Tesis de Posgrado

Estudio sobre estructuras iónicas en moléculas

Cohan, Norah Violeta

1953

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Cohan, Norah Violeta. (1953). Estudio sobre estructuras iónicas en moléculas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0758_Cohan.pdf

Cita tipo Chicago:

Cohan, Norah Violeta. "Estudio sobre estructuras iónicas en moléculas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1953. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0758_Cohan.pdf





UBA Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

BTUDIO SCHRE BETRUESHE AS ICHIGAS EN MOLECULAS- RESUMEN

El objete de este trabaje consiste en estudiar el efecte que la inclusión de estructuras iónicas produce en el estudio teórico de los niveles de energía electrónicos de meléculas y, como consecuencia, en la interpretación de sus espectros de abserción.

Con la inclusión de las estructuras iónicas, y considerande un sistema de electrones 🐨 , es decir, usande la aproximación de Hückel aperesen, según Sklar, des integrales nuevas: la integral oulén bica para estructuras iónicas y la integral de resenancia entre una eg trustura iónica y otra covalento. Según Graig aparece además la integral de Intercambie entre des estructures ionicas con eargas invertidas. Un eximen de la forme de esta integral nos indica que si este an ter la considere diferente de la integral de interembie entre des electrones TT , esta diferencia proviene de supener las "cargos nuclea dores ofectivas" para funciones sebre átemes neutres (estructuras covalentes) diferentes de las que están sebre átones eargales (estrueturas iénicas). Con excepción de un cálculo de Weinbaum, no se han efoctuedo cálculos verigcionalos para determinar si las reglas de Slater (para calcular las "cargas nucleares efectivas" correspondientes a erbiteles en átomes) son aplicables a estructuras iónicas on meléculas.

Frente a este problema, se estudia la influencia de las estructuras iónicas en el valor de la energía de disociación del hidrógene melecular en des átomes de hidrógene en estados la, desde su estade fundamental, desde el punte de vista siguiente: se efectía un cálcule variacional con el objete de obtener la energía de disociación de la melécula de hidrógene como función de las "cargas nueleares efectivas" de las funciones de enda correspondientes a las estructuras esvalente y ménicae y deducir de aquí si la regla de Slater es aplicable a meléculas.

Para ello so usa el método de ligaduras de valempia considerando el conjunto canónico de estructuras formade par la estructura covelente y des estructuras iónicas conteniende los des electrones la mpre el mismo máclos de hidrógeno.

no la C

"" ciación del hidrógeno resulte función de Z y Z ("cargas nucleares efectivas" de las funciones correspondientes a la estructura covalente y iónicas respectivamente), manteniendo la distancia internuclear fija e igual a su velor experimental de C,74 4°. De este modo obtenemos las curvas de la energía de disociación en función de Z pera Z = const., en función de Z para Z = const. y las curvas equipotenciales en función de Z y Z,. Confirmamos el resultado de Weinbaum, y, per lo tanto, justificamos que la regla de Slater no se aplique pera calcular las "cargas nucleares efectivas" correspondientes a estructuras iónices en molóculas, al obtener el mejor velor de la energía de disociación con Z = Z = 1, 2, ademés de otras conclusiones que obtenemos con respecto a la influencia que las variaciones de 2 y Z producen en los valores de dicha energía.

En la áltima parte de este trabajo estudianos la influencia que las estructuras iónicas tienen en los niveles de energía electrónices de la melécula de etileno, es decir, si la inclusión de estas eg tructuras en el método de cálculo permite una mejor interpretación de su espectro de absorción.

Utilizamos para el cálcula el método de ligaduras de valencia, y, como Altmann ha demostrado la importancia de la llamada intaracción 6 - m entre los electrones del plano de la nolécula y los perpendiculares a él, consideranos el sistema completo de 12 electrones y un conjunto canónico de ocho estructuras: una corresponde al esquema de apareamiento perfecto, una a resonancia en la doble ligadura, eustro a resonancia en 1: s uniones C-H y dos a resenancia iónica, conteniendo cada estructura iónica las dos electrones TT sebre el mismo átomo de carbono. Como las estructuras consideradas tienen el máximo número de uniones posibles los estados resultantes son todos singuletes. De acuerdo al resultado obtenido con la molécula de idrógeno adeptance come valor de la "carga nuclear efectiva" para las funciones correspondiences a las estructuras iónicas el mismo valor que para 168 covalences, apareciendo, por lo tanto, solo dos integrales nuevas, que se calculan, junto con la integral culómbica, por métodos apreximados. Utiliando la teoría de los grupos para factorear el determinan-

te secular, obtenemos los siguientes transiciones:

 $l_{4lg} = l_{4lg} = 4,2 \text{ e.v.}$ $1_{41_g} - \frac{1_{41_g}}{1_g} = 13,2$ * 1_{41g} 1_{41g} 15,3 * ¹41g - ¹Blu (pelar)=8,3 e.v. 141g - ¹Blu (covalente) = 14,4 e.v. $l_{A_{1g}} = \frac{1}{2} 2u (= 1) 3g = 14.6$ Energía de resonancia = 1,9

Comparando los resultades experimentales sebre el espectro de absorción del etileno con las transiciones obtenidas de este cálculo téorice, sugerimos la siguiente asignación para las bandas del espectro: la banda muy débil que se extiende desde les 2000 Aº hasta los 1750 4ª corresponde a nuestra transición 141g - 141g - 4,2 e.v.; la banda intensa con su máximo hacia los 1615 4º, a la laig - 1810 (pelar)= 8,3 e.v. y la benda que se extiende alrededor de las 1390 4º, a nuestras transiciones $l_{Alg} = l_{Blu}$ (covalente) = 14,4 e.v. y $l_{Alg} = {}^{1}B_{2i}$ 14,6 o.v. Las dos transiciones 141g - 141g restantes serían muy dificiles de observar debido a que son prehibidas y están muy próximas a una banda intensa.-Anich

Minah P. Cert

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

BETUDIO SOBRE ESTRUCTURAS IONICAS EN MOLECULAS

Norah Violeta Cohan

Tesis para optar al grado de Doctor en Química

TESIS, 758

1953

₹.

Al Doctor Carlos E. Prélat, padrine de Tesis, mi agradecimiento por su precia do apoyo en este trabajo. Al Doctor Simón L. Altmann mi agradãoj miento por la sugerencia del tema y va liosas indicaciones durante el desarro llo del mismo.



El método de orbitales moleculares aplicado a la molécula de hidrógeno, como es sabido, asigna el mismo peso a las estructuras iónicas que a las covalentes obteniendo un valor para la energía de disociación del hidrógeno muy lejos del valor experimental. Por otra parte, el método de Heitler y London(9) desprecia completamente a las estructuras iónicas obteniendo un valor mejor que el anterior. Weinbaum (17) introdujo las estructuras iónicas en la función de onda para la molécula de hidrógeno con un peso c, y, haciendo mínima la energía del estado fundamental con respecto a c obtuvo su valor y, correspondientemente, un valor más próximo al experimental de la energía de disociación del hidrógeno que los otros dos anteriores.

La extensión del método de Heitler y London, con ciertas simplificaciones, a moléculas más complejas y, en especial, a moléculas conjugadas constituye el método llamado de ligaduras de valencia. En este método se postula que una unión simple se forma por interacción de dos electrones con spins antiparalelos pertenecientes a átomos diferentes y que, en una molécula estable, los electrones se unen de a pares con sus spins antiparalelos u opuestos. Se escribe el conjunto canónico de estructuras (correspondiente a las diferentes maneras de aparear los electrones en la molécula) según la regla de Rumer, Teller y Weyl (ver por ejemplo (8)). La función de ligadura para cada estructura canónica es una combinación lineal de funciones antisimétri cas para el intercambio de dos electrones, siendo estas funciones anti simétricas productos de funciones atómicas, es decir, de un solo electrón.

Ł

En el conjunto canónico de estructuras se han considerado, en general, solo las estructuras covalentes; sin embargo es probable, y el resultado obtenido para la molécula de hidrógeno lo confirma, que las estructuras iónicas contribuyen con un cierto peso en el estado fundamental y en los excitados.

La disminución de la energía del estado fundamental, es decir, la extra-estabilidad de una molécula obtenida como consecuencia de considerar más de una estructura canónica constituye la llamada resonancia; en el caso particular en que las estructuras incluídas

-2-

//. sean iónicas, tenemos la resonancia iónica.

El primer trabajo sobre la inclusión de estructuras iónicas en el estudio de moléculas conjugadas fué el de Sklar (13), Este introdujo en el estudio de la molécula de benceno 12 estructuras polares Considerando al benceno como un sistema de 6 electrones Tr, es decir, usando la aproximación de Hückel, con la inclusión de estas nuevas estructuras aparecen, según Sklar, dos integrales nuevas: la integral culómbica que llamaremos Q' para las estructuras polares, y la in tegral de resonancia que llamaremos Com entre una estructura covalente y otra polar. Si indicamos con 4, B, ..., F los núcleos de carbo no, numeramos de l a 6 los electrones y llamamos Traba, Trab, ..., Traba los orbitales Traba sobre los núcleos, 4, B, ..., F, tenemos, estando el orbital Traba doblemente ocupado y el Traba vacío en la estructura iónica: Q'= $\int \pi_A(i)\pi_A(2)\pi_c(3)\pi_p(4)\pi_E(5)\pi_F(6)H\pi_A(i)\pi_A(2)\pi_c(3)\pi_p(4)\pi_E(5)\pi_F(6)d\tau$ $\mathcal{C}_{m}= \int \pi_A(i)\pi_B(2)\pi_c(3)\pi_p(4)\pi_E(5)\pi_F(6)H\pi_A(i)\pi_A(2)\pi_c(3)\pi_D(4)\pi_E(5)\pi_F(6)d\tau$

Sklar obtiene los valores de estos dos parámetros a partir de la energía de resonancia de ciclo-hexeno y de la menor frecuencia de absorción del penteno-2 (por faltarle este dato experimental para el ciclohexeno). Según Sklar, considerando los electrones \mathcal{T} solamente, es posible asignar a la unión doble C=C una energía de resonancia purg mente iónica pues las únicas estructuras posibles son: C=C, C⁺C⁻ y C⁻C⁺ Sklar considera esta energía de resonancia igual a la del ciclo hexeno, que puede resonar entre estas estructuras: $\int \int_{-+}^{++} \int_{-+}^{+}$ Y este último valor lo calcula a partir de los calores de hidrogenación del benceno, ciclo-hexedieno y ciclo-hexeno, obteniendo 0,19c.v.

