

Tesis de Posgrado

Método de partición de orbitales y su aplicación a moléculas orgánicas

Hojvat de Sabelli, Nora Lidia

1962

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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:

Hojvat de Sabelli, Nora Lidia. (1962). Método de partición de orbitales y su aplicación a moléculas orgánicas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1197_HojvatdeSabelli.pdf

Cita tipo Chicago:

Hojvat de Sabelli, Nora Lidia. "Método de partición de orbitales y su aplicación a moléculas orgánicas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1962. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1197_HojvatdeSabelli.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DOCTORADO EN CIENCIAS QUIMICAS

ORIENTACION QUIMICA TEORICA

BIBLIOTECA CENTRAL
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
Y NATURALES / UBA

Método de partición de orbitales y su aplicación a
moléculas orgánicas.

Tesis presentada por Nora Lidia Hojvat de Sabelli

para optar al título de Doctor en Química.

66534

TESIS 1197

Buenos Aires

INDICE

Agradecimientos	1
Capítulo I . Introducción	2
Capítulo II. Método de partición de orbitales, SPO.	
I.- Definiciones preliminares	7
II.-Problemas de ortogonalidad	15
Capítulo III.Relación con otros métodos de cálculo.	
I.- Método de campo autoconsistente de Roothaan	19
II.-Métodos semiempíricos de Pariser y Parr y de Pople	23
Capítulo IV. Aplicación del método SPO al estudio de ciertos hidrocarburos conjugados	
a.- Consideraciones generales	26
b.- Etileno	26
c.- Acetileno	30
d.- Benceno	42
e.- Consideraciones generales sobre los cálculos autoconsistentes	51
f.- Butadieno	52
g.- Naftaleno	57
Capítulo V . Conclusión	59
Apéndice I . Comentario sobre los programas FORTRAN utilizados durante este estudio	61

ANEXO

Apéndice II . Método de esferas uniformemente cargadas ...	77
Indice de tablas y Figuras	81
Bibliografía	82
Resumen	1

Agradecimientos

Deseo expresar mi profundo agradecimiento al Prof. Michael J.S.Dewar por haberme sugerido el tema de esta tesis. Sin su dirección permanente y sin su entusiasmo personal este trabajo no hubiera sido posible.

Agradezco asimismo al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas el haberme otorgado una beca externa por el período septiembre de 1959 a septiembre de 1961, y a la National Science Foundation (USA) por un subsidio para completar este trabajo.

El Dr. Lawrence C.Sayder ha tenido la amabilidad de facilitarnos el uso de sus programas para la computadora IBM 7090, y Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey, USA ha donado tiempo de trabajo en dicha computadora.

Nora L.Hojvat de Sabelli
Chicago, enero 1962.

CAPITULO I

INTRODUCCION--

En el estudio teórico de moléculas, los actuales tratamientos no empíricos, basados en el "método de orbitales moleculares", no permiten obtener resultados correctos para sistemas conjugados. La introducción del "método de campo autoconsistente" (self consistent field", SCF) no es suficiente para eliminar totalmente, aún en los casos más sencillos, la gran discordancia entre resultados teóricos y experimentales. Si bien la interacción de configuraciones (IC), permite reducir un poco más dicha discrepancia, el éxito de los métodos semiempíricos de Pariser y Parr, Moffitt y Pople no deja lugar a duda acerca de lo artificioso de esta solución. Cuanto mejor descrito por un conjunto de orbitales es el estado fundamental, tanto menor es la influencia de la interacción de configuraciones excitadas con el estado fundamental.

El análisis de estos métodos semiempíricos conduce a pensar que el error no es inherente al método de orbitales moleculares en sí, sino al cálculo defectuoso de ciertas integrales que aparecen en los cálculos y que muy probablemente ha de ser atribuido a la forma imperfecta en que se introduce la correlación electrostática del movimiento de los diferentes electrones en una misma molécula. El principio de exclusión de Pauli corrige este defecto en forma parcial, al hacer cero la probabilidad de encontrar dos electrones de un mismo spin en una misma órbita. Sin embargo, nada dice sobre una situación análoga entre electrones de distinto spin, aún cuando la repulsión coulombica entre ellos tiende a actuar en forma similar.

Es posible introducir la correlación electrónica en forma explícita, pero en esta forma se obtienen ecuaciones demasiado complicadas para ser solubles en todos los casos, excepto los más sencillos. Las diversas aproximaciones propuestas hasta el momento son, asimismo, inaplicables a los sistemas de interés en química orgánica. El presente estudio intenta explorar otras formas de introducir el efecto mencionado en sistemas de este tipo, y presentar como ejemplos iniciales, cálculos para varios hidrocarburos conjugados, dentro de las aproximaciones corrientes: a) de Born-Oppenheimer, b) de separación entre un "núcleo molecular" de uniones localizadas y de uniones lábiles π , y c) de combinación lineal de orbitales atómicos.

En el caso particular de sistemas conjugados, los orbitales a considerar (π) tienen dos regiones no coexistentes en las cuales la densidad electrónica es considerable, separadas por un nodo de probabilidad. La repulsión mutua entre dos electrones presentes en un orbital de este tipo, será menor cuando estos se mantengan en distintos lóbulos del orbital p - o π - . Dado que ambas regiones son equivalentes, la ganancia energética que se obtiene en esta forma no se ve compensada por una pérdida de atracción nuclear, como sería el caso para orbitales de simetría g .

El argumento precedente, propuesto por Dewar y Wulfsberg, es el punto de partida del Método de Partición de Orbitales ("split-p orbital", SPO) : La repulsión coulombica entre dos electrones en el mismo lóbulo de un orbital p es considerada lo suficientemente grande como para impedir que dicha coexistencia ocurra. Los diferentes lóbulos de un mismo orbital serán llamados "SPO" superior e inferior, respectivamente, aunque cabe recalcar que no son considerados orbitales independientes, sino simplemente modelos matemáticos útiles.//

//..

les en el tratamiento de la correlación electrónica.

Como se demuestra detalladamente en este trabajo, es posible escribir la función de onda SPO para un par de electrones en un orbital molecular $\bar{\Pi}$

$$\psi = 2^{-1/2} (\Xi^1 \Omega^2 + \Xi^2 \Omega^1) (\alpha^1 \beta^2 - \alpha^2 \beta^1)$$

donde Ξ y Ω son combinaciones lineales de lóbulos superiores o inferiores, respectivamente, de orbitales asociados con los distintos átomos. La extensión de funciones de este tipo a sistemas conjugados de más de dos átomos es fácil de llevar a cabo.

En este modelo los electrones sólo pueden dividirse equitativamente a lo largo del plano nodal, distribución que puede cualitativamente esperarse de origen a la mínima repulsión mutua total. Es posible demostrar que la función de onda construida asignando todos los electrones de un mismo spin a un mismo lóbulo es la energéticamente favorecida. Este resultado no es solo cierto para el presente método en particular, sino también para todos los que introduzcan la aproximación de "diferentes orbitales para diferentes spins".²

² Es necesario tener presente, sin embargo, que los SPO no son funciones independientes y que por lo tanto el método SPO no pertenece a dicha aproximación.

Al adoptar un modelo de este tipo, es posible dejar de lado el spin, dentro de cada lóbulo, y simplificar los cálculos notablemente, dado que es necesario trabajar con sólo la mitad de los electrones. Por otra parte, las energías así calculadas para cada lóbulo en un dado estado permanecen constantes y pueden ser transferidas a estados monoexcitados con respecto al fundamental.

Una vez introducidas las premisas del método de partición de orbitales en el desarrollo del método de campo autoconsistente, resulta evidente que nuestro tratamiento es equivalente a un cambio en los valores de las integrales de repulsión. Dos tipos de integrales pasan a reemplazar a las normales en los cálculos SP0: repulsiones entre electrones en un mismo lóbulo, o entre distintos lóbulos de los orbitales moleculares. Las integrales del segundo tipo son numericamente equivalentes a las semiempíricas propuestas por Pariser y Parr. Las del primer tipo son, claramente, mucho mayores que las normales, y deben ser introducidas en los métodos que adoptan los valores de Pariser y Parr para su consistencia lógica.

La función de onda escrita previamente tiene un mismo signo en toda región del espacio y en consecuencia deja de ser ortogonal a los orbitales de las capas más cercanas al núcleo.

Las objeciones al método que esta falta de ortogonalidad ocasiona, son analizadas en detalle en los capítulos primero y segundo; así como distintas posibilidades para su eliminación, y consideraciones sobre la importancia relativa que puedan tener en los cálculos;

A lo largo de la presente tesis, y en base al análisis mencionado, nos hemos limitado a explorar los alcances del método en su faz más sencilla, es decir, dejando de lado toda consideración de no ortogo-

..//

//..

nalidad en el cálculo de energías de transición.

El método SPO ha sido aplicado con éxito a varios hidrocarburos conjugados. Para etileno, acetileno, benceno, butadieno y nafaleno los resultados son comparables a los mejores cálculos semiempíricos y muy cercanos a los valores experimentales. Se ha comprobado que la importancia de la interacción de configuraciones es mucho menor que en otros tratamientos, confirmando lo dicho previamente acerca de la artificialidad de esta interacción. Asimismo hemos encontrado que es posible desprestigiar el recubrimiento de orbitales y la importancia de estados doblemente excitados sin incurrir en errores de consecuencia. De la misma manera se puede dejar de lado el uso de distintos valores de α para uniones de distintas longitud, siempre que se use un método autoconsistente.

En resumen, podemos decir que el método propuesto permite, sin complicar en absoluto los cálculos, introducir en forma teórica la correlación electrónica en el estudio de sistemas conjugados, y que los resultados obtenidos para los distintos ejemplos aquí presentados confirman la utilidad del mismo.

CAPITULO II

METODO DE PARTICION DE ORBITALES: Definiciones Preliminares

I.-

El principio fundamental involucrado en el método de partición de orbitales (SPO) puede ser visualizado facilmente en el caso de dos electrones en un mismo orbital atómico (OA) de simetría p. Si llamamos χ_i, ω_i a los lóbulos superior e inferior, respectivamente, de un OA ϕ_i , y suponemos que tanto ϕ_i como χ_i y ω_i estan normalizados

$$\phi_i = 2^{-\frac{1}{2}} (\chi_i + \omega_i) \quad (2-1)$$

La parte espacial de una función de onda bieletrónica puede escribirse como

$$\begin{aligned} \phi_i^1 \phi_i^2 &= \frac{1}{2} (\chi_i^1 + \omega_i^1) (\chi_i^2 + \omega_i^2) \quad (2-2) \\ &= \frac{1}{2} (\chi_i^1 \chi_i^2 + \omega_i^1 \omega_i^2) + \frac{1}{2} (\chi_i^1 \omega_i^2 + \chi_i^2 \omega_i^1) \end{aligned}$$

El primer término en (2-2) corresponde a la presencia de dos electrones en un mismo lóbulo ("SPO "), mientras que en el segundo término los electrones están localizados en diferentes "SPO". Por las razones mencionadas en EL CAPITULO I, podemos escribir la función de onda SPO como

$$\phi_i^1 \phi_i^2 = 2^{-\frac{1}{2}} (\chi_i^1 \omega_i^2 + \chi_i^2 \omega_i^1) \quad (2-3)$$

dado que dos electrones no pueden ocupar un mismo lóbulo del OA. Además, dado que χ_i es necesariamente ortogonal a ω_i , es posible reemplazar el segundo miembro en (2-3) por uno solo de los términos encerrados en el paréntesis ($\chi_i^1 \omega_i^2$ ó $\chi_i^2 \omega_i^1$).

Consideremos ahora un orbital molecular (OM) Ψ_m en aproximación CLCA (combinación lineal de orbitales atómicos)

$$\Psi_m = \sum_i a_{mi} \phi_i \quad (2-4)$$

Por consiguiente

$$\Psi_m = \sum_i \frac{a_{mi}}{2} (\chi_i + \omega_i) \quad (2-5)$$

$$\Psi_m = 2^{-1/2} (\xi_m + \eta_m) \quad (2-6)$$

$$\xi_m = \sum_i a_{mi} \chi_i \quad (2-7)$$

$$\eta_m = \sum_i a_{mi} \omega_i \quad (2-8)$$

Un conjunto de N OM puede aceptar 2 N electrones. Los argumentos desarrollados en el capítulo I demuestran que es posible asignar todos los electrones de un mismo spin a un mismo subconjunto. ξ .

Como el recubrimiento entre ξ y η es nulo por definición, es posible separar el determinante de Slater de orden $2N$

$$\Psi_p = \left| \psi_m^i(\alpha) \psi_m^i(\beta) \right| \quad (2-9)$$

en dos determinantes de orden N

$$\Psi_p = \Xi_p \cdot \Omega_p \quad (2-10)$$

$$\Xi_p = \left| \xi_m^i \alpha^i \right| ; \quad \Omega_p = \left| \eta_m^i \beta^i \right| \quad (2-11)$$

Los orbitales $2p$ originales poseen un nodo en el plano XY , y este nodo es el que limita los subespacios en que los "SPO" individuales han sido definidos.

Por consiguiente, si son definidos correctamente, las nuevas funciones conservan el buen comportamiento del orbital original $2p$. Las fórmulas (2-25) y siguientes, (pag. 13) muestran que tampoco la energía cinética presenta dificultades al limitar el movimiento de los electrones a un solo semiespacio.

La derivación anterior puede conducir a suponer, erróneamente, y en contra a lo expresado en el capítulo I, que ambos SPO son considerados orbitales independientes. Un tratamiento tal permitiría, por ejemplo, la existencia de un triplete

$$\psi = 2^{-1/2} (\xi^1 \eta^2 - \xi^2 \eta^1) (\alpha^1 \beta^2 + \alpha^2 \beta^1) \quad (2-12)$$

que no es observado y haría posible un estado $(\xi^{\alpha} \eta^{\alpha})$ que contradice al principio de Pauli. En consecuencia, a pesar de la claridad con que es posible plantear el método en esta forma a partir del modelo físico elegido, la derivación que se presenta a continuación ha de ser preferida.

Consideremos un OA $2p_z$ ψ , ocupado por dos electrones, y que está dado por

$$\psi = \phi^1 \phi^2 (\alpha^1 \beta^2 - \alpha^2 \beta^1) \quad (2-13)$$

si dejamos de lado la correlación electrónica vertical, que tiende a mantener a ambos electrones en diferentes lóbulos del orbital. Si por el contrario suponemos que tal correlación es completa, de tal manera que los electrones no pueden ocupar en ningún momento un mismo lóbulo, podemos reemplazar ψ por una función bielectrónica correlacionada ψ' , tal que

$$\psi' = 2^{-1/2} \phi^1 \phi^2 U(z, z) (\alpha^1 \beta^2 - \alpha^2 \beta^1) \quad (2-14)$$

(La coordenada z posee distinto signo en cada lóbulo).

U esta definida por

..//

//..

$$\begin{aligned}
 U(x) &= 0 & \text{si } x > 0 \\
 &= 1 & \text{si } x < 0
 \end{aligned}
 \quad (2-15)$$

Al adoptar el formalismo SPO

$$\phi = 2^{-\frac{1}{2}} (\xi + \eta) \quad (2-16)$$

podemos escribir

$$\begin{aligned}
 \psi' &= 2^{-\frac{1}{2}} (\xi^1 + \eta^1) (\xi^2 + \eta^2) U(z^1 z^2) (\alpha^1 \beta^2 - \alpha^2 \beta^1) \\
 &= 2^{-\frac{1}{2}} (\xi^1 \xi^2 + \eta^1 \eta^2 + \xi^1 \eta^2 + \xi^2 \eta^1) \cdot \\
 &\quad U(z^1 z^2) (\alpha^1 \beta^2 - \alpha^2 \beta^1) \quad (2-17) \\
 &= 2^{-\frac{1}{2}} (\xi^1 \eta^2 + \xi^2 \eta^1) (\alpha^1 \beta^2 - \alpha^2 \beta^1)
 \end{aligned}$$

dado que $\xi^1 \xi^2$ y $\eta^1 \eta^2$ son nulos cuando $z^1 z^2 < 0$, y $U=0$ cuando $z^1 z^2 > 0$.

