se puede calcular la densidad de estados antes y después de la distorsión, definiendo las curvas COD de un modo ligeramente distinto:

$$\Delta_i(\epsilon) = n_i^D(\epsilon) - n_i^R(\epsilon) \quad [6]$$

donde $n_i^R(\epsilon)$ es la i -ésima contribución a la DOS en el sistema regular y $n_i^D(\epsilon)$ es la i -ésima contribución a la DOS en el sistema distorsionado. Otra posible aplicación de las curvas COD que se discutirá posteriormente es el estudio de los efectos de la hibridación orbital, en este caso definiremos las curvas COD como la diferencia de la densidad de estados de un sistema incluyendo o no un conjunto específico de orbitales atómicos.

BANDAS	COD	ICOD
<p>6 Interacciones d^{10}-d^{10}</p>  <p>σ^* </p> <p>σ </p> <p>sólo d</p> <p></p> <p></p> <p></p> <p>mezcla dsp</p>		
<p>7 Distorsión de Peierls</p> 		

Esquema III

Los diagramas correspondientes a los dos nuevos casos de curvas COD se muestran en el esquema III. Una distorsión de Peierls presentaría una forma de W (7), con un pico negativo centrado en el gap abierto por la distorsión. El efecto de la hibridación de los orbitales s+p con una banda d se observa en (6), con cuatro picos de signos alternativos (posteriormente se discutirá con más detalle este caso).

En los siguientes apartados se estudian unos ejemplos mediante cálculos de tipo extended Hückel tight-binding (EHTB), en los cuales podemos apreciar la forma de las curvas COD en sistema reales, y cómo podemos extraer información sobre la estructura electrónica a partir de las curvas COD e ICOD. Los ejemplos que se analizarán a continuación son los siguientes:

- 1.- Un sólido iónico como el NaCl con una interacción débil (desde el punto de vista orbital) entre las subredes aniónica y catiónica.
- 2.- Interacciones iónicas entre subredes y enlaces covalentes dentro de las subredes , como en las fases de Zintl intermetálicas NaP y SrSb₂.
- 3.- Ejemplo típico de distorsión de Peierls como el poliacetileno.
- 4.- Un ejemplo de interacciones d¹⁰-d¹⁰, la interacción Cu-Cu en CuP₂.
- 5.- Aplicación a un estudio de superficies, contactos metal-cerámica.

Interacción iónica: NaCl

El cloruro sódico se ha escogido como primer ejemplo debido a su estructura simple (un átomo por celda elemental en cada subred), alta simetría y elevado carácter iónico. A pesar de la simplicidad del sistema, es un buen ejemplo para detectar el efecto de las interacciones en las curvas DOS, y compararlas con las curvas COD. El elevado carácter iónico del NaCl nos servirá para utilizar las curvas COD para detectar la débil interacción orbital que se produce en el sólido.

En la figura 2 están representadas las contribuciones de los átomos de Cl a la densidad de estados del NaCl, y a la densidad de estados de la subred de Cl. Sólo aparecen cambios pequeños debido a la interacción con la subred de Na, si comparamos ambos diagramas: (i) estrechamiento de la banda situada a menor energía; (ii) una pequeña contribución de los átomos de Cl en la banda vacía situada a altas energías (a partir de -3 eV).

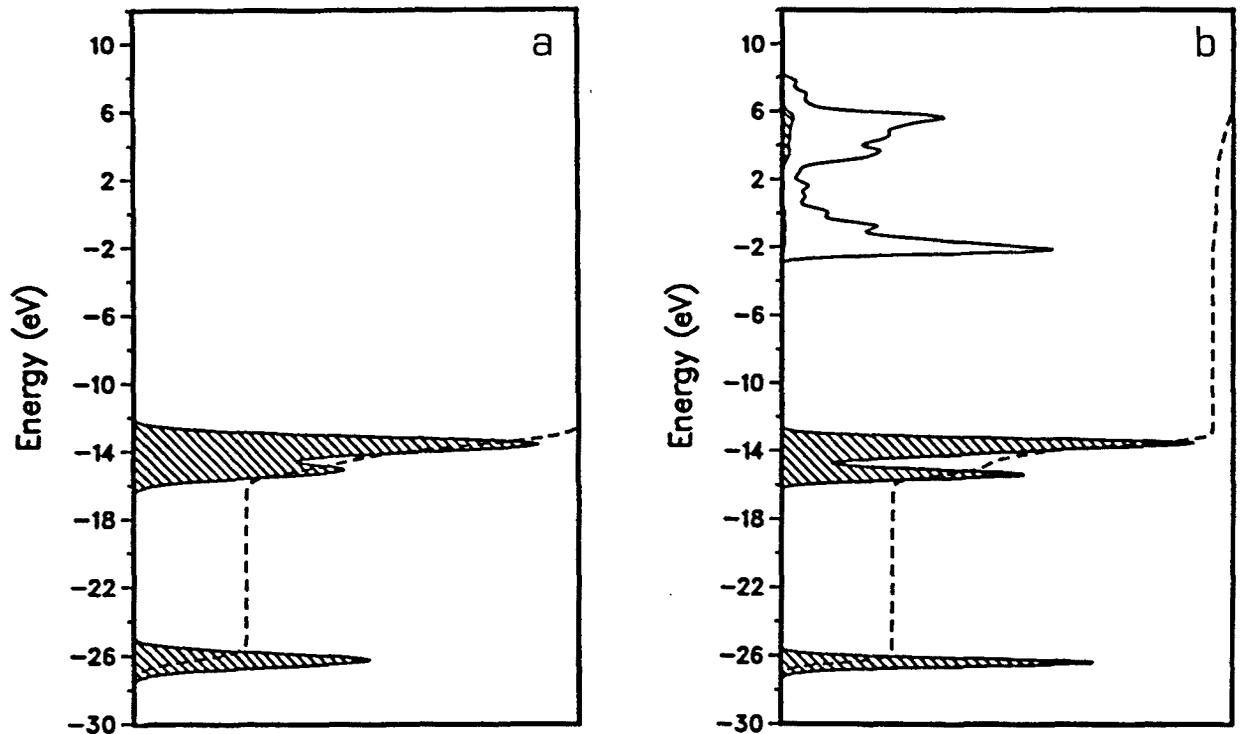


Figura 2. Densidad de estados de los orbitales atómicos 3s y 3p del Cl en (a) una subred de átomos de cloro, y (b) la red de NaCl.

Si hacemos la diferencia de las dos densidades de estados que están representadas en la figura 2, obtenemos la curva COD para la subred de átomos de Cl en el NaCl (figura 3). La presencia de picos en la curva COD detecta la existencia de interacción entre las subredes aniónica y catiónica. En la figura 3a, el pico en la región de la banda 3s del Cl (alrededor de -26 eV) puede identificarse con el diagrama 5a del esquema II, indicando simultáneamente una estabilización y un estrechamiento de la banda debido a la interacción con los iones Na^+ . Un comportamiento similar muestran las bandas 3p del Cl: cada subbanda 3p se estrecha y se desplaza a menores energías con la interacción con la subred de Na^+ . Además, comparando con el diagrama 2b debido a la presencia de estados del Cl por encima del nivel de Fermi se produce una transferencia de densidad electrónica desde la subred de Cl^- a la de Na^+ (confirmado por el valor negativo de la curva ICOD en el nivel de Fermi). Con lo cual vemos que en este caso se producirían variaciones en los tres efectos posibles sobre las bandas (estabilización, transferencia electrónica y cambio en la anchura de las bandas). Sin embargo, un análisis cuidadoso de las interacciones entre los orbitales en los puntos extremos de las bandas nos indica que prácticamente no deben producirse cambios en las anchuras de las bandas por la interacción con la subred Na^+ . De hecho, este estrechamiento en las bandas es un artificio del cálculo que puede evitarse seleccionando un conjunto mayor de

puntos-k para el cálculo de la DOS. En la figura 3 se comparan las curvas COD obtenidas con 20 puntos-k (3a) y con 84 puntos-k (3b), en la cual no aparece una forma característica en W debida al estrechamiento de la banda, solo dos picos de signos positivo-negativo típicos de la estabilización como en el diagrama 1a. Sin embargo, siguen manteniéndose los otros dos efectos: la estabilización y la transferencia electrónica.

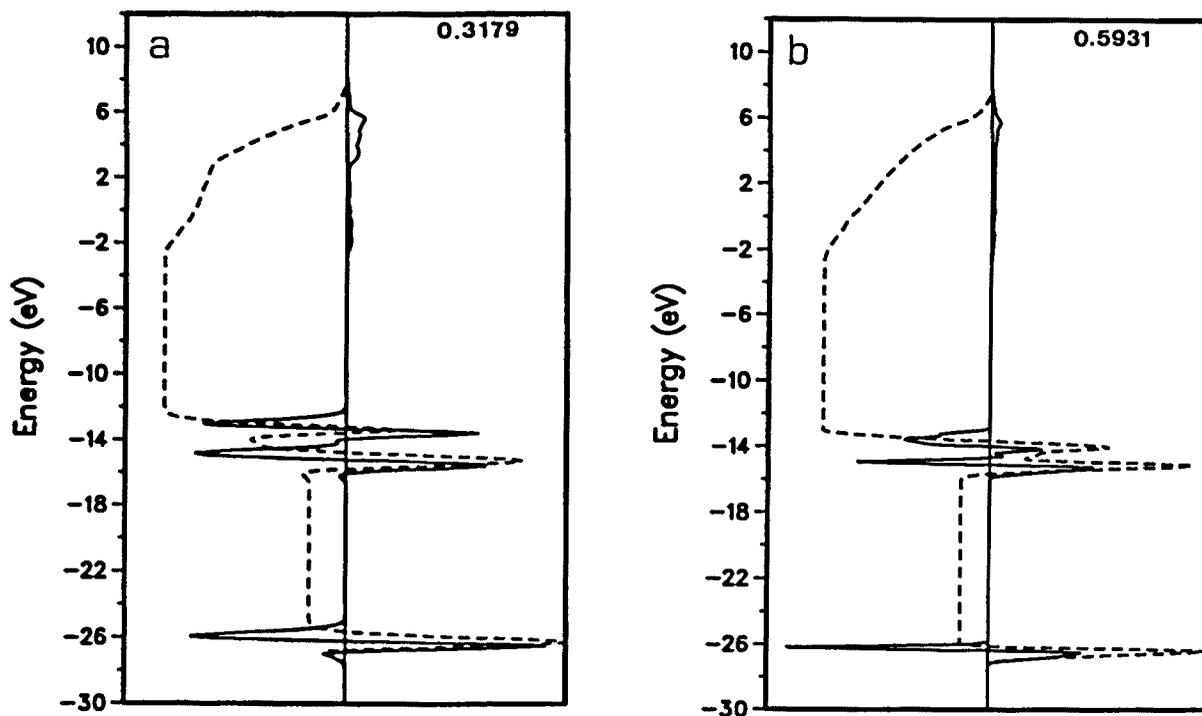


Figura 3. Curvas COD (—) e ICOD (---) para los orbitales atómicos del Cl en el NaCl. La gráfica (a) ha sido obtenida con un conjunto de 20 puntos-k, la (b) con 84 puntos-k. El máximo de la escala para la curva COD corresponde con el número indicado arriba en la esquina derecha.

Si observamos la curva ICOD vemos que toma valores negativos indicando una transferencia de la subred de Cl^- sobre la de Na^+ . Se observa que la variación en los valores de la curva ICOD para energías próximas a las de las bandas 3p del Cl es mayor que la que se produce para la banda 3s, esto indica una mayor transferencia por parte de los orbitales de tipo 3p que del orbital 3s. El valor de la carga transferida del $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Na}^+$ es el doble del valor de la curva ICOD en el nivel de Fermi $\Omega(\epsilon_F)$ (debido a que hemos normalizado las DOS con el número de orbitales por celda no con el de electrones, ecuación [2]), en este caso es 0.30 electrones por átomo. Además recordemos que la anchura de los picos en la curva ICOD es una medida de la estabilización de las bandas, los picos presentes en la figura 3 son

bastante estrechos, indicando una débil estabilización de las bandas por una interacción de tipo orbital.

Sistemas con enlaces covalentes e iónicos: NaP y SrSb₂

En este apartado se pretende analizar dos sistemas en los cuales existe una subred de átomos de P y Sb, con enlaces covalentes P-P y Sb-Sb formando cadenas, que a su vez forman un enlace predominantemente iónico con los cationes Na⁺ y Sr²⁺. En el caso del SrSb₂ se trata de cadenas planas en zigzag⁶ (ver figura 4a), mientras que en el caso del NaP son cadenas en espiral⁷ (figura 4b). Ambos compuestos son fases de Zintl, si consideramos cadenas X_nⁿ⁻ (siendo X=P, Sb) y la forma de la cadena en cada caso implica un tipo de hibridación diferente para el átomo X. La utilización de las curvas COD será útil para analizar la transferencia de densidad electrónica que se produce entre las cadenas de P y Sb a la de los cationes metálicos, e identificar qué tipo de bandas intervienen en la transferencia electrónica.

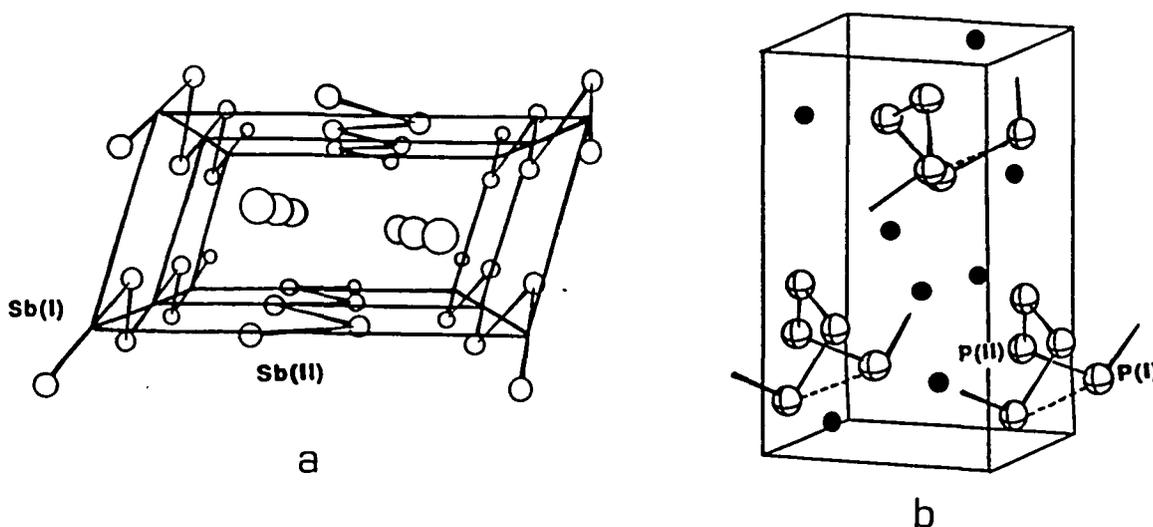


Figura 4. Vista en perspectiva de la estructura del SrSb₂ (a) y del NaP (b).

Si analizamos la estructura del SrSb₂ vemos que existen dos clases de cadenas, Sb(I) y Sb(II). En las cadenas con átomos de Sb(I) intervienen en dos tipos de enlace diferentes: cada átomo de Sb está coordinado covalentemente a otros dos átomos Sb(I) (distancia Sb(I)-Sb(I) = 2.895 Å), y además enlazado iónicamente con el Sr (distancia más corta Sb(I)-Sr = 3.406 Å). El Sb(I) tiene un número de coordinación 4 respecto al Sr (disposición tetraédrica). En el caso del Sb(II) las cadenas de Sb son también planas (distancia Sb(II)-Sb(II) = 2.919 Å). La diferencia con el Sb(I) es el

número de coordinación respecto al Sr que es 6 (disposición en prisma trigonal, distancia más corta Sb(II)-Sr = 3.379 Å).

En el caso del SrSb_2 , el Sb tiene una hibridación próxima a sp^2 (el ángulo entre Sb es 95° , menor que 120° debido a la repulsión del par solitario). En la figura 5a aparecen 3 grupos de bandas ocupadas; las dos bandas inferiores corresponden básicamente a niveles s del Sb, ambos con carácter enlazante Sb-Sb debido a la hibridación del orbital s con los p que se produce en compuestos con cadenas⁸. La banda situada entre -11 y -5 eV corresponde básicamente a orbitales p del Sb, presentando carácter π enlazante Sb-Sb entre -11 y -8 eV, y π^* entre -8 y -5 eV. Las bandas correspondientes a los orbitales p_x en la dirección de la cadena son antienlazantes Sb-Sb y están situadas a energías muy altas (aproximadamente a +1 eV). El orbital p perpendicular al plano de la cadena (el p_y en el caso de Sb(I) y el p_z para el Sb(II)) no intervienen en los enlaces Sb-Sb y, como se muestra en la siguiente proyección de la DOS (figura 5a), aparece situado predominantemente en la zona de mayor energía de la banda p, justo por debajo del nivel de Fermi.

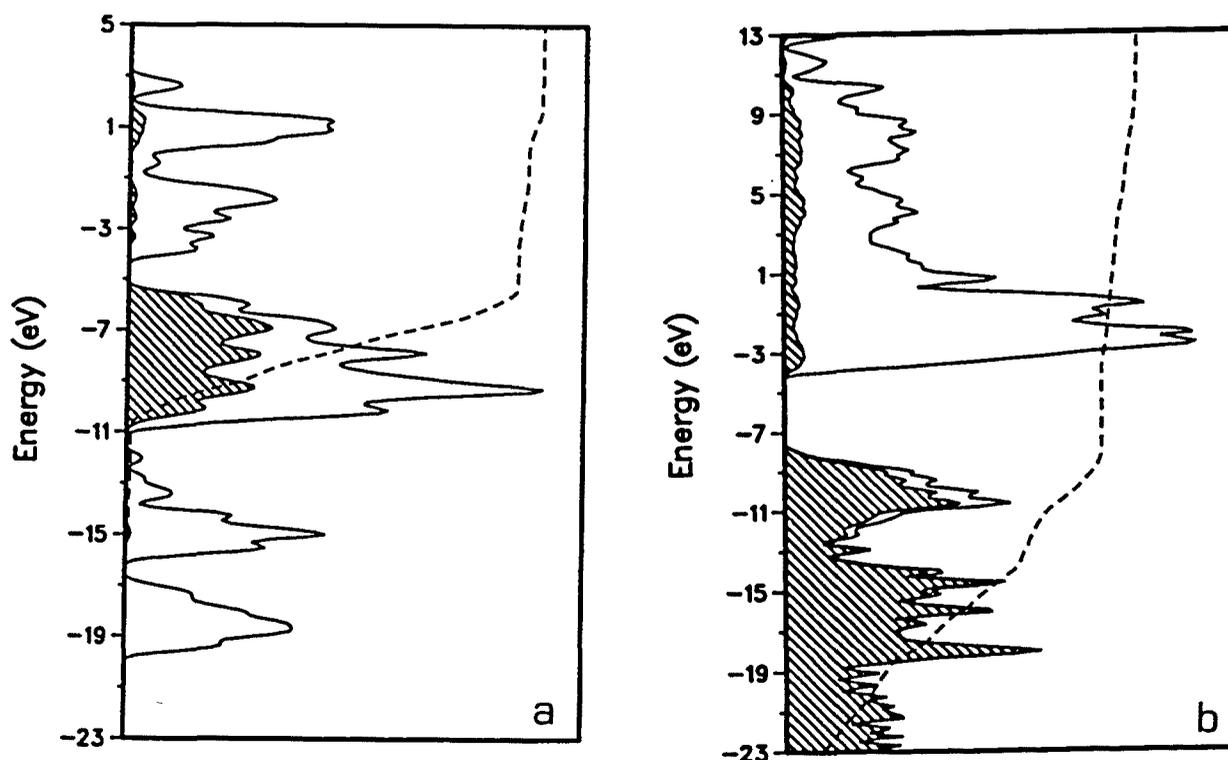


Figura 5. Densidad de estados total y contribución de los orbitales 5p del Sb perpendiculares a la cadena (área sombreada) en el SrSb_2 (a). Densidad de estados total y contribución de los átomos de P (área sombreada) en el NaP (b).

En las cadenas de NaP, el ángulo entre átomos de P es de aproximadamente 112° y la cadena no es plana. Dentro de la estructura hay dos tipos de átomos de P

distintos, pero a diferencia del SrSb_2 están situados alternativamente en la misma cadena. El número de coordinación del P respecto al Na, $8(6+2)$ para P(I) y $9(5+4)$ para P(II). En el NaP las bandas ocupadas, situadas entre -25 y -8 eV (figura 5b) aparecen como una banda continua debido a la geometría de la cadena.

Si representamos la curva COD para los orbitales p del Sb perpendiculares al plano de la cadena de SrSb_2 (figura 6a), observamos unos picos intensos de signos alternados en la zona entre -11 y -5 eV típicos de un esquema de estabilización de las bandas. Por encima de -3 eV aparecen picos pequeños de signo positivo por la mezcla con las bandas vacías del Sr. El valor negativo de la curva ICOD en el nivel de Fermi nos indica que se trata de niveles con carácter dador respecto a las bandas del Sr (diagrama 2b, esquema I). Estos orbitales tienen carácter antienlazante Sb-Sb, cerca del nivel de Fermi, por lo que la pérdida de ocupación produce el fortalecimiento del enlace en la cadena de átomos de Sb y la estabilización del sistema. En otras palabras, la donación de densidad electrónica de los orbitales π^* de la cadena Sb_n^{n-} hacia las cationes, conduce a una situación de dobles enlaces Sb-Sb deslocalizados a lo largo de la cadena.