Graig (6) y (7) retomó el estudio de la influencia de las estructuras iónicas en la teoría de moléculas conjugadas. Para ello consideró, al igual que Sklar, sistemas de electrones T solamente, pero según Graig con la introducción de estructuras polares aparecen tres integrales nuevas: las dos enunciadas por Sklar y la integral de intercambio entre dos estructuras polares invertidas (entendiendo por éstas, estructuras tales que los átomos cargados negativa y positivamente en una, corresponda a los cargados positiva y negativamente respectivamente en la otra; por ejemplo, son estructuras iónicas inverti-

///

//. das γ (), Craig analiza el caso del ciclo-butadieno, considerando solo estructuras iónicas con átomos vecinos cargados, y la nueva integral resulta, por ejemplo, la integral de intercambio entre estas dos estructuras iónicas invertidas le y B Con nuestra notación anterior, llamando 4, B, C y D a los cuatro núcleos de carbono (siendo 4 y B los núcleos cargados), tenemos: $\mathscr{C}_{\pi\pi} = \left(\pi_{A}(i) \pi_{A}(2) \pi_{c}(3) \pi_{o}(4) + \pi_{B}(i) \pi_{B}(2) \pi_{c}(3) \pi_{o}(4) d\tau \right)$ Esta integral es análoga a la integral de intercambio entre dos electrones Π , $\mathscr{C}_{\Pi\Pi} = \int \Pi_{A}(1) \Pi_{B}(2) \Pi_{C}(3) \Pi_{O}(4) H \Pi_{O}(1) \Pi_{A}(2) \Pi_{C}(3) \Pi_{O}(4) d\tau$ y Graig, en efecto, aún cuando incluye también las funciones de spin en las integrales, no hace tampoco ningún distingo formal entre ambas. Sin embargo, al considerarlas diferentes se supone implícitamente que dicha diferencia proviene del hecho que los orbitales atómicos π para electrones que pertenecen a átomos cargados (estructuras iónicas) son diferentes de los que corresponden a átomos neutros (estructuras comalentes).

Ahora bien, la forma general de la parte radial de los orbitales atómicos tipo Slater (ver por ejemplo (8))(entre estos, los orbit<u>a</u> les π) es: $N^{-\binom{n^*-4}{2}}e^{-(2-s)r/n}a_0$ correspondiendo a las soluciones de la parte radial del problema físico del campo central; siendo N un factor de norma ización y n^{*}y s constantes a fijar, Z la carga nuclear, a₀ el radio de Bohr y r distancia variable. Haciendo mínima la energía con respecto a n^{*}y s, Slater obtuvo dichos valores. De acuerdo a sus resultados el valor de s para un electrón dado, llamada "constante de pantalla", depende del número de electrones que existen en su misma sub-capa. Por lo tanto, y siguiendo este criterio, la "Constante de pantalla" para la función de onda correspondiente a un electrón dado que está sobre un átomo cargado es diferente a la correspondiente a un átomo neutro y, en particular, si el átomo está cargado negativamente la "constante de pantalla" será mayor y (Z-s), la llamada "carga nuclear efectiva" será menor.

Las reglas obtenidas por Slater para orbitales atómicos en átomos han sido en general aplicadas posteriormente para los mismos orbitales al formar parte éstos de funciones de onda en moléculas. Por lo

///

//. tanto, el valor de la "carga nuclear efectiva" para los electrones sería diferente según que éstos se encontraran sobre átomos neutros (estructura covalente) o átomos cargados (estructura iónica) y éste sería el origen de la diferencia entre las dos integrales mencionadas enteriormente.

El único cálculo variacional efectuado en moléculas para determinar ei realmente los resultados de Slater son aplicables a éstas fué efectuado por Weinbaum quien encontró que el mejor valor de la energía de disociación del hidrógeno, incluyendo dos estructuras polares invertidas se obtiene cuando la "carga nuclear efectiva" de la función correspondiente a la estructura covalente es igual a las "cargas nucleares efectivas de las correspondientes a las estructuras iónicas; es decir, que en este caso no es cumple la regla de Slater para las estructuras iónicas.

De este breve examen del problema que la introducción de estructuras iónicas trae en el estudio teórico de moléculas surge, que, como primer paso, será interesante y útil efectuar, por un método diferente al de Weinbaum, un cálculo variacional para el estado fundamental de la molécula de hidrógeno con respecto a los valores de las "cargas nucleares efectivas" de las funciones correspondientes a las estructuras iónicas y covalente. Obtendremos de esta manera no solamente los mejores valores de ambas "cargas nucleares efectivas" (que corresponden al mejor valor de la energía de disociación del hidrógeno) sino que estudiaremos la influencia que sus variaciones producen en los valores de la energía de disociación del hidrógeno. Esto se estudia en la Parte II.

Como segunda etapa, y ratificado el resultado de Weinbaum, aplicaremos el método de cálculo llamado de ligaduras de valencia a la molécula de etileno con inclusión de dos estructuras iónicas, considerando, como lo hizo Sklar solo dos integrales nuevas, pues dado el resultado obtenido con la molécula de hidrógeno resulta justificado suponer que la integral de intercambic entre dos electrones [m]COrrespondiente a una estructura comalente sea igual a la integral de intercambio entre dos estructuras iónicas con cargas invertidas; es de-

///

-5-

//. cir, supondremos $\mathcal{C}_{\pi\pi} = \mathcal{C}'_{\pi\pi}$

Además, y de acuerdo a los resultados obtenidos por Altmann (1) y (2), no nos limitaremos al sistema de electrones T, sino que consideraremos el sistema completo de doce electrones para la molécula de etileno, pues según él ha demostrado los errores introducidos enlos valoros de las energías de resonancia y aun más en las energías de los estados excitados por la aproximación de Hückel son apreciables.

De esta manera llegamos a obtener los valores de las energias del estado fundamental y estados excitados del etileno, y comparando con los datos experimentales sobre su espectro de absorción, sugerimos una posible correspondencia entre las bandas observadas y las transiciones obtenidas del cálculo teórico. Este estudio se realiza en la Barte III.

PARTE II

ESTRUCTURAS IONICAS EN LA MOLLCULA DE HIDROGENO

El objeto de esta Parte consiste en estudiar la influencia de las estructuras iónicas en el valor de la energía de disociación del hidrógeno molecular en dos átomos de hidrógeno en estados ls, desde su estado fundamental, desde el punto de vista siguiente: se efectúa un cálculo variacional con el objeto de obtener la energía de disociación de la molécula de hidrógeno como función de las "cargas mucleares efectivas" de las funciones de onda correspondientes a las estructuras covalente y iónicas y deducir de aquí si se justifica la aplicación de la regla de Slater para estructuras iónicas en moléculas.

CAPITULO I. MET CDO EMPLEADO.

Para calcular la energía del estado fundamental del hidrógeno y de allí la energía de disociación de la molécula en dos átomos de hidrógeno en estados ls (EH2 y Edis.H2, respectivamente), se utiliza el método de ligaduras de valencia (valence bond. V.B.). Consideramos el siguiente conjunto canónico de estructuras formado por una estructura covalente (4) y dos correspondientes a la resonancia iónica (B y C).

Fig 1



donde n_a y n_b significan los dos núcleos de hidrógeno; el signo menos (-) sobre n_a para la estructura B significa que los dos electrones están sobre n_a y análogamente para la estructura C.

La molécula de hidrógeno pertenece al grupo de simetría $D_{\infty h}$. Las funciones pertenecientes a la representación totalmente simétrica A_{le} son:

-7-

11.

$$\begin{aligned}
\gamma_{i} &= \mathbf{1}/\sqrt{2} \left[(\alpha \beta) - (\beta \alpha) \right] = \gamma_{A} \\
\gamma_{2} &= \mathbf{1}/\sqrt{2} \left[(\alpha \beta) (\mathbf{g}) + (\alpha \beta) (\mathbf{b}) \right] = \gamma_{B} + \gamma_{C}, \text{ donde} \\
(\alpha \beta) &= \begin{vmatrix} \mathbf{a}_{1} \mathbf{a}_{1} & \mathbf{b}_{1} \beta_{1} \\
(\alpha \beta) &= \begin{vmatrix} \mathbf{a}_{1} \mathbf{a}_{1} & \mathbf{b}_{1} \beta_{1} \\
\mathbf{a}_{2} \mathbf{a}_{2} & \mathbf{b}_{2} \beta_{2} \end{vmatrix} \\
(\beta \alpha) &= \begin{vmatrix} \mathbf{a}_{1} \beta_{1} & \mathbf{b}_{1} \beta_{1} \\
\mathbf{a}_{2} \beta_{2} & \mathbf{b}_{2} \mathbf{a}_{2} \end{vmatrix} \\
(\alpha \beta) \left(\mathbf{a}_{1} \right) &= \begin{vmatrix} \mathbf{a}_{1} \beta_{1} & \mathbf{b}_{2} \beta_{2} \\
(\alpha \beta) \left(\mathbf{a}_{1} \right) &= \begin{vmatrix} \mathbf{a}_{1} \mathbf{a}_{2} & \mathbf{b}_{2} \beta_{2} \end{vmatrix} \\
(\alpha \beta) \left(\mathbf{a}_{1} \right) &= \begin{vmatrix} \mathbf{a}_{1} \mathbf{a}_{2} & \mathbf{b}_{2} \beta_{2} \\
(\alpha \beta) \left(\mathbf{a}_{1} \right) &= \begin{vmatrix} \mathbf{a}_{1} \mathbf{a}_{2} & \mathbf{a}_{2} \beta_{1} \\
(\alpha \beta) \left(\mathbf{a}_{2} \right) &= \begin{vmatrix} \mathbf{b}_{1} \alpha_{1} & \mathbf{b}_{1} \beta_{1} \\
\mathbf{b}_{2} \alpha_{2} & \mathbf{b}_{2} \beta_{2} \end{vmatrix}
\end{aligned}$$

-8-

siendo

$$\mathbf{a} \in \sqrt{Z^3/\pi} \mathbf{e} = Z^{r_a}$$
 la función la sobre el núcleo na
b = $\sqrt{Z^3/\pi} \mathbf{e}^{-Z^r_b}$ a maria a nb

ambas correspondiences a la estructura A, y

$$\mathbf{a} = \sqrt{\underline{z}^{3}}/\pi \mathbf{e} - \underline{\overline{z}}^{r_{\Theta}}$$
 la función la sobre el núcle n_a para la estruc-
tura B.
$$\mathbf{b} = \sqrt{\underline{z}^{3}}/\pi \mathbf{e} - \underline{\overline{z}}^{r_{\Theta}}$$
 a n n n n n n estruc-
tura C.

De estas expresiones resulta evidente que indicamos con Z la carga nuclear efectiva de la función correspondiente a la estructura covalente y con Z la correspondiente a les estructuras iónicas.

El determinante secular resultante es:

--- /

Gorrespondiendo a la raíz más baja la energía del estado fundamental de la molécula de hidrógeno.