Consideremos ahora una función de onda molecular bielectrónica correlacionada en forma análoga

$$\Psi = 2^{-\frac{1}{2}} \Phi^1 \Phi^2 U(z^1 z^2) (\alpha^1 \beta^2 - \alpha^2 \beta^1) \quad (2-18)$$

para un par de electrones en un mismo OM $\pi_z \Phi$. Introduciendo \dots

//..

las ecuaciones (2-4) y (2-6), podemos escribir que

$$\bar{\Phi} = 2^{-1/2} (\Xi + \Omega) \quad (2-19)$$

Por consiguiente

$$\bar{\Psi} = 2^{-1/2} (\Xi^1 \Omega^2 + \Xi^2 \Omega^1) (\alpha^1 \beta^2 - \alpha^2 \beta^1) \quad (2-20)$$

Los SMO individuales son

$$\Xi = \sum_i a_i \xi_i \quad ; \quad \Omega = \sum_i a_i \eta_i \quad (2-21)$$

Este resultado es similar al obtenido en la sección anterior, ecuaciones (2-7) a (2-11).

La energía de un estado molecular es en el método de orbitales moleculares, función de dos clases de términos, monoeléctricos por una parte, y bielectrónicos (de repulsión electrónica) por otra. Los de la segunda clase

$$(ij,kl) = \int \phi_i^* \phi_j \frac{e^2}{r_{12}} \phi_k^* \phi_l^2 d\tau \quad (2-22)$$

dan lugar en el tratamiento SPO a dos integrales diferentes

$$(IJ,KI) = \int \chi_i^* \chi_j \frac{e^2}{r_{12}} \chi_k^* \chi_l^2 d\tau \quad (2-23)$$

$$(\bar{i}j, kl) = \int \chi_i^{*1} \chi_j^1 \frac{e}{r_{12}} \omega_k^{*2} \omega_l^2 d\tau \quad (2-24)$$

donde la presencia de barras sobre el nombre simbólico de un orbital denota ocupación del lóbulo superior de dicho orbital. La evaluación de estas integrales especiales se discute en el Apéndice II.

Las integrales monoeléctricas (de recubrimiento, de "núcleo molecular" y de atracción nuclear) son idénticas a las obtenidas utilizando funciones bieléctricas normales. Para demostrarlo, basta considerar una propiedad cualquiera, δ , del electrón 1, representada por su operador Δ_1 :

$$\delta^1 = \iint \psi^{*1} \Delta_1 \psi^1 d\tau_1 d\tau_2 \quad (2-25)$$

$$\begin{aligned} \delta^1 &= \iint \phi_i^{*1} \phi_j^{*2} \Delta_1 \phi_k^1 \phi_l^2 d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \int \phi_i^{*1} \Delta_1 \phi_k^1 d\tau_1 \end{aligned}$$

o, en nuestro caso,

$$\delta^1 = \iint \psi^{*1} \Delta_1 \psi^1 d\tau_1 d\tau_2 \quad (2-26)$$

$$\begin{aligned}
\delta^* &= \dagger \iint (\xi^1 \eta^2 + \xi^2 \eta^1)^* \Delta^1 (\xi^1 \eta^2 + \xi^2 \eta^1) dz_1 dz_2 \\
&= \dagger \int (\xi^{*1} \Delta^1 \xi^1 + \eta^{*1} \Delta^1 \eta^1) dz_1 \\
&= \dagger \int (\xi^1 + \eta^1)^* \Delta^1 (\xi^1 + \eta^1) dz_1 \\
&= \int \phi^{*1} \Delta^1 \phi^1 dz_1
\end{aligned}$$

dado que ξ y η están definidos en diferentes subespacios.

Las dos últimas ecuaciones demuestran claramente que los SPO no son orbitales independientes, sino que la función SPO está definida para un par de electrones, de tal manera que la integración sobre las coordenadas de uno de ellos reúne necesariamente las "funciones" ξ y η para el otro en una única función continua, que no es otra que el orbital original.

Coulson y Sharma ²⁹, han demostrado, al definir las funciones SPO por medio del operador H de Heaviside, que este resultado es completamente general, aún cuando los SPO no son ortogonales al resto de las funciones de base atómicas.

Estos resultados son evidentes desde un punto de vista físico porque la única diferencia entre las funciones ψ y ψ' es la correlación vertical de dos electrones en orbitales atómicos. Como la interacción entre un dado electrón y el resto del sistema depende solamente del movimiento individual de cada electrón, está claro que no puede ser afectada por la introducción de la correlación interelectrónica.

Las ecuaciones (2-10) y (2-11), que simplifican apreciablemente los cálculos numéricos, siguen siendo válidas. A partir de este punto, los cálculos SPO son similares a los involucrados en un tratamiento normal, sea de campo autoconsistente, sea de antisimetrización de orbitales moleculares. La única diferencia estriba en el uso de valores diferentes para las integrales bielectrónicas.

II.- Problemas de ortogonalidad.

El uso de funciones del tipo (2-17) presenta, sin embargo, una dificultad. $(\xi^1 r^2 + r^1 \xi^2)$ tiene un mismo signo en toda región del espacio, y no es por consiguiente, ortogonal a los orbitales ξ del carbono, que forman parte del núcleo molecular. Es posible modificar la definición de los SPO de manera de subsanar esta dificultad. Una forma de hacerlo sería la hibridización con orbitales SPO de tipo $3p$, que poseen un nodo; otra posibilidad sería la modificación de z hasta conseguir que los orbitales $2s$, que poseen un nodo, sean ortogonales a los SPO. Cualquier procedimiento que se adopte complicaría los cálculos considerablemente, hasta el punto de anular la conveniencia del método; y como el argumento que se presenta a continuación demuestra que no se incorpore en errores de consecuencia al utilizar el método en la forma descrita en los párrafos anteriores, el presente trabajo se ha limitado al uso de orbitales no ortogonalizados con respecto al núcleo molecular.

Consideremos como ejemplo la interacción entre ξ , η y un OA 2s del carbono, ya que éste es el caso en que el recubrimiento es mayor. Consideremos asimismo n átomos de carbono adyacentes, cada uno con un par de electrones en un orbital atómico 2s s_i . Si un electrón adicional pasa a ocupar un OA 2p ϕ_i de uno de los átomos :

$$\psi = [(2n+1)!]^{-\frac{1}{2}} \det \begin{vmatrix} s_1 & s_1 & \dots & s_n & s_n & s_n \\ s_1 & s_1 & \dots & s_n & s_n & s_n \end{vmatrix}$$

$$E = 2n E_s + E_p + E'_r \quad (2-27)$$

donde E_r representa la energía de repulsión total. Supongamos que el electrón adicional ocupa ahora un orbital molecular . Entonces

$$E_n = 2n E_s + E_\pi + E'_r \quad (2-28)$$

E_π es aquí la energía del núcleo molecular del OM y E'_r es la nueva energía de repulsión total.

En consecuencia

$$\delta E = E_\pi + E'_r - E_p - E_r \quad (2-29)$$

Una situación análoga se presenta cuando el electrón adicional ocupa un lóbulo β_i - o un $S\pi O \equiv$ -, en este caso la función de onda normalizada está dada por²

² Hemos despreciado aquí todo recubrimiento entre ξ_i y orbitales atómicos distintos de s por claridad, pero el tratamiento que aquí se desarrolla puede ser extendido a otros casos sin variaciones conceptuales.

$$\psi' = [(2n+1)!]^{-\frac{1}{2}} (1-s^2)^{-\frac{1}{2}} \det \begin{vmatrix} s_1^1 & s_1^{-2} & \dots & s_n^{2n-1} & s_n^{2n} \\ \xi_1 & & & & \xi_1^{2n+1} \end{vmatrix}$$

donde
$$S = \int s_1 \xi_1 dZ \quad (2-30)$$

Su energía está dada por

$$E' = (1 - S^2)^{-1} (2nE_s + E_p - S^2 E_s - 2S\beta + E_r - 2S \int s_1 \xi_1, s_1 s_1)$$

donde

$$\beta = \int s_1 H \xi_1 dZ$$

y $\int s_1 \xi_1, s_1 s_1$ es una integral de repulsión proveniente de la falta de ortogonalidad que nos ocupa.

De la misma manera

$$E'_n = (1 - \sum_1 s_1^2)^{-1} (2nE_s + E_r - E_s \sum_1 s_1^2 - 2 \sum_1 s_1 \beta_1 + E'_r - 2S_1 \int s_1 \xi_1, s_1 s_1)$$

$$S_1 = \int s_1 \equiv dZ \quad (2-31)$$

$$\beta_1 = \int s_1 H \equiv dZ$$

En toda aplicación de interés para el presente trabajo - energías de unión y de excitación molecular - no es necesario considerar valores absolutos de la energía, sino más bien diferencias del tipo $(E_n - E)$ ó $(E'_n - E)$. De (2-10), (2-30) y (2-31) se deduce que, teniendo en cuenta el factor de normalización de \equiv

$$\sum_1 s_1^2 = \sum_1 s_1^2 S^2 \simeq S^2 + O(S^4)$$

$$\sum_i s_i \beta_i = \sum_i a_i^2 s \beta \simeq s \beta + O(s^4) \quad (2-32)$$

Sustituyendo estas expresiones en (2-30) y (2-31)

$$E'_n - E'_0 = (1 - s^2)^{-1} (E_n - E) + O(s^4) \quad (2-33)$$

Este resultado indica que el error introducido al no considerar la falta de ortogonalidad entre los SPO y el núcleo molecular es de cuarto orden en s para energías de excitación y de segundo orden para energías absolutas. Es posible, entonces, suponer que nuestra simplificación $S = S_1 = 0$ no introduce errores de consideración en los cálculos, y que es ciertamente válida en primera aproximación para diferencias de energía en sistemas moleculares.

El factor $(1 - s^2)^{-1}$ que aparece en (2-33) es constante y puede por lo tanto ser absorbido en las integrales monoeléctricas del método de orbitales moleculares, ya que sus valores teóricos son inciertos por el momento, y es necesario el uso de estimaciones empíricas para ellas.

CAPITULO III.

RELACION CON OTROS METODOS.

I.- Método de campo autoconsistente de Roothaan.

El valor de la energía total asociada con una función de onda atómica, obtenida suponiendo los electrones independientes entre sí, puede ser mejorado por un proceso variacional de minimización - método de campo autoconsistente -, que conduce a una serie de ecuaciones no lineales, conocidas como ecuaciones de Hartree-Fock. Las ecuaciones de Roothaan¹²⁶, obtenidas al introducir la aproximación CLOA en un desarrollo de este tipo para un sistema molecular, permiten calcular orbitales moleculares "mejorados" con respecto a los de Hückel utilizados en el método ASMO. Para el caso de n electrones ocupando en pares los $\frac{1}{2}n$ OM de más baja energía, estas ecuaciones son :

$$\sum_i H_{ij} c_{in} = \sum_i c_{in} E_n \quad (3-1)$$

donde i, j representan átomos y n un orbital molecular, y donde

$$H_{ij} = \int \phi_i H^0 \phi_j d\tau + \sum_{p=1}^{\frac{1}{2}n} \sum_{k=1}^n \sum_{r=1}^n a_{pk} a_{pr} [2(ij, kr) - (ik, jr)] \quad (3-2)$$

La función de onda MOM para el conjunto de n electrones es, a menos del factor de normalización

$$\Psi = \det \left| \psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \dots \psi_{\frac{1}{2}n} \bar{\psi}_{\frac{1}{2}n} \right| \quad (3-3)$$

donde las barras superiores indican spin β .

La función de onda SP0 (2-14) puede escribirse como

$$\Psi' = \Psi \prod_1 (U(z_1 \bar{z}_1)) \quad (3-4)$$

donde z_1, \bar{z}_1 son las coordenadas z de los electrones en spinorbitales ψ_1 y $\bar{\psi}_1$.

Estos últimos son, a su vez,

$$\psi_1 = 2^{-\frac{1}{2}} (\Xi_1 + \Omega_1) \quad (3-5)$$

De manera que

$$\Psi' = \sum_1 P_1 \det |\Xi_1 \bar{\Omega}_1 \dots \Xi_n \bar{\Omega}_n| \quad (3-6)$$

donde P_1 es un operador de permutación sobre los spins de un dado par Ξ_1, Ω_1 ; es decir

$$P_1 (\Xi_1, \bar{\Omega}_1) = (\bar{\Xi}_1, \Omega_1) \quad (3-7)$$

Como los SP0 Ξ_1 y Ω_1 están definidos en dos subespacios no coexistentes, todos los elementos de matriz entre ellos en (3-6) son necesariamente nulos. La energía total para (3-6) es en consecuencia la media aritmética de la de los dos determinantes individuales. La energía de un determinante de este tipo es

$$E = 2 \sum_{i=1}^n \int \psi_i H^c \psi_i d\tau = \sum_{(i\zeta)(j\eta)} J_{ij} + \sum_{(i\zeta)(j\zeta)} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (3-8)$$

donde el índice $(i\zeta)(j\eta)$ indica que la sumatoria debe extenderse a electrones en ambos lóbulos, mientras que $(i\zeta)(j\zeta)$ indica sumatoria sobre pares de electrones en un mismo lóbulo molecular. J_{ij}

y K_{ij} son las integrales coulombicas y de intercambio, respectivamente, entre los $SP0$.

Dado que K_{ij} se anula a menos que los spinorbitales i, j tengan el mismo spin, la energía total E es menor cuanto mayor sea el número de electrones con el mismo spin en el conjunto de $SP0$ $\bar{\Omega}$, y lo mismo sucede para los electrones en el otro conjunto Ω . Si nos circunscribimos al determinante de mínima energía como aproximación a la función de onda real, podemos escribir

$$\Psi' = (n!)^{-1/2} \det | \bar{\Omega}_1 \dots \bar{\Omega}_n | \quad (3-9)$$

Introduciendo esta ecuación en las de Roothaan (3-1) y (3-2) obtenemos

$$H_{ij} = \int \phi_i H^0 \phi_j d\tau + \sum_{p=1}^{1n} \sum_{k=1}^n \sum_{r=1}^n a_{pk} a_{pr} [2(ij, kr) - (ik, jr)] \quad (3-10)$$

donde (ij, kr) es la integral de intercambio para electrones en $SP0$ del mismo tipo (superiores o inferiores)

Si comparamos las ecuaciones (3-2) y (3-10) vemos que son idénticas, salvo el valor de la integral de intercambio K , que es del tipo superior-superior en (3-10) y "normal" en la ecuación SCF (3-2). Este hecho nos permite enfocar al método de partición de orbitales desde otro punto de vista : la correlación electrónica vertical no puede alterar los términos de coulomb en las ecuaciones de Roothaan, porque estos términos representan la combinación

de interacciones entre un dado electrón y el par de electrones que ocupa otro orbital molecular. La distribución electrónica combinada de este par de electrones es idéntica a la de un orbital 2p normal, de manera que su interacción con un tercer electrón no puede ser distinta.

La correlación vertical actúa, según (3-10), aumentando la energía de intercambio y no reduciendo la repulsión de culomb, como podría esperarse. La energía de intercambio es mayor si todos los electrones de un mismo spin ocupan los SPO correspondientes a un mismo lóbulo. En efecto, las integrales (\bar{ij}, \bar{kr}) son mayores que las (ij, kr) normales porque la distancia entre los centros de distribución de cargas es menor si los electrones están confinados a un mismo lóbulo.