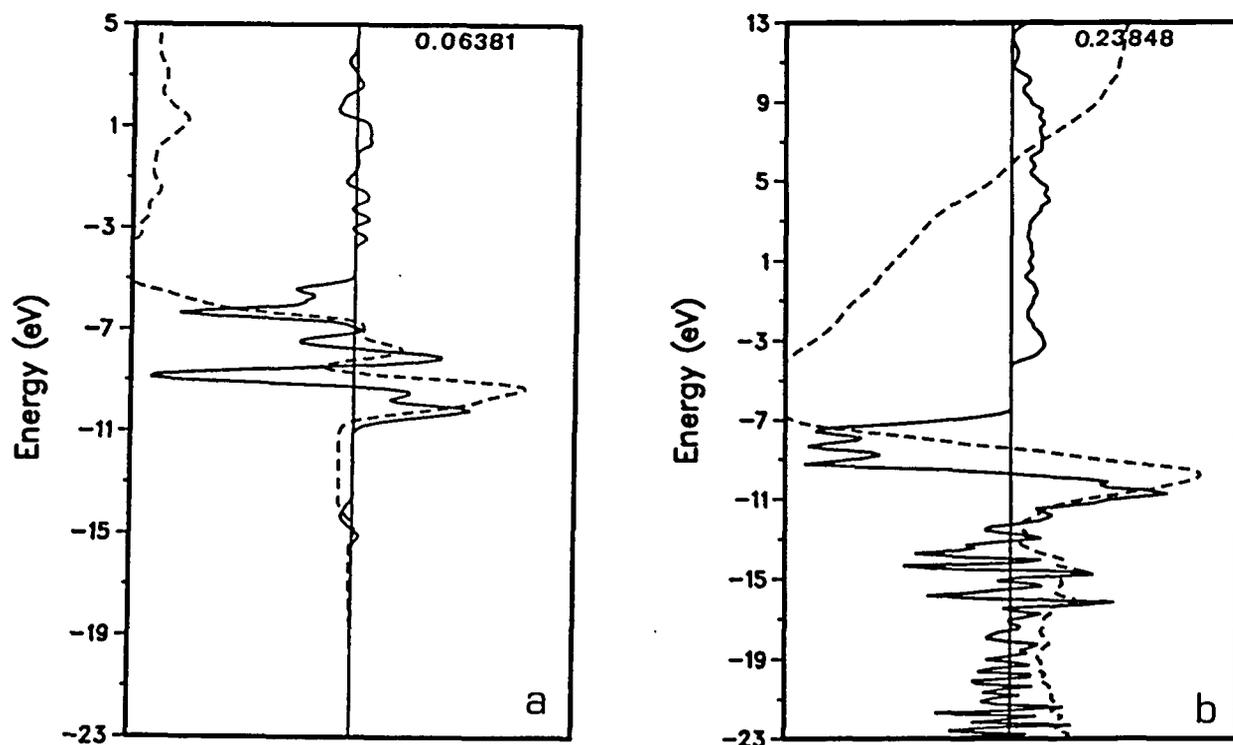


Figura 6. Curvas COD (—) e ICOD (---) para los orbitales 5p del Sb perpendiculares a la cadena en el SrSb_2 (a). Curvas COD (—) e ICOD (---) para los orbitales 3s y 3p de los átomos de P en el NaP (b). El máximo de la escala para la curva COD corresponde con el número indicado en la esquina superior derecha.

En la figura 6b se muestra la curva COD para todos los átomos de P en la estructura del NaP, en este caso debido a la geometría de la cadena no hay un solo orbital atómico que sea el responsable principal de la transferencia a la subred de cationes como en el caso del SrSb₂ (donde los orbitales p perpendiculares intervienen en un 70% de la transferencia total). En la zona comprendida entre -23 y -12 eV se observan multitud de picos pequeños de signo alternado en la curva COD, pero la curva ICOD tiene valor positivo. Esto nos indicaría un caso de estabilización de estas bandas según el diagrama 1a (esquema I). A partir de -12 eV, encontramos un pico grande positivo, a continuación uno negativo antes del nivel de Fermi (alrededor de -7 eV), y después por encima del nivel de Fermi una banda ancha en el intervalo de energías de las bandas vacías del Sr. Es fácil identificar estos tres grupos de bandas con las del diagrama 4a del esquema II, indicándonos que se produce una estabilización de las bandas mayoritariamente 3p del P situadas entre -12 y -7 eV, junto con una transferencia de densidad electrónica desde ellas a las bandas vacías del Sr.

Tabla I. Cargas atómicas y valores de poblaciones de solapamiento en los compuestos SrSb₂ y NaP.

	SrSb ₂		NaP		
	subred Sb _n ⁿ⁻	SrSb ₂		subred P _n ⁿ⁻	NaP
Cargas atómicas					
Sb(I)	-0.97	-0.63	P(I)	-1.01	-0.52
Sb(II)	-1.03	-0.50	P(II)	-0.99	-0.61
Sr	-	+1.13	Na(I)	-	+0.61
			Na(II)	-	+0.52
COOP(ε_F)					
Sb(I)-Sb(I)	0.502	0.525	P(I)-P(II)	0.462	0.690
Sb(II)-Sb(II)	0.492	0.485			

En el NaP y el SrSb₂, por la forma de las curvas COD, se produce una transferencia de densidad electrónica desde las subredes aniónicas a las catiónicas. Esto también puede apreciarse en los valores de las ocupaciones de la tabla I. Los valores obtenidos indican que las transferencias por átomo de P ó Sb son similares en ambos compuestos. Si comparamos NaP y SrSb₂, el P es más electronegativo que el

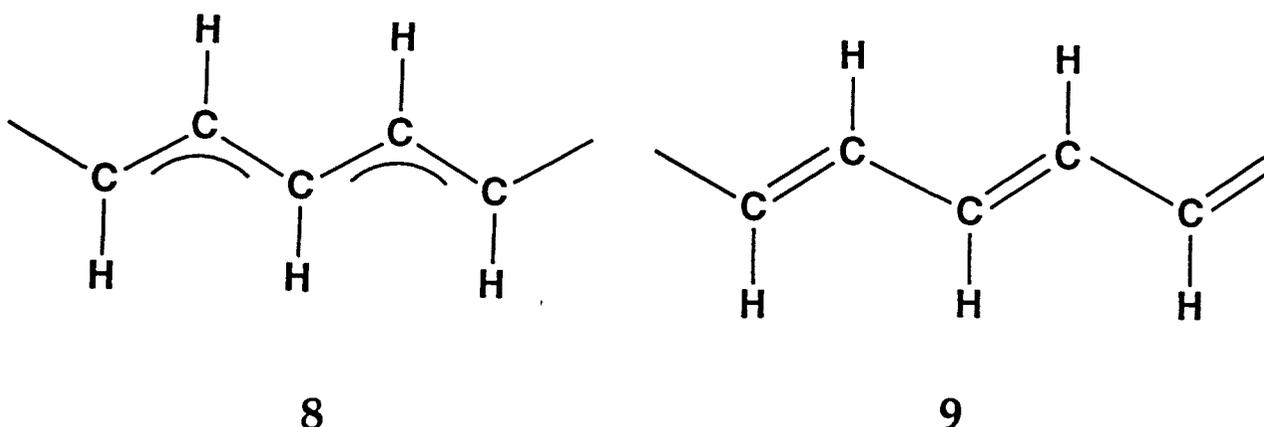
Sb, de este modo la transferencia de carga debería ser menor en el NaP. Pero los últimos niveles ocupados antes del nivel de Fermi son σ antienlazantes P-P en el caso del NaP (hibridación sp^3), y π^* en el $SrSb_2$ (hibridación sp^2+p), esto compensa la diferencia de electronegatividad.

Para las cadenas de Sb, a partir de los valores de la tabla I, se observa que la población de solapamiento varía poco con la interacción con la subred catiónica, incluso para el Sb(II) se produce una pérdida de población de solapamiento Sb-Sb. Este hecho se refleja en la mayor distancia experimental Sb-Sb de las cadenas de Sb(II) (2.919 Å) respecto al Sb(I) (2.895 Å). En los valores de la poblaciones de solapamiento podemos observar claramente la diferente naturaleza de los electrones transferidos: en el caso del $SrSb_2$ son electrones débilmente antienlazantes Sb-Sb y las variaciones de las poblaciones de solapamiento son pequeñas. Aunque en el caso del NaP la transferencia electrónica por átomo de la cadena es similar a la del $SrSb_2$, la variación de la población de solapamiento es un orden de magnitud mayor que para el $SrSb_2$ debido al mayor carácter antienlazante P-P de los niveles dadores.

Distorsión de Peierls en el poliacetileno

En el poliacetileno, la distorsión de Peierls puede ser fácilmente detectada comparando la estructura de bandas del sistema unidimensional antes y después de la distorsión⁹ y en un principio no parece necesario el análisis de las curvas COD para este sistema. Pero en este apartado veremos que las curvas COD ilustran aspectos adicionales sobre la naturaleza de los orbitales que intervienen en la distorsión de Peierls. Por otro lado, si se quieren estudiar distorsiones que generen transiciones metal-metal, los efectos electrónicos no pueden estudiarse mediante diagramas de dispersión o de densidad de estados, y el uso de funciones COD sería útil en estos casos.

En este caso escogemos como subsistemas para obtener la curva COD, la estructura ideal del poliacetileno con todos los enlaces C-C iguales (8) (sin distorsión), y la estructura con los enlaces alternativamente dobles y sencillos C-C (9) (con distorsión). La diferencia de DOS la calcularemos para las bandas correspondientes a los orbitales del sistema π (perpendicular al plano del polímero), ya que como es sabido son las que están asociadas a la distorsión.



En la figura 7 podemos observar las proyecciones de la DOS para los orbitales del sistema π perpendicular al plano del polímero en las dos estructuras. En la figura 7b, la estructura está distorsionada, y se rompe la degeneración en el punto X de la zona de Brillouin apareciendo un gap entre las bandas enlazante y antienlazante. Este gap refleja la estabilización de los niveles justo debajo del nivel de Fermi y la desestabilización de los colocados justo encima. En contraste, en la figura 7a hay un continuo en la DOS de la cadena regular debido a la degeneración de las bandas.

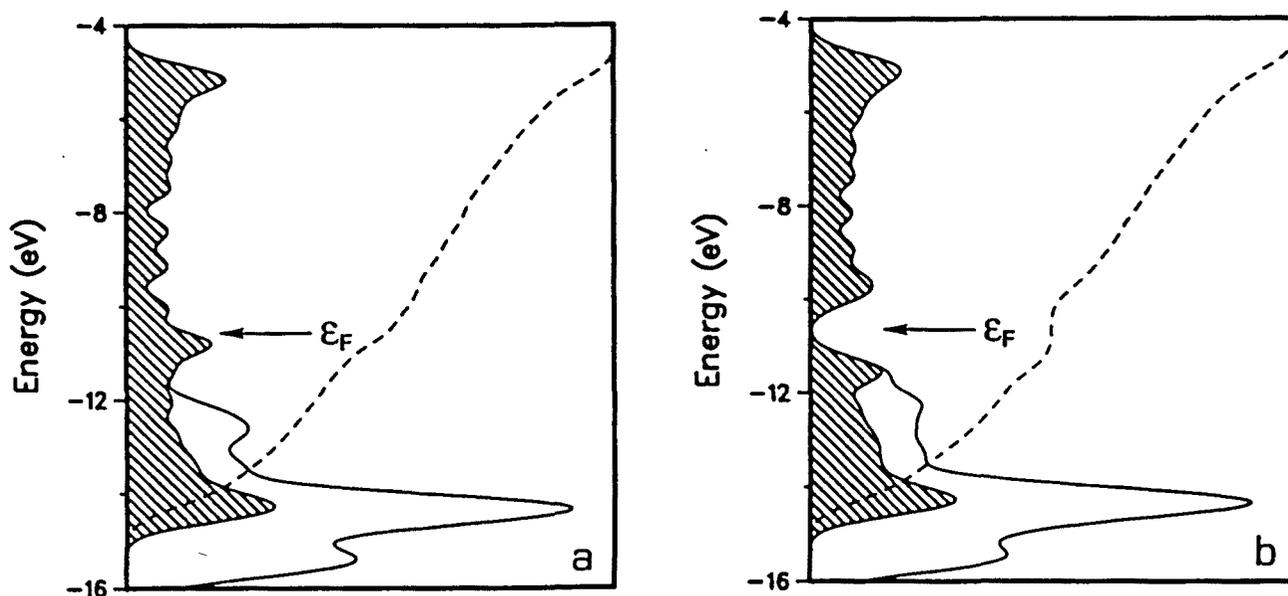


Figura 7. Densidad de estados total del poliacetileno y contribución de los orbitales π (área sombreada) en una cadena regular (a) y distorsionada (b).

Si realizamos la resta de ambas DOS obtenemos la curva COD que se muestra en la figura 8. En esta gráfica se pueden apreciar las similitudes con el diagrama 6 del

esquema III correspondiente a un caso idealizado de distorsión del Peierls. Aparece un intenso pico negativo en la curva COD centrado en el gap de la estructura distorsionada. Un hecho significativo que no había sido indicado previamente es que las fluctuaciones que aparecen en los niveles situados por debajo del gap a -13 eV y por encima entre -8 y -4 eV reflejan que, si bien el efecto más importante de la distorsión de Peierls se produce en torno al gap ($2k_f$), los niveles más enlazantes y antienlazantes también se ven afectados, aunque en menor medida.

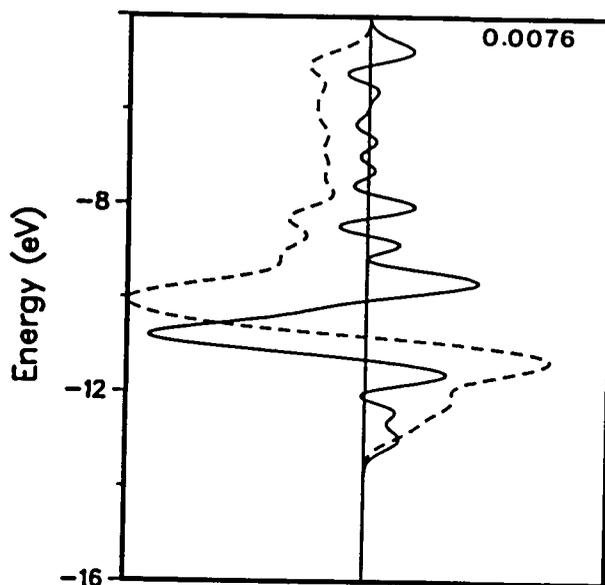
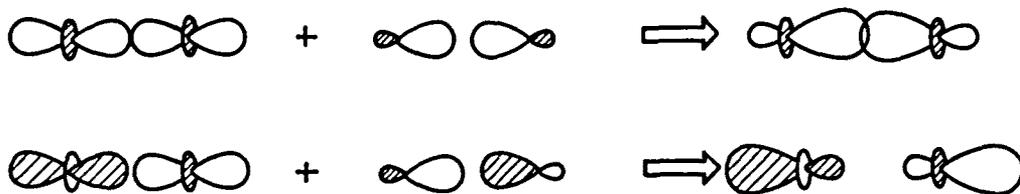


Figura 8. Curvas COD (—) e ICOD (---) para los orbitales π del poliacetileno. La curva COD es la diferencia entre las zonas sombreadas de las figuras 7a y 7b. El máximo de la escala para la curva COD corresponde con el número indicado en la esquina superior derecha.

Hibridación e interacciones $d^{10} - d^{10}$ en el CuP_2

Interacciones débiles de tipo $d^{10} - d^{10}$ se hallan presentes en algunos dímeros y cadenas de iones metálicos d^{10} ($M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$)¹⁰⁻¹⁴. Recientemente se ha estudiado en nuestro grupo¹⁵, la existencia de dichas interacciones en un compuesto en estado sólido de estructura relativamente compleja como es el CuP_2 ¹⁶. En esta estructura se encuentran pares de átomos de Cu próximos (distancia Cu-Cu, 2.476 Å). La explicación simple desde un punto de vista orbital de la formación de interacciones débiles $d^{10} - d^{10}$ es que se producen por la mezcla de orbitales s y p vacíos del Cu con las bandas d llenas, lo que provoca un incremento

del carácter enlazante en los orbitales enlazantes Cu-Cu, y una disminución del carácter antienlazante en los orbitales antienlazantes. En el CuP_2 se produce una hibridación de los orbitales d_{z^2} del Cu con orbitales de tipo p_z estabilizando tanto las bandas enlazantes σ como antienlazantes σ^* (10).



10

Para estudiar el efecto de tal hibridación, calculamos la contribución de la DOS del orbital d_{z^2} (orientado en la dirección del enlace Cu-Cu), en dos casos: uno sin orbitales 4s y 4p en el Cu, (el orbital d_{z^2} no tendrá hibridación, figura 9a), y otro con todos los orbitales de valencia en el Cu (figura 9b).

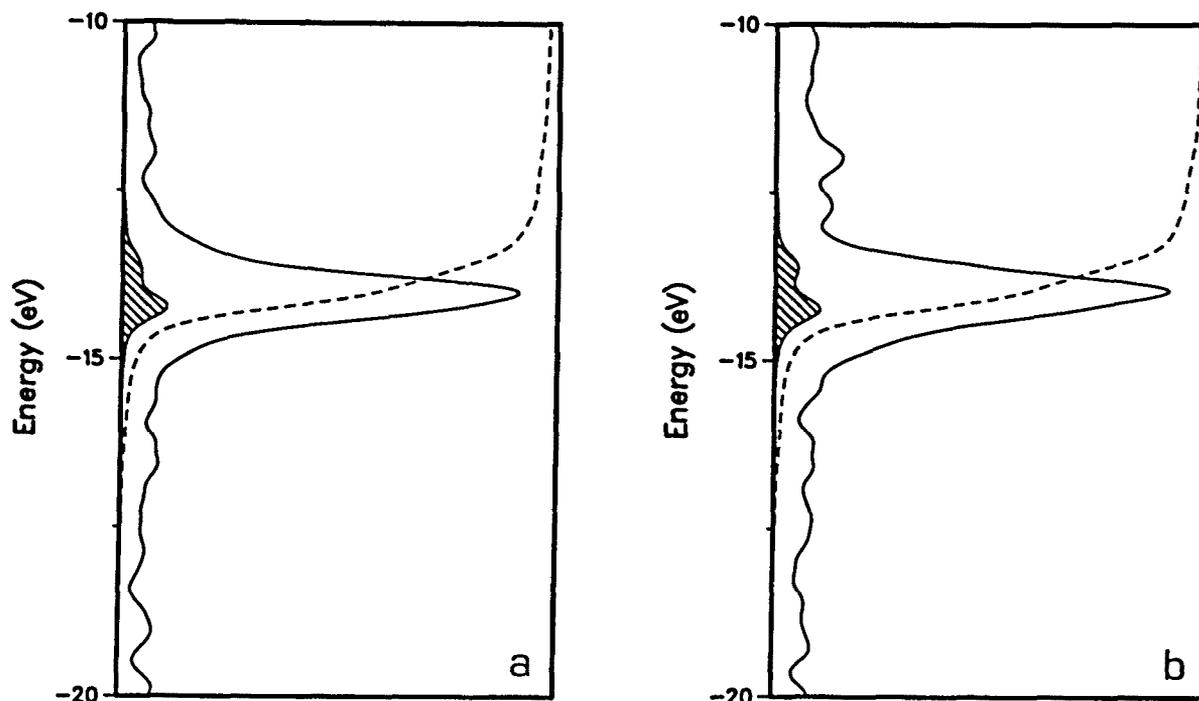


Figura 9. Densidad de estados total y contribución de los orbitales d_{z^2} del Cu del CuP_2 sin (a) y con (b) los orbitales 4s y 4p en el cálculo.

Para resaltar las diferencias entre ambas gráficas de la figura 9 podemos calcular la curva COD, haciendo la diferencia de las zonas sombreadas de 9a y 9b que se

muestra en la figura 10. La presencia de cuatro picos de signos alternados entre -15 y -12 eV, indica que dos bandas se han estabilizado por la inclusión de los orbitales 4s y 4p del Cu (diagrama 1a, esquema I). Si se analiza la composición de las bandas en esa región con la ayuda de las curvas COOP¹⁵, puede identificarse ambas bandas como σ y σ^* (formadas mayoritariamente por los orbitales d_{z^2} del Cu). La forma de la curva COD coincide con el diagrama idealizado (7, esquema III) esperado para una interacción d^{10} - d^{10} .

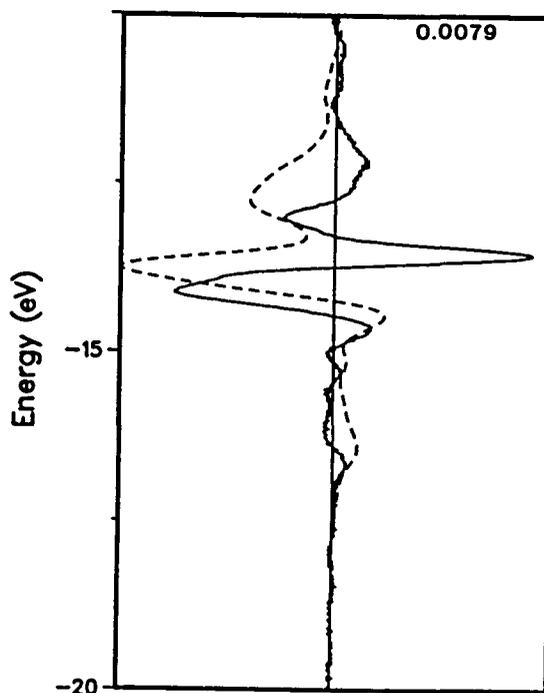


Figura 10. Curvas COD (—) e ICOD (---) para los orbitales d_{z^2} del Cu construidas a partir de las contribuciones de la DOS de la figura 9a y 9b, correspondientes al efecto de incluir los orbitales 4s y 4p del Cu en el cálculo. El máximo de la escala para la curva COD corresponde con el número indicado en la esquina superior derecha.