> Resolviendo el determinante secular se obtiene EH2:

$$\mathbf{E}_{H2} = -3 - \sqrt{5^2 - 4A6} / 2A \quad (2)$$

siendo

$$A = S_{11}S_{22} - S_{12}^{2}$$

$$B = 2H_{12}S_{12} - S_{11}H_{22} - S_{22}H_{11}$$

$$B = H_{11}H_{22} - H_{12}^{2}$$

$$H_{11} = \int \Psi_{1} + \Psi_{1} d\tau = Q + d$$

$$S_{11} = \int \Psi_{1} + \Psi_{1} d\tau = 1 + s^{2}$$

$$H_{22} = \int \Psi_{2} + \Psi_{2} d\tau = Q' + d$$

$$S_{22} = \int \Psi_{2} + \Psi_{2} d\tau = 1 + s^{2}$$

$$H_{22} = \int \Psi_{2} + \Psi_{2} d\tau = 1 + s^{2}$$

$$H_{23} = \int \Psi_{2} + \Psi_{2} d\tau = 1 + s^{2}$$

$$H_{23} = \int \Psi_{2} + \Psi_{2} d\tau = 1 + s^{2}$$

$$H_{23} = \int \Psi_{2} + \Psi_{2} d\tau = 1 + s^{2}$$

$$H_{23} = \int \Psi_{2} + \Psi_{2} d\tau = 1 + s^{2}$$

 $\mathbf{H}_{12} = \int \Psi_1 H \Psi_2 d\tau = 2 m$ $\mathbf{S}_{12} = \int \Psi_1 \Psi_2 \, \mathrm{d}\tau = 2\mathbf{f}_2$ H es el hamiltoniano com pleto de la molécula de hidrógeno y $Q = \int a(1)b(2)Ha(1)b(2)d\tau$ $Q' = \int g(1)g(2)Hg(1)g(2)d\tau$ $d = \int a(1)b(2)Hb(1)a(2) dc$ $\xi = \int \underline{a}(1)\underline{b}(2)\underline{H}\underline{b}(1)\underline{a}(2)dz$ $s = \int ab dz$ $\mathbf{B} = \int \mathbf{a}\mathbf{b} \, d\tau$ $\mathbf{B} = \int \mathbf{a}\mathbf{b} \, d\tau$ $\mathbf{f} = \int \mathbf{a}\mathbf{a} \, d\tau$ $\gamma = \int a(1)b(2)H\underline{b}(1)\underline{b}(2)d\tau$ Expresando $\mathcal{A}, \mathfrak{O}$ y \mathcal{C} en función de las integrales arriba indicadas se tiene para Z 🚽 Z: $\mathcal{A} = (1 + s^2) (1 + s^2) - 4 f^2 s^2 \quad (3)$ $\mathcal{C} = (Q + \alpha) \cdot (Q' + \zeta) - 4m^2$ (5) Cuando Z = Z las formulad se modifican de esta manera $(pues \underline{s} = \underline{s} = s; f = 1; d = 5);$ $A = (1 - s^2)^2$ (3') $\mathfrak{D} = 8 \, \eta \, \mathbf{s} - (1 + \mathbf{s}^2) (\mathbf{q} + 2 \, \mathbf{k} + \mathbf{q}^4)$ (4') $\mathscr{C} = (Q + d) (Q' + d) - 4\eta^2$ (51) teniendo en cuenta que la fórmula de η a utilizar también diferirá de la anterior (para Z ZZ) como se verá en el Capítulo siguiente. La fórmula (2) nos dá la energía del estado fundamental de la molécula de hidrógenc. La energía de disociación está dada por: $Edis_{H2} - 2E_H - E_{H2}$ (6) donde E_H es la energía de un átomo de hidrógeno en estado 1s. CAPITULO II EXPRESIONES DE LAS INTEGRALES. Se utiliza el hamiltoniano completo para la molécula de hidrógeno: $H = -\nabla_1^2/2 - \nabla_2^2/2 - 1/r_{a1} - 1/r_{a2} - 1/r_{b1} - 1/r_{b2} + 1/r + 1/r_{12}$ La notación queda aclarada con la figura siguiente donde

-9-

//. na y nb indican, como siempre, los núcleos de hidrógeno y 1 y 2 los dos electrones.



Fig. 2

Debe tenerse en cuenta que $(-\nabla_{1}^{2}/2 - Z/r_{1})^{4} = Z_{H}^{2}$ siendo 4 una función tipo la de hidrógeno 4 = Ne - Z (como las funciones a, b, <u>a</u> y <u>b</u>) y que las energías y longitudes están expresadas en unidedes atóminas (u.a.):

Unidad de energía ----- 27,206 e.v.

* * longitud ---- 0,5292 4.

$E_{\rm H} = -1/2$ u.a.

Para obtener las fórmulas de las integrales se han utilizado las tablas de integrales correspondientes a las referencias bibliográficas (3), (4), (9), (10) y (16). Se ha utilizado como recurso general para descomponer las integrales en expresion s algebraicas simples y en integrades tabuladas en la bibliografía mencionada, sumar y restar adecuadamente en el hamiltoniano expresiones de atracción entre núcleo-electrón. En todos los casos consideramos P= constante = 0,744° = 1.40 U.a.

Para obtener Q se suma y resta en el hamiltoniano

$$(2/ra1 + 2/r_{b2})$$

$$Q = \int \{ [a(1)(-\nabla_1^2 I_2 - 2/ra1) a(1)] + [b(2)(-\nabla_2^2/2 - 2/r_{b2})b(2)] + (2-1) a^2(1)/ra1 + (2-1)b^2(2)/r_{b2} - a^2(1)/r_{b1} - b^2(2)/r_{a2} + 1/\rho + (2-1)b^2(2)/r_{12} \} d\tau$$

$$Q = - Z^2 + 2(2-1) \int b^2/r_b d\tau - 2 \int b^2/r_a d\tau + 1/\rho + \int a^2(1) b^2(2)/r_{12} d\tau$$

$$\int b^2/r_b d\tau = Z^3/\pi . J_3(0, 22, \rho) C = Z$$
En ésta y en las fórmulas siguientes en las cuales se lea

$$J_n (\prec, \rho, \forall) C \quad y K_n (\prec, \rho) C \quad , se refiere a las fórmulas
de la referencia bibliográfica (3).
$$\int b^2/r_a d\tau = Z^3/\pi . J_3(22, 0, \rho) C = 1/\rho [1 - (1 + \rho Z) e - 2\rho Z]$$$$

$$\begin{array}{c} -11- \\ \int a^{2}(1)b^{2}(2)/r12 \,d\tau = 1/\beta \left[1 - (1 + 11/8 \ z\beta + 3/4 \ a^{2} \beta^{2} + 1/6 \ z^{2} \beta^{3}) = -2\beta^{2} \right] \\ formula obtenida de la referencia Bibliográfica (9). \\ Q = 2(2-2) + 1/\beta \left[(1 + 5/8 \ \beta - 3/4 \ \beta^{2} - 1/6 \ \beta^{3}) = -2\beta^{2} \quad (6) ; \ \beta = \beta^{2} \\ Q^{4} se obtiene pri un desarrollo análogo al Pecho para Q y resulta \\ Q^{4} = - \frac{a^{2}}{4} + 2(2-1)Z - 2/\beta \left[1 - (1+\beta Z) e^{-2\beta^{2}} + 1/\beta + \int a^{2}(1) \frac{a^{2}}{2}(2) h12 \,d\tau \\ \int a^{2}(1)a^{2}(2)/r_{12} \,d\tau = 5/8 \ z \ , formula otenida de la referencia biblio- \\ gráfica (4). \\ Q^{4} = 2 \left(2 - 11/8 \right) - 1/\beta \left[4 - 2(1+\beta) e^{-2\beta^{2}} + 0 \right] r \\ d^{2} = -2^{2}s^{2} + 2(2-1)e \int ab/r_{a} \,d\tau = 2s \int ab/r_{b} \,d\tau + s^{2}/\beta + B \\ B = \int a(1)b(2)b(1)a(2)/r_{12} \,d\tau \\ \int ab/r_{a} \,d\tau, \left[ab/r_{a} \,d\tau + 2\beta^{2} \right] r \\ d^{2} = -2^{2}s^{2} + 2s2(2-2) (1+\beta) e^{-\beta} + s^{2}/\beta + B \quad (8) \\ análogamente \\ b^{2} = -\frac{2^{2}s^{2}}{2} + 2s2(2-2) (1+\beta) e^{-\beta} + s^{2}/\beta + B \quad (8) \\ a = nálogamente \\ b^{2} = -\frac{2^{2}s^{2}}{2} + 2s2(2-2) (1+\beta) e^{-\beta} + \frac{s}{2}^{2}/\beta + \frac{s}{2} \quad (9); \ B = \int a(1)b(2)b(1)a(2)/r_{a}dt \\ s = \frac{2^{3}}{2}/r_{a} r_{a}(2, \beta) c \\ s = (1+\beta+1/3) \beta^{2} \right) e^{-\beta} \quad (10) \\ B = (22)^{2/2} / r_{a} f_{1}(2, 2, \beta) c \\ s = 8\varepsilon^{3/2}/(\beta \delta^{3}) \left[z(\beta - 42)e^{-\beta} + (12) \right] \\ s = 8\varepsilon^{3/2}/(\beta \delta^{3}) \left[z(\beta - 42)e^{-\beta} + (\beta + 42)e^{-\beta} \right] \quad (12); \ 22 = \ell \\ f = \varepsilon^{3/2}/(\gamma \delta^{3}) \left[z(\beta - 42)e^{-\beta} + (\beta + 42)e^{-\beta} \right] \\ point cellular \ model sumance y restauces (2/r_{a} + -2/r_{b})p \right] \\ m^{2} - fag^{2} + (2-1) \left[f \int ab/r_{a} \,d\tau + g \right] bb/r_{b} \,d\tau \right] - \frac{g}{g} bb/r_{a} \,d\tau - f \left[ab /r_{b} \,d\tau + \frac{g}{g} \right] \\ p^{2} - fgg^{2} + (2-1) \left[f \int ab/r_{a} \,d\tau + g \right] bb/r_{b} \,d\tau \right] = \int bb/r_{a} \,d\tau - f \left[ab /r_{b} \,d\tau + \frac{g}{g} \right] \\ bb/r_{a} d\tau e^{2/2}/(\pi J_{3} (2, 2, \beta) c \\ c = \int a(1)b(2)b(1)b(2)/r_{12} \,d\tau \\ \int ab/r_{a} d\tau e^{2/2}/(\pi J_{3} (3, 0, \beta) c \\ = 4\varepsilon^{3/2}/(\beta \delta^{2}) \left[2\varepsilon - \beta^{2} - (2z - \beta) e^{-\beta} \right] \\ bb/r_{a} d\tau e^{2/2}/(\pi J_{3} (3, 0, \beta) c \\ = 4\varepsilon^{3/2}/(\beta \delta^{2}) \left[2\varepsilon - \beta^{2} - (2z - \beta) e^{-\beta} \right] \\ bb/r_{a} d\tau e^{2/2}/(\pi J_{3} (2, 2, \beta) c \\ = 4\varepsilon^{3/$$

//.

$$\gamma = - f \underline{z} z^{2} + 4 \varepsilon^{3/2} f / (\beta \delta^{2}) \left[(2\varepsilon + 2\overline{z} + \beta \delta \cdot 2\overline{z}) (e^{-\beta} - e^{-\beta} + \beta \delta z e^{-\beta} \right] + 4 \varepsilon^{3/2} g / \pi^{2} \left\{ (z-1) - 1 / (\beta \delta) \left[2 - (2 + \beta \pi) e^{-\beta \pi} \right] \right\} + g f / \beta + c e \quad (14)$$
Como control de cálculo, si sumamos y restamos en H, $(\underline{z} / r_{b_{1}} + z / r_{b_{2}})$
('u' otra expresión análoga) debemos llerar a la misma expresión final
para γ . En eficto,

$$\gamma = -1/2f g \quad (z^{2} + \underline{z}^{2}) + 4 \varepsilon^{3/2} f / (\beta \delta^{2}) (2\varepsilon - 2\overline{z} - \beta \delta + 2\overline{z}) (e^{-\beta} - \beta) - \beta \delta \underline{z} e^{-\beta} \right] + 4 \varepsilon^{3/2} g / \pi^{2} \left\{ (z-1) - 1 / (\beta \pi) \left[2 - (2+\beta \pi) e^{-\beta \pi} \right] \right\} + g f / \beta + c e$$
La diferencia entre esta expresión y la (14) debe ser nulz, es decir,

$$\left\{ -1/2f g \quad (z^{2} + \underline{z}^{2}) + 4 \varepsilon^{3/2} f / (\beta \delta^{2}) \left[2\varepsilon (e^{-\beta} - e^{-\beta}) - \beta \delta \underline{z} e^{-\beta} \right] \right\} - \left\{ -f \underline{s} z^{2} + 4 \varepsilon^{3/2} f / (\beta \delta^{2}) \left[2\varepsilon (e^{-\beta} - e^{-\beta}) + \beta \delta z e^{-\beta} \right] \right\} = 0$$
Efectuando algunas operaciones se paede despejar g que resulta:

$$g = 8\varepsilon^{3/2} / (\beta \delta^{3}) \left[z(\beta \delta - 4\overline{z}) e^{-\beta} + \underline{z} (\beta \delta + 4\overline{z}) e^{-\beta} \right]$$

fórmula igual a la (12) con lo que se comprueba que la expresión de recién obtenida es equivalente a la (14).