Es posible considerar al método SPO, gracias a (3-10), como un esquema semiempírico para introducir la correlación electrónica vertical en el método de campo autoconsistente. En lugar de asignar a las integrales de intercambio los valores requeridos por un cálculo SPO estricto, se puede utilizar toda una gama de valores

$$(ij, kr) = c_1 (\bar{ij}, \bar{kr}) + c_2 (\bar{ij}, \bar{kr}) \quad (3-11)$$

con c_1 y c_2 como parámetros variacionales. El método SPO puro corresponde a $c_1 = 0$, $c_2 = 1$; el método SCF a $c_1 = c_2 = 0,5$.

II.- Métodos de Pariser y Parr, y de Pople.

Las ecuaciones de Roothaan pueden ser simplificadas si se desprecia el recubrimiento diferencial. Pople¹¹⁶ obtuvo de esta manera las siguientes ecuaciones :

$$\begin{aligned}
 H_{ii} &= \int \phi_i H^c \phi_i d\tau + \sum_{p=1}^{\frac{1}{2}n} \left[\sum_k a_{pk}^2 (ii, kk) - \frac{1}{2} a_{pi}^2 (ii, ii) \right] \\
 &= \int \phi_i H^c \phi_i d\tau + \sum_k q_k (ii, kk) - \frac{1}{2} q_i (ii, ii) \quad (3-12)
 \end{aligned}$$

Para $i \neq j$

$$\begin{aligned}
 H_{ij} &= \int \phi_i H^c \phi_j d\tau + \sum_{p=1}^{\frac{1}{2}n} a_{pi} a_{pj} (ii, jj) \quad (3-13) \\
 &= \int \phi_i H^c \phi_j d\tau - p_{ij} (ii, jj)
 \end{aligned}$$

donde q_i representa la densidad de carga π en el átomo i , y p_{ij} es el orden de ligadura definido por Coulson entre los átomos i y j .

Si introducimos el formalismo SPO en estas ecuaciones, de manera similar a lo ya hecho con las ecuaciones de Roothaan, obtenemos que

$$H_{ii} = \int \phi_i H^c \phi_i d\tau + \sum_k q_k (ii, kk) - \frac{1}{2} q_i (\bar{ii}, \bar{ii}) \quad (3-14)$$

$$H_{ij} (i \neq j) = \int \phi_i H^c \phi_j d\tau - \frac{1}{2} p_{ij} \theta (\bar{ii}, \bar{jj}) \quad (3-15)$$

También en estas ecuaciones, la única diferencia reside en el valor de las integrales de intercambio. (3-14) puede ser reagrupada

para dar

$$H_{ii} = \int \phi_i H^0 \phi_i dz + \sum_{k \neq i} q_k (ii, kk) + \frac{1}{2} q_i (\bar{ii}, ii) \quad (3-16)$$

(\bar{ii}, ii), cuyo valor numérico es menor que el normal (ii, ii), es el término más importante en (3-16). En efecto, los términos $q_k (ii, kk)$ - que representan la repulsión entre electrones asociados al átomo i con los asociados a otros átomos k - están balanceados por la atracción entre los electrones en i y el núcleo en k (ver, por ejemplo, el trabajo original de Pople¹¹⁶). H_{ii} es equivalente entonces a una expresión del tipo de las de Pariser y Parr¹⁰⁶, en la cual todas las integrales de repulsión toman valores, por razones empíricas, del tipo superior-inferior. Las integrales de intercambio son, por el contrario, distintas en ambos tratamientos: numéricamente mayores en el SPO que en el normal, y menores que en ambos en el de Pariser y Parr. El análisis que se ha presentado en este capítulo sugiere que el método de Pariser y Parr¹⁰⁶ es lógicamente incompleto, porque el mismo efecto que hace necesario el uso de valores numéricamente reducidos para (ii, ii) en H_{ii} requiere valores incrementados para (ii, jj) en H_{ij} .

Es posible predecir, basándose en (3-13) y en (3-15) que el método en discusión va a disminuir aún más la resonancia en sistemas para los cuales se puede escribir una sola estructura clásica.³³ El método de Hückel, que considera sólo el primer término de (3-13) como parámetro para la unión i - j , predice valores muy altos para el orden de ligadura de la unión central en butadieno, por ejemplo, lo

que corresponde a una gran "resonancia" con las ligaduras simples de los extremos de la molécula. Los resultados del método de campo autoconsistente, que corrige en cada iteración este parámetro restándole $\frac{1}{2} p_{ij} (ii, jj)$, obtiene para este mismo orden de ligadura un valor mucho menor, y que está en mejor acuerdo con las mediciones más recientes de las longitudes de unión en butadieno³. El SPO, al restar un valor mayor $\frac{1}{2} p_{ij} (II, JJ)$, va a hacer aún mas pronunciada esta diferencia, y por lo tanto disminuir la discrepancia aún presente entre el valor derivado por el método SCF y el valor experimental.

CAPITULO IV

APLICACIONES DEL METODO DE PARTICION DE ORBITALES

AL ESTUDIO DE HIDROCARBUROS CONJUGADOS

a.- Consideraciones generales.

El método delineado en los capítulos anteriores ha sido aplicado a varios hidrocarburos conjugados. Las moléculas de etileno, acetileno y benceno han sido calculadas con la modificación SPO del método ASMO, con y sin interacción de configuraciones; e incluyendo o considerando nulo el recubrimiento diferencial.

En todos los casos se tomaron en cuenta solamente los electrones π del sistema, y se despreció su interacción con las uniones localizadas σ . Las integrales de repulsión fueron calculadas con el método de esferas uniformemente cargadas^{107,100} descrito en el Apéndice II, salvo (II,11) para la cual se adoptó el valor más exacto calculado por Snyder y Parr¹⁴² por cuadratura de orbitales de Slater (ver tabla I). Para el cálculo de las integrales monoeléctricas se adoptó la aproximación introducida por Goepfert-Mayer y A.L.Sklar⁴³ en los métodos asmo;

b.-Etileno^{31,33}

Los orbitales moleculares están determinados en este caso por la simetría de la molécula y son:

$$\psi_1 = (2 + 2S)^{-1/2} (\chi_1 + \chi_2)$$

$$\xi_2 = (2 - 2s)^{-\frac{1}{2}} (\chi_1 - \chi_2)$$

$$\eta_1 = (2 + 2s)^{-\frac{1}{2}} (\omega_1 + \omega_2) \quad (4-1)$$

$$\eta_2 = ((2 - 2s)^{-\frac{1}{2}} (\omega_1 - \omega_2)$$

Las integrales bielectrónicas fueron calculadas para una distancia C - C de 1,337 Å² y sus valores aparecen en Tabla I. En tabla II pueden verse las energías de transición N - V y M - T y la separación entre los estados excitados singulete y triplete, así como los valores obtenidos por otros métodos teóricos y semiempíricos. Los valores en columna cinco son los calculados con el método de "átomos en moléculas" de Moffitt,^{86,87,88} y los de columna seis por Kolos⁶³ con una función de onda que introduce la distancia interelectrónica en forma explícita.

El valor experimental para N - T fué, hasta hace poco, incierto; el que aparece en Tabla II fué determinado recientemente por Evans⁴⁰ en atmósfera de oxígeno.

El estado doblemente excitado tiene la misma simetría que el estado fundamental de la molécula de etileno, y en consecuencia puede combinarse con él para dar una función de onda total de menor energía

$$\Psi = C_1(\text{Estado Fundam.}) + C_2(\text{Estado Doblemente ex.}) \quad (4-2)$$

La tabla III presenta valores de c_1 y c_2 obtenidos por diferentes métodos. Debe tenerse presente al interpretar la tabla que el método de orbitales moleculares simple, sin interacción de configuraciones, corresponde a una contribución de 50% de estructuras iónicas al estado fundamental.

Las tablas II y III muestran claramente que el SPO es comparable al mejor método semiempírico; el de Pariser y Parr. Este resultado no es extraño en vista de lo dicho en el capítulo III; como en este caso no es posible escribir integrales de intercambio de tipo superior - superior, y los orbitales moleculares están fijados por la simetría del problema, ambos tratamientos son equivalentes.

Tabla I.- Valor de las integrales bielectrónicas para etileno
(unión C - C , 1.337 Å , valores en e.v.)

	(II,11)	(II,22)	(II,12)	(I2,12)
esferas unif. cargadas	10.02	7.61	2.58	0.81
OA de Slater ¹⁴²	10.98			

Tabla II.-Energías de transición para etileno

(valores en e.v.)

	Exper.	SPO	P-P ¹¹⁶	AIM ⁸⁷	Kolos ⁶³	SCF ¹⁰⁹	SCFCI ¹⁰⁹
N-T	4.6 ⁴⁰	4.4	4.5	5.5	6.2	1.8	3.1
E-V	7.6 ¹⁴⁶	7.8	7.6	7.3	7.6	10.2	11.5
T-V	3.0	3.4	3.1	1.8	1.4	8.4	8.4

Tabla III.- Efecto de la interacción de configuraciones en el estado fundamental de etileno.

	SPO	P-P	SCFCI
σ_1	0.994	0.992	0.96
σ_2	0.106	0.118	0.30
§ estructuras iónicas	42	37	21
disminución de energía en E.F.	0.17	0.18	1.3

6).-Acetileno³²

La molécula de acetileno tiene simetría $d_{\infty h}$ y por consiguiente sus orbitales deben ser escritos en forma compleja, correspondiente a los momentos angulares h o \hbar alrededor del eje de simetría. Los $OM\pi$ complejos $\mu_i, \bar{\mu}_i$ son, en términos de los $OM\pi$ reales $\bar{\Phi}_i, \bar{\bar{\Phi}}_i$

$$\begin{aligned}\mu_i &= 2^{-\frac{1}{2}} (\bar{\Phi}_i + i \bar{\bar{\Phi}}_i) \\ \bar{\mu}_i &= 2^{-\frac{1}{2}} (\bar{\Phi}_i - i \bar{\bar{\Phi}}_i)\end{aligned}\quad (4-3)$$

Los OM $\bar{\Phi}_i$ están determinados por simetría, y son, en términos de los OA reales $\phi_1, \bar{\phi}_1$ del átomo 1 y $\phi_2, \bar{\phi}_2$ del átomo 2

$$\begin{aligned}\bar{\Phi}_1 &= (1+S)^{-\frac{1}{2}} (\phi_1 + \phi_2) \\ \bar{\bar{\Phi}}_1 &= (1+S)^{-\frac{1}{2}} (\bar{\phi}_1 + \bar{\phi}_2) \\ \bar{\Phi}_2 &= (1-S)^{-\frac{1}{2}} (\phi_1 - \phi_2) \\ \bar{\bar{\Phi}}_2 &= (1-S)^{-\frac{1}{2}} (\bar{\phi}_1 - \bar{\phi}_2)\end{aligned}\quad (4-4)$$

La función de onda total para los cuatro electrones involucrados en el estudio fue escrita como un determinante de Slater sobre los orbitales $\mu_i, \bar{\mu}_i$ y desarrollada en términos de los OM reales $\bar{\Phi}$ y de sus componentes $\bar{\bar{\Phi}}_1, \bar{\bar{\Phi}}_2, \bar{\bar{\Phi}}_1, \bar{\bar{\Phi}}_2$.

Los términos correspondientes a estados en los cuales dos electrones ocupan un mismo $\bar{\bar{\Phi}}$ fueron omitidos en este desarrollo.

La función de onda resultante fue expandida en términos de SP0 y su energía calculada en la forma usual para una unión de longitud 1.205\AA ¹⁸.

Las integrales bielectrónicas son de dos tipos; las que involucran interacciones entre orbitales p de diferente simetría son idénticas a las que aparecen en el caso CL0A usual. Si los orbitales p tienen una misma simetría, es posible distinguir dos clases de integrales, de acuerdo a que los electrones estén en un mismo lado o en lados opuestos con respecto al plano nodal. ²

² Los electrones pueden estar en un mismo lóbulo en estados excitados, en los cuales hay tres electrones en orbitales de una misma simetría y uno en un orbital de simetría distinta. Estos términos no pueden aparecer en etileno.

Las integrales entre orbitales de diferente simetría fueron obtenidas por interpolación en las tablas de Parry Crawford¹¹⁰. Estas integrales son similares a las calculadas por Ross¹²⁹, en base a valores ^{publicados} por Kopineck^{65,66}. En dos casos [(1x 1x; 1 y 2γ) y (1x 2x; 2 y 2γ)] estos valores no coinciden y hemos preferido los dados por Ross. Las integrales aparecen en tabla IV, el valor de (II,II) es el calculado por Snyder y Parr¹⁴².

Las energías de todos los estados correspondientes a posibles distribuciones de los CM^π están reunidas en tabla V. La primera columna presenta la simetría del estado, la segunda y la tercera los resultados del cálculo SPO con y sin IC; las columnas cuarta y quinta muestran los resultados de cálculos SCFCLOA; con IC publicados por Nakamura et al⁹⁹ y por Ross¹²⁹ respectivamente.

La sexta columna tabula los resultados obtenidos por Serre¹³³ con el método de "átomos en moléculas" de Moffitt, y la última columna trae las energías de dos estados, calculados por Serre¹³² con el método de Pariser y Parr. En cada una de los cálculos con IC las energías tabuladas corresponden sólo al estado de más baja energía de dicha simetría; dado que los estados de mayor energía son de poco interés.

La tabla VI muestra las energías obtenidas para los orbitales usados en el cálculo.

Tabla **IV** VALORES DE INTEGRALES PARA ACETILENO

(Unión C - C 1.206 Å)

CLASE DE INTEGRAL	NOMBRE	VALOR (evv.)
RECUBRIMIENTO	S	0.3488
PENETRACION	(1:22)	1.719
	(1:12)	3.137
Bi-electrónicas	($\bar{1}_x \bar{1}_x$; $1_x 1_x$)	10.98
	($\bar{1}_x \bar{1}_x$; $\bar{1}_x \bar{1}_x$)	22.88
	($\bar{1}_x \bar{1}_x$; $2_x 2_x$)	8.447
	($\bar{1}_x \bar{1}_x$; $\bar{2}_x \bar{2}_x$)	11.61
	($\bar{1}_x \bar{1}_x$; $1_x 2_x$)	3.217
	($\bar{1}_x \bar{1}_x$; $\bar{1}_x \bar{2}_x$)	66.180
	($\bar{1}_x \bar{2}_x$; $1_x 2_x$)	1.217
	($\bar{1}_x \bar{2}_x$; $\bar{1}_x \bar{2}_x$)	2.272
	($1_x 1_x$; $1_y 1_y$)	15.105
	($1_x 1_x$; $2_y 2_y$)	9.651
	($1_x 1_y$; $1_x 1_y$)	0.953
	($1_x 1_y$; $2_x 2_y$)	0.190
	($1_x 2_y$; $2_x 2_y$)	0.282

Bi-electrónicas	$(1_x 1_x; 1_y 2_y)$	4.302
	$(1_x 2_x; 1_y 2_y)$	1.560
	$(1_x 2_y; 1_y 2_x)$	0.099

Tabla VI Energías de orbitales moleculares

<u>ORBITAL</u>	<u>ENERGIA (e.v.)</u>
$\psi_1, \bar{\psi}_1$	Ep -41, 445
$\psi_2, \bar{\psi}_2$	Ep -32, 956

TABLA V ENERGÍAS DE ESTADOS PARA ACETILENO (E.V.)