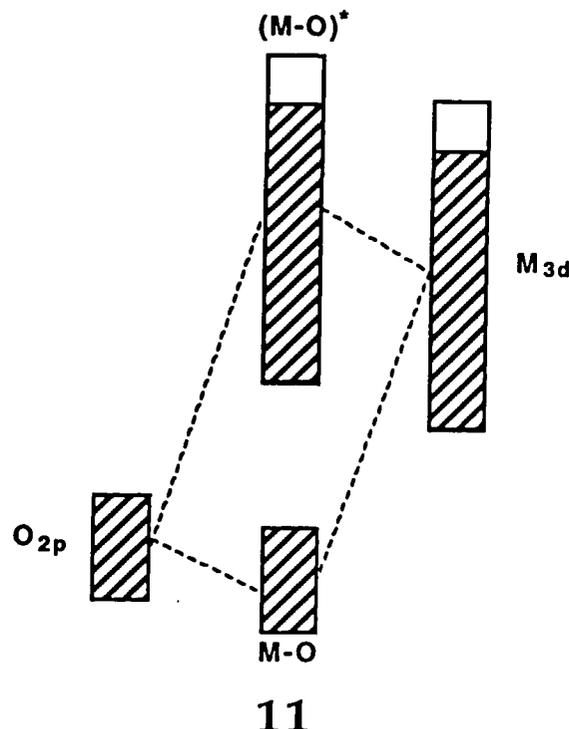
Si bien el valor de la curva ICOD en el nivel de Fermi (aproximadamente a -10 eV), debería mostrar que en el caso de la presencia de orbitales s y p en el Cu, existen niveles con contribución d_{z^2} por encima del nivel de Fermi debido a la hibridación con los orbitales 4s y 4p, en este caso el valor de la ICOD es prácticamente cero. Ello es debido a que en el caso en que no hay orbitales 4s y 4p, parte del orbital d_{z^2} se mezcla con bandas desocupadas del P y compensa la contribución d_{z^2} debida a la hibridación. Esta mezcla con los niveles del P se reduce con la inclusión de los orbitales 4s y 4p, de modo que el número de estados d_{z^2} del Cu debajo del nivel de Fermi no varía apreciablemente con y sin hibridación.

Adhesiones metal-cerámica

Hasta ahora todos los ejemplos estudiados con la ayuda de las curvas COD son sistemas tridimensionales. En este apartado se pretende utilizar las curvas COD para analizar las interacciones que se producen entre dos sistemas bidimensionales, una capa de Al_2O_3 (0001) (material cerámico) y otra de Cr (metal). El estudio de las interacciones entre estos dos sistemas ha sido realizado recientemente por Alemany et al.¹⁷, representando cualitativamente las interacciones mediante diagramas de bloques. En este apartado se pretende demostrar las ventajas de la utilización de las curvas COD para la obtención de los diagramas de bloques y el análisis de estos sistemas. Las geometrías de las superficies empleadas son las mismas que se han utilizado en el trabajo antes citado. En este caso se considerará cada capa como una subred para la realización de las curvas COD.

Para este tipo de adhesiones entre una capa de Al_2O_3 (0001) y el Cr, existen dos posibles sistemas a analizar: un caso en el que el plano de Al_2O_3 más próximo al metal está formado por átomos de O y el otro caso cuando se trata de átomos de aluminio.

En primer lugar estudiaremos el caso en que el plano más próximo al metal está formado por átomos de O. El diagrama de bloques propuesto para esta interacción es el indicado en 11,



los desplazamientos de los bloques (en 11) están exagerados por dar más claridad al esquema. En este esquema puede apreciarse que se produce una estabilización de la banda correspondiente a los átomos de O de la superficie, mientras que la banda 3d del metal sufre una desestabilización. Las curvas COD correspondientes a los átomos de O superficiales las obtenemos mediante la diferencia entre las proyecciones del sistema formado por la dos capas (metal-cerámica) menos la capa del Al_2O_3 (ver figura 11).

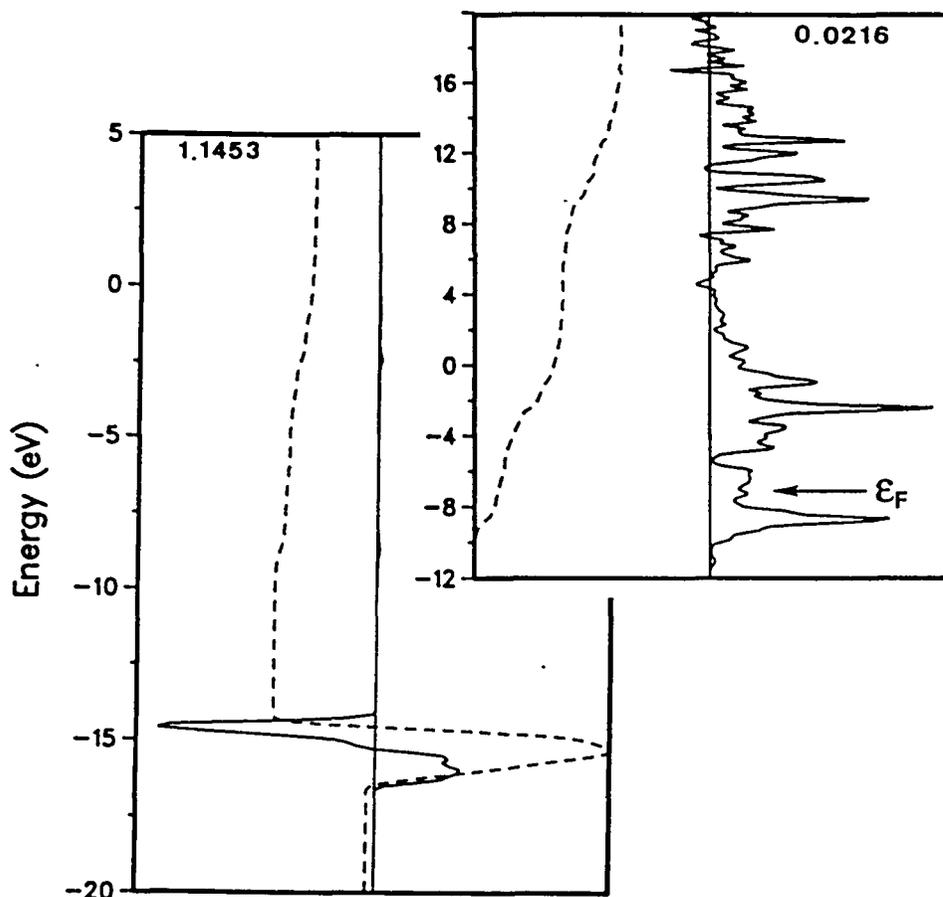


Figura 11. Curvas COD (—) e ICOD (---) para los átomos de O de la superficie de la capa de Al_2O_3 (0001) en la interfase Al_2O_3 -O/Cr. La gráfica superpuesta corresponde a una ampliación de la escala para la región de altas energías. El máximo de la escala para la curva COD corresponde con el número indicado en la esquina superior derecha.

Podemos apreciar directamente de la curva COD el desplazamiento de la banda correspondiente a los átomos de O de la superficie a energías más bajas, aproximadamente a -16 eV (caso 1a del esquema I). En la ampliación de la escala en

la figura 11 de la zona comprendida entre -12 y 18 eV aparecen niveles correspondientes al O, debido a la mezcla del O de la superficie con las bandas del Cr metal. Si analizamos las curvas ICOD obtendremos información sobre las posibles transferencias electrónicas en el contacto de las dos superficies. El nivel de Fermi está situado a -7.2 eV, para esta energía la curva ICOD tiene un valor negativo, lo que indica que estos átomos tienen un comportamiento dador. Este dato lógicamente concuerda con una reducción de la ocupación calculada de los O de la superficie de $0.9 e^-/\text{átomo}$.

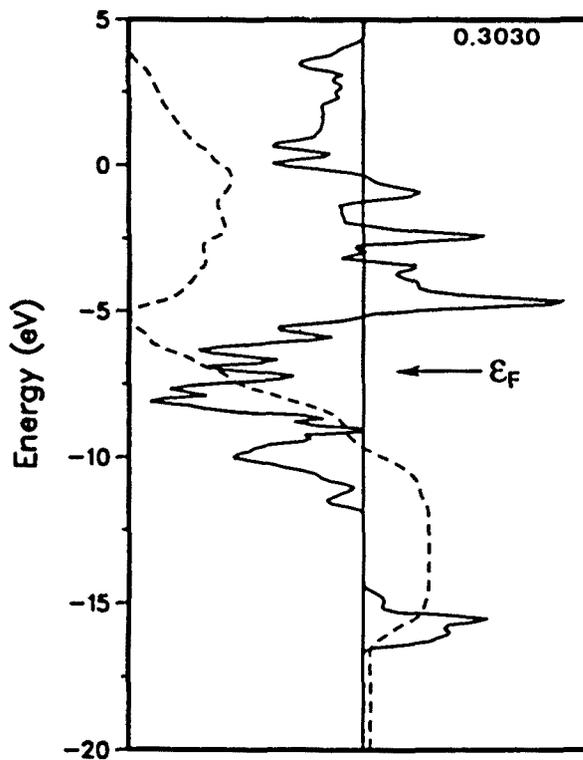


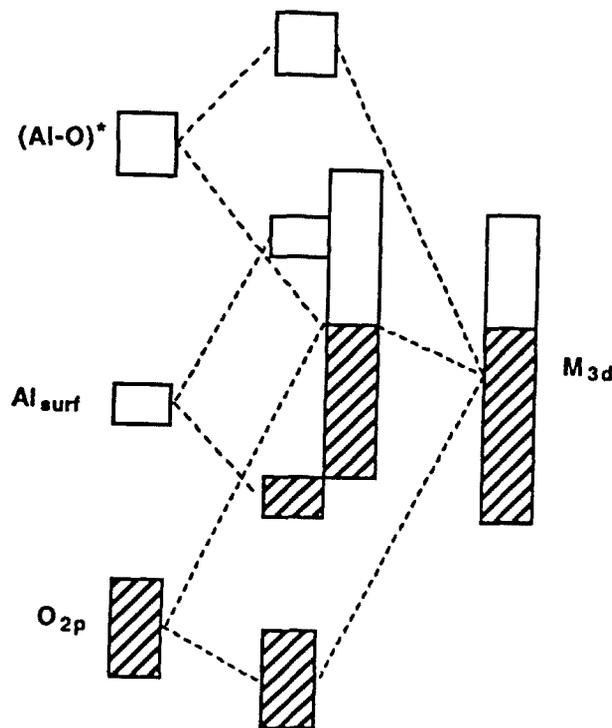
Figura 12. Curvas COD (—) e ICOD (---) para los orbitales 3d de los átomos de Cr de la superficie en la interfase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-O/Cr}$. El máximo de la escala para la curva COD corresponde con el número indicado en la esquina superior derecha.

Si analizamos las curvas COD para los orbitales 3d de los átomos de la superficie de la capa de cromo (figura 12), podemos observar la aparición de estados del Cr entre -17 y -15 eV debido a la mezcla con los estados que correspondían inicialmente a los átomos de O de la superficie. En la zona entre -12 y -5 eV el valor de la curva COD es negativo y refleja el desplazamiento de las bandas del Cr a energías más altas como en el modelo propuesto en 11 (ver caso 1b, esquema I). A partir de -5 eV los valores son positivos al tener una mayor densidad de estados del Cr en esta zona de altas energías después de la interacción con el óxido de aluminio. Los picos

negativos por encima de 0 eV corresponden a la banda 4p del Cr. En la superficie de Cr antes de la adhesión los orbitales 3d están mezclados con los 4p, sin embargo, la fuerte interacción entre los niveles 3d del Cr y el Al_2O_3 disminuye la mezcla, provocando una desaparición de niveles 3d en estas bandas, que se refleja en la presencia de picos negativos en la curva COD.

Respecto a la transferencia electrónica de los átomos de Cr de la superficie, el valor de la curva ICOD en el nivel de Fermi es negativo, y la reducción de la ocupación calculada es del orden de $1.0 e^-/\text{átomo de Cr}$. Esta reducción se produce debido al desplazamiento a más altas energías de las bandas del Cr de la interfase, mientras las bandas correspondientes a las capas de Cr internas no sufren alteración quedando por lo tanto a energías más bajas y aumentando la ocupación del resto de átomos de Cr.

Para el caso de contacto del óxido de aluminio con el cromo a través de una superficie de átomos de aluminio, el esquema de la interacción es más complejo y está indicado en 12.



12

Si analizamos las curvas COD del óxido de aluminio, para los átomos de aluminio de la superficie y para la primera capa de átomos de oxígeno (figura 13), puede observarse una perfecta concordancia con el modelo propuesto en 12. Para los

átomos de aluminio de la superficie, en la figura 13a puede apreciarse la estabilización de la banda apareciendo un pico positivo en la curva COD aproximadamente a -12 eV (comparar diagrama 1a, esquema I). Para este sistema el nivel de Fermi varía considerablemente entre la estructura completa (metal-cerámica, nivel de Fermi $\epsilon_{F1} = -7.62$ eV) y la capa de óxido aislado (nivel de Fermi $\epsilon_{F2} = -14.40$ eV). Si analizamos la curva ICOD para el aluminio tiene un valor negativo en el nivel de Fermi ϵ_{F1} , lo que indica una pérdida de niveles. En este caso como se indicó en la definición de curva ICOD, no hay equivalencia entre pérdida de niveles y pérdida de densidad electrónica, ya que el nivel de Fermi del Cr está situado por encima de niveles desocupados del Al en el óxido. Realmente el aluminio gana densidad electrónica ($1 e^-/\text{átomo}$) por la interacción con el Cr, debido al trasvase de densidad electrónica sobre los niveles desocupados situados por debajo del nivel de Fermi del cromo. De modo general, este comportamiento se producirá cuando en una de las subredes tengamos niveles desocupados situados a menor energía que el nivel de Fermi de la otra subred. El pico negativo situado a 2.5 eV, que desaparece con la interacción con el cromo, es debido a niveles antienlazantes con el oxígeno que se desplazan a energías más elevadas.

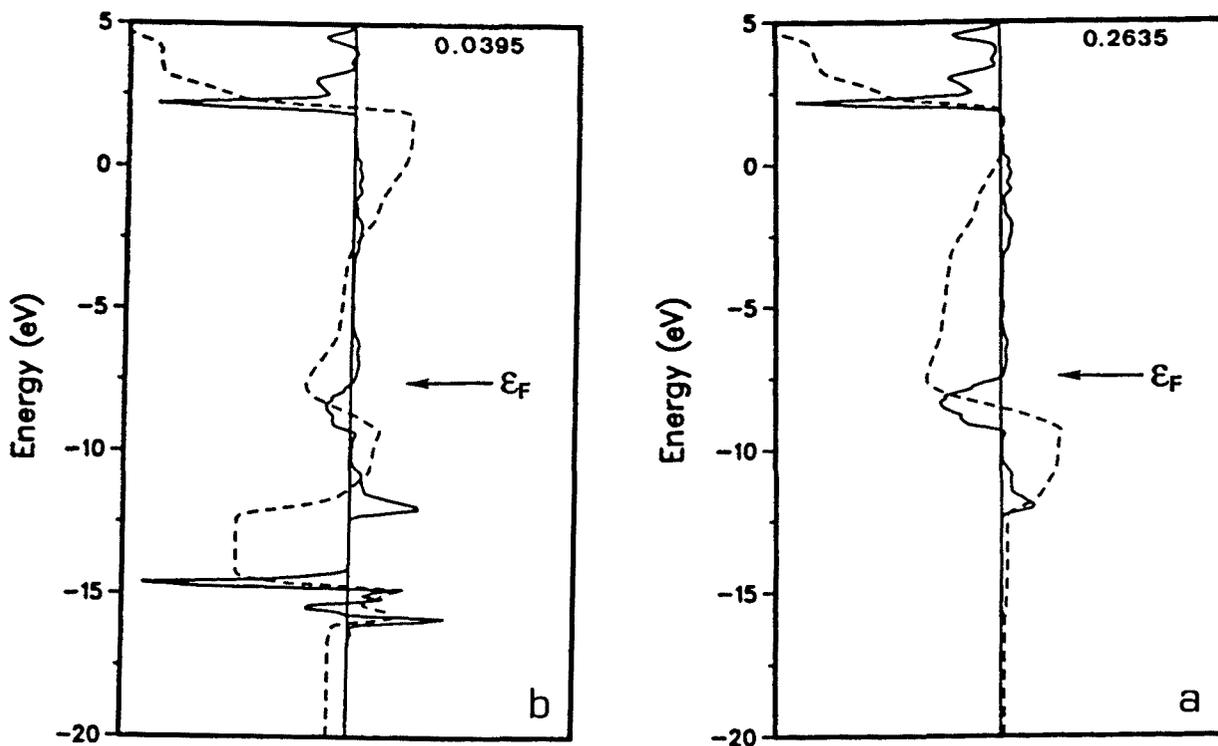


Figura 13. Curvas COD (—) e ICOD (---) para los átomos de Al (a) y de O (b) superficiales de la capa de Al_2O_3 (0001) en la interfase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al/Cr}$. El máximo de la escala para la curva COD corresponde con el número indicado en la esquina superior derecha.

La curva COD de la capa de átomos de oxígeno más próximos a la superficie (figura 13b), muestra un comportamiento similar al aluminio (lógicamente debido a que al tratarse de capas adyacentes los niveles aparecen mezclados) para energías superiores a -12.5 eV, excepto que las escalas de las figuras 13a y 13b son diferentes, siendo aproximadamente 8 veces más grande la del Al. Los picos situados entre -17 y -14 eV corresponden a los niveles del O, la forma de la curva COD muestra picos positivos y negativos alternados, comenzando por un pico positivo. Esta situación corresponde claramente con una estabilización de estas bandas (ver 1a, esquema 1) como se propone en el modelo representado en 12.

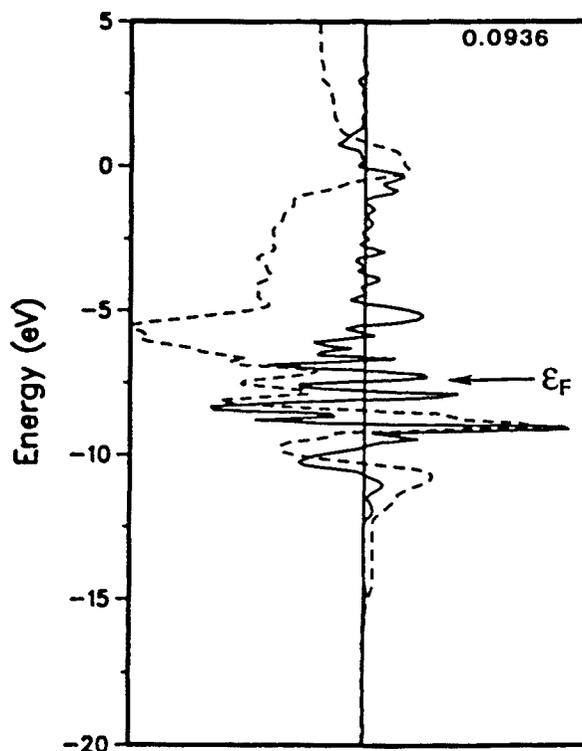


Figura 14. Curvas COD (—) e ICOD (---) para los orbitales 3d de los átomos de Cr superficiales en la interfase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al/Cr}$. El máximo de la escala para la curva COD corresponde con el número indicado en la esquina superior derecha.

La curva COD para los átomos de Cr de la superficie está representada en la figura 14. En este caso la curva tiene muchas fluctuaciones debido al entrecruzamiento de muchas bandas en este intervalo de energías (9 átomos de Cr con 5 orbitales atómicos 3d sitúan 45 bandas de Cr en esta zona de energías), lo que provoca densidades de estados muy irregulares. Los hechos más fácilmente identificables a partir de la curva COD son la presencia de un pico positivo entre -12.5 y -10 eV que corresponde a la mezcla de orbitales del Cr con las bandas de los átomos de Al de la superficie del Al_2O_3 y por encima de -10 eV que es donde se sitúan las bandas 3d del Cr, aparecen picos de signo alternado comenzando por un pico negativo

producidos por la desestabilización de las bandas 3d del Cr (ver diagrama **1b**, esquema 1). Aunque la curva COD en este caso es difícil de analizar, la curva ICOD en la región de energía mayor que -10 eV es negativa (ver diagrama **1b**, esquema 1), lo que coincide con la apreciación anterior de una desestabilización de la banda d del Cr.

En este ejemplo de interacciones entre capas de Al_2O_3 y Cr hemos podido apreciar que las curvas COD proporcionan información sobre las interacciones en superficies permitiendo detectar pequeñas variaciones de la estructura electrónica en sistemas grandes, y construir con facilidad diagramas de interacción de bloques como **11** y **12**.