Debe observarse que si en las expresiones (12) y (1?) reemplazamos Z por Z y Z por Z, se obtienen nuevam nte læs (12) y (13) respectivamente; es decir, g y f dependen del par de valores $Z_{,Z_{,}}$ independientemente de cual valor corresponda a Z y cuál a Z. En efecto:

si en (12) reemplazamos Z por Z y Z por Z, δ se transforma en $-\delta$ y ε en ε . La nueva expresión es: $g' = 8\varepsilon^{3/2}/[?(-\delta^3)][Z(-?\delta-4Z)e^{-\beta}+Z(-?\delta+4Z)e^{-\beta}]$ y multiplicand por (-1) numerador y denominador: $\underline{s}' = 8\varepsilon^{3/2}/(?\delta^3)[Z(?\delta-4Z)e^{-\beta}+Z(?\delta+4Z)e^{-\beta}]$ Por lo tanto, $\underline{s}' = \underline{s}$ A nalogamente en (13): $f' = 8\varepsilon^{3/2}/(?\delta^3)$. Por lo tanto, f' = f. Para calcular la integral E se usa la fórmula de Sugiura

(en u.a.) extendida para valores de Z diferentes de l. $\mathbf{E} = \frac{2}{5} \left[e^{-2\beta} (25/8 - 23/4\beta - 3\beta^2 - 1/3\beta^3) + 6/\beta \left\{ s^2 (C + \ln\beta) + s_1^2 \mathbf{Ei} (-4\beta) - 2ss_1 \mathbf{Ei} (-2\beta) \right\} \right]$ (15) La expresión de s está dada en la fórmula (10)

-12-

//. $a_1 = (1 - \beta + 1/3 \beta^2) \cdot \beta^3$ c = 0,5772167

Para calcular la integral E basta reemplazar en la fórmula (15) 2 pcr $\underline{2}$ y β por $\underline{\beta}$.

Para calcular Ce se usa la formula de Coulson y Barnett, referencia bibliográfica (4).

 $C = 8 \varepsilon^{3/(\pi \sqrt{3})} \left[J_{3}(z, 2, \beta) C - J_{3}(z, (2+22), \beta) C - \frac{-\sqrt{2}J_{1}((z+22), 2, \beta) C}{(16)} \right]$ $J_{3}(z, 2, \beta) C = 4\pi/(\beta \sqrt{2}) \left[22e^{-\frac{\beta}{2}} - (22+\beta)e^{-\frac{\beta}{2}} \right]$ $J_{3}(z, (2+22), \beta) C = 4\pi/(k^{2}\beta) \left[22e^{-(2+22)\beta} - (22+\beta k)e^{-\beta} \right]; k= \frac{2}{3} - (2+22)^{3}$ $J_{1}((2+22), 2, \beta) C = 8\pi/(\beta k^{3}) \left[(2+22)(\beta k+42)e^{-\beta} + 2\left[(\beta k-42)e^{-\beta} + 2\left[(\beta k-42)e^$

Como habíamos señalado en el Capítulo I, para Z = 2, la expresión de la integral γ resulta diferente a la ((14). En efecto, en esta caso se tiene:

Como habíamos señalado en el Capítulo I, pare 3 - 4, la expresión de la interal *m* resulta diferente a la ((14). En efecto, en esta caso se tiene:

- f = 1
- 8 <u>* 4</u> = <u>4</u>

 $J_3(Z, Z, P) C$ se transforms on Kg (Z, P) C Y = 2Z $y \in Z^2$ $\gamma = (2-2)Z(1+\beta)e^{-\beta} + s \{ 1/P(1+\beta)e^{-2\beta} - Z \} + Ce$ (14) y $Ce = Z^3 / TT [K_3(Z, P)C - J_3(Z, 3Z, P)C - ZJ_1(3Z, Z, P)C]$ donde

$$K_{3}(z, P)C = \pi/2^{2} (1+\beta) e^{-\beta}$$

$$J_{3}(z, P)C = \pi/2 (1+\beta) e^{-\beta}$$

$$J_{3}(z, 3z, P)C = \pi/(8 P z^{3}) [e^{-\beta} - (1 - 4\beta)e^{-\beta}]$$

$$J_{1}(3z, z, P)C = \pi/(16 P z^{4}) [3(2\beta - 1)e^{\beta} + (2\beta + 3)e^{-\beta}]$$

Resulta, sin embargo, mucho más sencillo emplear, para Z = Z, la fórmula obtenida de la referencia bibliográfica (10), Ce = 2/16 $\left[(2 + 16\rho + 5/\rho) e^{-\rho} - (2 + 5/\rho) e^{-3\rho} \right]$ (16*) Es inmediata la comprobación de que la fórmula de Coulson y Barnett de Ce para Z = Z es igual a la (16*).

Para calcular los pesos de la estructura covalente y de

//. las ionicas partimos del determinante secular (1). Como se sabe, éste equivalente al sistema de ecuaciones:

 $\begin{cases} c_1 ({}^{H}11 - E.S_{11}) + c_2 (H_{12} - E.S_{12}) = 0 \\ c_1 (H_{21} - E.S_{21}) + c_2 (H_{22} - E.S_{22}) = 0 \end{cases}$ donde c_1 y c_2 son los pesos de la estructura covalente y iónicas respectivamente. Si imponemos la condición de normalización $c_1^2 + c_2^2 = 1$ $c_2 = \sqrt{1 - c_1^2}$ De la primera ecuación del sistema de dos ecuaciones:

c₁ (**H**₁₁ - E.S₁₁) + $\sqrt{1 - c_1^2}$ (**H**₁₂ - E.S₁₂) = 0 de donde resulta c₁ = $1/\sqrt{1+\omega^2}$ siendo $\psi = (E.S_{11} - H_{11})/(H_{12} - E.S_{12})$

CAPITULO III. CALCULOS NUMERICOS. TABLAS.

Los cálculos numéricos se efectúan utilizando las fórmulas (2) a (16) para Z \neq Z y reemplazando la (3) por la(3'), la (4)por(4'), (5) por (5'), (14) por (14') y (16) por (16') para Z -Z.

Las fórmulas de Q. Q, s, \underline{s} , \measuredangle , \backsim dependen de un solo parámetro, sea Z o Z. Las fórmulas de f y <u>s</u> dependen, como ya se vió, del par de valores Z, Z, independientemente de cual valor Borresponde a Z y cuál a Z.La fórmula de γ depende de Z y Z.

Por lo tanto, agruparemos los valores numéricos de las integrales en tres Tablas.

Todos los valores numéritos de las Tablas I, II, III, IV, V y VI están dados en unidades atómicas, exceptuando la Edis.H2 que está dada en electrón-volts.

20 <u>2</u>	Q	Q'	\$ 0 <u>8</u>	d o S	E o E	
0,6	69-6-6	-0,689388	0,895886	_0,621834	0,289375	
0,7		-0 , 788358	0,863266	-0,690705	0,309693	
0,8		-0,851869	0,828142	-0,727323	0 , 32 1576	
0,9		-0,882016	0,791168	- 0 ,738 363	0 , 32 5775	
1,0	-1,002273	-0,880794	0 ,752943	-0,729919	0,3 2 3291	
1,1	-1,003949	-0 ,8 50019 ,	0,714003	-0,707296	0 ,315233	
1,2	-0,981265	-0,791299	0,674823	-0?674914	0,302726	

Tabla I

Tabla I (Continuación)

//. Z e <u>z</u>	Q	Q1	s o <u>s</u>	X O G	E o <u>E</u>	
1,3	-0,935344	-0,706026	0.635811	-0,636315	C ,28 68 51	
1,4	6 4 - - - -	-0,595386	0.597315	-0,594244	0,268604	
1,5		-0,460377	0,559626	-0,550757	0,248863	
				-		

Tabla II

<u>Z y Z</u>				_		
1,0	У	0,6	0 ,907731	0,76094		
1,0	W	0,7	0,953653	0,77760		
1,0	M	0 , 8	0,981539	0,77892		
1,0	*	•0,9	0,995849	0 ,76971		
L, 0	R	1,1	0,996601	0,73147		
L, 0		1,2	0 ,9876 2 9	0,70726		
1,0	41	1,3	0 ,974589	0,68126		
L,O	W	1,5	0,940604	0,62 764		
1,1	W	0,6	0,873090	0,72056		
1,1	Ħ	0,7	0,926848	0 ,7 4218		
1,1	W	0,8	0,962838	0,74401		
1,1	Ħ	0,9	0,985038	0 ,7439 0		
1,1	Ħ	1,2	0,997166	0,69303		
1,1	W	1,3	0,989601	0,66975		
1,1	W	1,4	0 ,978478	0 ₀ 64538		
1,1	W	1,5	0,964708	0,62051		
1,2	M	0,7	0 ,8979 42	0,70646		
1,2	•	0,8	0,940602	0,71671		
1,2	Ŵ	0,9	0,969544	0,71596		
1,2	M	1,3	0 , 997 601	0,65407		
1,2	W	1,4	0,991137	0,63198		
1,3	W	° , 6	0,803473	0,64351		
1,3	¥ł.	0,7	0,868085	0,67134		
1,3	4	0,8	0 ,91 6183	0,68460		
1,3	Ħ	0,9	0,950825	0,68695		
1,3		1,4	0,997943	0,61696		