ESTADO	SPO	SPO CI	ASMO CI ⁹⁹	ASMO CI ¹²⁹	133 ATM	132 PP
$\sum^+ A_1$	0.139	0	0	0	0	0
A ₂	15.445					
A ₃	22.406					
A ₄	17.442					
A ₆	36.443					
$\sum^- C_1$	17.442	17.442	19.02	18.38	17.10	-
	13.298	11.574	15.64	15.14	9.48	10.41
C ₂	34.284					
D ₁	5.428	5.026	7.59	7.30	8.47	6.55
D ₂	23.580					
Δ_g	9.999	8.473	16.06	15.42	16.98	-
	9.537					
Δ_u	7.144	7.137	8.42	8.13	9.19	-
	25.611					
Γ_g	19.694	19.694	13.65	13.02	16.93	-
	16.997	16.997	18.38	17.75	16.47	-
$\sum^- I_1$	13.771	12.153	13.65	13.02	16.93	-
	15.445					
$\sum^+ J_1$	7.040	6.877	4.89	4.56	6.93	-
	24.795					

ESTADO	SPO	SPO CI	ASMO CI ⁹⁹	ASMO CI ¹²⁹	AIK ¹³³	PP ¹³²
$^3\Sigma_u^- K$ 1	6.428	4.992	7.59	7.30	8.47	-
K 2	23.420					
$^3\Delta_g L$ 1	9.989	7.470	11.69	11.06	15.49	-
L 2	9.537					
$^3\Delta_u M$ 1	4.664	4.380	6.27	5.96	7.72	-
M 2	22.524					
$^5\Sigma_g^+$	13.573	13.573	9.72	-	14.04	-

El método de orbitales moleculares no ha podido, hasta el presente, sentar las bases para la interpretación teórica del espectro de acetileno. Los valores calculados por los distintos métodos no sólo difieren entre sí, (ver tabla \overline{V}), sino que no corresponden en absoluto a las transiciones observadas en el espectro ultravioleta, hasta el punto que no se ha podido aún asignar con certeza las transiciones observadas.

El aspecto ultravioleta de acetileno es muy complicado, como es de esperar dado el gran número de transiciones posibles de baja energía predichas por todos los métodos teóricos (ver tabla \overline{V} \dagger). Cuatro transiciones del tipo $\pi - \pi^*$ han sido descritas, a más de las series de Rydberg en el ultravioleta de vacío, y de una cantidad de bandas débiles de recubrimiento que son debidas, probablemente a transiciones singulete - triplete. La situación es aún más compleja dado que muchos - si no todos - los estados excitados son inestables en forma lineal, por razones que han sido detalladas por Hingold y King⁵³. En consecuencia, las transiciones observadas no corresponden a las calculadas en base al modelo lineal para los estados excitados. No obstante la energía máxima ($\nu_{\text{máx}}$) de las bandas de absorción no difiere mucho de las frecuencias correspondientes a las transiciones de base, y por lo tanto, el error en que se incurre al hacer corresponder las energías calculadas con alguna de estas energías no puede ser grande.

El primer grupo de bandas de absorción del acetileno, razonablemente fuertes, está en la región 250 - 210 $m\mu$, correspondiente a una energía de 5,2 e.v. Ingold y King⁵³ e Innes⁵⁴ ha demostrado que estas bandas representan una transición a un estado excitado curvado en trans.

Los métodos SCF y AIM (tabla \bar{Y} 0) predicen que el estado excitado de más baja energía ha de poseer simetría ${}^1\Sigma_u^-$, y Wilkinson¹⁴⁵, Ingold y King⁵³ e Innes⁵⁴ han aceptado esta clasificación. Mulliken⁹⁶ la ha confirmado por comparación con los espectros de cianuro de hidrógeno y de nitrógeno. Su conclusión difiere de la de Walsh¹⁴⁴ que en base a una comparación similar prefiere la simetría ${}^1\Delta_u$. Sin embargo Bennett¹¹ presenta argumentos adicionales por los cuales el primer estado excitado no puede ser de simetría Δ , de manera que es probable que la asignación original sea la correcta.

Los cálculos MOM previos no permiten clarificar este problema porque las energías ${}^1\Sigma_u^-$ y ${}^1\Delta_u$ que predicen son similares y distintas a las observadas para el conjunto de bandas en estudio.

Un segundo grupo de bandas ha sido descrito por Price y Walsh¹²² y por Platt, Klevens y Price¹¹⁵ en la región 207 - 155 $m\mu$ con máxima en 172,5 $m\mu$ (7.19 e.v.). Walsh¹⁴⁴ las asigna a ${}^1\Sigma_u^-$ que según su análisis debe ser de mayor energía que ${}^1\Delta_u$; Wilkinson¹⁴⁵ las ignora completamente, menciona solo que el espectro en esta región es excesivamente complicado. Los cálculos descritos en tabla \bar{Y} sugieren que esta transición, y a la

de 5,2 e.v. deben ser asignadas a $'\Sigma_u^-$ y $'\Delta_u$ respectivamente, dado que las energías de el resto de los estados de distinta simetría son más altas.

Wilkinson¹⁴⁵ supone que las dos bandas que observó en su trabajo corresponden a estados $'\Delta_u$ y $'\Sigma_u^+$; Mulliken⁹⁶ asigna estos estados a las bandas en 200 m μ (máxima en 7,2 e.v.). Estas bandas son más intensas que las primeras en 5,2 e.v., que está de acuerdo con la presente asignación. Wilkinson, que ignora las bandas en esta región, asigna las bandas fuertes en 9,25 y 9,21 e.v. a estos estados. La banda en 9,25 e.v. es la más fuerte de las dos, y debería corresponder en consecuencia a la transición permitida $'\Sigma_u^+ \leftarrow '\Sigma_g^+$ la polarización observada, sin embargo, no es la esperada para esta transición. Este resultado, de ser confirmado, excluiría por completo esta posibilidad.

Los argumentos basados en analogías entre acetileno y nitrógeno han sido criticados por Innes⁵⁴. Howard y King⁵⁰ han tratado de clarificar la situación calculando las energías de los estados excitados no lineales usando el método SCF, y sus resultados (tabla VII), atribuyen las bandas de alrededor de 5,2 e.v. al estado excitado A_u . Como este puede corresponder en el modelo lineal a $'\Sigma_u^-$ y $'\Delta_u$, dado que las energías calculadas son mucho menores que las observadas, es difícil llegar en base a estos cálculos a una conclusión definitiva.

Tabla VII ENERGIAS PARA ESTADOS EXCITADOS NO LINEALES
 (Howard y King⁶⁰)

<u>ESTADO</u>	A_u	A_g	B_u	B_g
<u>ENERGIA</u>	4,50	4,65	6,70	8,12

Tabla VIII ENERGIAS EXPERIMENTALES PARA ACETILENO Y
CORRELACIONES SUGERIDAS POR EL PRESENTE TRABAJO.

<u>ESTADOS</u>	<u>SPO (e.v.)</u>	<u>EXPER. (e.v.)</u>
${}^1\Sigma_u^-$	5,03	5,2
${}^1\Delta_u$	7,14	7,2
${}^1\Delta_g$	3,47	9,21
${}^1\Sigma_u^+$	11,57	9,25

Herzberg⁴⁹ sugirió que la transición que aparece en 7,2 e.v. puede deberse a un estado excitado triplete, pero dado que los coeficientes de extinción de las bandas son demasiado elevados para un triplete¹⁴⁴, esto parece improbable. En consecuencia, se puede decir que en el espectro de acetileno hay cuatro transiciones singulete-singulete de baja energía que considerar.

La tabla VIII compara las transiciones observadas con las calculadas con el método SPO. La concordancia entre valores experimentales y teóricos es excelente en los dos primeros estados, lo que confirma las simetrías indicadas. Las bandas de Wilkinson¹⁴⁵ corresponden a la energía calculada para los estados ${}^1\Delta_g$ y ${}^1\Sigma_u^+$. El error en estos casos, aunque mayor, no es tampoco excesivo.

Finalmente, es necesario mencionar que las columnas dos y tres de la tabla V demuestran claramente que la interacción de configuraciones es poco importante en el estado fundamental del acetileno, en contraste con su influencia en el método SCF IC, y que Burnelle^{12,13} ha publicado recientemente un tratamiento SCF en el cual incluye explícitamente los catorce electrones de la molécula. La energía de excitación más baja que obtiene es de 6,2 e.v., mucho más cercana a la experimental (5,2 e.v.) que la dada por el SCF usual (8,2 e.v.). Tratamientos de este tipo, sin embargo, son imprácticos para moléculas más complejas.

d.- Benceno^{31b}

En este caso los $S\pi_0$ están determinados por la simetría de la molécula y son

$$\begin{aligned} \Xi_n &= (6 N_n)^{-1/2} \sum_{k=1}^6 e^{-2i\pi nk/6} \xi_k \\ \Omega_n &= (6 N_n)^{-1/2} \sum_{k=1}^6 e^{-2i\pi nk/6} \eta_k \end{aligned} \quad (4-5)$$

donde Ξ_n es el $S\pi_0$ "superior" n -ésimo y Ω_n el $S\pi_0$ "inferior" n -ésimo, mientras que ξ_k y η_k son los $S\pi_0$ superior e inferior, respectivamente, en el átomo k ; y donde

$$\begin{aligned} N_n &= 1 + 2 S_{12} \cos(2\pi n/6) + 2 S_{13} \cos(4\pi n/6) + S_{14} \cos(\pi n) \\ S_{ij} &= \int \xi_i \xi_j dZ = \int \eta_i \eta_j dZ \end{aligned} \quad (4-6)$$

La función de onda Ψ para el estado fundamental (${}^1A_{1g}$) es, a menos del factor de normalización

$$\Psi_{\text{EF}} = \det \left| \Xi_0 \Xi_1 \Xi_{-1} \bar{\Omega}_0 \bar{\Omega}_1 \bar{\Omega}_{-1} \right| \quad (4-7)$$

Como el producto de cualquier Ξ con cualquier Ω es necesariamente nulo, Ψ puede ser representada por

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{EF}} &= \det \left| \Xi_0 \Xi_1 \Xi_{-1} \right|^\alpha \times \det \left| \Omega_0 \Omega_1 \Omega_{-1} \right|^\beta \\ &= \left| 0, 1, -1 \right|^\alpha \left| 0, 1, -1 \right|^\beta \end{aligned} \quad (4-8)$$

Un estado excitado - E_{1u} y por ejemplo - puede ser representado por cualquiera de las funciones siguientes

$$|0,1,-2\rangle^\alpha |0,1,-1\rangle^\beta \quad \delta \quad |0,1,-1\rangle^\alpha |0,1,-2\rangle^\beta \quad (4-9)$$

Como estas funciones son equivalentes y los elementos de matriz entre ellas no son nulos, Ψ debe ser escrita como combinación lineal de ellas :

$$\Psi'_{E_{1u}} = 2^{-\frac{1}{2}} \left\{ |0,1,-2\rangle^\alpha |0,1,-1\rangle^\beta \pm |0,1,-1\rangle^\alpha |0,1,-2\rangle^\beta \right\} \quad (4-10)$$

Las integrales sobre los orbitales atómicos, reunidas en la tabla IX, fueron calculadas para una distancia interatómica de 1,397 Å . La tabla X presenta las energías de los diversos orbitales moleculares.

En la tabla XI se comparan resultados del método SPO (sin interacción de configuraciones) , con y sin recubrimiento, con los resultados de otros métodos de cálculo. Las tres primeras columnas presentan la simetría de los estados y los valores SPO; la cuarta presenta los valores ASMO CI de Parr,Craig y Ross¹⁰⁸, la quinta y la sexta columnas los semiempíricos de Pariser y Parr¹⁰⁶ (β-P) y de Moffitt and Seanlan⁸⁸ (AIMCI). En la última columna aparecen los resultados obtenidos por Kolos^{62,63} con una función de onda en la cual la distancia interelectrónica figura explícitamente.

Tabla IX VALOR DE LAS INTEGRALES MOLECULARES EN BENCENO.

(Unión C - C, 1,397 Å)

Integral	Nombre	Valor (en e.v.)	
Recubrimiento	S ₁₂	0.2583	
	S ₁₃	0.0382	
	S ₁₄	0.0173	
Penetración	(1:22)	0.8448	
	(1:33)	0.0129	
	(1:44)	0.0026	
	(1:12)	11.8662	
	(1:13)	0.109	
	(1:14)	0.037	
	(1:23)	0.0038	
	(1:24)	0.0057	
	(1:25)	0.0125	
	(1:26)	0.3143	
	(1:34)	0.0027	
	(1:35)	0.0019	
	(11,11)	($\bar{1}\bar{1},k1$) 10.980	($\bar{1}\bar{1},K1$) 22.90
	(11,22)	7.286	10.718
	(11,33)	4.736	6.598
(11,44)	4.207	5.741	
(11,12)	2.381	4.196	
(11,13)	0.300	0.454	
(11,14)	0.126	0.194	

Repulsión	Nombre	Valor (en e.v.)	
	(12,12)	$(\bar{ij}, k1)$ 0.688	(\bar{ij}, \bar{kl}) 1.190
	(13,13)	0.015	0.037
	(14,14)	0.003	0.006
	(11,23)	1.605	1.885
	(11,24)	0.237	0.279
	(11,25)	0.126	0.186
	(11,26)	0.352	0.672
	(11,34)	1.291	1.531
	(11,35)	0.218	0.278
	(12,13)	0.078	0.187
	(12,14)	0.037	0.053
	(12,15)	0.062	0.116
	(12,16)	0.546	0.789
	(12,34)	0.315	0.546
	(12,35)	0.053	0.081
	(12,36)	0.037	0.053
	(12,45)	0.344	0.412
	(13,14)	0.005	0.013
	(13,15)	0.012	0.016
	(13,24)	0.013	0.026
	(13,25)	0.005	0.013
	(13,46)	0.011	0.016
	(14,25)	0.003	0.007

Tabla X. ENERGIA DE LOS ORBITALES MOLECULARES.

Orbital molecular	Energía en e.v.
ψ_0	$W_{2p} - 40.156$
$\psi_1 ; \psi_{-1}$	$W_{2p} - 36.778$
$\psi_2 ; \psi_{-2}$	$W_{2p} - 31.937$
ψ_3	$W_{2p} - 31.346$

Tabla XI. ENERGIAS DE TRANSICION EN BENCENO, (e.v.)

Estado	SPO $S_{ij=0}$	SPO $S_{ij \neq 0}$	ASMOCI	AIMCI	P-P,	Kolos
$1E_{1u}$	8.03	8.16	9.9	7.60	(7.0)	8.3
$1B_{1u}$	4.68	5.00	9.0	4.06	5.3	5.9
$1B_{2u}$	5.05	5.24	4.4	5.13	4.9	4.5
$1E_{2g}$	8.17	7.98	7.7	8.18	---	9.2
$3E_{1u}$	5.13	5.32	4.7	4.88	4.45	---
$3B_{1u}$	3.06	3.88	4.1	4.50	4.0	5.6
$3B_{2u}$	5.35	5.24	8.2	5.36	4.9	---
$3E_{2g}$	6.96	6.92	6.4	7.50	---	---

**Tabla XII. ENERGIAS DE TRANSICION EN BENCENO. COMPARACION CON
LOS VALORES EXPERIMENTALES.**

Estado	$S_{ij=0}$	SPO CI $S_{ij\neq 0}$	nº de conf.	Exper.
$1A_{1g}$	0	0	4	0
$1B_{1u}$	7.78	7.92	5	7.0
$1B_{1u}$	4.31	4.61	4	6.2
$1B_{2u}$	4.00	4.45	3	4.9
$1E_{2g}$	7.42	6.99	5	---

$3E_{1u}$	5.29	5.40	5	
$3B_{1u}$	2.24	3.29	4	3.6
$3B_{2u}$	5.64	5.56	3	4.9

**Tabla XIII. EFECTO DE LA INTERACCION DE CONFIGURACIONES EN EL
ESTADO FUNDAMENTAL DE BENCENO.**

coeficientes del estado fundamental	SPOCI	ASMOCI ¹⁰⁸	MAO 76	AIMCI ⁸⁸
	0.974	0.910	0.900	---
disminución de energía(e.v.)	0.36	2.719	2.35	0.694

En tablas XII y XIII aparecen los resultados de cálculos SPO CI. La columna cuatro en la tabla XII indica el número de configuraciones incluidas en el cálculo. En tabla XIII se ven los coeficientes del estado en varias funciones de onda IC para el estado fundamental, y su disminución de energía. A más de los valores ASMO CI¹⁰⁸ y AIM CI⁸⁸, hemos incluido los obtenidos por Itoh y Yoshizumi⁵⁵ con el método de orbitales alternantes, MAO CI⁷⁶.