Apéndice

Los cálculos efectuados en este capítulo son de tipo tight-binding extended Hückel (EHTB)^{18,19} utilizando la fórmula modificada de Wolfsberg-Helmholz²⁰ para los elementos de fuera de la diagonal. Los parámetros atómicos empleados en los cálculos están indicados en la tabla II²¹.

Tabla II. Parámetros atómicos utilizados en los cálculos extended Hückel.

átomo	orbital	ζ_{μ} (c_{μ})	ζ_{μ}' (c_{μ}')	$H_{\mu\mu}$ (eV)
Na	3s	1.400		-5.10
	3p	1.400		-3.00
Cl	3s	2.183		-26.3
	3p	1.733		-14.2
P	3s	1.750		-18.6
	3p	1.300		-14.0
Sb	5s	2.320		-18.8
	5p	2.000		-11.7
Sr	5s	1.210		-6.62
	5p	1.210		-3.92
C	2s	1.625		-21.4
	2p	1.625		-11.4
H	1s	1.300		-13.6
O	2s	2.280		-32.3
	2p	2.280		-14.8
Al	3s	1.170		-12.3
	3p	1.170		-6.50
Cr	4s	1.700		-7.30
	4p	1.700		-3.60
	3d	4.950 (0.4876)	1.600 (0.7205)	-7.90

En los cálculos de las estructuras de NaCl y NaP ha sido necesario emplear orbitales de Slater que reproduzcan bien el carácter iónico del compuesto. Para encontrar los exponentes para el Na hemos utilizado las tablas de Clementi y Roetti²², tomando

una base multi- ζ para el Mg^+ (en este caso, la ocupación del orbital 3s es $1e^-$) y realizando una media ponderada de los exponentes de la base multi- ζ con el valor de los coeficientes para obtener un único exponente. Realizando este procedimiento se ha obtenido para el sodio un exponente para los orbitales 3s y 3p con valor 1.4 que es el que se ha utilizado posteriormente en el cálculo. También se ha aplicado el mismo procedimiento para obtener los exponentes del Sr.

Para realizar la integración de las propiedades en los cálculos periódicos se ha empleado un muestreo de la parte irreducible de la primera zona de Brillouin^{23,24}. Se han empleado conjuntos de 20 y 84 puntos-k para el NaCl, 100 puntos-k para el SrSb₂, 64 puntos-k para el NaP, 11 puntos-k para el poliacetileno, 60 puntos-k para el CuP₂, y 30 puntos-k para la interfase Al₂O₃/Cr.

El parámetro de celda utilizado en los cálculos del cristal cúbico de NaCl ha sido $a=5.640 \text{ \AA}$ (grupo espacial $Fm\bar{3}m$)²⁵. Para los cálculos efectuados de los compuestos intermetálicos se emplearon la estructuras experimentales de NaP⁷ y SrSb₂⁶. Las distancias C-C escogidas en el poliacetileno fueron 1.40 \AA par la cadena regular, y 1.304 y 1.494 para la distorsionada, con una distancia C-H de 1.09 \AA . Los cálculos del CuP₂ se realizaron con la estructura experimental¹⁶. En los cálculos de la interfase alúmina/Cr hemos empleado la misma geometría y parámetros que la adoptada por Alemany et al.¹⁷.

Referencias

- (1) Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid State Physics*; Saunders: Philadelphia, 1976.
- (2) Hoffmann, R. *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*; VCH Publishers: New York, 1988.
- (3) Cox, P. A. *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*; Oxford University Press: Oxford, 1987.
- (4) Hughbanks, T.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3528.
- (5) Pisani, C.; Dovesi, R.; Roetti, C. *CRYSTAL SCF Calculations Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems*; Springer Verlag: Berlin, 1988.
- (6) Deller, K.; Eisenmann, B. *Z. Naturforsch.* **1976**, *31b*, 1146.
- (7) von Schnering, H. G.; Höhle, W. *Z. anor. allg. Chem.* **1979**, *456*, 194.
- (8) Alemany, P.; Alvarez, S. *Solid. State Comm.* **1992**, *83*, 447.
- (9) Whangbo, M.-H.; Hoffman, R.; Woodward, R. B. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1979**, *366*, 23.
- (10) Mingos, D. M. P. *Proc. Royal Soc., Ser A* **1982**, *A308*, 75.
- (11) Komiya, S.; Albright, T. A.; Hoffmann, R.; Kochi, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7255.
- (12) Komiya, S.; Albright, T. A.; Hoffmann, R.; Kochi, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8440.
- (13) Mehrotra, P. K.; Hoffmann, R. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2187.
- (14) Jiang, Y.; Alvarez, S.; Hoffmann, R. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 749.
- (15) Alemany, P.; Alvarez, S.; Whangbo, M.-H.; Evain, M. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 119.
- (16) Olofsson, O. *Acta Chem. Scand.* **1965**, *19*, 229.

-
- (17) Alemany, P.; Boorse, R. S.; Burtlich, J. M.; Hoffmann, R. J. *Phys. Chem.* **1993**, *97* 8464.
- (18) Whangbo, M.-H.; Hoffmann, R. J. *Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6093.
- (19) Whangbo, M.-H.; Hoffmann, R.; Woodward, R. B. *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A.* **1979**, *366*, 23.
- (20) Ammeter, J. H.; Bürgi, H. B.; Thibeault, J. C.; Hoffmann, R. J. *Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3686.
- (21) Alvarez, S. *Table of Parameters for Extended Hückel Calculations* **1993**, Universitat de Barcelona
- (22) Clementi, E.; Roetti, C. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1974**, *14*, 177.
- (23) Ramírez, R.; Böhm, M. C. *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, *30*, 391.
- (24) Ramírez, R.; Böhm, M. C. *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, *34*, 571.
- (25) Barrett, W. T.; Wallace, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 366.

CAPITULO 2

CLATRATOS DE HOFMANN

Introducción

Estructura electrónica de la red anfitrión $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$

Estructura electrónica del clatrato de benceno $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$

Estructura electrónica del clatrato de pirrol $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$

Estructura electrónica del clatrato de anilina $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

Estructura electrónica del clatrato de benceno con etilendiamina
 $\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$

Comparación de los resultados obtenidos con datos estructurales
experimentales

Apéndice

Referencias

El concepto de compuesto de inclusión se utiliza para calificar sistemas en los que existen dos o más subsistemas. Uno de ellos, generalmente con cavidades o túneles en su estructura se puede denominar anfitrión (host) y acoge en su interior a los otros, llamados huéspedes (guest). La interacción responsable de la estabilidad del compuesto de inclusión es muy diferente según las características de los subsistemas, y podemos encontrar desde fuerzas de van der Waals y enlaces de hidrógeno hasta la formación de enlaces más fuertes por transferencia de carga entre subsistemas¹.

Uno de los tipos de compuestos de inclusión más conocidos son los denominados clatratos de Hofmann². El prototipo de esta familia de compuestos fue preparado en 1897 por Hofmann y Küspert³⁻⁵, y corresponde a una fórmula $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ($P4/m$, $a=7.242 \text{ \AA}$, $c=8.277 \text{ \AA}$, $Z=2$). El anfitrión, en este caso está formado por un apilamiento de redes cuadradas bidimensionales de átomos de Ni coordinados con CN, los átomos de Ni enlazados al N del grupo CN están además enlazados con dos moléculas de NH_3 en las posiciones axiales lo que completa una coordinación pseudooctaédrica. El benceno es el huésped que se sitúa en las cavidades del cubo formado por ocho átomos de Ni de capas sucesivas del anfitrión (figura 1).

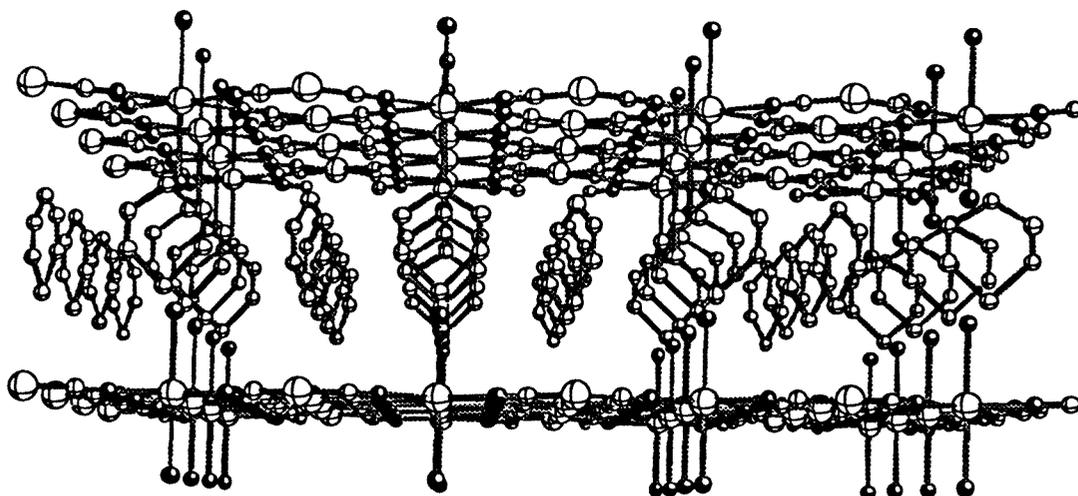


Figura 1. Vista en perspectiva de la estructura del clatrato de Hofmann $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$. Los átomos de hidrógeno se han omitido para clarificar la estructura. Las esferas negras representan átomos de nitrógeno, las esferas blancas grandes átomos de níquel y las blancas pequeñas átomos de carbono.

La posición relativa de los planos adyacentes de $\text{Ni}(\text{CN})_2$ en el clatrato es eclipsada, sin embargo existen tres fases diferentes para la estructura del compuesto análogo sin molécula enclatrada $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, una con los planos adyacentes eclipsados y otras dos alternados, dependiendo la estabilidad de las fases del grado de hidratación. Para $x = 0$ experimentalmente la más estable corresponde a una estructura de planos alternados^{6,7}.

Posteriormente se han sintetizado muchos compuestos similares, la fórmula general podemos escribirla como $\text{M}(\text{NH}_3)_2 \text{M}'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{G}$ (clatratos tipo Hofmann)^{8,9} con $\text{M}(\text{octaédrico}) = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, ó Cd}$; $\text{M}'(\text{planocuadrado}) = \text{Ni, Pd ó Pt}$ y $\text{G} = \text{pirrol, tiofeno, benceno, anilina y bifenilo}$ ¹⁰. La utilización de diferentes metales en la posición tetracoordinada permite variar la coordinación planocuadrada por tetraédrica como sucede al emplear Hg o Cd lo que provoca la modificación de la forma de las cavidades del anfitrión^{11,12}. El tamaño de la molécula enclatrada condiciona la distancia de dos planos adyacentes de la red. Lógicamente, para moléculas más grandes la distancia entre planos es mayor como puede apreciarse en la siguiente tabla⁹:

Tabla I. Distancia en Å entre dos planos adyacentes $\text{Ni}(\text{CN})_2$ (valor de c) en clatratos de Hofmann $\text{M}(\text{NH}_3)_2 \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{G}$

Anfitrión	Molécula enclatrada G			
	pirrol	tiofeno	benceno	anilina
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2 \text{Ni}(\text{CN})_4$	7.98	8.07	8.277	9.33
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2 \text{Ni}(\text{CN})_4$	7.97	8.09	8.360	8.81
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_2 \text{Ni}(\text{CN})_4$	8.13	8.22	8.317	8.66

No cualquier tipo de molécula aromática puede enclatrarse, ya que no es posible formar, por ejemplo clatratos de tolueno y xileno⁹, pero este hecho no puede atribuirse a factores de tamaño exclusivamente, ya que existen por ejemplo clatratos de bifenilo¹⁰.

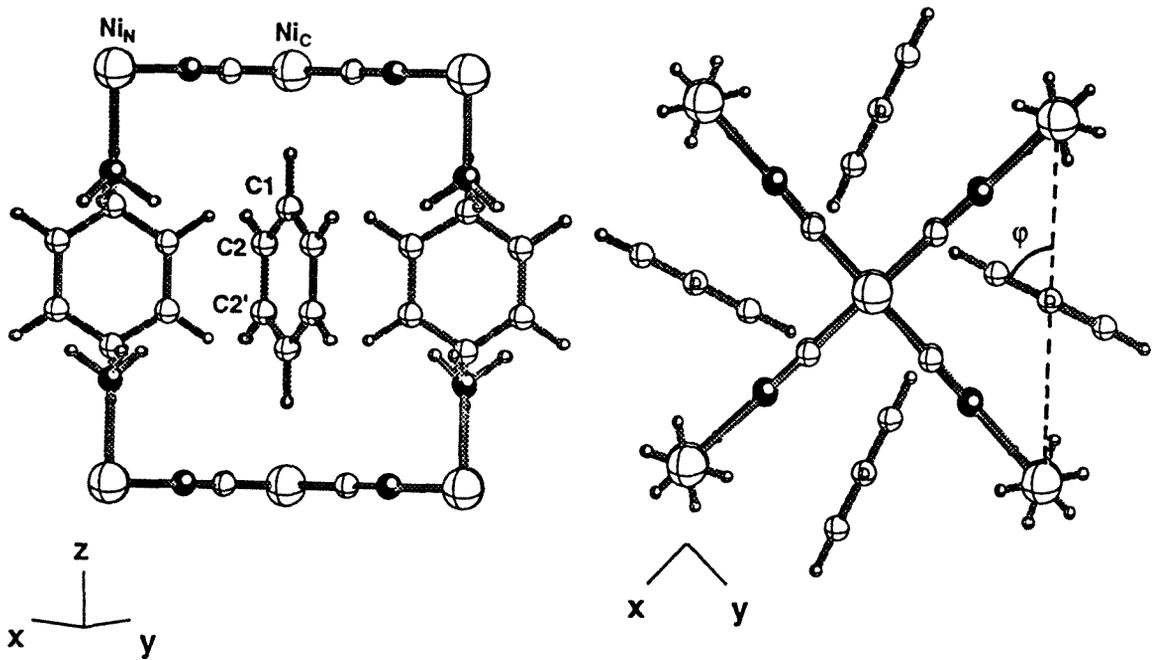
Durante las últimas décadas, Iwamoto¹³ ha ampliado el número de familias de este tipo de clatratos mediante la sustitución de las moléculas de amoníaco por otras aminas, generalmente por ligandos bidentados $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ (en algunas estructuras utilizan también hidroxilaminas, como la monoetanolamina¹⁴⁻¹⁷) lo que permite variar la distancia entre planos según el valor de n, y modificar el tamaño de la cavidad para poder introducir moléculas más grandes^{18,19}. Este hecho

favorece la utilización de este tipo de compuestos para separar diferentes moléculas, ya que se produce una enclatración selectiva según las características de las moléculas. Este tipo de clatratos se utilizan como fases estacionarias en cromatografía²⁰. Esta es la base en la que se fundamentan varias patentes^{21,22} principalmente utilizadas para separar diferentes isómeros de derivados del benceno y también para purificar el benceno de otras moléculas. Aunque mayoritariamente las moléculas enclatradas son aromáticas también se han conseguido sintetizar clatratos con moléculas no aromáticas como el dioxano²³, o el 1-hexanol²⁴, en los cuales las moléculas tienen pares solitarios por la presencia del oxígeno.

Recientemente, Iwamoto et al.²⁵ han sintetizado una amplia familia de nuevos clatratos inorgánicos con una red anfitrión constituida por $(pn)Cd(CN)_4Ni$ ($pn = 1,2$ diaminopropano) generando dos tipos de cavidades, según como quede orientado el 1,2 diaminopropano. En una de ellas denominada de tipo U (similar a las de la urea) se obtienen clatratos con moléculas alifáticas de cadena larga, como pentano, hexano, 1-bromo-butano. Mientras que en las otras cavidades de tipo T (similar a las de la tiourea) se forman compuestos de inclusión, entre otras, con las siguientes moléculas: 1,1,2,2-tetracloroetano, 1,2-dicloropropano, 2-clorobutano y 1,2-dibromoetano.

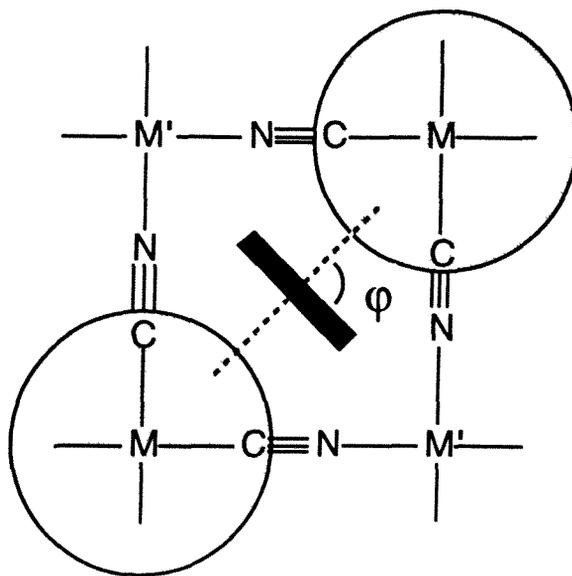
En la bibliografía aparecen descritos clatratos en los que la red anfitrión es de $Cd(CN)_2$ y en los que la forma de la cavidad es de tipo adamantano. En estas cavidades se han conseguido enclatrar también moléculas no aromáticas, como neopentano²⁶ y derivados halogenados de metano y etano²⁷. Todas estas modificaciones muestran la gran diversidad de estructuras posibles que pueden derivar de la estructura original del clatrato de Hofmann.

Analizando detalladamente los clatratos de Hofmann observamos que en las estructuras con benceno como molécula enclatrada la orientación relativa del plano de la molécula (1) es prácticamente la misma en todos los casos aunque cambie el metal con coordinación octaédrica. Este ángulo, φ , en los clatratos $M(NH_3)_2 Ni(CN)_4 2C_6H_6$ tiene los siguientes valores para diferentes metales: 65.5° (Mn)²⁸, 65.9° (Ni)²⁹, 64.3° (Cu)³⁰ y 67.7° (Cd)³¹. Este ángulo prácticamente constante nos indica que la interacción del benceno con la red produce una direccionalidad en la posición de la molécula, lo que nos permite suponer una interacción importante que impide la libre rotación del benceno dentro de la estructura. Experimentalmente se encuentran barreras de rotación ligeramente mayores en el caso del clatrato (16.3 kJ/mol) que en un cristal de benceno (15.5 kJ/mol)³².



1

El valor del ángulo ϕ en los clatratos de Ni con etilendiamina³³ y etanolamina¹⁵ es 90° . Esto puede entenderse debido al mayor volumen de estos ligandos respecto al amoníaco por lo que cabe esperar una mayor repulsión estérica entre el benceno y el ligando axial que fija una posición del benceno diferente de la hallada en los demás casos (2).



2

En este estudio se pretende analizar el tipo de interacciones que se producen entre la red anfitrión y las moléculas enclatradas, mediante cálculos de bandas tight-binding (extended Hückel), e interpretar las modificaciones que sufren las estructuras con la enclatración a partir del tipo de interacción encontrado.

En los apartados siguientes se estudiará en primer lugar la estructura electrónica de la red anfitrión y posteriormente las interacciones anfitrión-huésped en cuatro tipos de clatratos seleccionados para analizar las interacciones de diferentes moléculas con la red. Los sistemas a estudiar serán los siguientes:

- a)- red anfitrión $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2 \text{Ni}(\text{CN})_4$
- b)- clatrato de benceno $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2 \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ (abreviado Ni-Ni-ben*)
- c)- clatrato de pirrol $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2 \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ (Ni-Ni-pyr)
- d)- clatrato de anilina $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2 \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5 \text{NH}_2$ (Ni-Ni-ani)
- e)- clatrato de benceno y etilendiamina $\text{Cd}(\text{en}) \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ (Cd-en-Ni-ben)

* $\text{M}(\text{NH}_3)_2 \text{M}'(\text{CN})_4 \cdot 2 \text{G}$ se abrevia como M-M'-G. Para G ben= C_6H_6 , pyr= $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, ani= $\text{C}_6\text{H}_5 \text{NH}_2$. La sustitución de la amina se indicará con la abreviatura entre el metal octaédrico M y el planocuadrado M'.

Estructura electrónica de la red anfitrión $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2 \text{Ni}(\text{CN})_4$

En esta estructura, como hemos visto en el apartado anterior, tenemos dos tipos diferentes de átomos de Ni, uno planocuadrado Ni_C coordinado por cuatro átomos de C, y el otro octaédrico Ni_N , coordinado por 6 N^{34} . Como la configuración del Ni^{2+} es d^8 , el Ni_N tiene dos electrones desapareados colocados en niveles e_g (el momento magnético experimental es 3.2 M.B.³⁵). En la figura 2 se muestra el diagrama de dispersión del $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2 \text{Ni}(\text{CN})_4$. Los niveles e_g dan lugar a dos bandas semiocupadas situadas entre -12.5 y -11.5 eV. Las bandas que aparecen por debajo de -13.5 eV pertenecen a los estados t_{2g} . En el caso de la sustitución del Ni_N por Cd tendremos una estructura con todos los electrones apareados (el nivel de Fermi en este caso estaría situado a -10.8 eV).

La diferencia de energía calculada entre niveles e_g y t_{2g} es 1.4 eV, que correspondería a una transición en el espectro visible a 10.995 cm^{-1} (10 Dq). Si consideramos la coordinación pseudooctaédrica del Ni, y que el CN coordinado por el N aparece en la serie espectroquímica en una posición similar al NH_3 , podremos comparar este valor de 10Dq con el del complejo $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ^{36,37}. La coordinación pseudooctaédrica no modifica el valor de 10 Dq ya que la distorsión

varía ligeramente el valor de la energía de la banda con participación del orbital d_{z^2} , pero la transición entre los niveles t_{2g} y la banda correspondiente al orbital $d_{x^2-y^2}$ no está afectada por la distorsión. El valor experimental de $10 Dq$ para el $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ es 10.750 cm^{-1} ,³⁸ que está en excelente concordancia con el valor calculado para la red.