-15-

`

	2	Z	m		A	B	C	E _{H2}	Edis.H2 (e.v.)
	L 30	0,6	-0,702560	0,316102.	0 ,9 16 1 24	1.294822	0 ,296 927	1,1254	3,41
	1 ,0	0,7	-0,7739 66	0,359384	0,534983	0,749103	0,165931	1,1244	3 ,38
	1,0	0,8	-0,817266	0,391148	0,303470	0,395982	0,063769	1,1167	3,17
	1,0	0,9	-0,837828	0,412752	0 ,1975 45	0,217789-	0,001017	1,1071	2,91
	L ,0	1,0	-0,840402	0,425883	0,187556	0,175884-	-0,635031	1,1066	2,90
	1,0	1,1	-0,829840	0,432123	0,240079	,215949	.0 ,0569 66	5 1.1127	3,07
*	1,0	1,2	-0,810039	0,432950	0 ,328827	0,291904-	0,084892	2 1.1185	3,22
	1,0	1,3	-0,783666	0,429594	0,437072	0 ,3733<i>0</i>2-	.0 ,1 31 336	5 1.1219	3,32
	1,0	1,5	-0,720138	0,414273	0,66352	0,45806 -	0,32295	1,1239	3,36
	1,1	0 ,6	-0,680908	0,301694	1 ,1389 52	1,637441	0,389283	3 1,1371	3,75
	1,1	0,7	-0 ,75 6350	0,348065	0,742182	1,057327	0,24278]	1,1369	3,72
	1,1	0,8	-0,799498	0,285932	0 ,49 2533	C ,687256	0,146600	1,1349	3,67
	1,1	0,9	-0,82874 6	0 ,409530	0,307044	0,370598	0,025588	3 1,1335	3,63
	1,1	1,0	-0,835921	0,426810	0,240079	0,238271	-0,038731	1,1347	3,66
	1,1	1,1	-0,828013	0 ,436938	0,240295	0,205246	-0,077470	⁾ 1,1376	3,74
	1,1	1,2	-0,810768	0,441274	0,287054	0,221860	-0,12@28	3 1,1404	3,82
	1,1	1,3	-0 ,78 63 0 8	0 ,44<i>0</i>988	0,363017	0,260474	-0,176049	9 1,1421	3,87
	1,1	1,4	-0,757252	0,437114	0,453370	0,292338	-0,25797]	l 1 ,14 27	3,88
	1,1	1,5	-0,723066	0,430499	0 ,549 43	0 ,31 110 -	0,36111	1,1418	3.86
	1,2	0,7	-0,733137	0 ,3331.51	0 , 93 0 333	1,322436	0 ,2996 31	1,1386	3,77
	1,2	0,8	-0,783331	0,372236	0 ,635645	0.865740	0,16099	7 1,1398	3,80
	1,2	0 ,9	-0,8 09916	0,402743	0,438963	0.553460	0,059779	9 1,1415	3.85
	1,2	1,0	-0,821049	0 ,4 21941	0,328827	0.351241	-0,02885	9 1,1448	3,94
	1,2	1,1	-0.81 79 65	0 ,435403	0,286897	0.244857	-C ,09707 :	1 1,1475	4,01
	1,2	1,2	-C.801538	0,442872	0,296604	° .217117	-9,14154	0 1,1478	4,02
	1,2	1,3	-0 ,778909	0 ,445431	0,340705	0,213413	-0,20364	1 1,1473	4,01
	1,2	1,4	-0,751377	0,444083	0,405251	0,213284	-0 ,28<i>8</i>0 3;	1 1,1463	3,98
	1,3	0,6	-0,625635	0,268967	1,461995	2,086540	0,495110	6 1,1266	3,44
	1,3	0,7	-0,704669	0 ,317904	1,092219	1,534552	0,33834	8 1,1311	3,57
	1,3	0,8	-0,757739	0,358029	0,793689	1,064956	0,18527	91,1364	3,71
	1,3	0,9	-0,788122	0,389415	0,576712	0,711585	0,06087	¥ 1,1414	: 3,85
	1,3	1,0	-0,800521	0,412739	0,437072	0,472513	-0,03184	2 1,1447	3,94
	1,3	1,1	- D, 798337	0,428957	0 ,361017	0,326763	10 ,1017 9/	8 1,1450 7	03,99

-17-

8	2	\sim	Ce	A	бэ	<i>С</i> -Е н2	Edis-H2 (e.v.)
1,3	1,2	-0,785224	0,439116	0,340706	0,247433-0	,161923 1,1	423 3,87
1,3	1,3	-0,764515	0,444202	0,354912	0,203305-0	,228231 1,1	379 3,75
1,3	L ,4	-0,738094	0,445172	0 ,395 894	0,175751-0	,3 09441 L,1	33 5 3,63
		Además s	e recalcul	an los valo	ore s de la E	dis. H ₂ seg	ún los
méto	dos d	e Wang (ver	po r ejem p	lo (8) y We	jin baum y la	varisción	de di-

Tabla IV

Método de Wang

chos valores en función de Z.

11.

2	٩	Q	B	L	8	- ^E H2	Edis.H2 (e	∍. v.)
1,17	1,4 -0,	990556	0,306879	-0,685427	0,686577	1,1391	3,78	

Tehle	V
그러나그러	

Método de Weinbaum

Z	2	7	P	Q	Q	B	X	Ce	γ

1,193 1,416-0,984158 -0,793980 0,298156-0,667951 0,437921-0,798255

5	A	B	C	- E _{H2}	Edis.H2 (e.v.)
0,672026	0,300722	0,228813	-0,133576	1,1479	4,02

Tabla VI

Variación de Edis._{H2} en función de Z según los métodos de Wang y Weinbaum.

Z 1,0 1,1 1,2 1,3 Edis._{H2} (e.v.) 2,87 3,63 3,75 3,24 según el método de Wang

Z 1,0 1,1 1,2 1,3 Edis._{H2} (e.v.) 2,90 3,74 4,02 3,75 según el método de Weinbaum

Se calculan los pesos de las funciones correspondientes a las estructuras covalente y polares para el valor mínimo de E_{H2} , o sea para Z = Z=1,2. Se obtiene $c_1 = 0,967$, $c_2 = 0,256$, siendo $c_1/c_2 = 3,8$, valor coincidente con el de Weinbaum.

CAPITULO IV - GRAFICOS. CONCLUSIONES.

-18-

Se confirma el resultado de Weinbaum al obtenerse el mejor valor de Edis._{H2} con Z = Z = 1,2. Obeervamos, por lo tanto, que la regla de Slater no es aplicable para calcular las constantes de pantalla correspondientes a estructuras iónicas en moléculas, por lo menos para el caso de la molécula de hidrógeno.

De la Fig. 3 se deduce que para cada curva se obtiene el mejor valor de Edis._{H2} para (Z+Z) /2 comprendido entre 1,20 y 1,25, es decir, el mínimo de cada curva se va corriente hacia los Z decrecientes a medida que Z aumenta. Correlativamente, el máximo de cada curva se va corriendo también hacia los Z decrecientes a medida que Z aumenta. Se observa además que la curva que da las Edis._{H2} mejores es la que corresponde a Z = 1,2.

De la Fig.4 se ve que para cualquier Z, el mínimo corresponde siemre a Z= 1,2. El mínimo baja regularmente con Z creciente hasta Z = 1,2 y luego sube regularmente.

Los mínimos de la Fig. 3 con bastante chatos, mientras que los de la Figl 4 con muy pronunciados. Esto significa que una variación apreciable de \underline{Z} no influye mucho en el valor de Edis.H2, mientras que sí influye una pequeña variación de Z, lo que se ve claramente en la Fig.5 donde las curvas equipotenciales son alargadas en el sentido de las Z. Además se observa que los mejores valores de Edis.H2 se obtienen para rangos de variación de Z y \underline{Z} más restringidos.

Al no haber en la literatura ningún resultado que muestre la aplicabilidad de la regla de Slater a las funciones de onda correspondientes a las estructuras iónicas en moléculas, mientras que este resultado obtenido con la molécula de hidrógeno señala, en cambio, que el mejor valor de la Edis._{H2} se obtiene para Z=Z, se justifica, que al construir las funciones de onda correspondientes a moléculas se tome para las estructuras iónicas y covalentes un único valor de Z, es decir, de la carga nuclear efectiva, lo que simplifica notablemente los cálculos.

11.



ZIG. 3 Variación de la Bdis.Ho en función de Z para Z ≤ Const.

-18-



:.

Variación de la Edis.ug en función de 2 para 2 - const.

El punteado corresponde a una extrapolación.

202-

He. 5

<u>Curvas equipotenciales</u> (de igual Edis._{H2}) en función de Z y Z.

Las curvas corresponden, de adentro hacia afuera, a los

siguien es valores de Edis._{H2} (en e.v.): 4,01 4,00 3,90 3,80 3,70 3,60 3,50

El punteado corresponde a una extrapolación.

٨Ž

1,5 .

0,5

1

1,2

),0

١

Pig. 6

Meinbaum. (curvas a y b respectivamente).

Elin M2 (= Vi) . 9 0 16 May 3,00 curva a) 3,10 3,20 -Θ 3,30 : 5 Θ , o Z 3 **8** . 1,0 1,1 1,2 1,3 Edis H2 (e.v.) 2 36 p 3,00 \$ 3,16 3,20 Meted de Nensau 330 -----B,HC (, **, , a**, , , ,) 330 L ηŴ 3,30 1 4,00 4.10 ·····

PARTE III

ESTRUCTURAS IONICAS EN LA MOLECULA DE ETILENO.

El objeto de esta Parte consiste en estudiar la influencia que las estructuras iónicas tienen en los niveles de energía electrónices de la melécula de etileno. Es decir, nos interesa saber si la resonancia iónica es considerable y si la inclusión de estas es tructuras en el método de cálculo permite una mejor interpretación del espectro de absorción del etileno. Altmann ha demostrado la importancia de la denominada interación $\leq -\Im$ entre los electrones del plano de la molécuala (\leq y h) y los perpendiculares a él (\Im). Por lo tanto, consideramos el sistema completo de l2 electrones.

CAPITULO I, METODO EMPLEADO, FACTOREO DEL DETERMINANTE

SECULAR.

Utilizamos para el cálculo el método de ligaduras de valencia, consideñando un sistema canónico de ocho estructuras: una corresponde al esquema de apareamiento perfecto, una a resonancia en la doble ligadura, cuatro a resonancia en las uniones C-H y dos a resonancia iónica, conteniendo cada estructura iónica los dos electrones en orbitales π sobre el mismo átomo de carbono. Las seis estructuras no polares son las consideradas por Altmann para demostrar la influencia de la interación $\leq -\pi$ en los niveles de energía del etileno, entendien do aquí par \leq los electrones del plano de la molécuya ($\leq y$ h)

La notación empleada es la siguiente: con 4 y B designamos los númbleos de carbono, con ai y bi los orbitales correspondientes a los núcleos 4 y B respectivamente, donde el subíndice i varía de l a 4 de acuerdo a la Fig. 1. C, D, E y F con los núcleos del hidrógeno y hC, hD, hE y hF los orbitales correspondientes ls de hidrógeno. De los orbitales ai y bi designamos con 6 los orbitales trigonales híbridos en el plano de la molécula y con π los orbitales perpendiculares 22.

-23-

Fig. 1

-24-



F1g. 2

Conjunto canónico de estructuras.

Al tener un sistema canónico de ocho estructuras, resultan ocho niveles de energía como consecuencia de resolver el determinante secular de octavo grado. Estos niveles serán todos singuletes pues hemos considerado en todas las estructuras el máximo número de uniones, correspondiendo, por lo tanto, al autovalor cero para S², siendo S el operador momento angular del spin.

Resulta útil para factorear el determinante secular, utilizar la teoría de los grupos, como lo hemos hecho en el caso del hidrógeno, pero como éste es más complejo, daremos en detalle la forma en que se consigue factorearlo. El etileno pertenece al grupo de simetría $D_{2h} = D_2 xi$. Basta utilizar la Tabla de caracteres del grupo D_2 pues la inversión y demás operaciones del grupo D_{2h} no introducen ninguna operación de simetría nueva para la molécula de etileno. La Tabla de caracteres del grupo D_2 es: -25-

//•	D ₂	B		c ^y	c_2^{z}			
	41	1	1	1	1			
	B ₁	1	-1	-1	1			
	B ₂	1	-1	1	-1			
	B3	1	1	-1	-1			
	X (Y)	8	2	2	4	r(4)= 44₁	+	28 ₁ + 8 ₂ + 8 ₃

Tabla 1

Las propiedades de transformación bajo las operaciones del grupo de simetría de las funciones de onda correspondientes a cada estructura canónica son:

	E	c_2^x	c2	c2
4	4	4	4	4
B	В	B	B	B
C	C	2	8	D
D	D	E	P	C
r	E	D	C	F
F	P	C	D	B
G	G	Н	H	G
Ħ	Н	G	G	H

Tabla 2

donde con 4, B, etc. indicamos una forma abreviada de escribir las funciones \forall 4, \forall B, etc. correspondientes a cada estructura canónica.