El espectro electrónico del benceno ha sido estudiado extensivamente (cf. por ejemplo, Roothaan y Mulliken¹²⁷, Craig²⁴, Potts¹²⁰, Ham y Rüdénberg⁴⁸). Las bandas en 7.0 y 4.9 e.v. han sido asignadas a ${}^1E_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ y a ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ respectivamente. El triplete-triplete de energía más baja (3.6 e.v.³⁹) corresponde probablemente a la transición ${}^3B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$, como lo predicen todos los cálculos teóricos, tanto de ligaduras de valencia como de orbitales moleculares^{106,131}.

J. Ham⁴⁷ encontró evidencias de una segunda banda singulete-triplete superpuesta con la singulete-singulete de 4.9 e.v. Estas bandas podrían ser parte del sistema de ${}^1B_{2u}$, pero la evidencia en contrario es muy fuerte. Ham las adjudica a ${}^3E_{1u}$. Si las bandas de Ham corresponden a una transición independiente, esta adjudicación es la más probable, ya que no hay otra transición observable entre 3.6 y 4.9 e.v.², y todas las teorías concuerdan

2 Una banda descrita previamente por Pitts¹¹² es inexistente.

en que el orden ascendiente de energía de los tripletes es ${}^3B_{2u}$, ${}^3E_{1u}$, ${}^3B_{1u}$. Como ${}^3E_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ debe corresponder a la más fuerte de las transiciones singulete-triplete, se puede eliminar la sugerencia de N. Ham y Rüdénberg⁴⁸ de que las bandas de Ham son debidas a ${}^3B_{2u}$. El origen de las bandas fuertes en 6.2 e.v. es todavía incierto. Goepfert-Mayer y Sklar⁴³ las adjudicaron a ${}^1B_{1u}$ en base a su cálculo ASMO simple, y esto ha sido confirmado por los cálculos semiempíricos de Pariser y Parr¹⁰⁶, y de Moffitt y Scanlan⁸⁸, por Kolos^{62, 63} y por cálculos con el método del electrón libre (Schull¹³¹, Ham y Rüdénberg⁴⁸). Sin embargo, el método de ligaduras de valencia^{21, 137} y el tratamiento completo ASMO CI de Parr, Craig y Ross¹⁰⁸ favorecen a la alternativa ${}^1E_{2g}$. Recientemente Dunn e Inglod³⁷, en una nota preliminar, presentan resultados experimentales que parecen favorecer a esta última adjudicación. Bloor, Lee y Garsj de⁸ llegan a la misma conclusión con un tratamiento OM en el cual ciertas integrales moleculares son consideradas como parámetros variacionales.

La evidencia de Dunn e Inglod no es concluyente, sin embargo, y hay otras razones para preferir la adjudicación original de Goepfert-Mayer y Sklar. Todos los tratamientos teóricos coinciden en que el orden ascendiente de energía es ${}^1B_{2u}$, ${}^1B_{1u}$, ${}^1E_{1u}$ y en que la intensidad de ${}^1B_{1u}$ debe ser mucho mayor que la de ${}^1B_{2u}$. Dado que hay una sola región de absorción

fuerte entre ${}^1B_{2u}$ en 4.9 e.v. y ${}^1B_{1u}$ en 7.0 e.v., es difícil no suponer que ${}^1B_{1u}$ debe aparecer allí. Es posible, por supuesto, que haya dos transiciones superpuestas en esta región, pero por el momento, los datos experimentales no lo hacen probable.

Los cálculos SPO concuerdan con los valores experimentales para los singletes en 4.9 y 7.0 e.v. y para los tripletes en 3.6 y 4.9 e.v.; al acuerdo es mejor que el que ofrecen otros métodos, a excepción del de Pariser y Parr¹⁰⁶, en el cual los parámetros fueron fijados para reproducir los datos experimentales en benceno. Aunque el acuerdo para el tercer singlete es mucho más pobre, nuestros cálculos tienden a confirmar la adjudicación a ${}^1B_{1u}$. Es interesante de notar que los tratamientos que favorecen a esta transición son los que dan los mejores valores absolutos para las otras bandas.

Las tablas XII y XIII muestran que el tratamiento SPO más simple, en el cual no se ha incluido ni recubrimiento diferencial ni interacción de configuraciones, es el más exitoso. La contribución de estructuras excitadas al estado fundamental es aún menor que en los métodos de Pariser y Parr y de "átomos en moléculas", y confirma nuestra conclusión anterior que el uso de valores reducidos para las integrales de Coulomb, como sugieren Pariser y Parr, requiere lógicamente el uso de valores incrementados para las integrales de intercambio.

e.- Consideraciones generales sobre los cálculos autoconsistentes.

El método a usar ha sido descrito en detalle en el capítulo III, y el programa digital para su realización automática se discute en el primer Apéndice. En consecuencia, en esta sección sólo se discutirá brevemente la justificación de los valores que se adjudicarán a los parámetros durante los cálculos.

W_{2p} , ó α , el parámetro atómico para el carbono, se consideró siempre nulo, de manera que las energías computadas lo están a menos de W_{2p} .

Varios conjuntos de valores de β (integral de resonancia monoeléctronica) fueron utilizados :

a.- Distintos valores de β para distintas longitudes de unión, con los valores propuestos por Pariser y Parr¹⁰⁶ y recalculados para las nuevas longitudes experimentales.

b.- Distintos valores de β para distintas longitudes de unión, pero con valores estimados como se describirá más adelante en esta sección.

c.- Un mismo valor de β para todas las uniones, con el valor numérico propuesto por Pariser y Parr para benceno (-2.39 e.v.)

d.- Un mismo valor de β para todas las uniones, pero con el valor calculado para benceno que se describirá más adelante.

Tabla XIV.- BETA EN FUNCION DE LA LONGITUD DE LIGADURA.

r (en Å)	β (en e.v.)
1.338	2.143
1.348	2.073
1.358	2.006
1.368	1.941
1.378	1.880
1.388	1.818
1.398	1.767
1.408	1.713
1.418	1.662
1.428	1.614
1.438	1.569
1.448	1.524
1.458	1.481
1.468	1.439
1.478	1.402
1.488	1.358

con diferentes valores de β , en columna dos, los que corresponden a β para las longitudes de unión experimentales y calculados como para la tabla XIV; para las columnas tercera y cuarta se utilizaron los valores -2.39 e.v. (Pariser y Parr) y -1.77 e.v. (tabla XIV) respectivamente. Las tres columnas siguientes contienen los valores calculados por los métodos de Pariser y Parr y de Moffitt (átomos en moléculas), este último con y sin interacción de configuraciones. Los valores en columnas ocho y nueve corresponden al método de electrones libres y autoconsistente para una configuración única; las energías restantes son las autoconsistentes, obtenidas con interacción de configuraciones, con valores normales de las integrales, y con valores semiempíricos, respectivamente.

La tabla XVI compara las energías de transición para cis y trans butadieno, calculadas por los métodos SP0 (con $\beta_{12} = \beta_{23} = -2.39$ e.v.) y de Pariser y Parr. La tabla siguiente, XVII, contiene órdenes de ligadura y coeficientes de los átomos en los distintos orbitales moleculares, calculados por el método SP0

De los cálculos reunidos en la tabla XV se deduce que el método en estudio predice excelentes energías de transición para esta molécula, energías que sólo pueden ser comparadas con las obtenidas por otros métodos que involucran no solamente ajuste semiempírico de integrales sino también interacción de configuraciones. Es digno de notarse que, aún siendo β el único parámetro que aparece en nuestros cálculos, las energías calculadas son relativamen-

Tabla XV.- ENERGIAS DE TRANSICION, EXPERIMENTALES Y TEORICAS, TRANS - BUTADIENO.

Estado	Exper. f	SPO	P-P106	AIMCI ⁴	FEMO ¹⁰²	SCF11,	SCFSE ¹²⁴				
$1B_u$	6.0	6.06	5.39	5.97	6.2	7.0	6.0	5.4	8.1	9.6	6.3
$1A_g$	7.2	6.71	7.32	7.65	7.9	8.0	6.1	7.3	10.1	7.1	7.9
$3B_u$	3.2	3.00	3.60	3.78	3.9	4.4	2.1	3.9	3.1	2.5	3.4
$3A_g$	3.9	4.00	4.00	4.12	4.6			7.2	6.0	3.7	4.4

f.- cf. referencias 40, 94, 117, 121.

Tabla XVI.- ENERGIAS DE TRANSICION DE CIS Y TRANS BUTADIENO

Estado	SPO		Pariser y Parr	
	cis	trans	cis	trans
$1B_u$	5.62	5.93	5.91	6.20
$1A_g$	7.78	7.32	8.29	7.87
$3B_u$	3.64	3.60	3.96	3.92
$3A_g$	4.79	4.00	4.61	4.62

Tabla XVII.- COEFICIENTES DE O.A. Y ORDENES DE LIGADURA, SPO.

función	$\beta_{12} \neq \beta_{23}$	$\beta_{12} = \beta_{23}$ -1.77e.v.
c_{11}	0.457	0.463
c_{12}	0.539	0.534
P_{12}	0.986	0.975
P_{23}	0.164	0.222

te insensitivas a las variaciones de β , y que los mejores resultados se obtienen con un valor de β estimado en forma independiente.

El orden de ligadura para la unión central del butadieno es menor que el calculado por otros métodos autoconsistentes⁹⁴, aún cuando en los cálculos SFO no hemos incluido el recubrimiento diferencial, que como es sabido disminuye aún más este orden de ligadura. Por ejemplo, el método de Pople, con $\beta = -2.39$ e.v., predice que $P_{23} = 0.34$.

g.- Naftaleno^{31b}

Estos cálculos fueron realizados considerando todas las uniones de una misma longitud, 1.40 \AA , y todos los ángulos iguales a 120° . La tabla XVIII compara las energías de transición experimentales con las teóricas. Como se indica en ella, no se conoce aún con certeza la simetría de las bandas tercera y cuarta. Los cálculos SFO se hicieron con $\beta = -1.77$ e.v. (ver tabla XIV).

Los resultados SFO son nuevamente muy satisfactorios. El único problema que se presenta es el del orden de los estados $1B_{2u}$ y $1B_{3u}$ de energía alta, cuya adjudicación no es aún definitiva. El orden que predecimos es inverso al de Pople y al de Pariser y Parr, aunque la diferencia en el primer caso es muy pequeña (0.07 e.v.), lo mismo que para el método de electrones libres (0.01 e.v.). El orden nuestro es el mismo que el de los cálculos SCF CI normales, aunque aquí los valores no concuerdan en absoluto con los experimentales.

Tabla XVIII.- ENERGIAS DE TRANSICION PARA NAFTALENO.

5

Estado	Exper. [£]	SPO	Pople ¹¹⁷	P-P ¹⁰⁵	FEMO ⁴⁸	SCFCI ⁹
¹ B _{3u}	3.99	3.95	4.40	4.02	3.74	7.11
¹ B _{2u}	4.27	4.86	4.65	4.49	4.84	8.37
¹ B _{3u}	5.63 ^{&}	6.10	6.13	5.94	5.83	10.30
¹ B _{2u}	6.30 ^{&}	5.52	6.20	6.31	5.84	9.31
³ B _{2u}	2.80	3.27	3.09	2.18		
³ B _{3u}		3.91	4.09	3.64		
³ B _{3u}		3.95	4.40	4.02		
³ B _{2u}		4.06	4.83	4.42		

£.- cf. referencias 24, 59, 143, 38, 58.

9.- cf. referencias 61 y 78.

&.- no es definitiva .

CAPITULO V

CONCLUSIONES.

Los resultados que forman el cuerpo de esta tesis establecen, sin lugar a dudas la utilidad del método en discusión para calcular ciertas propiedades electrónicas de sistemas conjugados, y permiten hacer, con firme base teórica, las consideraciones que siguen.

Es posible enfocar al método de partición de orbitales - SPO - como a una modificación del método de campo autoconsistente de Hartree-Fock y Roothaan; modificación que consiste en introducir la correlación del movimiento electrónico por ajuste y variación del valor numérico de las integrales atómicas de repulsión e intercambio.

Esta interpretación, que coloca al método SPO en un mismo plano con los tratamientos semiempíricos de Pariser y Parr y de Pople, y corrobora nuestra aserción acerca de la magnitud reducida del error que se introduce en los cálculos debido a la falta de ortogonalidad entre las funciones utilizadas y el esqueleto molecular; y sugiere además una forma lógica y consistente de modificar las integrales que se utilizan como parámetros en ambos métodos semiempíricos.

No es de extrañar, teniendo en cuenta este resultado, que el método de Pople sea el único tratamiento para una configuración única cuyos resultados se puedan comparar con los nuestros, ya que, para hidrocarburos alternantes, las ecuaciones que des-

criben los elementos diagonales de la matriz " F " son idénticas en ambos tratamientos. Y como, además, los órdenes de ligadura varían entre límites muy reducidos en estos casos, una elección acertada del parámetro β involucra una situación similar para los elementos no diagonales. Es más, como las integrales (\bar{ii}, \bar{jj}) son necesariamente mayores que las (\bar{ii}, jj) , es de esperar que β_{ij} sea mayor en el método de Pople que en el SPO. Los valores óptimos que se desprenden de la discusión presentada en el Capítulo IV están en perfecto acuerdo con esta deducción. Es de destacar que el valor SPO fué obtenido en forma totalmente independiente para una longitud de ligadura aromática, siguiendo el método propuesto por Dewar y Schmeising.

En resumen, creemos que puede darse por establecida la utilidad del método que se ha propuesto.

APENDICE I

COMENTARIOS SOBRE LOS PROGRAMAS UTILIZADOS EN ESTE ESTUDIO.

a.- Introducción.

Los programas que se describen a continuación derivan del "Molecular Orbital Program" preparado por el Dr. Lawrence C. Snyder para la computadora IBM 7090 en uso en Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey, EEUU, y que fueron modificados y extendidos como parte de este estudio.

Estos programas efectúan cálculos autoconsistentes según los métodos de Pople y de partición de orbitales; con ellos se obtienen los orbitales y las energías orbitales, energía total SCF y , densidades de carga y órdenes de ligadura; y si así se requiere, momentos dipolares, matriz de momento de transición y probabilidad de transición para moléculas con capa completa de electrones. A continuación se describirá en detalle el programa y la presentación de los datos necesarios para su funcionamiento; y a continuación se halla copia del texto FORTRAN II del mismo. El programa completo incluye subrutinas de álgebra de matrices, desarrolladas en Bell Telephone Laboratories, y adaptadas a la computadora de la Universidad de Chicago.

b.- Presentación de los datos.

La primera tarjeta perforada que el programa busca leer

contiene todos los controles para dirigir los cálculos. Las primeras tres palabras ocupan un campo de dos columnas cada una; el resto ocupa un campo de una columna por palabra. ISIZE es el número de átomos en el problema; NIPAR, el número de parámetros independientes (α y β) en que se basarán los cálculos, y NUMIT el número de iteraciones deseados. (NUMIT 00 corresponde al método de Hückel). La palabra siguiente, NONE, puede asumir dos valores: 0, si la atracción entre el núcleo molecular y los electrones móviles ha de ser calculada directamente, y 1 si se la considerará igual a $(ii, jj)^{116}$. NDIPH es el número de heteroátomos diferentes en el sistema, es decir, el número de cargas nucleares efectivas que se han de leer posteriormente. IDIPOL se refiere al momento dipolar, y es 1 si no se desea su cálculo, 2 si sólo se desea obtener el momento dipolar, y 3 si además es necesario obtener la matriz del momento de transición. INTEG se refiere a los valores de las integrales (11,22): si su valor ha de ser el calculado con el método de esferas uniformemente cargadas, INTEG = 0, si se requiere un valor diferente para $(\overline{11}, 22)$, valor a ser leído con posterioridad, INTEG = 1, 2 si $(\overline{11}, \overline{22})$ ha de ser diferente y 3 si ambas integrales han de ser reemplazadas por valores nuevos. LIKE, la última palabra de esta tarjeta, es el número de parámetros β . El total de las columnas perforadas debe ser 11.