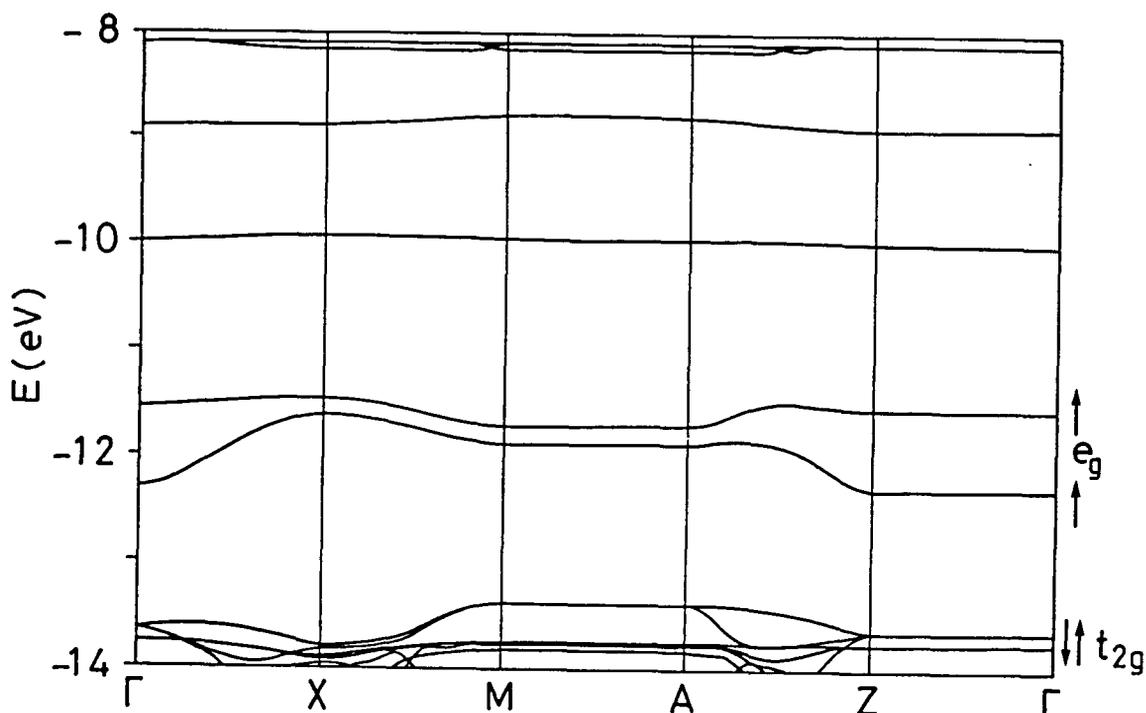


Figura 2. Diagramas de dispersión de las bandas de la red anfitrión $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ a lo largo de diferentes líneas de simetría de la zona de Brillouin.

En la figura 3 están representadas las proyecciones de las densidades de estados (DOS) para CN(a), NH_3 (b), Ni_C (c), Ni_N (d). Para la asignación de los distintos picos de la densidad de estados se han utilizado las curvas COOP que no se muestran. La descripción de estas proyecciones es la siguiente:

(a) CN - Entre -22 y -18 eV aparecen tres picos, el central con el doble número de niveles que los laterales, estos picos tienen todos carácter no enlazante C-N (s , p_{xy}), y se pueden atribuir a los pares solitarios de los cianuros, centrados en el átomo de C, y estabilizados por interacción con los orbitales atómicos del Ni. Indicaremos como $\text{NC}^{\wedge}\text{CN}$ ó $\text{CN}^{\wedge}\text{NC}$ a la interacción que se produce entre los grupos CN unidos a un mismo átomo de Ni sea Ni_C ó Ni_N , respectivamente. La banda que

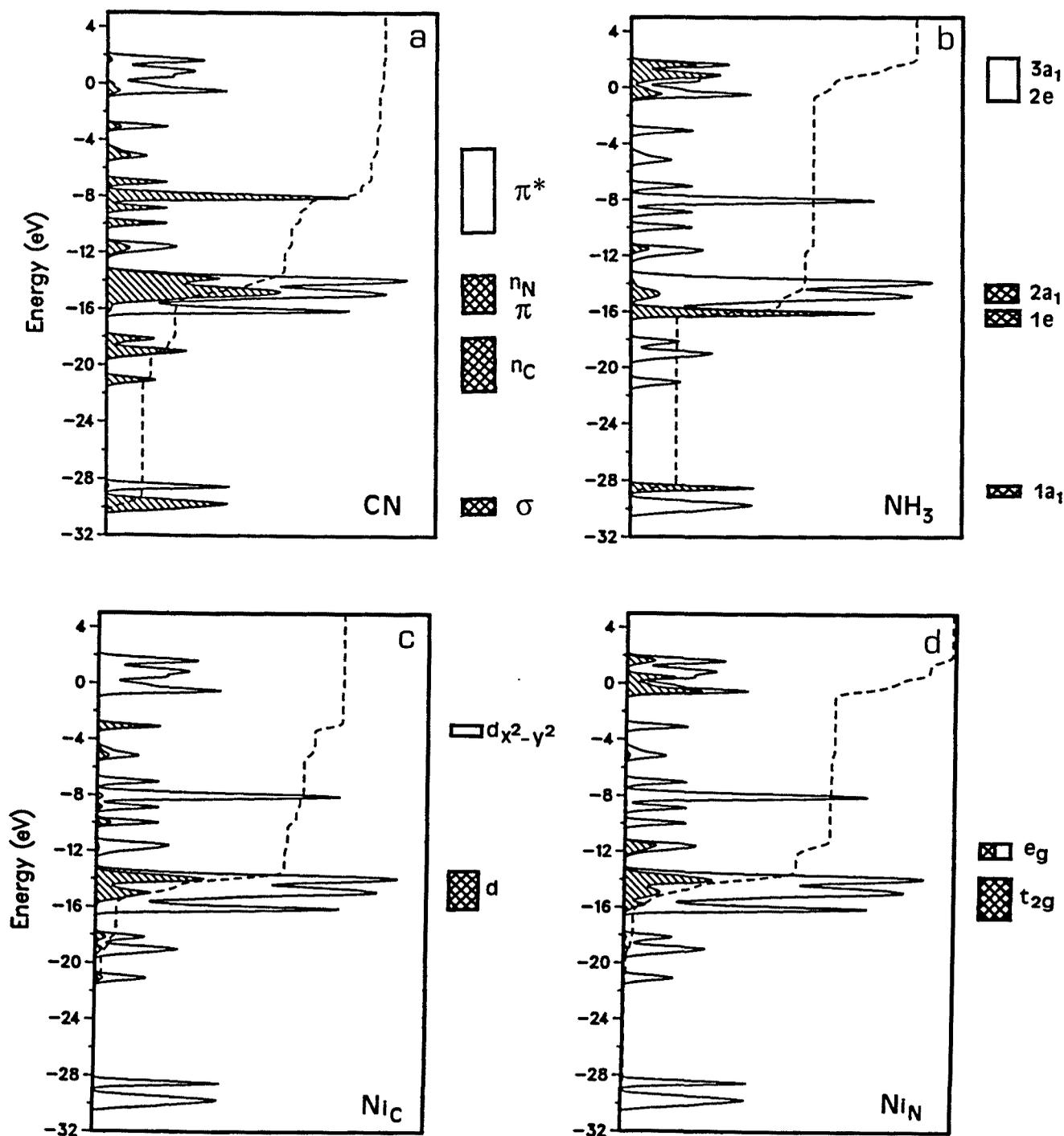
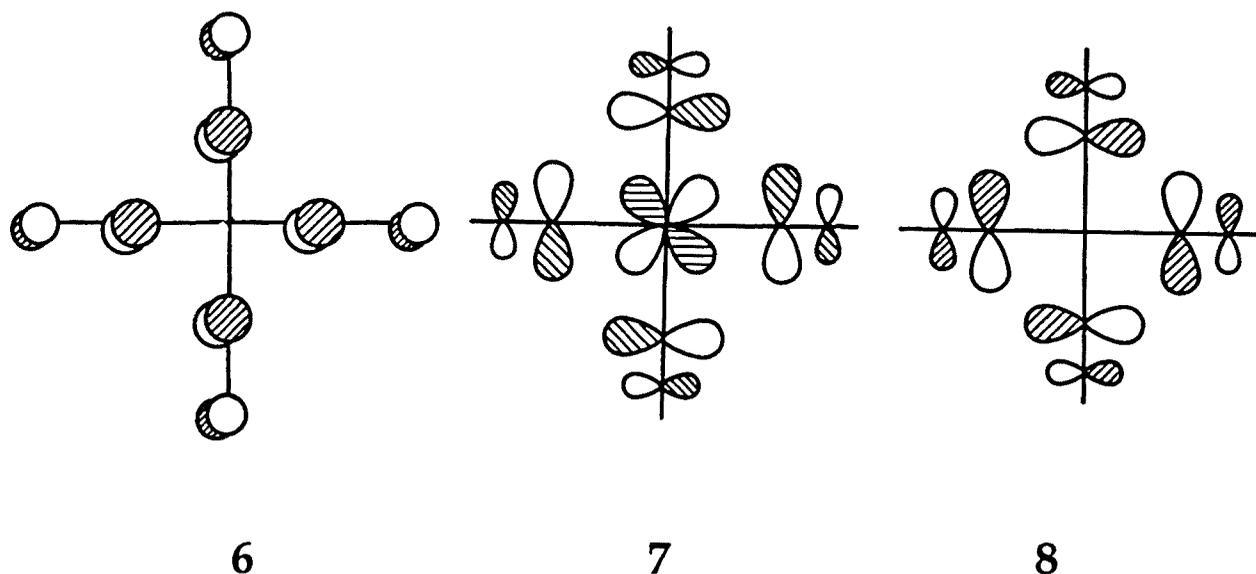
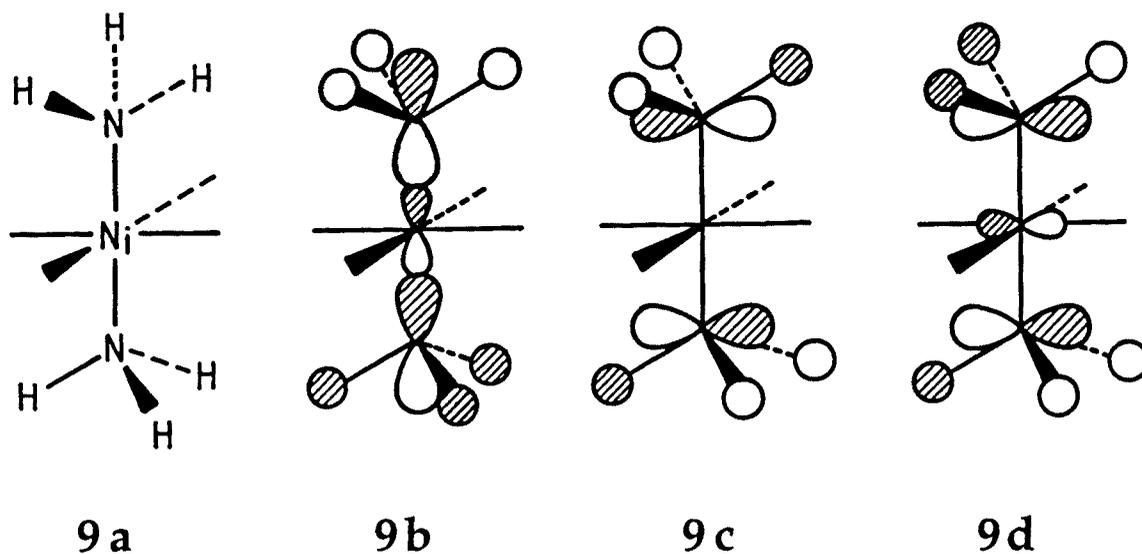


Figura 3. Densidad de estados de la red anfitrión $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ y contribuciones de los grupos CN (a), ligandos amino (b), níquel planocuadrado Ni_C (c), y níquel octaédrico Ni_N (d). La banda más alta ocupada está situada aproximadamente a -11 eV, y son los niveles e_g del Ni_N semiocupados.



(b) NH_3 - La distribución no varía prácticamente respecto a la asignación de los orbitales del fragmento $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ (9a) que ya hemos analizado. El segundo pico, alrededor de -16 eV es la combinación enlazante de los orbitales p_x y p_y con orbitales s del H. La banda correspondiente al p_z (enlazante N-H) aparece desdoblada en dos debido a la interacción con el orbital d_{z^2} del Ni_N , una centrada a -15 eV y mientras que la otra son los niveles e_g situados a -11.5 eV. En la representación de la DOS hay tres bandas en el intervalo entre -1 y 3 eV; la primera es la banda de los orbitales p_z de los N ($3a_1$) combinados con el p_z del Ni (9b).



Los niveles antienlazantes N-H correspondientes a los orbitales p_x y p_y , están desdoblados por la interacción con los mismos orbitales del Ni. El pico situado a más baja energía son las bandas p_x y p_y asimétricas $2e^+$ que no contienen participación del Ni por simetría (9c), sin embargo la combinación simétrica $2e^-$ tiene carácter antienlazante N-Ni(9d) lo que hace que aparezca a energías más altas.

(c) Ni_C - Las bandas situadas entre -16 y -13 eV son debidas a los orbitales d excepto el $d_{x^2-y^2}$ que tiene su banda situada alrededor de -3 eV. Las bandas a energías más altas corresponden a niveles 4s y 4p del Ni.

(d) Ni_N - En este caso encontramos los niveles t_{2g} entre -16 y -12.5 eV, y los niveles e_g semiocupados entre -12.5 y -11.5 eV (d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$, mezclados con los pares solitarios del N (CN) y estados $2a_1$ del NH_3). La banda correspondiente al orbital $d_{x^2-y^2}$ del fragmento $Ni(NH_3)_2^{2+}$ se ha desplazado a energías más altas por la interacción con los pares solitarios del N. Las tres bandas que aparecen a altas energías, entre -1 y 3 eV, corresponden a niveles 4s y 4p del Ni, que sufren un desdoblamiento similar al observado en la proyección de la DOS del NH_3 .

En la figura 4 se resume esquemáticamente, en un diagrama de bloques, la composición de las bandas de valencia y conducción para el $Ni(NH_3)_2 Ni(CN)_4$, tal como resulta del análisis del cálculo de bandas efectuado.

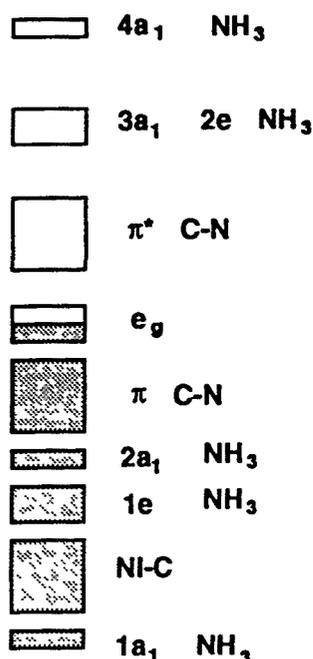


Figura 4. Esquema mediante un diagrama de bloques de las contribuciones más importantes a la densidad de estados de la red anfitrión $Ni(NH_3)_2 Ni(CN)_4$.

Estructura electrónica del clatrato de benceno $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2 \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$

Orientación de la molécula enclatrada

Una vez analizada la estructura electrónica de la red anfitrión $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2 \text{Ni}(\text{CN})_4$, iniciaremos el estudio de sus interacciones con la molécula enclatrada. La naturaleza de estas interacciones podemos esperar que sean casi exclusivamente de tipo van der Waals, pero experimentos termodinámicos (DTA, DSC)^{39,40} nos muestran unas energías de liberación del benceno del orden de 50-60 kJ/mol. Estas energías son muy superiores a las que cabría esperar si sólo existiesen interacciones de tipo van der Waals⁴¹, teniendo en cuenta además que el benceno es una molécula apolar, y sólo tendríamos la participación de fuerzas del tipo dipolo inducido-dipolo inducido a las que se les asigna una energía de aproximadamente 1-2 kJ/mol. Además, este tipo de fuerzas son predominantemente no direccionales. Este hecho nos indica la existencia de otros tipos de contactos más fuertes que orientarían la molécula de benceno dentro de la cavidad. En este trabajo queremos explorar la posibilidad de interacciones de tipo orbital débiles y direccionales.

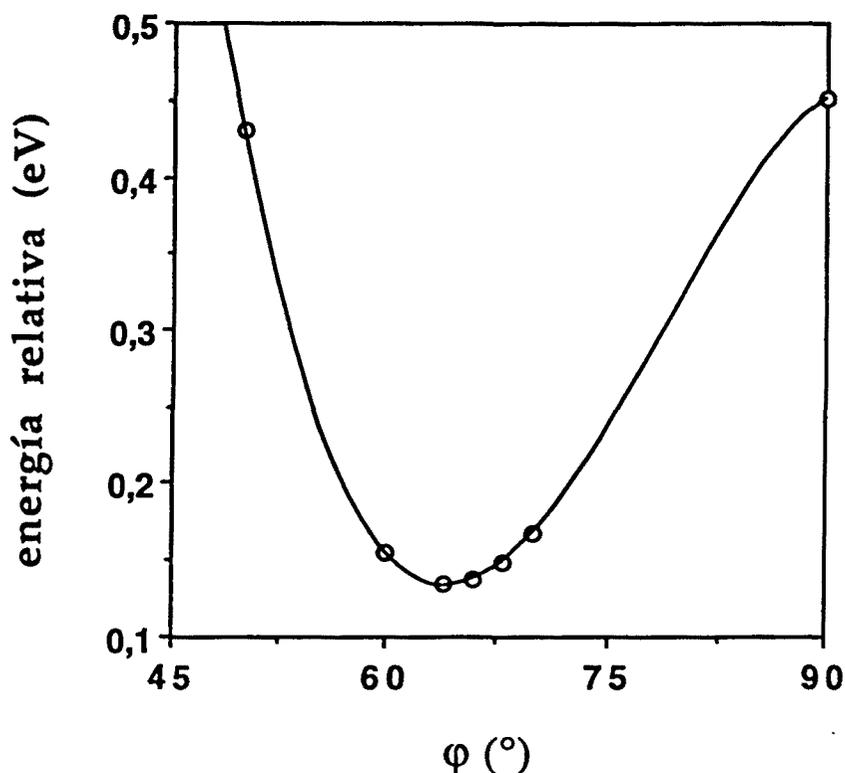


Figura 5. Energía total del $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2 \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ como función del ángulo de rotación del benceno φ .

La estructura cristalina del clatrato Ni-Ni-ben fue resuelta por Rayner y Powell²⁹, y es la que se ha utilizado en los cálculos efectuados. En el apartado anterior observamos la estructura del clatrato Ni-Ni-ben, en la que el plano del benceno está siempre orientado en una dirección fija respecto a la red. Si realizamos una optimización del ángulo φ (ver Figura 5) para esta estructura obtenemos un valor de 65.0° , en excelente concordancia con el experimental que es 65.9° .

Este ángulo es debido a las interacciones de una molécula de benceno con el resto de agrupaciones próximas en la estructura, que podemos clasificar en tres fragmentos, a fin de analizar su influencia en la orientación de una molécula de benceno: i) planos $\text{Ni}_2(\text{CN})_4$, ii) moléculas de NH_3 , iii) moléculas de benceno vecinas.