Con ayuda de las Tablas 1 y 2 aplicando la fórmula $\sum_{i} \chi_i(\mathbf{R}) \mathbf{R} + \mathbf{A} = \sum \Psi_{\mathbf{M}} \text{ (donde R son las operaciones del grupo) para todas$ las estructuras A, B, etc. se obtienen fácilmente las funciones de onda pertenecientes a las representaciones irreducibles del grupo de simetría correspondiente a la molécula de etileno. Se del normalizado $todas las funciones, es decir, <math>\int \Psi_{\mathbf{I}} \Psi_{\mathbf{I}} d\tau = \cdots = \int \Psi_{\mathbf{V}\mathbf{I}} \Psi_{\mathbf{V}\mathbf{I}} d\tau = 1$ Además, indicamos con g y u la simetría o antisimetría de las funciones con respecto a la inversión en el centro de simetría. $(\Psi_{\mathbf{I}} - \Psi_{\mathbf{I}})$

$$\mathbf{I}_{\mathbf{I}} = \mathbf{I}_{\mathbf{A}}$$

$$\mathcal{H}_{\mathbf{I}} = \mathcal{H}_{\mathbf{G}}$$

$$\mathcal{H}_{\mathbf{I}} = 1/\sqrt{2} \left(\mathcal{H}_{\mathbf{C}} + \mathcal{H}_{\mathbf{D}} + \mathcal{H}_{\mathbf{F}} + \mathcal{H}_{\mathbf{F}}\right)$$

$$\mathcal{H}_{\mathbf{I}} = 1/\sqrt{2} \left(\mathcal{H}_{\mathbf{G}} + \mathcal{H}_{\mathbf{H}}\right)$$

$$\mathbf{I}_{\mathbf{B}} \mathbf{I}_{\mathbf{R}} \left\{\mathcal{H}_{\mathbf{Y}} = 1/\sqrt{2} \left(\mathcal{H}_{\mathbf{G}} - \mathcal{H}_{\mathbf{H}}\right)$$

$$\mathbf{I}_{\mathbf{R}} \mathbf{I}_{\mathbf{R}} \left\{\mathcal{H}_{\mathbf{Y}} = 1/\sqrt{2} \left(\mathcal{H}_{\mathbf{G}} - \mathcal{H}_{\mathbf{H}}\right)$$

$$H_{B3g} \left\{ \Upsilon_{VIII} = 1/\sqrt{3} \left(\Upsilon_{c} - \Upsilon_{D} - \Upsilon_{E} + \Upsilon_{F} \right) \right\}$$

Por lo tanto, el determinante secular queda factoreado en uno de cuarto grado, uno de segundo grado y dos de primer grado.

 $\begin{array}{l} {}^{D}B_{3g} \quad H_{\underline{m}} \underbrace{}^{T} & S_{\underline{m}} \underbrace{}^{T}B & = 0 \quad (5) \\ \text{donde } & H_{\underline{n}\underline{n}} = \int Y_{\underline{n}} H Y_{\underline{n}} \, d\tau \quad y \; S_{\underline{n}\underline{n}} = \int Y_{\underline{n}} \, Y_{\underline{n}} \, d\tau \quad \text{siendo } H \; el \; hamilteniano \; completo \; de \; la \; molécula, y análogamente se definen los demás elementos de matinz. \\ \end{array}$

CAPITULO II EXPRESIO ES DE LOS ELEMENTOS DE MATRIZ.

Teniendo en cuenta las expresio es 91), los elementos de matriz quedan expresados así:

 $H_{II} = H_{AA}$ $H_{\pi\pi} = 4/7 (H_{CC} + H_{CD} + H_{CR} + H_{CR})$ $\mathbf{H}_{\mathbf{T}\mathbf{T}} = \mathbf{H}_{\mathbf{AB}}$ HUT = HGG + HGH $H_{TTT} = 4/\sqrt{7}$ H_{AC} $H_{TT} = 4/23 (H_{CC} + H_{CD} - H_{CE} - H_{CF})$ Hy T = 0 (6) $H_{TT} = \sqrt{2} H_{AG}$ H_{TT -} H_{GG} - H_{GH} $H_{\pi \pi} = 4/\sqrt{7} H_{BC}$ $H_{TT} = 4/3 (H_{CC} - H_{CD} + H_{CE} - H_{CF})$ HTT = V2 HBG H_{yII} -4/3 (H_{CC} - H_{CD} - H_{CE} + H_{CF}) $H_{TIT} = 4/7 \sqrt{14} H_{BG}$ $H_{TT} = H_{BB}$ SIT = SIT = STT = OIT = O SII = SII · SUI · SUI · SUI = SUI · (6) S_{TT} . 1/2 STT + 2/ V7 8 TT = 1/ 17

Al escribir estos elementos de matriz hemos tenido en cuenta las : siguientes igualdades, que resultan de razones de simetría: $H_{AC} = H_{AD} = H_{AE} = H_{AF}$; $H_{BC} = H_{BD} = H_{BE} = H_{BF}$; $H_{CC} = H_{DD} = H_{EE} = H_{FF}$ $H_{CD} = H_{EF}$; $H_{CE} = H_{DF}$; $H_{CF} = H_{DE}$

1

 $H_{AG} = H_{AH}$

 $H_{BG} = H_{BH} = H_{CG} = H_{CH} = H_{DG} = H_{DH} = H_{EH} = H_{FG} = H_{FH}$ donde $H_{AB} = \int \Psi_A H \Psi_{\odot} d \tau$, y análogamente se definen las demás expresiones.

Como se ve de las expresiones (6), el elemento de matriz H_{MM} resulta mulo, lo que significa que el determinante de segundo grado correspondiente a estados l_{Blu} se descompone en dos de primer grado, resultando, por lo tanto, un estado totalmente polaz l_{Blu} y otro totalmente covalente. Esta es una característica del método empleado pues no permite la "mezcla" (interación) de las estructuras covalentes y iónicas para los estados l_{Blu} .

Para calcular los elementos de matriz entre dos estructuras covalentes se usa la conoscida regla que, para las funciones normalizadas, tiene la siguiante forma (ver, por ej. referencia bibliográfica (8):

H_{MN} = (-1)^p2^{-(n-x)} {Q + 3/2[>(integrales de intercambio único entre orbitales con diferente spin en el mismo ciclo) - > (integrales de intercambio único entre orbitales con igual ipin en el mismo ciclo).-

- 1/2 \sum (todas las integrales de intercambio único)

Q integral culómbica

P número de pares de orbitales con diferente spin en ambas estructures n número de pares de orbitales

x número de ciclos

De la eplicación de esta fórmula resulta despreciando las integrales $\mathscr{C}_{\pi\pi6'}, \mathscr{C}_{66'}, \mathscr{C}_{6'6''}, \mathscr{C}_{\pi\pi}, \mathscr{C}_{66'}, \mathscr{C}_{66'}, \mathscr{C}_{66'}, \mathscr{C}_{66''}, \mathscr{C}_{76''}, \mathscr{C}_{76'''}, \mathscr{C}_{76'''}, \mathscr{C}_{76'''}, \mathscr{C}_{76'''},$

$$H_{CB} = H_{CF} = \frac{1}{4} \left\{ Q - 3 \mathcal{C}_{\delta\delta'}^{*} + \mathcal{C}_{\delta\delta} + 4 \mathcal{C}_{\delta'h}^{*} - 6 \mathcal{C}_{\pi\delta}^{*} + \mathcal{C}_{\pi h}^{*} - \mathcal{C}_{\pi\delta} + \mathcal{C}_{\pi\tau}^{*} - \mathcal{C}_{hh}^{*} \right\}$$

d o nd e

$$\begin{aligned} Q &= \int \pi_{A}(\alpha_{4}) \pi_{B}(b_{4}) \delta_{A}(\alpha_{1}) \delta_{B}(\alpha_{2}) \delta_{A}(\alpha_{3}) \delta_{B}(b_{1}) \delta_{B}(b_{2}) \delta_{B}(b_{3}) h_{c}(c) \dots h_{F}(f). H. \\ & \cdot \pi_{A}(\alpha_{4}) \pi_{B}(b_{4}) \delta_{A}(\alpha_{1}) \delta_{A}(\alpha_{2}) \delta_{A}(\alpha_{3}) \delta_{B}(b_{1}) \delta_{B}(b_{2}) \delta_{B}(b_{3}) h_{c}(c) \dots h_{F}(f). dc \\ & \hat{e}_{\pi\pi} = \int \pi_{A}(\alpha_{4}) \pi_{B}(b_{4}) \delta_{A}(\alpha_{1}) \delta_{A}(\alpha_{2}) \delta_{A}(\alpha_{3}) \delta_{B}(b_{1}) \delta_{B}(b_{2}) \delta_{B}(b_{3}) h_{c}(c) \dots h_{F}(f). H. \\ & \cdot \pi_{B}(\alpha_{4}) \pi_{B}(b_{4}) \delta_{A}(\alpha_{1}) \delta_{A}(\alpha_{2}) \delta_{A}(\alpha_{3}) \delta_{B}(b_{1}) \delta_{B}(b_{2}) \delta_{B}(b_{3}) h_{c}(c) \dots h_{F}(f). H. \end{aligned}$$

y análogamente se definen las demas integrales del intercambio, completándose la notac ón de la siguiente manera:

1) Los orbitales hieridos trigonales no dirigidos a lo largo del eje AB (fig. 1) se indican con 6'. Cuando en la misma integral hay dos orbitales π sobre diferentes lados del plano de simetría que contiene la unión $\pi - \pi$, uno de ellos se indica con 6''.

2) Un asterisco en el símbolo de una integral significa que los dos orbitales considerados se encuentran del mismo lado del plano de simetría perpendicular a la unión C = C.

3) Un apóstrofe en el símbolo de un orbital significa que es el más di tante de esa clase del otro orbital considerado.

Al considerar los elementos de matriz entre dos estructuras iónicas, o entre una estructura iónica y otra covalente, adoptaremos como valor de la carga nuclear efectiva para las funciones correspondientes a la estructuras iónicas el mismo valor que para las covalentes (Z= 3,25) de acuerdo con el resultado obtenido para la molécula de hidrógeno en la Parte I.