La segunda tarjeta contiene valores necesarios para la construcción de la tabla de integrales atómicas, valores que deberán ser perforados de la manera siguiente:

\dagger a.bdefghE \dagger ij

(AI-1)

es decir, como $x 10^n$ donde $0 < x < 10$, con un máximo de cinco palabras por tarjeta.

La primera palabra, UPLW, es $(\bar{11}, 11)$, en general 10.98; UPU^rP es $(\bar{11}, \bar{11})$ correspondiente, en general 22.88; RAMAAA es un factor de conversión de unidades, v.g. 14.395 (ver Apéndice II); es el radio de la esfera uniformemente cargada de carbono, 1.4456, y, finalmente, RAMC permite variar el valor de $(\bar{11}, 11)$ que el programa calcula para heteroátomos, de acuerdo con la ecuación[£]

$$(\bar{11}, 11) = \frac{\text{RAMAAA} \times \text{ECH}(1)}{\text{RAMB} \times 3.18} \downarrow \text{RAMC} \quad (\text{AI-2})$$

La tarjeta tercera está dedicada al valor de un parámetro independiente, PARAM (I), perforada de acuerdo con (AI-2); y es seguida por una tarjeta que contiene, primero, el número de elementos de la matriz secular que corresponde al parámetro anterior (NØEL (I)), y a continuación IROW (I, L) , ICØL (I, L) que definen la posición de los átomos que corresponden al parámetro mencionado. Todas estas palabras son números enteros que ocupan dos columnas cada uno.

Si INTEG \neq 0, IROW debe ser necesariamente menor que ICØL. El índice L está acotado por 1 y NØEL (I).

Debe haber un par de tarjetas tres y cuatro por cada parámetro independiente.

£.- ECH (i) será definida en la tarjeta cinco.

La tarjeta siguiente, la quinta, existe solamente si NDIFF es distinto de cero; ya que debe haber tantas tarjetas de su tipo como heteroátomos distintos (NDIFF). La primera palabra, NHET (I), número entero de dos columnas, es el número de heteroátomos de la clase en consideración; ECH (I), perforada como a.bc , es la carga nuclear efectiva para estos heteroátomos y USUAL (I) es la integral bielectrónica monocéntrica correspondiente, perforada como (AI-1). IATOM (I,K), entero, dos columnas, con los valores de K que pueden variar entre 1 y NHET (I), define los átomos (K) que pertenecen a la clase I.

Las tarjetas seis y siete contienen las coordenadas Z e Y , respectivamente, perforadas también de acuerdo con (AI-1). Las tarjetas seis a nueve deben tener tantas palabras como átomos el sistema en estudio (ISIZE).

En la tarjeta siguiente, octava, debe figurar el número de electrones presente en los distintos orbitales moleculares, (JOCCUM (I)). Los números de ocupación de los orbitales individuales pueden ser 1 ó 2, pero su suma total debe ser par.

La novena tarjeta tiene las cargas nucleares de los diversos átomos (ICORE (I)); la décima tarjeta contiene cuatro constantes, dos de las cuales, C_1 y C_2 , determinan el valor de las integrales de intercambio según

$$(ii, jj) \quad C_1 (\overline{ii}, \overline{jj}) \quad C_2 (\overline{ii}, \overline{jj})$$

Las dos restantes, D_1 y D_2 , se refieren a las integrales de repulsión. Los valores de estas constantes, para casos extremos, son, perforados como en (AI-1)

normal	C_1	0.5	C_2	0.5	D_1	0.5	D_2	0.5
Pople		0.0		1.0		0.0		1.0
SPO		1.0		0.0		0.5		0.5

La última tarjeta, número once, no debe existir a menos que INTEG sea distinto de cero y debe haber tantas tarjetas de su tipo como parámetros que definan ligaduras para las cuales se desee variar el valor de (11,22) (LIKE). La primera palabra, número entero de dos columnas, es NEW (I), número de orden del parámetro bajo cuya denominación encontraremos en la tarjeta cuatro definido el elemento de matriz a ser modificado.

TW~~LOW~~ (I) y TW~~UP~~ (I), ambos perforados como (AI-1), son los valores de ($\overline{11}, 22$) y de ($\overline{11}, \overline{22}$), respectivamente, que se desea introducir en la matriz de integrales de repulsión.

c.- Descripción sumaria del programa para moléculas con capas completas.

I.- Después de la lectura y organización de los datos - que se lleva a cabo en en la región comprendida entre las marcas marginales a y b - se pasa a la construcción de la matriz de integrales de repulsión atómicas (REPUL) por medio del método de esferas uniformemente cargadas. Esta matriz contiene los valores de ($\overline{ii}, \overline{jj}$) en los elementos para los cuales el índice de columna

es mayor que el de fila; el resto de la matriz contiene los valores de (\bar{ii}, \bar{jj}) , incluyendo $(\bar{11}, 11)$ en los elementos diagonales. $(\bar{11}, \bar{11})$, bajo el nombre de REPUU, ocupa un vector independiente.

Las dos integrales monocéntricas no son calculadas por este programa, sino leídas como datos; es posible hacer lo mismo con $(11, 22)$ al leer tantos pares de valores como valores de beta se hayan introducido previamente.

El determinante de Hückel fué construído previamente - marcas c y d - por medio de los parámetros alfa y beta elegidos por el investigador.

Los pasos que se describirán a continuación son iterativos.

II.- Los orbitales y las energías orbitales correspondientes al último determinante secular formado son evaluados e impresos para el primero y los dos últimos pasos iterativos. Las densidades de carga y órdenes de ligadura correspondientes se utilizan a continuación para construir los elementos de la matriz F autoconsistente, sólo se imprimen los valores correspondientes a la última iteración. Se puede elegir entre dos aproximaciones distintas para calcular la atracción entre los electrones y el núcleo en otro átomo: i- considerándola igual a (ii, jj) , o ii- calculándola como repulsión electrostática entre dos cargas puntuales. Es importante recordar que la primera de estas aproximaciones es la que se utiliza en el cálculo de la repulsión del núcleo molecular asociada con la energía total.

III.- Una vez completa la faz iterativa, se procede al cálculo de la energía total, del momento dipolar y de la probabilidad de transición; de las integrales moleculares de repulsión y de intercambio entre los dos orbitales ocupados de más alta energía y los dos vacíos de energía más baja. Además, el programa imprime las integrales necesarias para remover la degeneración - o cuasi-degeneración- entre estos mismos cuatro orbitales; y , finalmente, las energías de excitación con y sin interacción de configuraciones.

d.- Texto del programa en FORTRAN II.

```

PROGRAM SCF
C SCF CLOSED SHELL (NUCLEAR REPULSION APPROXIMATED AS (II/JJ))
  DIMENSIONH(50,50),T(50,50),ORBIT(50,50),CHABDO(50,50),REPUL(5
1,TEMP(50,50),IROW(10,50),ICOL(10,50),IATOM(3,50),REPUU(50),P(
2,X(50),Y(50),Z(50),ICORE(50),JOCNUM(50),ECH(3),NHET(3),USUAL(
3PARAM(10),NOEL(10),NEW(10),TWOLOW(10),TWOUP(10)
  CALL DIMENS ( H,50,50,T,50,50,ORBIT,50,50,CHABDO,50,50,REPUL,
150,TEMP,50,50)
5 READ51
  PRINT51
  READ3,ISIZE,NIPAR,NUMIT,NONE,NDIFH,IDIPOL,INTEG,LIKE,MED
  NIT=0
  CALLMATSTZ(H,ISIZF,ISIZF,50)
  CALLMATSTZ(T,ISIZE,ISIZE,50)
  CALLMATSTZ(ORBIT,ISIZE,ISIZE,50)
  CALLMATSTZ(REPUL,ISIZE,ISIZE,50)
  CALLMATSTZ(CHABDO,ISIZF,ISIZE,50)
  COREP=0.0
  IF(NUMIT)1001,100,1001
100 IMP=4
  GOTO101
1001 IMP=1
101 READ6,UPLOW,UPUP,RAMAAA,RAMB,RAMC
  DO102I=1,NIPAR
  READ7,PARAM(I)
  READ8,NA,(IROW(I,K),ICOL(I,K),K=1,NA)
102 NOEL(I)=NA
  DO103I=1,ISIZE
  REPUL(I,I)=UPLOW
  REPUU(I)=UPUP
103 P(I)=0.0
  IF(NDIFH)118,107,104
104 DO106I=1,NDIFH
  READ9,NA,ECH(I),USUAL(I),(IATOM(I,K),K=1,NA)
  NHET(I)=NA
  DO106K=1,NA
  IAT=IATOM(I,K)
  DO106J=1,ISIZE
  IF(J-IAT)106,105,106
105 P(J)=P(J)+(ECH(I)/3.18)-1.0
  REPUL(J,J)=((+RAMAAA*ECH(I))/(RAMB*3.18))+RAMC
  REPUU(J)=(2.0*USUAL(I))-REPUL(J,J)
  Z(I)=REPUU(J)
106 CONTINUE
  IAT=2
  GOTO108
107 IAT=1
108 READ10,(X(I),I=1,ISIZE)
  READ10,(Y(I),I=1,ISIZE)
  READ11,(JOCNUM(I),I=1,ISIZE)
  READ11,(ICORE(I),I=1,ISIZE)
  READ10,C1,C2,D1,D2
  IF(MED)1101,1081,1101
1081 DO110I=1,ISIZE
  DO110J=1,I

```



```

      IF(I-J)109,110,109
9    R=SQRTF((X(I)-X(J))**2+(Y(I)-Y(J))**2)
      IF(R)1091,110,1091
91   REPUL(I,J)=(+RAMAAA/R)/SQRTF(1.0+((RAMB*((1.0/(1.0+P(I)))+(1.0/(1.0+P(J)))))/(2.0*R))**2)
      REPUL(J,I)=(+RAMAAA/R)/SQRTF(1.0+((RAMB*((1.0/(1.0+P(I)))-(1.0/(1.0+P(J)))))/(2.0*R))**2)
      CORE=FLOATF(ICORE(I))
      CORA=FLOATF(ICORE(J))
      COREP=COREP+CORE*CORA*(D2*REPUL(:,J)+D1*REPUL(J,I))
0    CONTINUE
      GOTO1105
01   DO1104K=1,NIPAR
      NA=NOEL(K)
      DO1104L=1,NA
      MS=IROW(K,L)
      MT=ICOL(K,L)
      IF(MS-MT)1102,1104,1102
02   R=SQRTF((X(MS)-X(MT))**2+(Y(MS)-Y(MT))**2)
      IF(R)1103,1104,1103
03   REPUL(MS,MT)=(+RAMAAA/R)/SQRTF(1.0+((RAMB*((1.0/(1.0+P(MS)))-(1.0/(1.0+P(MT)))))/(2.0*R))**2)
      REPUL(MT,MS)=(+RAMAAA/R)/SQRTF(1.0+((RAMB*((1.0/(1.0+P(MS)))+(1.0/(1.0+P(MT)))))/(2.0*R))**2)
      CORE=FLOATF(ICORE(MS))
      CORA=FLOATF(ICORE(MT))
      COREP=COREP+CORE*CORA*RAMAAA/R
04   CONTINUE
05   PRINT12
      DO1111=1,ISIZE
1    PRINT13,I,JOCNUM(I),I,X(I),Y(I)
      PRINT14,RAMAAA,RAMB
      PRINT15,(ICORE(I),I=1,ISIZE)
      PRINT16,C1,C2,D1,D2
      GOTO(114,112),IAT
2    DO1131=1,NDIFH
      NB=NHET(I)
      PRINT17,ECH(I),(IATOM(I,K),K=1,NB)
3    PRINT18,Z(I)
4    PRINT19,UPUP
      PRINT20,COREP
      IF(NIPAR)118,118,1141
141  IF(INTEG)1142,1144,1142
142  DO1143I=1,LIKE
143  READ45,NEW(I),TWOLOW(I),TWOUP(I)
144  DO116K=1,NIPAR
      PRINT22,K,PARAM(K)
      NC=NOEL(K)
      DO116ND=1,NC
      MS=IROW(K,ND)
      MT=ICOL(K,ND)
      T(MS,MT)=PARAM(K)
      T(MT,MS)=PARAM(K)
      IF(INTEG)115,116,115
15   DO1154MU=1,LIKE

```

```

      IF(K-NEW(MU))1154,1151,1154
1151 GOTO(1152,1153,1152),INTEG
1152 REPUL(MT,MS)=TWLOW(MU)
      GOTO(1154,1154,1153),INTEG
1153 REPUL(MS,MT)=TWOUP(MU)
1154 CONTINUE
116  PRINT23,MS,MT,MT,MS
      PRINT21
      CALLMATMOV(REPUL,ORBIT,ISIZE,ISIZE,50,50)
      CALLMATPRT(ORBIT,ISIZE,ISIZE,1,10H0(1PE15.7),50,7)
      CALLMATMOV(T,TEMP,ISIZE,ISIZE,50,50)
117  GOTO120
118  CONTINUE
119  STOP
120  CALLMATMOV(T,H,ISIZE,ISIZE,50,50)
121  CONTINUE
      CALLEIGEN(H,CHABDO,ISIZE,Z,ISIZE,CORA,50)
125  GOTO(1251,127,1251,1251),IMP
1251 PRINT26
      DO126K=1,ISIZE
      MED=ISIZE-K+1
      PRINT27,K,Z(MED)
126  PRINT28,(H(J,MED),J=1,ISIZE)
127  CALLMATSTZ(CHABDO,ISIZE,ISIZE,50)
      DO130I=1,ISIZE
      IF(JOCNUM(I))130,130,128
128  COREP=JOCNUM(I)
      IAT=ISIZE+1-I
      DO129J=1,ISIZE
      DO129K=1,ISIZE
129  ORBIT(J,K)=H(J,IAT)*H(K,IAT)*COREP
      CALLMATFAD(CHABDO,ORBIT,ISIZE,ISIZE,CHABDO,50,50,50)
130  CONTINUE
      GOTO(132,132,132,131),IMP
131  PRINT29
      CALLMATPRT(CHABDO,ISIZE,ISIZE,1,10H0(1PE15.7),50,7)
132  DO138NA=1,ISIZE
      DO138NB=1,NA
      IF(NA-NB)136,133,136
133  COREP=0.0
      DO1353NC=1,ISIZE
      IF(NA-NC)134,1353,1341
134  A1=D1
      A2=D2
      GOTO1342
1341 A1=D2
      A2=D1
1342 COREP=COREP+CHABDO(NC,NC)*(A1*REPUL(NA,NC)+A2*REPUL(NC,NA))
135  CONTINUE
      CORE=ICORE(NC)
      IF(NONE)1351,1352,1351
1351 COREP=COREP-CORE*(A1*REPUL(NA,NC)+A2*REPUL(NC,NA))
      GOTO1353
1352 R=SORTF((X(NC)-X(NA))**2+(Y(NC)-Y(NA))**2)
      COREP=COREP-(CORE**2.0*RAMAAA)/SORTF(RAMB**2+4.0*(R**2))