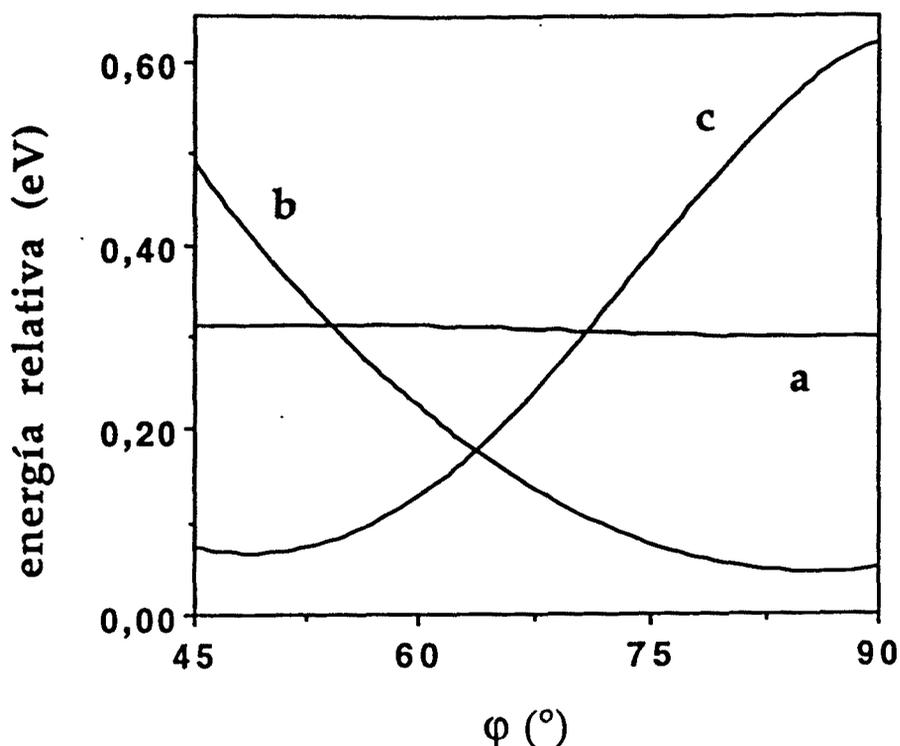
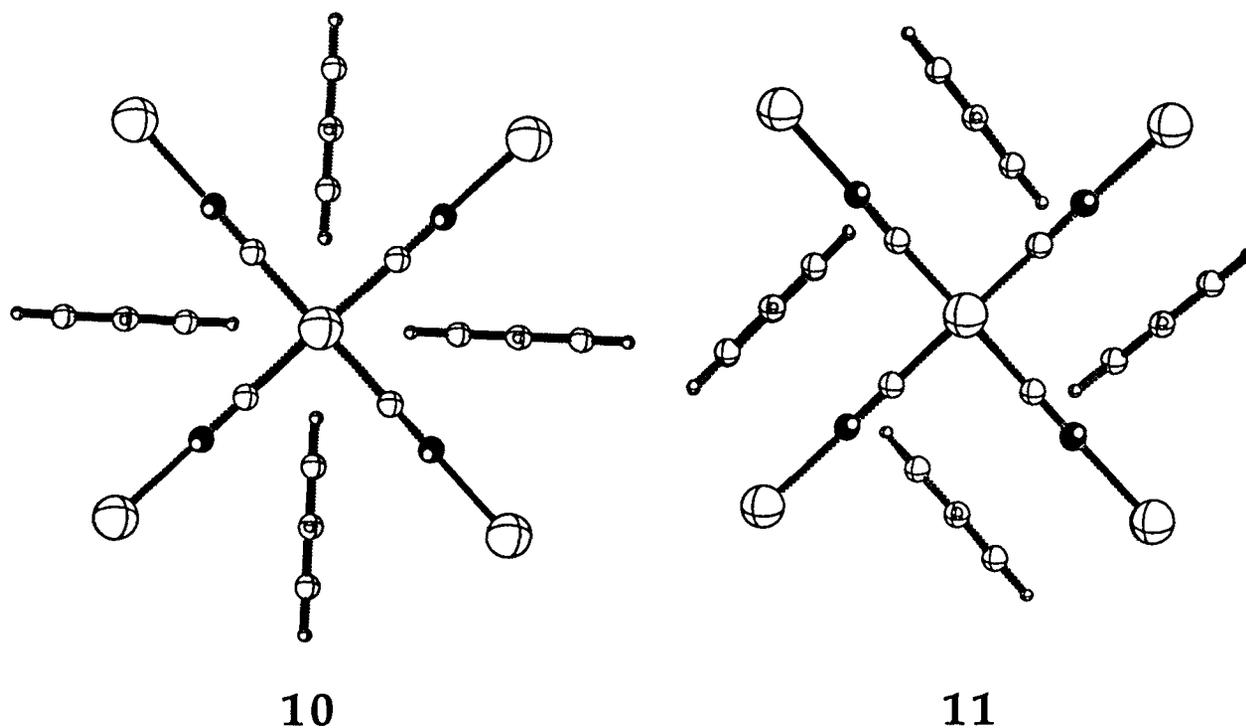


Figura 6. Contribuciones a la energía total del $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ como función del ángulo de rotación del benceno φ para: (a) benceno... $\text{Ni}(\text{CN})_4$, (b) benceno...amoníaco, y (c) benceno...benceno.

En la figura 6 se representa la variación de la energía frente al ángulo φ (rotación del benceno), en tres casos, eliminando de la estructura del clatrato los dos otros fragmentos. Por ejemplo, en la curva a sólo están presentes en la estructura los átomos de Ni y CN, eliminando el NH_3 y el resto de moléculas de benceno, de este modo podemos apreciar que la influencia del sistema $\text{Ni}_2(\text{CN})_4$ sobre el benceno es muy pequeña, y la energía prácticamente no depende del ángulo φ . Sin embargo, en las curvas b y c hay una fuerte dependencia de la energía con la orientación del

benceno. La curva **b** (tenemos en la celda unidad una molécula de benceno y las dos de amoníaco) indica un efecto de repulsión cuando el ángulo ϕ disminuye, que corresponde con una aproximación del benceno a las moléculas de NH_3 . La curva **c** (se elimina toda la red anfitrión, y sólo quedan las moléculas de benceno) obtenemos valores altos de energía para ángulos grandes que correspondería a una disposición espacial de las moléculas de benceno en "estrella" (10), mientras que el mínimo de energía está situado a 45° . En este mínimo las moléculas se dispondrían perpendicularmente (11) respecto a las vecinas, lo que coincide con la estructura experimental del cristal de benceno⁴² donde el ángulo entre los planos es 90.4° con un desplazamiento a lo largo del eje *c* de una molécula respecto a la vecina. Esta disposición de las moléculas benceno en forma de T ha sido estudiada por Hunter y Sanders⁴³, y corresponde a una interacción σ - π atractiva entre moléculas. Mientras que una posible disposición paralela o en forma de estrella de las moléculas de benceno sería repulsiva.



La suma de estas dos contribuciones más importantes (curvas **b** y **c**) son las que determinan la orientación del benceno dentro de la estructura. Este resultado coincide con los obtenidos por Iwamoto et al. utilizando cálculos de mecánica molecular (MM2)⁴⁴. Es importante resaltar la concordancia obtenida en los resultados entre dos métodos tan diferentes.

Experimentalmente, mediante medidas de RMN, se observa que todos los átomos de H del benceno son equivalentes a partir de 160 K³², esto nos indica que se produce una rotación alrededor del eje de orden 6 de la molécula. En el caso del cristal de benceno la rotación comienza a partir de 90 K, este hecho nos indica que la interacción del benceno con la red anfitrión dificulta la rotación de la molécula. Los valores experimentales de esta barrera de rotación alrededor del eje de orden 6 son 16.3 y 15.5 kJ/mol para el clatrato y para el benceno cristalino respectivamente. Cuando realizamos el cálculo se obtienen dos posibles barreras de rotación del benceno, la indicada anteriormente alrededor del eje de orden 6 con un valor de 16.2 kJ/mol en muy buena concordancia con el valor experimental, y además otra rotación según el ángulo que hemos definido como ϕ con una barrera de 15.3 kJ/mol.

Interacción del benceno con la red anfitrión

Para realizar el estudio orbital de las interacciones entre el benceno y la red, utilizaremos el clatrato modelo $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2 \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, en el que sólo están ocupadas la mitad de cavidades. De este modo, la interacción benceno-benceno desaparecerá, debido a que la distancia entre dos moléculas vecinas es mucho mayor. Además, esto nos permitirá diferenciar dos grupos CN debido a que al eliminar una molécula de benceno de la celda elemental, de las dos interacciones diferentes CN...benceno (1) de cada grupo CN eliminaremos una. De este modo cada grupo CN tendrá una única interacción CN...benceno y tendremos dos grupos CN diferentes según el eje en que estén situados. Este modelo se utilizará para calcular las curvas de tipo COD (en todos los clatratos se realizará del mismo modo), mientras que para el cálculo de propiedades se utilizará la celda completa.

La contribución de los orbitales moleculares de las moléculas de benceno a la densidad de estados del clatrato Ni-Ni-ben esta representada en la figura 7, donde además están indicados los niveles de orbitales moleculares correspondientes a la molécula aislada. Para estudiar las posibles transferencias de carga entre el benceno y la red podemos analizar los valores de la densidad de estados normalizada de cada orbital del benceno por separado en el nivel de Fermi (según ecuación [2], capítulo 1). Para los orbitales ocupados del benceno, si la IDOS después de la enclatración es menor que 1 en el nivel de Fermi esto nos indica que este orbital ha transferido densidad electrónica. En el caso de los orbitales desocupados sucederá lo contrario, si la DOS integrada hasta el nivel de Fermi es mayor que 0 esto nos muestra que este orbital recibe densidad electrónica en el proceso de enclatración.

Esto puede ponerse de manifiesto como hemos visto en el capítulo anterior mediante curvas COD de los orbitales de fragmento del benceno, por ejemplo para el orbital i del benceno haciendo la diferencia de la DOS del orbital antes $n_i^{\text{ben}}(\epsilon)$ y después $n_i^{\text{clat}}(\epsilon)$ de la enclatración:

$$\Delta_i^{\text{ben}}(\epsilon) = n_i^{\text{clat}}(\epsilon) - n_i^{\text{ben}}(\epsilon) \quad [1]$$

y observando el valor de la curva ICOD (Integrated Crystal Orbital Displacement) en el nivel de Fermi. Si este valor es positivo indica que el orbital ha recibido carga, mientras que si es negativo que la ha transferido (ver diagramas 2a y 2b, capítulo 1). La curva ICOD nos indica además la importancia de la mezcla de los picos de la curva COD.

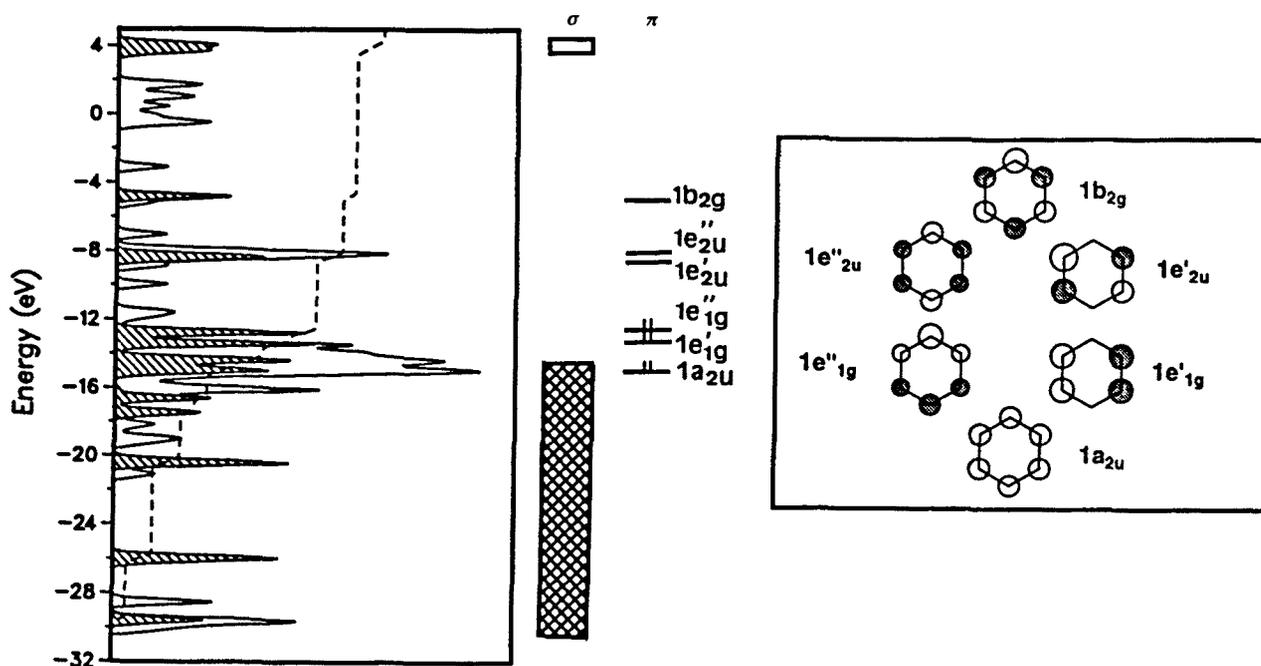


Figura 7. Orbitales moleculares del benceno (derecha) y sus contribuciones a la densidad de estados total del clatrato de Hofmann $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ (izquierda, área sombreada). Las etiquetas de simetría utilizadas para el benceno corresponden a la molécula simétrica idealizada (simetría D_{6h}), los orbitales correspondientes a pares degenerados, se representan por ejemplo como e_g' y e_g'' .

En la tabla II están indicados los valores de las funciones ICOD en el nivel de Fermi para diferentes orbitales del benceno (ver figura 7):

Tabla II. Valores de la curva ICOD ($\times 10^4$) en el nivel de Fermi para orbitales del benceno (ordenados en orden creciente de energía).

orbitales ocupados del benceno		orbitales vacíos del benceno	
resto orbitales σ (9) [†]	-17	$1e_{2u}'$ (π^*)	6
$1a_{2u}$ (π)	-19	$1e_{2u}''$ (π^*)	2
$1b_{2u}$	-1	$1b_{2g}$ (π^*)	1
$3e_{2g}'$	-2	resto orbitales σ^* (12) [†]	22
$3e_{2g}''$	-3		
$1e_{1g}'$ (π)	-17		
$1e_{1g}''$ (π)	-19		

† el número entre paréntesis indica la cantidad de orbitales

Estos valores nos indican ciertamente que la interacción anfitrión-huésped es débil, pero se aprecia una mezcla de estados entre la molécula y la red. Esta mezcla se produce entre los orbitales π ocupados del benceno y orbitales vacíos de la red anfitrión, la transferencia desde orbitales de tipo σ es menor por orbital, aunque la contribución total es significativa. Ello es debido a que estos orbitales están situados en el plano aromático, mientras el sistema π está situado perpendicular y tiene un mejor solapamiento con los orbitales de la red. La diferencia de energía entre los orbitales π no parece afectar de un modo importante, ya que los tres orbitales ocupados presentan un valor similar de la función ICOD en el nivel de Fermi. El factor esencial que condiciona la interacción de un orbital con la red es la forma. Por ejemplo los orbitales degenerados $1e_{2u}$ tienen energías similares mientras su valor de ICOD es diferente.

En las curvas COD, (ver figura 8) podemos apreciar que la interacción del sistema π ocupado del benceno se produce principalmente con las bandas correspondientes a orbitales virtuales del NH_3 , sobre todo con los orbitales $2e$ y $3a_1$ del NH_3 de tipo σ^* N-H (que aparecen entre -1 y 3 eV como vimos en el apartado anterior), y en menor cuantía con el $4a_1$ (24-28 eV), estas bandas tienen también pequeñas contribuciones de los grupos CN (esencialmente de los orbitales π^*). Al analizar la proyección de la densidad de estados del NH_3 hemos visto que estos tres picos corresponden, el que aparece a más baja energía a estados $3a_1$ del N (9b) (básicamente p_z , antienlazante N-H), y los otros dos a las mezclas simétrica $2e^-$ (9d)

y antisimétrica $2e^+$ (9c) de orbitales p_x y p_y . La curva COD indica que el pico que más transferencia de carga recibe es la combinación asimétrica de los orbitales p_x y p_y (ver Figura 8). Para analizar el motivo de esta diferente interacción con las bandas del anfitrión, se han calculado los solapamientos entre los orbitales de la red $3a_1$ y $2e$ (9b-d) y los π del benceno ($1a_{2u}$, $1e_{1g}'$, $1e_{1g}''$), las intensidades relativas entre los picos de la figura 8, son similares a la suma de las integrales de solapamiento de cada orbital del benceno con los orbitales correspondientes a las bandas del anfitrión en un modelo no periódico. Las diferencias entre la suma de solapamientos y la intensidad de los picos para los orbitales del tipo $2e^-$ (9d) probablemente son debidas a la menor participación del NH_3 en estos orbitales en el cálculo con simetría traslacional.

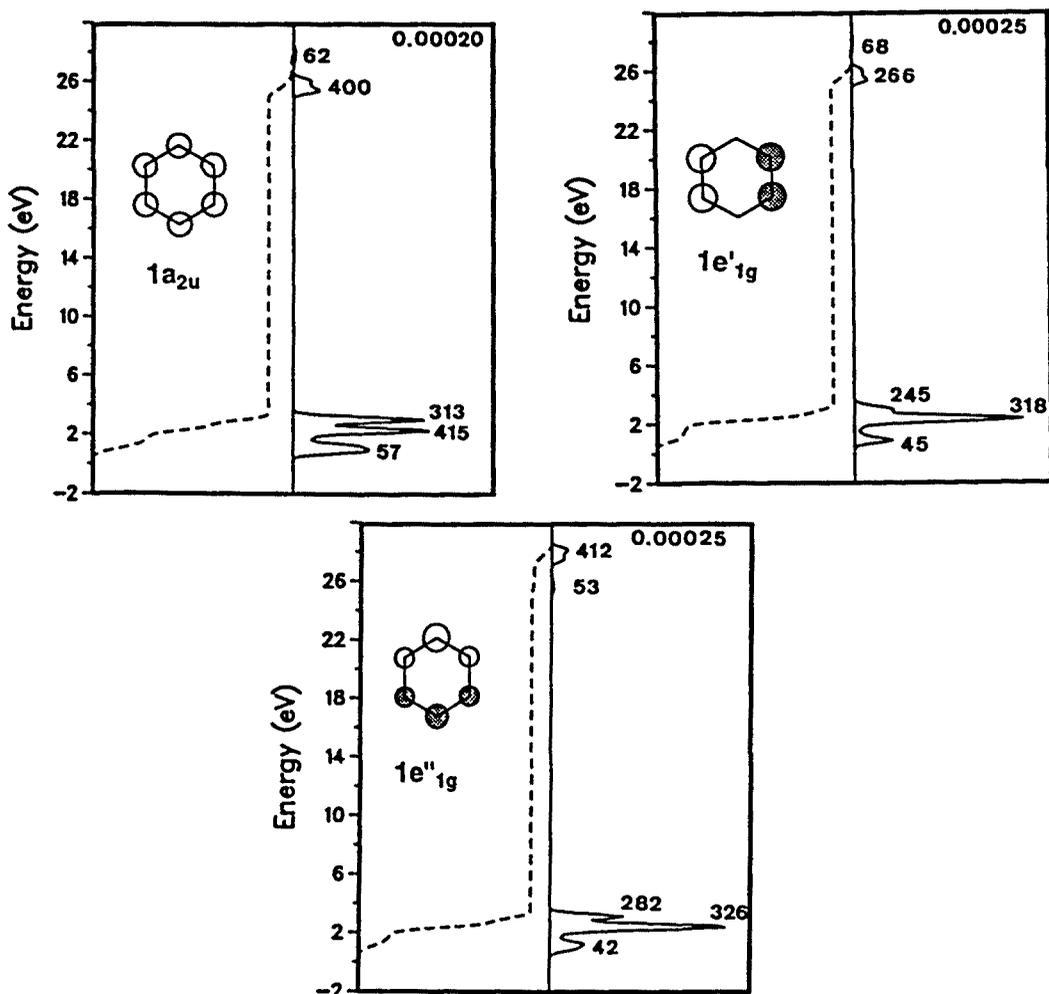
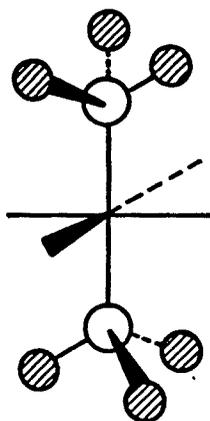
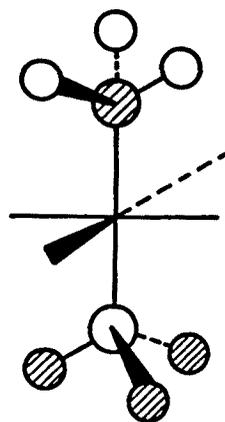


Figura 8. Curvas COD (—) e ICOD (---) para los tres orbitales π ocupados del benceno en el intervalo de energías de los orbitales vacíos de la red. Los números próximos a los picos corresponden a las sumas de las integrales de solapamiento ($\times 10^4$) entre el orbital del benceno y los correspondientes a las bandas en la zona del pico. El máximo de la escala para la curva COD corresponde con el número indicado en la esquina superior derecha.

También se puede apreciar una pequeña interacción de los orbitales π ocupados del benceno con bandas de tipo $4a_1$ situadas a muy alta energía entre +24 eV y +28 eV: los orbitales $1e_{1g}'$ y $1a_{2u}$ (ver Figura 7) se mezclan con estados simétricos respecto a los orbitales del NH_3 (12a), mientras el $1e_{1g}''$, antisimétrico respecto a los átomos de carbono opuestos, se combina con la mezcla antisimétrica (12b).



12a



12b

La interacción entre las bandas ocupadas de la red y el sistema π^* vacío del benceno es mucho menor. En este caso la mezcla también se produce entre las bandas π^* del benceno y bandas predominantemente con carácter enlazante del NH_3 ($2a_1$ y $1e$). Estas transferencias de carga diferentes entre los orbitales del benceno provocan, como veremos más adelante, la asimetría de la molécula.

La figura 9 muestra las curvas COD para los orbitales σ y σ^* del benceno, donde podemos apreciar en cada caso con qué tipo de bandas de la red se produce la transferencia. La interacción del sistema σ ocupado del benceno (figura 9, parte superior) con la red se produce principalmente a través de orbitales π^* CN (picos entre -9 y -4 eV en la curva COD) y las bandas correspondientes al NH_3 ($3a_1$ y $2e$) (picos entre -1 y 3 eV en la curva COD), igual que en el sistema π . El sistema σ^* vacío del benceno interactúa principalmente con las bandas correspondientes al sistema π CN y pares no enlazantes del N (CN) (figura 9, parte inferior). La situación próxima de los grupos C-H y N-C nos sugiere que en esta interacción benceno...CN hay una posible componente debida a enlace de hidrógeno. Este contacto es muy débil, ya que la distancia más corta entre el H del benceno y el N

del grupo CN es del orden de 3 Å, demasiado grande para que se produzca un enlace de hidrógeno importante.