Para calcular el elemento de matriz HGG, entre una estructura iónica y si misma, es evidente que basta en la regla anterior sustituir Q por Q'

 $Q^{I} = \int \pi_{A}(a_{4}) \pi_{A}(b_{4}) \delta_{A}(a_{1}) \delta_{A}(a_{2}) \delta_{A}(a_{3}) \delta_{B}(b_{1}) \delta_{B}(b_{2}) \delta_{B}(b_{3}) h_{c}(c) \dots h_{F}(f) \cdot H.$ $\cdot \pi_{A}(a_{4}) \pi_{A}(b_{4}) \delta_{A}(a_{1}) \delta_{A}(a_{2}) \delta_{A}(a_{3}) \delta_{B}(b_{1}) \delta_{B}(b_{2}) \delta_{B}(b_{3}) h_{c}(c) \dots h_{F}(f) d\tau$

Las reglas a utilizar para calcular los elementos de matriz entre dos estructuras iónicas o entre una iónica y otra covalente fueron enunciadas por Graig como generalización de las expresiones obtenídas para el ciclo butadieno, utilizando como griterio general la limitación a integrales de intercambio único. Haremos aquí una deducción para el etileno, basándonos en el mismo criterio general. //. $\forall_A, \forall_B, \dots$.(en general, las funciones correspondientes a estructuras covalentes) son una combinación lineal de 64 funciones, cada una de las cuales tiene la forma de un determinante y difieren entre sí so lamente en la asignación de spins a los pares de orbitales unidos.Estas funciones tipo determinante las indicaremos con ϕ_c donde el subíndice i representa una determinada asignación de spins a orbitales. Una función ϕ_c difiere de otra ϕ_{δ} en la asignación de spins a un par (o más de un par) de orbitales.

 $\Psi_{G} \gamma \Psi_{H}$ (funciones correspondientes a las estructuras polares) son combinaciones lineales de 32 funciones con las mismas características señaladas para las funciones anteriores, pero su notación se completa de la siguiente manera: ϕ_c (π_A) donde (π_A) indica que el orbital π_A está deblemente ocupado y el π_B vacío. Es decir, ϕ_c (π_A) difiere de ϕ_i (π_A) en la asignación de spins a un par (o más de un par) de arbitales. ϕ_c (π_A) difiere de ϕ_i (π_B) solamente porque la primer función tiene dos electron s en el orbital π_A y la segunda en π_B teniendo ambas igual asignación de spins a los demás oroitales.

 $\Psi_{A} = 1/\sqrt{64} \sum_{i=1}^{64} \phi_{i}$ (1/ $\sqrt{64}$ es el factor de normalización)

 $\Psi_{G} = 1/\sqrt{32} \sum_{i=1}^{32} \phi_{i} (\pi_{A}) (1/\sqrt{82} + \pi_{A})$

 $H_{GH} = \int \Psi_G H \Psi_H d\tau = 1/32 \left[\sum_{c} \int \Phi_c(\pi_A) H \Phi_c(\pi_b) d\tau + \sum_{c} \sum_{j \neq c} \int \Phi_c(\pi_A) H \Phi_j(\pi_b) d\tau \right]$ Cuando se trabaja con estructuras no polares se desprecian las integrales de intercambio múltiple (criterio que se ha seguido para calcular HGG). Cuando se calcula el elemento de matriz entre dos estructuras polares iguales, como HGG, es fácil aplicar la regla usada para estructuras no polares, como ya se vió, en la cual se desprecian los intercambios múltiples. Cuando las dos estructuras son diferentes (ambas polares o una polar y la otra covalente) y para ser consecuentes con la regla mencionada consideraremos nulas todas las integrales en las cuales <u>dos o más electrones</u> "salten" entre m<u>ás de dos orbitales</u>.

111.

//. Por lo tanto:

 $\int \varphi_{i}(\pi_{A}) H \varphi_{i}(\pi_{B}) d\tau = \mathcal{L}_{\pi_{B}\pi_{M}}$ ya que aplicando la permutación idéntica resultan los spins ordenados o integrando sobre ellos, queda la integral $\mathcal{L}_{\pi_{B}\pi_{M}}$. No tenemos en cuenta integrales de intercambio entre orbitales con el mismo spin (recordar que las funciones son del tipo determinante) pues corresponden a integrales con más de dos electrones que "saltan" entre más de dos orbitales, por ejemplo, aparecería una integral así:

 $\int \Pi_{A}(a_{4}) \Pi_{A}(b_{4}) \delta_{A}(a_{1}) \delta_{A}(a_{2}) \delta_{A}(a_{3}) \delta_{B}(b_{1}) \delta_{B}(b_{2}) \delta_{B}(b_{3}) h_{c}(c) \dots h_{F}(f) \cdot H.$ $\cdot \Pi_{B}(a_{4}) \delta_{A}(b_{4}) \Pi_{B}(a_{1}) \delta_{A}(a_{2}) \delta_{A}(a_{3}) \delta_{B}(b_{1}) \delta_{B}(b_{2}) \delta_{B}(b_{3}) h_{c}(c) \dots h_{F}(f) d\tau$

donde el primer electrón "salta" del orbital TA al Me

*	44	segundo	*		•	W	Π _A	₩ 6 _A
W	Ħ	terc er	*	*	*	*	6 _A	• "TB

 $\int \varphi_i(\pi_{\theta}) H \varphi_j(\pi_{\theta}) d\tau = 0 \quad \text{porque para poder integrar sobre los}$ spins es necesario hacer, por menos, una permutación y, en la integral resultante "saltan" por lo menos tres electrones entre orbitales diferentes.

 $\begin{array}{l} \textbf{H}_{GH} = 1/32 \left[32 \, \mathscr{C}_{\eta\tau\tau\tau} \right] = \mathcal{C}_{\eta\tau\tau\tau} \left(\tau' \right) ; \ \textbf{H}_{AG} = 1/8 \sqrt{32} \left[\sum\limits_{i=1}^{32} \int \phi_i \textbf{H} \phi_i (\pi_A) d\tau + \sum\limits_{i=1}^{64} \sum\limits_{j=i}^{32} \int \phi_j (\pi_A) \textbf{H} \phi_i d\tau \\ \textbf{En} \quad \int \phi_i \textbf{H} \phi_i (\pi_A) d\tau \ , \ \textbf{por las mismas razones anteriores solo tendre-} \\ \textbf{mos en cuenta la integral que resulta de aplicar la permutación idén-} \\ \textbf{tica y que llamaremos } \mathcal{C}_{\eta\tau}. \end{array}$

$$\mathcal{C}_{\mathbf{T}} = \int \mathbf{T}_{\mathbf{A}} (a_{4}) \mathbf{T}_{\mathbf{B}} (b_{4}) \delta_{\mathbf{A}} (a_{1}) \delta_{\mathbf{A}} (a_{2}) \delta_{\mathbf{A}} (a_{3}) \delta_{\mathbf{B}} (b_{1}) \delta_{\mathbf{B}} (b_{2}) \delta_{\mathbf{B}} (b_{3}) h_{\mathbf{c}} (c) \dots h_{\mathbf{F}} (f). H.$$

$$. \quad \mathbf{T}_{\mathbf{A}} (a_{4}) \mathbf{T}_{\mathbf{A}} (b_{4}) \delta_{\mathbf{A}} (a_{1}) \delta_{\mathbf{A}} (a_{2}) \delta_{\mathbf{A}} (a_{3}) \delta_{\mathbf{B}} (b_{1}) \delta_{\mathbf{B}} (b_{2}) \delta_{\mathbf{B}} (b_{3}) h_{\mathbf{c}} (c) \dots h_{\mathbf{F}} (f) d\mathcal{L}$$

 $\int \phi_{i} H \phi_{i}(\pi_{A}) d\tau = \mathcal{E}_{\pi}$ $\sum_{i=1}^{32} \int \phi_{i} H \phi_{i}(\pi_{A}) d\tau = 32\mathcal{E}_{\pi}$

De las in tegrales $\int \phi_j(\pi_A) H \phi_i dx$ tendremos en cuenta aquéllas en que ambas funciones difieran sólo en la asignación de spins a los orbitales π_A γ π_B ; al efectuar un intercambio para integrar sobre los spins, resulta la integral \mathcal{C}_{π} .

$$\int \phi_{j}(\pi_{A}) H \phi_{i} d\tau = \mathcal{C}_{\pi}$$

$$\sum_{i=1}^{64} \sum_{j=i}^{32} \int \phi_{j}(\pi_{A}) H \phi_{i} d\tau = 32 \mathcal{C}_{\pi}$$

$$H_{AG} = 64/8 \sqrt{32} \mathcal{L}_{\pi} = \sqrt{2} \mathcal{C}_{\pi} \qquad (7^{11})$$

Las formulas (7) se completan con las (7') y (7'').

De la expresión H_{GH} podemos inferir la expresión general, dentro de esta aproximación, para el elemento de matriz Hp-p₁ entre una estructura polar y la estructura polar invertida de aquélla (entendiendo por tal una estructura polar en la cual el átomo cargado positivimente corresponde al cargado negativamente en la primer estructura y viceversa) teniendo ambas un solo orbital doblemente ocupado ($f_{\rm M}$). Con M y N indicamos los dos núcleos cargados (es decir, que tienen para las estructuras iónicas un electrón más), con \sqrt{n} el factor de normalización

$$\begin{split} \mathbf{H}_{\mathbf{p}-\mathbf{p}\mathbf{i}} &= \int \mathcal{Y}_{p} H \mathcal{Y}_{pi} d\mathcal{X} = \frac{1}{n} \int \sum_{i=1}^{n} \phi_{i}\left(f_{m}\right) H \sum_{i=1}^{n} \phi_{i}\left(f_{n}\right) d\mathcal{X} = \\ &= 1/n \sum_{i=1}^{m} \int \phi_{i}\left(f_{m}\right) H \phi_{i}\left(f_{n}\right) d\mathcal{I} + \sum_{i} \sum_{j\neq i} \int \phi_{i}\left(f_{m}\right) H \phi_{j}\left(f_{n}\right) d\mathcal{X} \\ \int \phi_{i}\left(f_{m}\right) H \phi_{j}\left(f_{n}\right) d\mathcal{I} = 0 \\ \int \phi_{i}\left(f_{m}\right) H \phi_{i}\left(f_{n}\right) d\mathcal{I} = \mathcal{E}_{ff} \\ H_{p-p_{i}} = \mathcal{E}_{ff} \end{split}$$

De la expresión H₄G, análogamente se puede obtener la expresión general para el elemento de matriz H_{C-P} entre una estructura covalente y otra polar con un solo orbital doblemente ocu**pido**.

$$\begin{aligned} \mathbf{HC}-\mathbf{P} &= \int \Psi_{c} H \Psi_{p} d\tau = \frac{1}{\sqrt{n}} \cdot \frac{1}{\sqrt{n/2}} \left[\int_{i=1}^{n} \phi_{i} H \int_{i=1}^{n/2} \phi_{i} (f_{m}) d\tau \right] = \\ &= \sqrt{2}/n \left[\sum_{i=1}^{n/2} \int \phi_{i} H \phi_{i} (f_{m}) d\tau + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j\neq i}^{n/2} \int \phi_{i} H \phi_{j} (f_{m}) d\tau \right] \\ &\int \phi_{i} H \phi_{i} (f_{m}) d\tau = \mathcal{C}_{f} \\ &\int \phi_{i} H \phi_{j} (f_{m}) d\tau = \mathcal{C}_{f} \\ &H_{c-P} = \sqrt{2}/n \left[n/2 \cdot \mathcal{C}_{f} + n/2 \cdot \mathcal{C}_{f} \right] = \sqrt{2} \cdot \mathcal{C}_{f} \end{aligned}$$

Debido a la suposición de que la constante de pantalla es la misma para las estructuras covalentes y iónicas, con la introducción de las estructuras iónicas aparecen solamente dos integrales que no figuran al tener sólo estructuras covalentes.