```

```

1353 CONTINUE
      IF(C1)1355,1354,1355
1354 ORBIT(NA,NA)=TEMP(NA,NA)+0.5*CHABDO(NA,NA)*C2*REPUL(NA,NA)+COREP
      GOTO137
1355 ORBIT(NA,NA)=TEMP(NA,NA)+0.5*CHABDO(NA,NA)*(C1*REPUL(NA,NA)+C2*REP
1UU(NA))+COREP
      GOTO137
136  ORBIT(NA,NB)=TEMP(NA,NB)-0.5*CHABDO(NA,NB)*(C1*REPUL(NB,NA)+C2*REP
1UL(NA,NB))
      ORBIT(NB,NA)=ORBIT(NA,NB)
137  T(NA,NB)=ORBIT(NA,NB)
      T(NB,NA)=ORBIT(NA,NB)
138  CONTINUE
      GOTO(172,172,172,1389),IMP
1389 IAT=1
      MED=0
      DO1388I=1,ISIZE
1388 MED=MED+JOCNUM(I)
      MED=MED/2
      NE=MED-1
      ND=MED
      NC=MED+1
      NB=MED+2
      GOTO(1471,1392,139),IDIPOL
139  PRINT42
1392 CALLMATMOV(H,ORBIT,ISIZE,ISIZE,50,50)
      CALLMATTRP(ORBIT,ISIZE,50)
1393 GOTO(1394,140),IAT
1394 DO1395I=1,ISIZE
      DO1395J=1,ISIZE
1395 ORBIT(I,J)=ORBIT(I,J)*X(J)
      GOTO1402
140  DO1401I=1,ISIZE
      DO1401J=1,ISIZE
1401 ORBIT(I,J)=ORBIT(I,J)*Y(J)
1402 CONTINUE
      CALLMATFMP(ORBIT,ISIZE,ISIZE,H,ISIZE,CHABDO,50,50,50)
      CALLMATMOV(CHABDO,ORBIT,ISIZE,ISIZE,50,50)
      DO141I=1,ISIZE
      DO141J=1,ISIZE
      MS=ISIZE-I+1
      MT=ISIZE-J+1
141  CHABDO(MS,MT)=ORBIT(I,J)
      UPUP=0.0
      DO142I=1,ISIZE
      CORA=ICORE(I)
      GOTO(1411,1412),IAT
1411 UPUP=UPUP+(X(I)*CORA)
      GOTO142
1412 UPUP=UPUP+(Y(I)*CORA)
142  CONTINUE
      CORB=MED*2
      UPUP=UPUP/CORB
      DO143J=1,ISIZE
143  CHABDO(J,J)=CHABDO(J,J)-UPUP

```

```

      GOTO(1432,1432,1431),IDIPOL
1431 CALLMATPRT(CHABDO,ISIZE,ISIZE,1,10H0(1PE15.7),50,7)
1432 CORE=0.0
      DO1441=1,ISIZE
      MS1=ISIZE-I+1
      COREP=JOCNUM(MS1)
144  CORE=CORE-CHABDO(MS1,MS1)*COREP
      PRINT40
      DO1441I=NE,ND
      DO1441J=NC,NB
      L=ISIZE+1-I
      K=ISIZE+1-J
      COREP=(8.7530/(10.0**2))*(CHABDO(L,K)**2)
      PRINT41,I,J,COREP
1441 CONTINUE
      GOTO(145,147),IAT
145  PRINT30,CORE
      IAT=2
      GOTO(1462,1462,1461),IDIPOL
1461 PRINT43
1462 GOTO1392
147  PRINT31,CORE
1471 E=0.0
      DO171MA=1,ISIZE
      DO171MB=1,ISIZE
      E=E+0.5*CHABDO(MA,MB)*(TEMP(MA,MB)+T(MA,MB)).
      !F(MA-MB)171,168,171
168  COREP=0.0
      DO170MC=1,ISIZE
      IF(MC-MA)169,170,1694
169  A1=D1
      A2=D2
      GOTO1695
1694 A1=D2
      A2=D1
1695 CORE=ICORE(MC)
      IF(NONE)1692,1691,1692
1691 R=SQRTF((X(MC)-X(MA))**2+(Y(MC)-Y(MA))**2)
      COREP=COREP-(CORE*2.0*RAMAAA)/SQRTF(RAMB**2+4.0*(R**2))
      GO TO 170
1692 COREP=COREP-CORE*(A1*REPUL(MC,MA)+A2*REPUL(MA,MC))
170  CONTINUE
1693 E=E+0.5*CHABDO(MB,MB)*COREP
171  CONTINUE
      PRINT39,E
148  IAT=1
      PRINT32
      IF(C1)1482,1481,1482
1481 A=C2
      C2=C1
      C1=A
      N=1
      GOTO149
1482 N=2
149  DO160MS=NE,NB

```

```

DO160MT=NE,MS
IF(MS-MT)151,160,151
151 ORBIT(MS,MT)=0.0
ORBIT(MT,MS)=0.0
MT1=ISIZE-MT+1
MS1=ISIZE-MS+1
DO157MX=1,ISIZE
DO157MY=1,ISIZE
IF(MY-MX)154,152,154]
152 ORBIT(MS,MT)=ORBIT(MS,MT)+H(MX,MT1)*H(MX,MS1)*H(MY,MT1)*H(MY,MS1)*
1(C1*REPUL(MX,MX)+C2*REPUU(MX))
153 ORBIT(MT,MS)=ORBIT(MT,MS)+(H(MX,MT1)**2)*(H(MY,MS1)**2)*(C1*REPUL(
1MX,MX)+C2*REPUU(MX))
GOTO157
154 A1=C1
A2=C2
GOTO1542
1541 A1=C2
A2=C1
1542 ORBIT(MS,MT)=ORBIT(MS,MT)+H(MX,MT1)*H(MX,MS1)*H(MY,MT1)*H(MY,MS1)*
1(A1*REPUL(MX,MY)+A2*REPUL(MY,MX))
155 ORBIT(MT,MS)=ORBIT(MT,MS)+(H(MX,MT1)**2)*(H(MY,MS1)**2)*(A1*REPUL(
1MX,MY)+A2*REPUL(MY,MX))
157 CONTINUE
GOTO(158,1581),IAT
158 CHABDO(MS,MT)=ORBIT(MS,MT)
CHABDO(MT,MS)=0.0-ORBIT(MS,MT)
GOTO(1581,159),N
1581 CHABDO(MS,MT)=CHABDO(MS,MT)+ORBIT(MS,MT)-ORBIT(MT,MS)
CHABDO(MT,MS)=CHABDO(MT,MS)+ORBIT(MS,MT)-ORBIT(MT,MS)
159 PRINT34,MS,MT,ORBIT(MS,MT),MS,MT,ORBIT(MT,MS)
GOTO(1591,160),IAT
1591 CHABDO(MS,MT)=CHABDO(MS,MT)+Z(MS1)-Z(MT1)
CHABDO(MT,MS)=CHABDO(MT,MS)+Z(MS1)-Z(MT1)
160 CONTINUE
GOTO(161,162),IAT
161 IAT=2
GOTO(162,1611),N
1611 A=C1
C1=C2
C2=A
PRINT35
GOTO149
162 ORBIT(NB,NC)=0.0
DO165MY=1,ISIZE
I=ISIZE+1-NB
J=ISIZE+1-NC
K=ISIZE+1-ND
L=ISIZE+1-NF
IF(MY-MX)163,164,1631
163 A1=C1
A2=C2
GOTO1632
1631 A1=C2
A2=C1

```

```

1632 ORBIT(NB,NC)=ORBIT(NB,NC)+H(MX,I )*H(MX,J )*H(MY,K )*H(MY,L )*(
1REPUL(MX,MY)+A2*RFPU(L(MY,MX))
ORBIT(ND,NE)=ORBIT(ND,NE)+H(MX,I )*H(MX,K )*H(MY,J )*H(MY,L )*(
1REPUL(MX,MY)+A2*REPUL(MY,MX))
ORBIT(NB,NE)=ORBIT(NB,NE)+H(MX,I )*H(MX,L )*H(MY,K )*H(MY,J )*(A1*N
1L(MX,MY)+A2*REPUL(MY,MX))
GOTO165
164 ORBIT(NB,NC)=ORBIT(NB,NC)+H(MX,I )*H(MY,J )*H(MY,K )*H(MY,L )*(
1REPUL(MX,MX)+C2*REPUU(MX))
ORBIT(ND,NE)=ORBIT(ND,NE)+H(MX,I )*H(MX,K )*H(MY,J )*H(MY,L )*(
1REPUL(MX,MX)+C2*RFPIU(MX))
ORBIT(NB,NE)=ORBIT(NB,NE)+H(MX,I )*H(MX,L )*H(MY,K )*H(MY,J )*(C1*R
1L(MX,MX)+C2*REPUU(MX))
165 CONTINUE
GOTO(167,166),IAT
166 IAT=1
D=ORBIT(ND,NE)-ORBIT(NB,NC)
E=ORBIT(NB,NE)-ORBIT(NB,NC)
PRINT36,NB,NC,ND,NE,NB,ND,NC,NE,NE,NB,ND,NC
GOTO(167,1661),N
1661 C2=C1
C1=A
PRINT37,ORBIT(NB,NC),ORBIT(ND,NE),ORBIT(NB,NE)
GOTO162
167 PRINT38,ORBIT(NB,NC),ORBIT(ND,NE),ORBIT(NB,NE)
A=D+ORBIT(ND,NE)
B=D-ORBIT(ND,NE)
F=E+ORBIT(NB,NE)
G=E-ORBIT(NB,NE)
PRINT53
DO1671I=NE,ND
DO1671J=NC,NB
1671 PRINT54,I,J,CHABDO(J,I),I,J,CHABDO(I,J)
MED=1
PRINT55
1672 C=CHABDO(NB,ND)-CHABDO(NC,NE)
D=SQRTF(C**2+(4.0*(A**2)))
CHABDO(ND,NE)=0.5*(C+D)
CHABDO(NB,NC)=0.5*(C-D)
IF(C)1674,1674,1673
1673 CHABDO(NB,NB)=CHABDO(NC,NE)+CHABDO(ND,NE)
CHABDO(NC,NC)=CHABDO(NC,NE)+CHABDO(NB,NC)
GOTO1675
1674 CHABDO(NB,NB)=CHABDO(NB,ND)-CHABDO(ND,NE)
CHABDO(NC,NC)=CHABDO(NB,ND)-CHABDO(NB,NC)
1675 GOTO(1676,1677),IAT
1676 PRINT56,CHABDO(NC,NC),CHABDO(NB,NB)
IAT=2
CHABDO(NC,NE)=CHABDO(NE,NC)
CHABDO(NB,ND)=CHABDO(ND,NB)
A=B
GOTO1672
1677 PRINT57,CHABDO(NC,NC),CHABDO(NB,NB)
CONTINUE
GOTO(1678,172),MED

```

```

1678 A=F
      B=G
      CHABDO(NB,ND)=CHABDO(NB,NF)
      CHABDO(NC,NE)=CHABDO(NC,ND)
      CHABDO(NE,NC)=CHABDO(ND,NC)
      CHABDO(ND,NB)=CHABDO(NE,NB)
      MED=2
      PRINT60
      IAT=1
      GOTO1672
172  NIT=NIT+1
      IF(NIT-NUMIT+1)173,174,175
173  IMP=2
      GOTO120
174  IMP=3
      GOTO120
175  IMP=4
      IF(NIT-NUMIT)176,176,177
176  GOTO120
177  GOTO5
3    FORMAT(3I2,6I1)
5    FORMAT(5E14.7)
7    FORMAT(E14.7)
9    FORMAT(36I2)
9    FORMAT(I2,F4.2,E14.7,20I2)
10   FORMAT(5F14.7)
11   FORMAT(72I1)
12   FORMAT(62H0          ORBITAL OFCUPANCY          ATOM          COORD
13   1INATES)
13   FORMAT(14H          (I2,7H )          I1,19H          (I2,10
14   1H )          X=1PE14.7,5H          Y=1PE14.7)
14   FORMAT(22H1 CONVERSION FACTOR = 1PE14.7,17H CARBON RADIUS = 1PE14.
15   17)
15   FORMAT(16H0CORE CHARGES = 50I1)
16   FORMAT(6H0C1 = 1PE14.7,6H C2 = 1PE14.7,6H D1 = 1PE14.7,6H D2 = 1PE
17   114.7)
17   FORMAT(20H0EFFECTIVE CHARGE = F6.2,11H FOR ATOMS 10I4)
18   FORMAT(35H0ONE-CENTER,UPPER-UPPER INTEGRAL = 1PE14.7,19H FOR THE S
19   1AME ATOMS)
19   FORMAT(56H0ONE-CENTER,UPPER-UPPER INTEGRAL FOR ALL CARBON ATOMS =
20   11PE14.7)
20   FORMAT(18H0CORE REPULSION = 1PE14.7)
21   FORMAT(26H1ELECTRON REPULSION MATRIX)
22   FORMAT(11H0PARAMETER(I2,2H)=1PE14.7,42H          IS SUBSTITUTED IN THESE
23   1MATRIX ELEMENTS)
23   FORMAT(7H          H(I2,1H,I2,5H) H(I2,1H,I2,1H))
24   FORMAT(36H0INSUFFICIENT SPACE TO COMPUTE ROOTS)
25   FORMAT(25H0ERROR IN COMPUTING ROOTS)
26   FORMAT(40H1ORBITAL ENERGIES AND MOLECULAR ORBITALS)
27   FORMAT(6H0ROOT(I2,2H)=1PE14.7)
28   FORMAT(8H0VECTOR (1H 1P7E15.7))
29   FORMAT(33H1CHARGE DENSITIES AND BOND ORDERS)
30   FORMAT(17H0DIPOLE MOMENT = 1PE15.7,17H ALONG THE X AXIS)
31   FORMAT(17H0DIPOLE MOMENT = 1PE15.7,17H ALONG THE Y AXIS)
32   FORMAT(41H1MOLECULAR INTEGRALS , UPPER-LOWER VALUES)

```

```

34   FORMAT(10H0      K( I2,2H ,I2,5H ) = 1PE15.7,16H      JI
      1,2H ,I2,5H ) = 1PE15.7)
53   FORMAT(20HOEXCITATION ENERGIES)
54   FORMAT(10H0SINGLET( I2,2H ,I2,5H ) = 1PE15.7,16H      TRIPLET(
      1,2H ,I2,5H ) = 1PE15.7)
55   FORMAT(73HOCONFIGURATION INTERACTION . ENERGY CORRECTIONS, 1-TO
      1AND 2-TO-4 LEVELS)
56   FORMAT(12H0SINGLET , 1PE15.7,7H AND 1PE15.7)
57   FORMAT(12H0TRIPLET , 1PE15.7,7H AND 1PE15.7)
35   FORMAT(19H0UPPER-UPPER VALUES)
36   FORMAT(///20H      ( I2,I2,2H ,I2,I2,20H )
      1      ( I2,I2,2H ,I2,I2,20H )      ( I2,I2,2H ,I2,I2,2H
37   FORMAT(16H0UPPER-UPPER      1PE15.7,21H      1PE15
      121H      1PE15.7)
38   FORMAT(16H0UPPER-LOWER      1PE15.7,21H      1PE15
      121H      1PE15.7)
39   FORMAT(///20H0SCF TOTAL ENERGY = 1PE14.7)
40   FORMAT(52H0OSCILLATOR STRENGTH / E(E.V.) IN THE SAME DIRECTION)
41   FORMAT(6H0 F ( I2,4H TO I2,10H )      ,1PE14.7)
42   FORMAT(20H1X TRANSITION MATRIX)
60   FORMAT(73HOCONFIGURATION INTERACTION . ENERGY CORRECTIONS, 1-TO
      1AND 2-TO-3 LEVELS)
43   FORMAT(20H1Y TRANSITION MATRIX)
51   FORMAT(1H1,71H
      1
      )
45   FORMAT(I2,2E14.7)
      END
      END      SCF
      FINIS

```


APENDICE II.