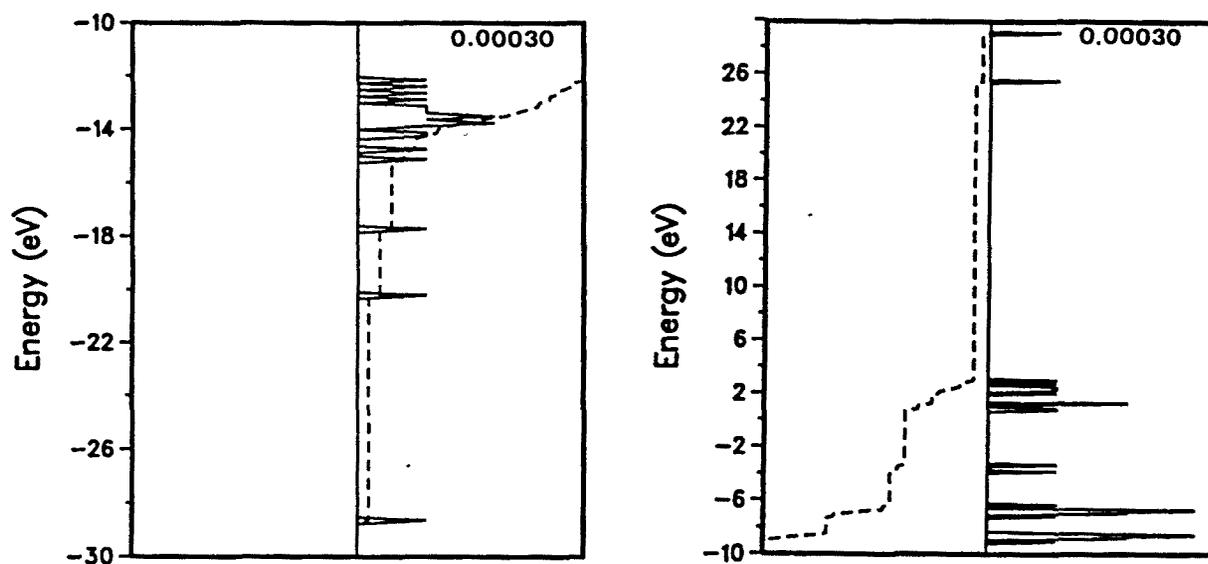


Figura 9. Curvas COD (—) e ICOD (---) para los orbitales σ^* y σ del benceno en la zona de energías de los orbitales ocupados y vacíos respectivamente. El máximo de la escala para la curva COD corresponde con el número indicado en la esquina superior derecha.

Existe en la bibliografía un intento de estimación de la energía de enclatración de una molécula de benceno con un modelo no periódico⁴⁵ (método INDO), y los dos términos más importantes provienen de la interacción con el NH_3 y las moléculas vecinas de benceno. La contribución de los CN es menor y los átomos de Ni no están incluidos en el modelo. Estos resultados concuerdan cualitativamente con los nuestros, indicando una mayor interacción del NH_3 que del CN con el benceno.

Las interacciones entre las diferentes bandas correspondientes a la molécula de benceno y la red anfitrión deducidas a partir del análisis de las curvas COD están representadas esquemáticamente en la figura 10.

A continuación analizaremos las variaciones de las poblaciones atómicas con la enclatración para comprobar las conclusiones obtenidas a partir de las curvas COD. En la tabla III se muestran los valores de las densidades electrónicas en las que la enclatración provoca mayores variaciones.

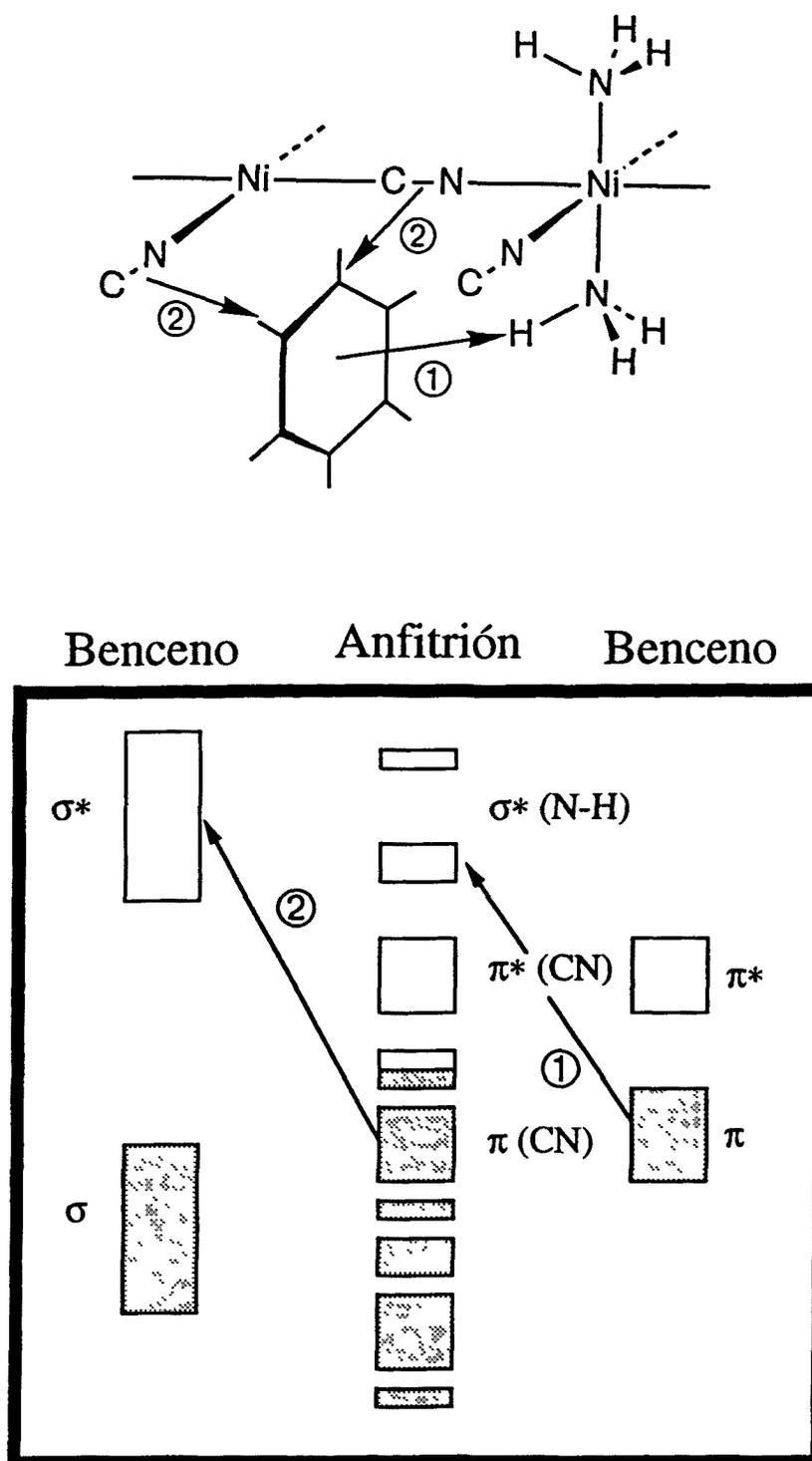


Figura 10. Diagrama de bloques de las interacciones entre los orbitales de una molécula de benceno y las bandas de la red anfitrión $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (ver figura 4 para la asignación completa de las bandas del anfitrión).

Tabla III. Valores de las ocupaciones para el clatrato Ni-Ni-ben que sufren mayores cambios con la enclatración

		subred		
		anfitrión	clatrato	variación
N (NH ₃)	total	5.348	5.365	+0.017
	s	1.457	1.459	+0.002
	p _x	1.242	1.249	+0.007
	p _y	1.242	1.249	+0.007
	p _z	1.407	1.408	+0.001
C (CN)	total	3.386	3.381	-0.005
	p _z	0.656	0.653	-0.003
N (CN)	total	5.653	5.659	+0.006
	p _z	1.389	1.393	+0.004

		subred		
		huésped	clatrato	variación
C 1		4.036	4.035	-0.001
H 1		0.971	0.970	-0.001
C 2		4.027	4.026	-0.001
H 2		0.970	0.969	-0.001
C ₆ H ₆		30.000	29.983	-0.017

Si analizamos los valores de las ocupaciones del N (NH₃) observamos un incremento de la densidad electrónica al producirse la enclatración. Este incremento de carga se produce principalmente en los orbitales p_x y p_y que son, como hemos visto anteriormente, los que forman las bandas 2e que interactúan con el sistema π del benceno. Los átomos que ceden la carga son los C del benceno y, si analizamos qué orbitales son los que experimentan este cambio, vemos que son los p_x y p_y como era de esperar al producirse la interacción a través del sistema π. En los orbitales p_z del CN se produce una redistribución de la carga, aumentando en el N y disminuyendo en el C, este resultado parece contrario a lo esperado: una mayor pérdida de densidad electrónica en el N debido a que su contribución en las bandas enlazantes C-N es mayor que la del C. Este resultado puede interpretarse al observar que la molécula de benceno está aproximadamente

dispuesta en un plano formado por 4 átomos de C(CN) (ver 1), la presencia de una interacción por enlace de hidrógeno entre los H del benceno y el C (no con el N del CN, ya que la orientación del benceno no le es favorable), produciría esta disminución de la densidad electrónica en el C y el incremento en la del N. Esta interacción mediante un enlace de hidrógeno entre el grupo CN y los H de la molécula de benceno corresponde con la interacción marcada como ② en la figura 10 deducida a partir de las curvas COD.

El contacto NH₃-benceno nos indica la posibilidad de una interacción por enlace de hidrógeno ^{46,47} entre el hidrógeno del NH₃ y la molécula de benceno (corresponde con la interacción marcada como ① en la figura 10). Para analizar si realmente se produce una interacción a través de los átomos de hidrógeno, hemos estudiado la variación de la energía del sistema con la rotación de los átomos de hidrógeno en el amoníaco. En primer lugar se ha realizado la rotación para la red anfitrión sin benceno, y los resultados muestran que no hay una variación apreciable en la energía, lo que nos indica que las diferentes conformaciones de las dos moléculas de NH₃ opuestas poseen prácticamente la misma energía. Mientras que si lo hacemos con una única molécula de benceno por celda, sí que existe una variación pequeña de la energía con la rotación de los átomos de hidrógeno, lo que nos indica que hay una situación más estable cuando un átomo de hidrógeno del NH₃ está dirigido hacia el benceno. Esta orientación del NH₃ coincide con la predicha por resultados de tipo INDO⁴⁵ para un benceno y una molécula de amoníaco aislados. Aunque la variación de la energía es pequeña en este caso, nos muestra la existencia de una interacción NH₃-benceno a través de los átomos de H. Las distancias más próximas entre C_{ben} y H(NH₃) son del orden de 2.6 Å (suponiendo que la distancia N-H es la misma que en el amoníaco), estas distancias son menores que la suma de radios de van der Waals⁴¹ (H, $r_{vdW} = 1.2$ Å; sistema π aromático, $r_{vdW} = 1.7$ Å), lo que nos indica que tenemos otras interacciones como los enlaces de hidrógeno, y en este caso al tratarse de un átomo de C, en el cual no tenemos pares de electrones desapareados, se produce una débil interacción de enlace de hidrógeno con el sistema π de la molécula. El valor de la población de solapamiento H(NH₃)...C(ben) es +0.0024, indicando una interacción débilmente atractiva entre las dos subredes. Si analizamos las variaciones de la densidad electrónica, se observa un aumento de densidad en el N del NH₃, congruente con su comportamiento como ácido de Lewis en este enlace de hidrógeno, y una pérdida de densidad de los átomos de C del benceno debido al comportamiento como base de Lewis. Además en las interacciones que hemos observado, se produce una transferencia de niveles ocupados del benceno (base de Lewis) a

niveles vacíos del NH_3 antienlazantes N-H (ácido de Lewis) típicos de un enlace de hidrógeno. Los resultados anteriores indican la presencia de un enlace de hidrógeno entre el benceno y el amoníaco, y serán confirmados en el próximo capítulo mediante la realización de cálculos ab initio MP2 de los sistemas bimoleculares aislados.

Es razonable cuestionarse la validez del análisis realizado basándonos en variaciones cuantitativamente pequeñas de los parámetros calculados mediante el método EH. Pero como veremos en el próximo capítulo, las variaciones obtenidas en las densidades electrónicas en nuestro cálculo coinciden satisfactoriamente con resultados de tipo ab initio. De hecho, existen en la bibliografía trabajos en los que, utilizando un método extended Hückel se obtienen buenos resultados para estudio de sistemas no periódicos con enlaces de hidrógeno^{48,49}. La interacción anfitrión-huésped se produce entre bandas que tienen una separación energética considerable. El método extended Hückel tiende a sobrestimar el carácter antienlazante, y desplaza las bandas vacías a altas energías. Esto puede hacer que los resultados del cálculo sean buenos cualitativamente, pero que la interacción calculada sea más pequeña que la real (como puede deducirse también del análisis de la interacción entre $\text{CH}_4 \cdots \text{H}_2\text{O}$ que se encuentra en el apéndice de este capítulo).

Modificaciones en la estructura producidas por la enclatración

Al producirse la enclatración del benceno dentro de la red, se puede observar experimentalmente la modificación de algunos parámetros (distancias de enlace y frecuencias de vibración) respecto al benceno libre y a la red antes de la enclatración. En el apartado anterior hemos descrito un modelo para las interacciones del benceno con la red anfitrión, ahora comprobaremos si el análisis efectuado anteriormente es congruente con las modificaciones experimentales que se producen en el clatrato.

Las datos experimentales de las variaciones de las frecuencias de vibración del NH_3 concuerdan con la presencia de un enlace de hidrógeno. El valor del stretching NH_3 se reduce en 21 cm^{-1} (anfitrión: 3385 cm^{-1} ; clatrato: 3364 cm^{-1}) y el del bending NH_3 disminuye 66 cm^{-1} (anfitrión: 1230 cm^{-1} ; clatrato: 1164 cm^{-1})⁵⁰. El valor calculado de la población de solapamiento N-H varía en el mismo sentido que el valor experimental de la frecuencia de stretching, disminuyendo con la enclatración en 0.0017 unidades (de 0.7000 a 0.6983).

Tabla IV. Distancias interatómicas (en Å) de la red $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ⁵¹ y del benceno libre⁵² (antes de la enclatración), y del clatrato Ni-Ni-ben²⁹ (después de la enclatración). Los valores entre paréntesis son las desviaciones standard de la distancia de enlace.

enlace	antes	después	variación
C-N	1.15 (5)	1.20 (4)	+0.05
Ni-N(NH ₃)	2.10 (4)	2.06 (6)	-0.04
Ni-N(CN)	2.11 (4)	2.15 (3)	+0.04
Ni-C(CN)	1.86 (4)	1.76 (4)	-0.10
C1-C2	1.399 (1)	1.41 *	+0.011
C2-C2'	1.399 (1)	1.38 *	-0.019

* no se dispone de datos experimentales para estas desviaciones standard

En la tabla IV están indicados los valores de las distancias interatómicas antes y después de la enclatración. La distancia C-N aumenta al enclatrarse la molécula y además la frecuencia de vibración^{50,53-55} correspondiente al stretching C-N pasa de 2170 cm^{-1} en el anfitrión a 2161 cm^{-1} en el clatrato, lo que indica un debilitamiento de este enlace. Como hemos visto en el apartado anterior hay una transferencia de carga de los niveles ocupados del benceno sobre estados que tienen carácter antienlazante C-N (las bandas entre 0-4 eV que son predominantemente del Ni_N y del NH_3 pero también tienen contribución π^* CN). El valor de la curva COOP integrada para el enlace CN en el nivel de Fermi, disminuye 0.0004 al enclatrarse la molécula. La variación de la distancia experimental es mayor de lo que indica la disminución de la población de solapamiento. Pero la diferencia de frecuencias es muy pequeña en comparación con la variación de la distancia, que posiblemente sea tan grande debido al error experimental en la medida.

Los cambios que se obtienen en el valor de la integral de la COOP en el nivel de Fermi son muy pequeños, pero es sabido que para átomos del segundo período, el orbital de Slater representa pobremente la zona de distancias típicas de contactos intermoleculares. Computacionalmente se pueden mejorar los resultados utilizando una base doble- ξ ⁵⁶ sobre los átomos de C y N (ver Apéndice), debido a que aumenta la interacción del benceno con la red y provocará una mayor influencia de la enclatración en parámetros de la red. La disminución de la población de solapamiento C-N calculada es prácticamente idéntica con la base doble- ξ (-0.0003) que con la base más sencilla (-0.0004).

Las variaciones experimentales de las distancias Ni-N(NH₃) y Ni-N(CN) son muy pequeñas y están dentro del error experimental indicado en la bibliografía^{29,51}. Los valores obtenidos de la curva COOP integrada en el nivel de Fermi no sufren alteración (incluso con la base doble- ξ) con la enclatración para los dos enlaces Ni-N. Los valores experimentales de las frecuencias de vibración Ni-N (NH₃) y Ni-N (CN) no sufren tampoco variaciones apreciables con la enclatración

La distancia Ni-C es 0.1 Å más corta en el clatrato. Experimentalmente se observa también una pequeña variación en la vibración Ni-C (aumento de 4 cm⁻¹ con la enclatración). En las interacciones entre la red y el benceno que hemos analizado en el apartado anterior, no se aprecia ninguna transferencia de carga importante entre bandas con carácter Ni-C enlazante o antienlazante (sólo el sistema σ vacío del benceno interacciona con las bandas Ni-C enlazante, pero es muy débil, ver figura 10). En el valor de la COOP integrada en el nivel de Fermi se aprecia un pequeño incremento al enclatrarse el benceno, de 0.6106 a 0.6109 en cada enlace Ni-C, mientras que con la base doble- ξ pasa de 0.5566 a 0.5583. En este caso se observa una mayor variación con el cambio de base. Si realizamos la diferencia de las COOP Ni-C entre el clatrato y la red anfitrión, se observa que este incremento en la población de solapamiento con la enclatración se produce en las bandas π C-N.

Si analizamos el valor de la curva COOP integrada para los enlaces del benceno, encontramos que las variaciones en las poblaciones de solapamiento de los enlaces C2-C2' y C1-C2 que se producen con la enclatración son 0.0002 y -0.0004 (doble- ξ : 0.0004 y -0.0007). Experimentalmente la molécula de benceno sufre una distorsión al enclatrarse, pero las variaciones de las distancias de enlace encontradas son muy pequeñas y del orden del error experimental. La distancia C2-C2' paralela al eje c, se acorta (tabla IV) mientras que para los otros cuatro enlaces C-C (C1-C2) la distancia aumenta, en concordancia con los resultados obtenidos del cálculo. La aparición de esta asimetría puede justificarse por la diferente transferencia de carga de los orbitales del benceno: el orbital $1e_{1g}''$ (ver figura 7) es antienlazante C2-C2' y tiene una mayor transferencia que el $1e_{1g}'$ que es el enlazante C2-C2'; por otro lado el orbital $1e_{2u}'$ es el que recibe más carga del sistema anfitrión y es enlazante C2-C2'. A pesar de que las variaciones de las poblaciones de solapamiento calculadas son muy pequeñas, y que las diferencias de las distancias experimentales están próximas al error en la determinación, es interesante señalar la concordancia en el sentido de las variaciones.

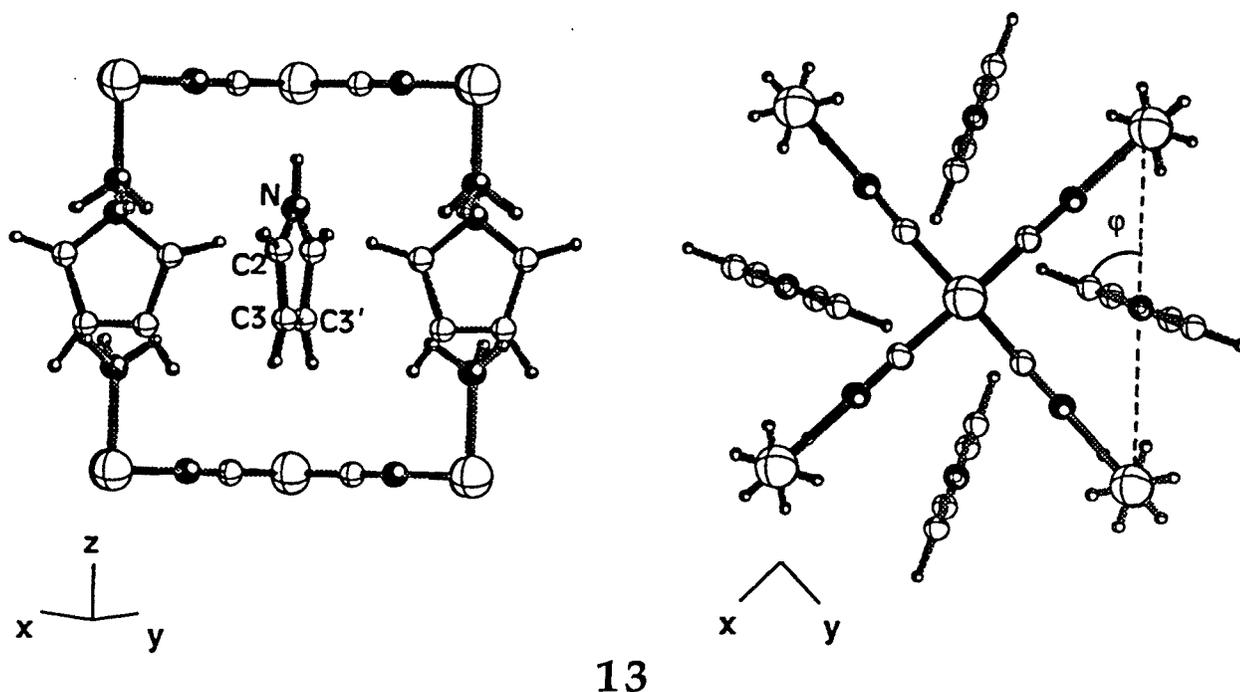
Otros parámetros que varían al enclatrarse el benceno, son las frecuencias de vibración fuera del plano de los átomos de hidrógeno, que presentan valores mayores que en el benceno libre^{57,58}. Este desplazamiento a frecuencias más altas ha sido asignado experimentalmente por algunos autores a la presencia de un enlace débil del tipo puente de hidrógeno entre los H del NH₃ y el sistema π del benceno⁵⁴. De ellas, analizaremos aquí la vibración normal a_{2u} la cual en el benceno libre aparece a 674 cm⁻¹ y en el clatrato a 705 cm⁻¹. Para esta vibración, hemos calculado el valor de la constante de fuerza en el clatrato k_c y en el benceno libre k_b , el cociente k_c/k_b calculado es 1.11, como $\nu \propto k^{1/2}$, $\nu_c/\nu_b = 1.05$, mientras que el cociente de las frecuencias experimentales es 1.04. Esto nos indica que el cálculo reproduce muy bien el comportamiento de la vibración de los H fuera del plano.