<u>CAPITULO III.</u> <u>VALORES NUMERICOS DE LAS INTEGRALES.</u>

Los valores numéricos de las sigu entes integrales se toman de Altmann (referencia bibliográfica (1) :

ᡩᡎᡎ	=	-	2 ,7 3 e	•¥•	6°'n =	-2,3	8.√.
Eso	=	-	0,383	•	φ* 6 hl =	-1	*
eπ 6		=	0,968		ω* ⁶ π6	=1,8	07 •

//.

e^{*}, =0,745 e.▼.

&______,240 e.v.

Faltan estimar los valores para Q, Q' y \mathscr{C}_{π} . Para ello adoptamos el criterio de supener que Q representa aproximadamente el 10 % (energía culómbica) de la energía de la doble ligadura (66- $\pi\pi$) que vale aproximadamente 60 kcal.

 $Q \simeq 6$ kcal. $\simeq 0,25$ e.v.

Q' representa la energía de un estado hipotético puramente iónica que puede estimarse con esta fórmula, aplicada para cristales con buenos resultados:

 $Q^{\bullet} = I - E + F + B$

I (energía de ionización de un electrón en orbital T) = 10,8 e.v. E (afinidad electrónica · Ħ . * *)= 0,9 * F (energía de atracción culómbica) = $-1/\rho$ = - 10,8 * B (energía de repulsión de Born)= b/r^E donde b y n son parametros. Efectuando la $\left(\frac{\partial Q'}{\partial \pi}\right)$ para r = β r distancia variable $(\partial Q'/\partial n) = (1/r^2 - bn/r^{n+1}) = 0$ P . internuclear • $b = r^{n+1}/n P^2$; $b/P^n = P^{n+1}/P^{n+2} \cdot n = 1/Pn$ en el estado de Q' = (10,8- 0,9 - 10,8 + 1/9 m) e.v.=-0,9+1/9 m (equilibrio igual a /1,34 4*

En general, se ha encontrado que los valores de n están comprendídos entre 5 y 9. Tomaremos estos valores extremos para calcular Q¹.

n Q'

5 1,2 e.v.

```
9 0,3
```

En los deperminantes seculares resulta útil introducir el valor de Q - Q' que, según los resultados anteriores, variará, aproximadamente, entre 0,1 y 1 e.v. Adoptaremos como valor más probable: Q - Q' = le.v.

La integral \mathscr{C}_{π} es difícil de estimar y adoptaremos el valor deducido por Graig ($\mathscr{C}_{\pi} = -0,54 \text{ e.v.}$), variándole en un 200 % hacia valores positivos y neg tivos para comprobar si su valor resulta o no crítico para los valores de los diferentes niveles de energía. Es decir, variamos \mathscr{C}_{π} dentro de estos límites:-1,5e.v. $\langle \mathscr{C}_{\pi} \langle 0,5e.v.$

CAPITULO IV. RESULTADOS. CONCLUSIONES.

Con los valores numéricos de las integrales del Capítulo anterior obtenemos los valores numéricos de las expresiones (7), (7') y (7''). Reemplazando estos valores en las expresiones (6), llegamos a los valores numéricos de los determinantes seculares (2),(3), (4) y (5). Los valores están todos expresados en e.v. Determinante obtenido con el valor $\mathscr{G}_{-} = -0.5$ e.v.:

$$\begin{array}{c} (-22, 6 - E) & (12, 6 + 0, 5E) & (18, 3 + 0, 756E) & (1) \\ (12, 6 + 0, 5 E) & (-15, 0 - E) & (10, 8 - 0, 378E) & (-0, 5) \\ (18, 3 + 0, 756B) & (-10, 8 - 0, 378E) & (-19, 1 - E) & (-0, 756) \\ (1) & (-0, 5) & (-0, 756) & (-21, 6 - E) \\ \end{array}$$

 $1_{B2u} = 1_{B3g}$ **E** + 9,9 = 0

Los niveles de energía electrónicas obtenidos se representan en el gráfico siguiente. Fara los cuatro niveles 14_{1g} se han tomado los valores promedios obtenidos de los dos determinantes de cuarto orden, indicando con la parte sombreada el error debide a la variación de \mathscr{C}_{rm} en un 200 %. Se ve que los valores obtenidos con cada determinante difieren solo en un 4 % del valor promedio para el estado fundamental y el primer estado excitado, coincidiendo practicamente los valores para los otros dos niveles. Sin embargo, este error es apreciable en el valor de la energía de resonancia y en el de la primera transición. Este hecho no es de ningún modo crítico pues sólo pretendemos establecer el <u>orden</u> de los distintos uiveles y, sólo aproximadamente sus valores debido a la incertidumbre en los valores numéricos de ciertas integrales.

11.



 $L_{4lg} - l_{4lg} = 4,2 \text{ e.v.}$ $l_{4lg} - l_{4lg} = 13,2 \text{ m}$ $l_{4lg} - l_{4lg} = 15,3 \text{ m}$ $l_{4lg} - l_{Blu} \text{ (polar)} = 8,3 \text{ e.v.}$ $l_{4lg} - l_{Blu} \text{ (covalente)} = 14,4 \text{ m}$ $l_{4lg} - l_{Blu} \text{ (covalente)} = 14,4 \text{ m}$ $l_{4lg} - l_{Blu} \text{ (= } l_{B3g}) = 14,6 \text{ m}$ Energía de resonancia = 1,9 m

El espectro de absorción del etileno, según las experiencias de Snew y Allsopp (14) y de Price y Tutte (12), comienza con u

//.

//. banda muy débil que se extiende desde los 2300 A° hasta alrededor d los 2000 A°; hacias los 1745 A° comienza una absorción abrupta, emp zando una banda más intensa con su máximo de absorción hacia los 1615 A°, esta banda presenta un máximo doble; hacia los 1390 A° se serva otra banda, más débil, con un máximo doble, con las mismas ca racterísticas que la banda anterior y luego, hacia los 1290 A° otra aún más débil.

Según Mulliken (11) la primera banda es estructura vibracional de la segunda. Según Graig y Altmann corresponde a una trans ción prohibida $l_{41g} - l_{41g}$. De acuerdo a nuestros resultados, ad rimos a este último punto de vista al hacer corresponder esta banda a la transición prohibida $l_{41g} - l_{41g} = 4,8$ e.v.

La segunda banda, con su máxima absorción en 1615 4º, corresponde, según Graig, a la transición L₁₂ - lB₁₀ (polar); según Altmann, a las laig - 1Bin (covalente) y laig - 1B2n interpretando así el carácter doble de la misma. Coincidimos con la asignación de Graig, haciendo corresponder dicha banda à la transisión 'Arg- Biu (polar) = 8,3 e.v., pero, de esta manera no quedaría explicado, sal vo admitiendo que se debe a estructura vibracional (interpretación Price y Tutte) el aspecto doble de la banda. Sin embargo, debe tene se en cuenta que waa estructura totalmente polar "mezala" (interacciona) con estructuras covalentes más extitadas que las que nosotro hemos considerado. Así, por ejemplo, para la molécula de hidrógeno estructura polar B interacciona con otra que va asinteticamente a d átomos en estados 1s y 2 p. En nuestro caso, el nivel simple polar encontrado se desdoblaría en dos niveles, y, si resultan próximos, podría explicarse así la estructura de la banda, desde un punto de vista análogo al de Altmann y concordante con la explicaca ón que da mos de la banda siguiente en el ultravioleta.

Por último, sugerimos que la banda en el ultravioleta alrededor de los 1390 A^e, con un máximo doble y semejante a la anteri corresponde a las transiciones $l_{Alg} - l_{Blu}$ (covalente) = 14,4 e.v. y $l_{Alg} - l_{B2u}$ (= l_{B3g})=14,6 e.v., explicando de esta manera los dos m ximos de absorción observados. //•

Las dos transiciones restantes no se observarían debido a que son prohibidas y están próximas a una transición intensa.

CONCLUSIONES GENERALES

- Confirmamos el resultado de Weinbaum al obtener el mejor valer de la energía de disociación del hidrógeno molecular cuando las "cargas nucleares efectivas" de las funciones correspondientes a la estructura covalente y iónicas son iguales.
- 2. Justificamos, por lo tanto, que la regla de Slater no se aplique para calcular las "cargas nucleares efectivas" de las funciones correspondientes a estructuras iónicas en moléculas.
- 3. Sugerimos la siguiente asignación para las bandas de absorción del espectro del etileno: la banda muy débil que se extiende deg de los 2000 4º hasta los 1750 4º corresponde a nuestra transición $l_{4lg} - l_{4lg} = 4,2 \text{ e.v.};$ la banda intensa con su máximo hacia los l615 4º, a la $l_{4lg} - l_{Bl_{4l}}$ (polar) = 8,3 e.v. y la banda que se extiende alrededor de los 1390 4º, a nuestras transiciones $l_{4lg} - l_{Bl_{4l}}$ (covalente) = 14,4 e.v. y $l_{4lg} - l_{B2_{4l}} = 14,6$ e.v. Las dos transiciones $l_{4lg} - l_{4lg}$ restantes serían muy difíciles de observar debido a que son prohibidas y están muy próximas a una banda intensa.

1.0107 -

Oline Virge

BIBLICGRAFIA

(1) Altmann, S. L., Proc. Roy. Soc., 4. 210, 327 (1951) (2) Altmann, S. L., Proc. Roy. Soc., A, 210, 343 (1951) (3) Coulson, C.A., Proc. Cambr. Phil. Soc., <u>38</u>, 210 (1941) (4) Coulson, C.A. y Barnett, M. P., Phil. Trans. Roy. Soc., A, 221, 243 (1951). (5) Coulson, C. A., Valence, Oxford, 1952. (6) Craig, D. P., Proc. Roy. Soc., 4, 200, 272 (1950) (?) Craig, D. P., Proc. Roy. Soc., 4, 200, 474 (1950) (8) Eyring, Walter y Kimball, Quantum Chemistry, London, 1949 (9) Meitler, W y London, F., Z. Physik, 44, 455 (1927) (10) Hirshfelder, J. O. y Linnett, J. W., J. Chem. Phys., 18, 130 (1950). (11)Mulliken, R. S., Rev. Mod. Phys., 14, 265 (1942) (12)Price, W. C. y Tutte, W. T., Proc.Roy.Soc., 4.174, 207 (1940). (13)Sklar, A.L., J. Chem. Phys., 5, 669 (1937) (14)Snow, C.P. y Allsopp, C.B. Trans. Far. Soc., <u>30</u>, 93 (1934) (15)Sponer, H y Teller, E., Rev. Mod. Phys., 13, 75 (1941) (16)Sugiura, Y., Z. Physik, <u>45</u>, 484, (1937) (17) Weinbaum, S., J. Chem. Phys., 1, 317 (1933) (18) Wilkinson, P. G. y Johnston, H. L., J. Chem Phys., 18, 190 (1950)

	Página
PARTE I. INTRODUCTION.	2
PARTE II. ESTRUCTURAE ICHICUS EN LA MOLECULA	
DE HIDR CERNO.	7
Capítule I. Métod - empleade.	7
Capítule II. Expresiones de las integrales	9
Capítule III. Cálculos numéricos. Tablas.	14
Capítule IV. Créficos. Conclusiones.	18
PARTE III. ESTRUCTURAS ICNICAS EN LA MOLECULA	
de stilano	23
Capítule I. Mitodo empleade. Factores del deter-	
minanto secular.	23
Capítule II. Expresiones de les elementes de metris	36
Capítule III. Valeres auméricos de las integrales.	81
Capitals IV. Resultades. Conclusiones.	33
CONCLUSIONES GENERALLE	87
Bibliografía	38