Estructura electrónica del clatrato de pirrol Ni(NH₃)₂Ni(CN)₄·2C₄H₅N

Orientación de la molécula enclatrada

Ahora después de haber analizado las interacciones anfitrión-huésped en el clatrato de Hofmann con benceno, es interesante ver cómo cambios en la naturaleza de la molécula enclatrada o en la red anfitrión afectan a las interacciones. En primer lugar sustituiremos el benceno por pirrol. Este clatrato ha sido sintetizado por Iwamoto et al., quienes no han podido resolver la estructura. Los parámetros de la celda se han determinado mediante difracción de polvo cristalino³⁵. En este apartado se estudiará el clatrato de pirrol Ni-Ni-pyr, con la misma red anfitrión que el clatrato de benceno, modificando el valor de c (13) en el cálculo respecto a la red del clatrato Ni-Ni-ben. La estructura del clatrato Cd-en-Ni-pyr ha sido determinada⁵⁹, y utilizaremos la geometría del pirrol en este clatrato para nuestros cálculos, ya que las estructuras de las moléculas enclatradas no sufren variaciones cualitativamente importantes con la sustitución del NH₃ por etilendiamina, como puede observarse en el caso del benceno^{31,60}.

El estudio del clatrato Ni-Ni-pyr presenta interés debido a que la molécula enclatrada es un anillo de cinco miembros asimétrico, con un átomo de N que es más electronegativo que el C. Los valores experimentales de la entalpía de enclatración, en este caso son similares a los hallados para el benceno⁴⁰: con un DSC (Differential Scanning Calorimetry) son 36 y 46 kJ/mol para el benceno y el pirrol respectivamente, mientras con un TGA (thermogravimetric analysis) es 55 kJ/mol para el benceno.



13

En la figura 11, la curva a muestra la variación de la energía del sistema con el ángulo φ (definido del mismo modo que en el caso del benceno, ver (13)). El mínimo en el clatrato de pirrol está situado a 72° . Si bien al no tener datos experimentales sobre la estructura del clatrato Ni-Ni-pyr no podemos comparar los valores del ángulo de orientación. Este valor más grande que en el caso del benceno indica que la influencia en la orientación de la interacción entre moléculas enclatradas es menor, debido posiblemente al menor tamaño del pirrol.

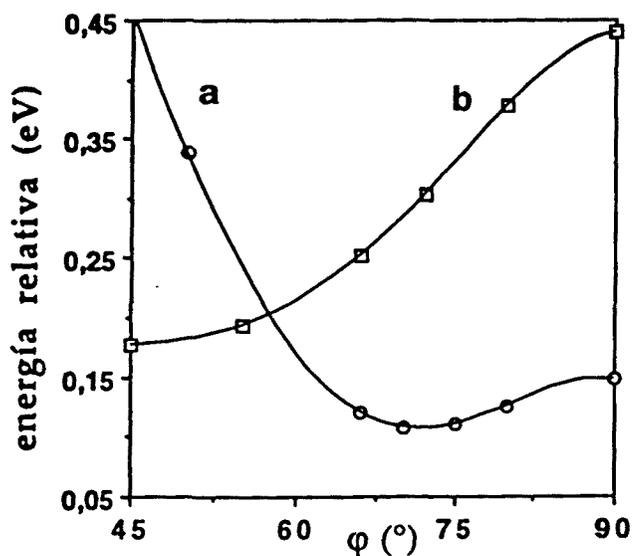


Figura 11. Energía total del $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ (con la aproximación de bandas rígidas, ver apéndice) como función del ángulo de rotación φ (curva a). Variación a la energía total de la subred de moléculas de pirrol del $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ en función del ángulo de rotación del φ (curva b).

La curva **b** representa la variación de la energía con el ángulo φ para la subred de moléculas de pirrol. Podemos observar que la variación de la energía es menor que en el caso del benceno (Figura 6 (curva c)). La barrera de rotación según el ángulo φ calculada es muy pequeña para el pirrol (aproximadamente 2 kJ/mol). También puede esperarse desorden debido a que las moléculas de pirrol pueden colocarse con el átomo de N orientado alternativamente en la dirección $[001]$ ó $[00\bar{1}]$ (13). Además, al ser el ángulo φ diferente de 90° , la estructura es ópticamente activa (dos isómeros φ y $180-\varphi$), y pueden producirse mezclas racémicas. Estos tres factores pueden ser los motivos que impiden la resolución mediante difracción de la estructura cristalina del clatrato Ni-Ni-pyr. En el caso del clatrato Cd-en-Ni-pyr la barrera de rotación es más grande debido a que el mayor tamaño de la etilendiamina fija la orientación del pirrol a un ángulo $\varphi = 90^\circ$, lo que además impediría la isomería óptica.

Interacción del pirrol con la red anfitrión

La figura 12 muestra la DOS para el clatrato, así como los orbitales moleculares del pirrol. En la DOS aparecen superpuestas las bandas correspondientes al orbital $1a_2$ del pirrol con las bandas de tipo e_g del metal octaédrico de la red parcialmente ocupadas (banda situada a -12 eV). Experimentalmente se encuentran anomalías en los valores del momento magnético de los clatratos con pirrol, como en el Cu-Ni-pyr que es 2.5 M. B.³⁵. Según la configuración electrónica del cobre habría que esperar un valor alrededor de 1.7 M.B., y quizás estos valores se deban a la superposición de las bandas. En el cálculo de este apartado utilizaremos un modelo de bandas rígidas, utilizando los parámetros del Ni, pero el número de electrones corresponderá al clatrato Cd-Ni-pyr ($126 e^-$), para evitar la semiocupación de la banda del pirrol.

En la tabla V están indicados los valores de la función ICOD en el nivel de Fermi para los orbitales más significativos del pirrol (las curvas COD han sido calculadas con un solo pirrol en la celda unidad para evitar las interacciones pirrol...pirrol). Podemos observar que, como en el benceno, la interacción se produce a través del sistema π . La transferencia de estados entre las dos subredes anfitrión-huésped se produce de un modo distinto para los diferentes orbitales del sistema π del pirrol.

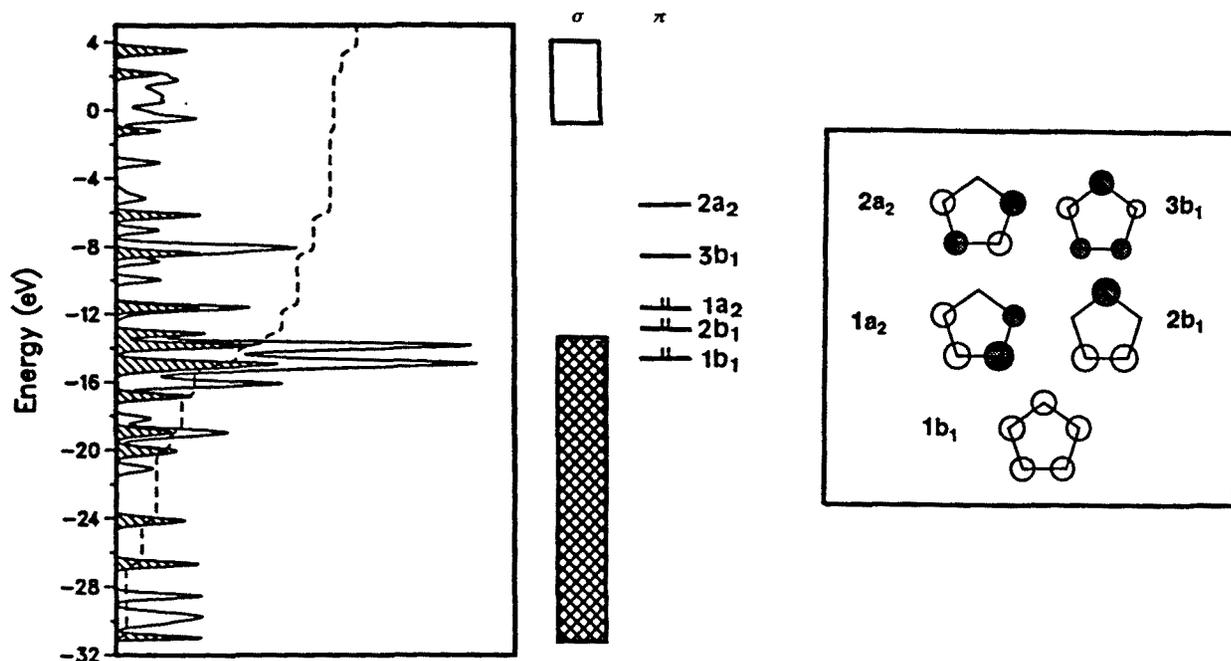


Figura 12. Orbitales moleculares del pirrol (derecha) y sus contribuciones a la densidad de estados total del clatrato de Hofmann $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ (izquierda, área sombreada).

Tabla V. Valores de la curva ICOD ($\times 10^4$) en el nivel de Fermi para orbitales del pirrol (ordenados en orden creciente de energía)

orbitales ocupados del pirrol		orbitales vacíos del pirrol	
resto orbitales σ (7) [†]	-9	3b ₁ (π)	4
1b ₁ (π)	-13	2a ₂ (π)	4
5b ₂	0	10a ₁	8
6b ₂	-6	resto orbitales σ^* (9) [†]	26
9a ₁	-4		
2b ₁ (π)	-12		
1a ₂ (π)	-22		

[†] el número entre paréntesis indica la cantidad de orbitales

La interacción más importante se produce a través de los orbitales π ocupados de la molécula enclatrada con la red. La transferencia de niveles ocupados de la red hacia el pirrol se produce mayoritariamente sobre orbitales de tipo σ^* , y es destacable la transferencia sobre la banda $10a_1$ centrada fundamentalmente en el N (p_z), y de carácter antienlazante N-H. En la figura 13 están representadas las curvas COD para los tres orbitales π ocupados del pirrol ($1b_1$, $2b_1, 1a_2$), estas curvas tienen una forma similar a las del caso del benceno (ver figura 8), produciéndose la mayor interacción con las bandas de la red situadas entre -1 y 3 eV.

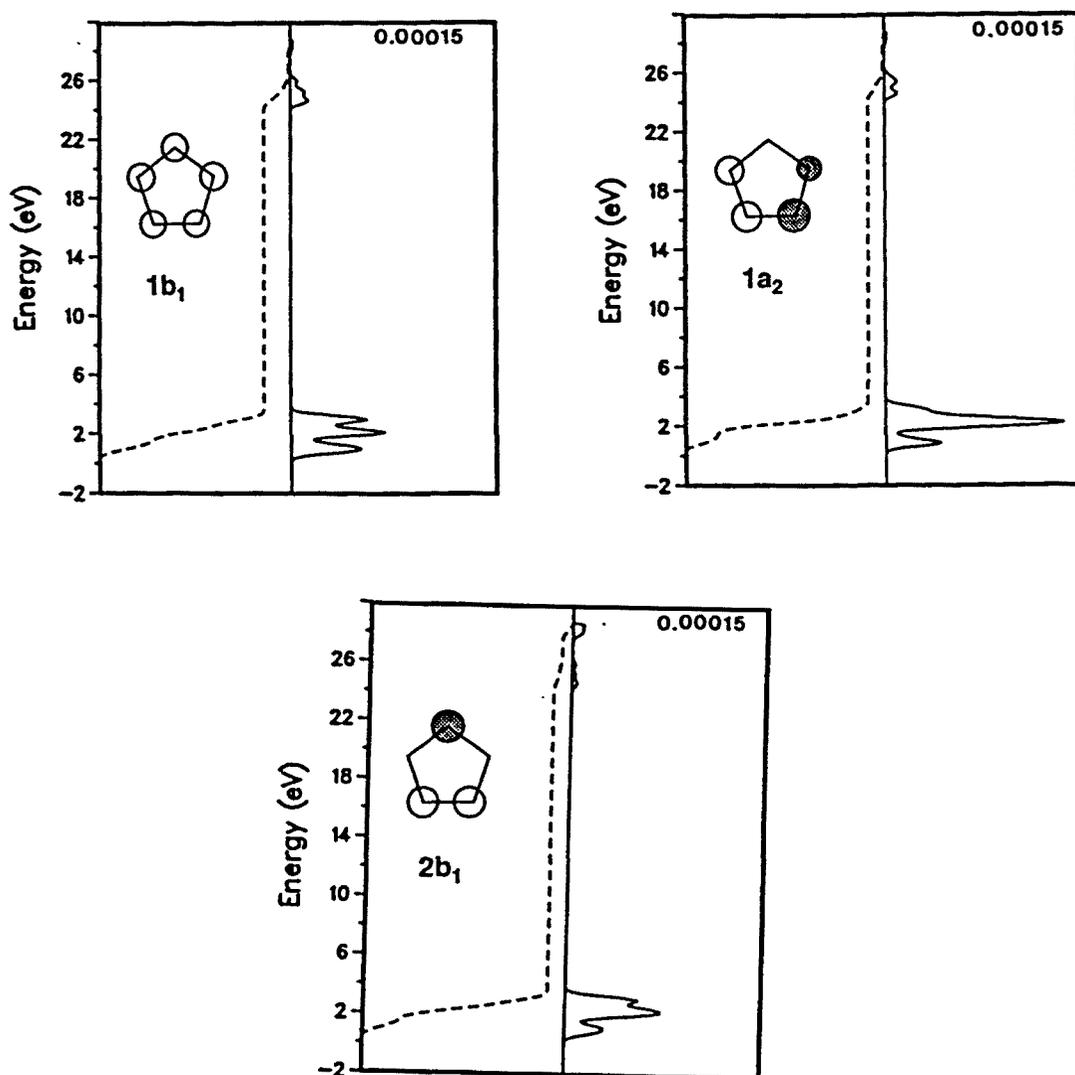


Figura 13. Curvas COD (—) e ICOD (---) para los tres orbitales π ocupados del pirrol en el intervalo de energías de los orbitales vacíos de la red. El máximo de la escala para la curva COD corresponde al número indicado en la esquina superior derecha.

En la región de -1 a 3 eV el pico más intenso en las curvas COD corresponde a la combinación de orbitales $2e^+$ del NH_3 (9c), como en el caso del benceno.

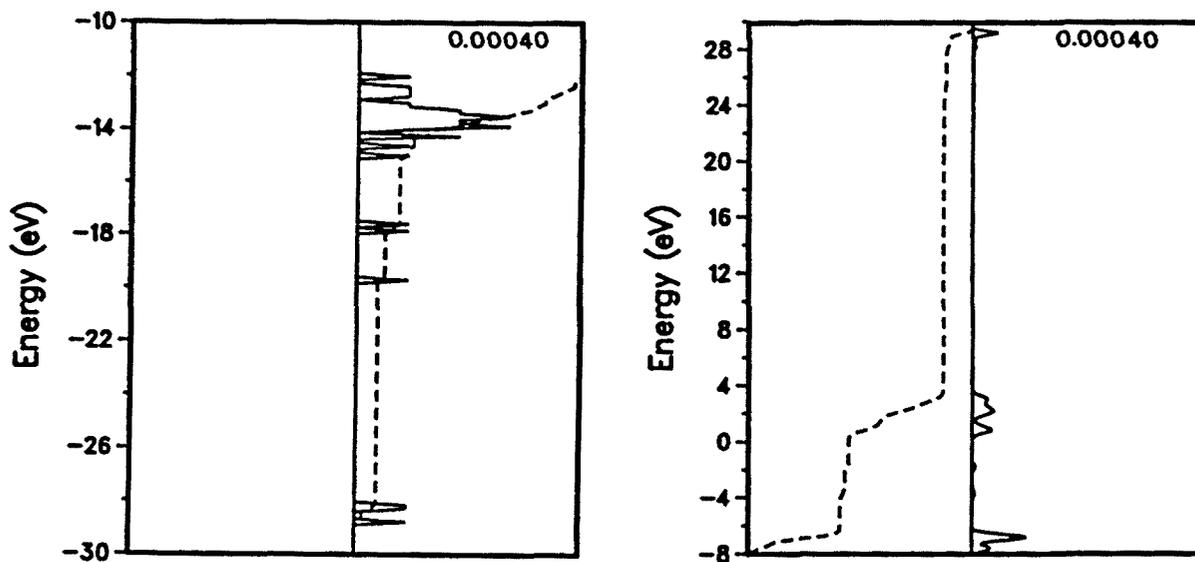
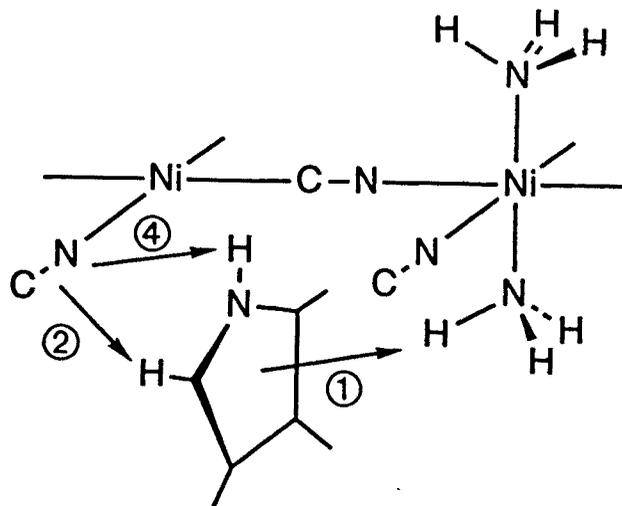


Figura 14. Curvas COD (—) e ICOD (---) para los orbitales σ^* y σ del pirrol en el intervalo de energías de los orbitales ocupados y vacíos respectivamente. El máximo de la escala para la curva COD corresponde al número indicado en la esquina superior derecha.

En la figura 14 están representadas las curvas COD para el sistema σ . Como está indicado en los valores de la tabla V, la interacción más importante en este caso se produce entre los orbitales vacíos del pirrol y la red. En este caso esta interacción es más grande para el benceno debido a la presencia del orbital $10a_1$, que es básicamente un p_z del N del pirrol, sobre el cual hay una transferencia de densidad electrónica relativamente importante como hemos visto en el valor de la ICOD en el nivel de Fermi (tabla V). La interacción de los orbitales σ ocupados del pirrol con la red es más débil, y la curva COD nos indica que se produce con las mismas bandas que en el caso del benceno, π^* (C-N) y $3a_1$ y $2e$ del NH_3 (ver figura 9). Todas las interacciones entre el pirrol y la red deducidas a partir de las curvas COD están esquematizadas en 14.



14

En la tabla VI están los valores de las ocupaciones de los átomos para el clatrato y para el pirrol libre. La transferencia de los C del pirrol se produce mayoritariamente desde los orbitales p_x y p_y (sistema π), mientras que el incremento de la carga en el N corresponde fundamentalmente al orbital p_z , ya que la transferencia en este caso se produce principalmente a través del orbital $10a_1$ del pirrol (como hemos visto por los valores de la tabla V), y este orbital tiene como principal componente el orbital p_z del N. En este clatrato, a diferencia del de benceno, en la molécula aromática tenemos un átomo que aumenta su densidad electrónica. Las distancias más cortas del H del grupo N-H del pirrol a átomos de C y N de la red son del orden de 3.0 Å. Esto puede ser indicativo del comportamiento del grupo N-H del pirrol como ácido de Lewis respecto a la red, produciéndose un enlace de hidrógeno entre el grupo N-H del pirrol y los CN de la red (se obtiene un resultado similar en el caso de anilina con el grupo NH_2 , como veremos en el próximo apartado). La transferencia electrónica se produce sobre un orbital vacío como es el $10a_1$ con carácter N-H antienlazante, y proviene básicamente de niveles π enlazantes C-N (interacción representada como ④ en 14), además de la transferencia sobre los orbitales C-H antienlazantes (interacción representada como ② en 14). Respecto a la interacción del NH_3 con pirrol los resultados que se obtienen son similares al caso del clatrato Ni-Ni-ben (interacción representada como ① en 14). Estos datos nos indican la posible presencia de dos interacciones mediante enlace de hidrógeno, una entre los grupos C-H y N-H del pirrol con los CN de la red, y la otra como en el clatrato del benceno entre el NH_3 y el sistema π del pirrol.