METODO DE ESFERAS UNIFORMEMENTE CARGADAS.

a.- Derivación de Parr^{106,107}

El uso de esferas uniformemente cargadas para el cálculo de integrales de repulsión ha sido introducido por Kimball (cf. ref. 100) ; la derivación que se presenta aquí es la de Parr para electrones en orbitales de simetría p, y para cálculos

CLOA

$$\phi_i = \sum_p c_{ip} \chi_p \quad (\text{AII-1})$$

donde los χ_p son orbitales atómicos 2p de Slater. Las integrales

$$(\phi_i \phi_j, \phi_i \phi_j) = \int \phi_i^{*1} \phi_j^1 (e^2/r_{1j}) \phi_k^{*2} \phi_l^2 d\tau$$

pueden ser expresadas por

$$(\phi_i \phi_j, \phi_i \phi_j) = \sum (\chi_p \chi_p, \chi_q \chi_q) = \sum (pp, qq)$$

si se supone que $\chi_p \chi_q = 0$.

Ahora bien, podemos reemplazar cada distribución $|\chi_p|^2$ por un par de esferas de diámetro R_p y tales que la carga q está distribuida uniformemente a lo largo de ambas esferas. La repulsión entre un par de distribuciones de este tipo, calcula

da por medio de las ecuaciones electrostáticas clásicas es (ver Fig. AII-1)

$$(pp,qq) = \frac{14.395}{r} \left\{ \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left[1 - (R/r)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \right] \right\} \text{ e.v.} \quad (\text{AII-4})$$

siempre que $R_p = R_q = R \leq r$.

Si $R > r$, es posible reducir el diámetro de la esfera hasta que la condición anterior se cumpla. Si $R_p \neq R_q$ la fórmula a usar es

$$(pp,qq) = \frac{14.395}{2r} \left\{ \left[1 + (1/2r)^2 (R_p - R_q)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} + \left[1 + (1/2r)^2 (R_p + R_q)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \right\} \text{ e.v.} \quad (\text{AII-5})$$

El diámetro de cada esfera está dado por¹⁰⁷

$$R_p = \frac{4.597}{z_p} \times 10^{-8} \text{ cm} \quad (\text{AII-6})$$

donde z_p es la carga nuclear efectiva del átomo p.

b.- Aplicación a las integrales necesarias para el presente trabajo.

Si se remueve la restricción con respecto al recubrimiento de cargas, es necesario disponer de una expresión aproximada que dé las integrales sobre tres y cuatro centros. La aproximación de Sklar

$$\chi_p \chi_q = s_{pq} \chi_t$$

es fácilmente adaptable a nuestro modelo físico (ver Fig. AII-2)

La ecuación (AII-4) es la suma de dos términos, correspondientes a la repulsión : a) entre dos esferas situadas en un mismo semiplano y b) entre dos esferas situadas en semiplanos diferentes, con respecto al eje nodal z. (Fig. AII-3). Es decir que^f

$$(pp,qq) = \frac{1}{2} \left[(\overline{pp},\overline{qq}) + (\overline{pp},qq) \right] \quad (\text{AII-7})$$

Los valores de (pp,qq) han sido tabulados en varias oportunidades, en función de x y de z ^{65,66,67,110,123}. Es conveniente calcular (\overline{pp},qq) , por la mayor distancia relativa entre los centros de las esferas involucradas, y ya que ambas esferas son necesariamente ortogonales. Esto se puede hacer fácilmente con la fórmula :

$$(\overline{pp},qq) = \frac{14.395}{r} \left\{ \left[1 + (R/r)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \right\} \text{ e.v. } \quad (\text{AII-8})$$

Los valores de (\overline{pp},qq) pueden ser obtenidos con la fórmula (AII-7).

&.- El uso de las barras horizontales ha sido definido en el Capítulo I.

Método de esferas uniformemente cargadas.

FIG A-1

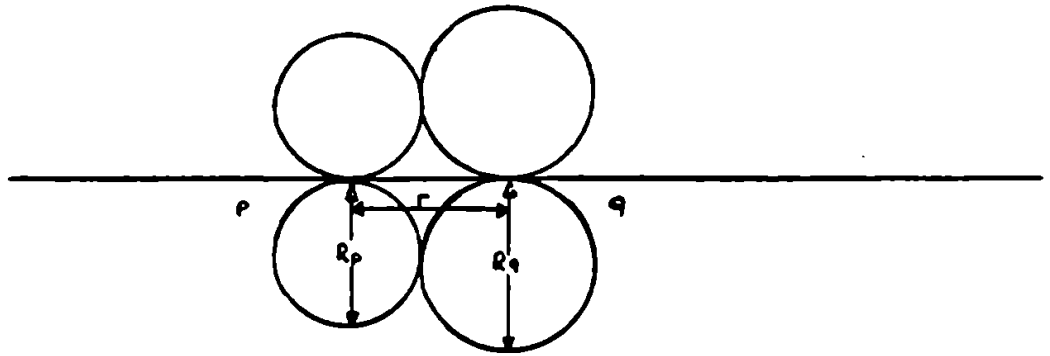


FIG A-2

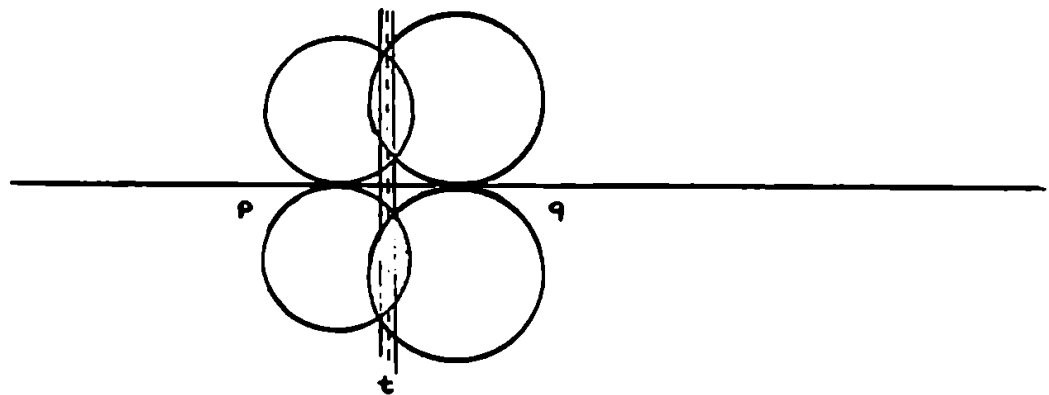
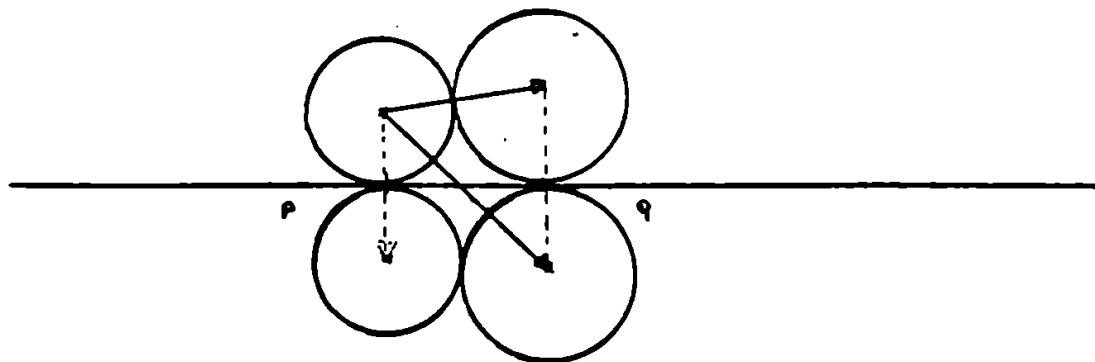
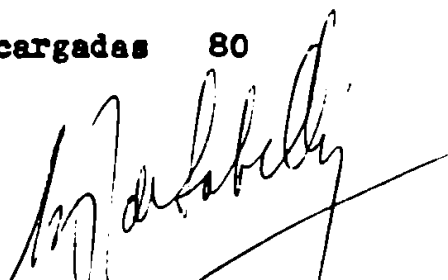


FIG A-3



INDICE DE TABLAS Y FIGURAS.

Tabla	I	Integrales bielectrónicas para etileno	28
	II	Energías de excitación, " "	29
	III	Interacción de configuraciones en el estado fundamental de etileno	29
	IV	Integrales atómicas para acetileno	33
	V	Energía de estados excitados, acetileno	35
	VI	Energía de orbitales moleculares, "	34
	VII	Energía de estados excitados no lineales	40
	VIII	Energías de transición para acetileno, experimentales y teóricas	40
	IX	Integrales atómicas para benceno	44
	X	Energía de orbitales moleculares, benceno	46
	XI	Energías de excitación, para benceno	46
	XII	Energías de excitación y comparación con valores experimentales	47
	XIII	Interacción de configuraciones en el estado fundamental de benceno	47
	XIV	Beta en función de r	53
	XV	Energías de excitación, trans butadieno	55
	XVI	Energías de excitación, cis y trans butadieno	55
	XVII	Coefficientes de orbitales atómicos y órdenes de ligadura	56
	XVIII	Energías de excitación para naftaleno	58
Texto de los programas		FORTRAN II	68
Figuras 1,2,3,		Método de esferas uniformemente cargadas	80



BIBLIOGRAFIA.

- 1.- A.C.Albrecht y W.F.Simpson, J.Chem.Phys., 21, 940, (1953)
- 2.- H.Allen,Jr. y E.K.Plyler, J.Amer.Chem.Soc., 80, 2673 (1958)
- 3.- A.Almenningen, O.Bastiansen y M.Traetteberg, Acta Chem. Scand., 12, 1221 (1958)

- 4.- S.Berry, J.Chem.Phys., 26, 1660 (1957)
- 5.- S.Berry, J.Chem.Phys., 30, 936 (1959)
- 6.- G.Berthier, J.Chim.Phys., 51, 137 (1954)
- 7.- G.Berthier, J.Chim.Phys., 52, 141 (1955)
- 8.- J.E.Bloor, J.Lee y S.Garside, Proc.Chem.Soc., 413 (1960)
- 9.- A.Brickstock, Ph.D. Thesis, University of Cambridge (1954)
- 10.- A.Brickstock y J.A.Pople, Trans.Faraday Soc., 50, 901 (1954)
- 11.- H.Brion, R.Lefebvre y C.Moser, J.Chim.Phys., 54, 363 (1957)
- 12.- L.Burnelle, J.Chem.Phys., 32, 1872 (1960)
- 13.- L.Burnelle, J.Chem.Phys., 35, 311 (1961)

- 14.- O.Chalvet y R.Daudel, J.Chim.Phys., 49, 629 (1952)
- 15.- O.Chalvet y R.Daudel, Comptes Rendues Acad.Sciences Paris, 234, 2369 (1952)
- 16.- O.Chalvet y R.Daudel, Comptes Rendues Acad.Sciences Paris, 235, 960 (1952)
- 17.- B.Ghirwing y C.A.Coulson, Proc.Royal Soc.(London), A201, 196 (1950)

- 18.- M.T.Christensen, D.R.Eaton, B.A.Green y H.W.Thompson, Proc.Royal Soc.(London), A238, 15 (1956)
- 19.- D.P.Craig, Proc.Royal Soc.(London), A200, 139 (1950)
- 20.- D.P.Craig, Proc.Royal Soc.(London), A200, 401 (1950)
- 21.- D.P.Craig, Proc.Royal Soc.(London), A200, 474 (1950)
- 22.- D.P.Craig, J.Chem.Phys., 18, 236 (1950)
- 23.- D.P.Craig, J.Chem.Soc., 59, (1950)
- 24.- D.P.Craig, Revs.Pure and Applied Chem.(Australia), 3, 207 (1953)
- 25.- D.P.Craig y I.G.Ross, J.Chem.Soc., 1589 (1954)
- 26.- C.A.Coulson, Proc.Cambridge Phil.Soc., 34, 204 (1938)
- 27.- C.A.Coulson y J.Jacob, Proc.Royal Soc.(London), A206, 287 (1951)
- 28.- C.A.Coulson, D.P.Craig y J.Jacob, Proc. Royal Soc.(London), A206, 297 (1951)
- 29.- C.A.Coulson y C.S.Sharma, Proc.Royal Soc.(London), A272, 1, (1963)

- 30.- H.H.Dearman y R.Lefevre, J.Chem.Phys., 34, 72 (1961)
- 31.- a) M.J.S.Dewar y N.L.Hojvat, J.Chem.Phys., 34, 1232 (1961)
b) M.J.S.Dewar y N.H.Sabelli, J.Phys.Chem., 66, 2310 (1962)
- 32.- M.J.S.Dewar y N.L.Hojvat, Proc.Royal Soc.(London), A264, 431 (1962)
- 33.- M.J.S.Dewar y H.N.Schmeising, Tetrahedron, 5, 166 (1958)
- 34.- M.J.S.Dewar y H.N.Schmeising, Tetrahedron, 111, 96 (1958)
- 35.- M.J.S.Dewar y L.C.Snyder, comunicación personal.

- 36.- M.J.S.Dewar y C.E.Wulfman, J.Chem.Phys., 29, 158 (1958)
- 37.- T.M.Dunn y C.K.Ingold, Nature, 65 (1955)
- 38.- D.F.Evans, J.Chem.Soc., 1351 (1957)
- 39.- D.F.Evans, J.Chem.Soc., 3885 (1957)
- 40.- D.F.Evans, J.Chem.Soc., 1735 (1960)
- 41.- J.Fain y F.A.Matsen, J.Chem.Phys., 26, 376 (1957)
- 42.- F.Fumi, Nuovo Cimento, 8, 1 (1951)
- 43.- M.Goeppert-Mayer y A.L.Sklar, J.Chem.Phys., 6, 646 (1938)
- 44.- J.S.Griffith, J.Chem.Phys., 36, 1689 (1962)
- 45.- G.G.Hall, Trans.Faraday Soc., 50, 773 (1954)
- 46.- G.G.Hall y J.Lenard-Jones, Proc.Royal Soc.(London), A205, 357 (1951)
- 47.- J.S.Ham, J.Chem.Phys., 21, 766 (1953)
- 48.- N.S.Ham y K.Rüdenberg, J.Chem.Phys., 25, 1 (1956)
- 49.- G.Herzberg, Trans.Faraday Soc., 27, 378 (1931)
- 50.- H.Howard y G.W.King, Canad. J.Chem., 37, 700, (1959)
- 51.- J.N.Hurrell y K.L.McEwen, J.Chem.Phys., 25, 1143 (1956)
- 52.- S.Huzinaga y T.Hasino, Progr.Theor.Phys.Japan, 18, 649 (1959)

- 53.- C.K.Ingold y G.W.King, J.Chem.Soc., 2702 (1953)
- 54.- K.K.Innes, J.Chem.Phys., 22, 863 (1954)
- 55.- T.Itoh y H.Yoshizumi, J.Phys.Soc.Japan, 10, 201 (1955)
- 56.- A.Julg, J.Chim.Phys., 56, 235 (1959)
- 57.- A.Julg, J.Chim.Phys., 57, 19 (1959)
- 58.- M.Kasha, Chem.Revs., 41, 401 (1947)
- 59.- H.B.Klevens y J.R.Platt, J.Chem.Phys., 17, 470 (1949)
- 60.- H.B.Klevens y L.J.Zimring, J.Chim.Phys., 49, 377 (1952)
- 61.- S.Kolboe y A.Pullman, Calcul des Fonctions d'onde moleculaire, Editado por CNRS, Paris 1958.
- 62.- W.Kolos, J.Chem.Phys., 27, 592 (1957)
- 63.- W.Kolos, Acta Phys.Polon., 16, 257 (1957)
- 64.- H.Kon, Bull.Chem.Soc.Japan, 28, 275 (1955)
- 65.- H.J.Kopineck, Z.Naturf., 5a, 420 (1950)
- 66.- H.J.Kopineck, Z.Naturf., 6a, 171 (1951)
- 67.- M.Kotani et al. Tables of Molecular Integrals, Maruzen and Co. Ltd. Tokyo 1955.
- 68.- R.Lefevre, H.H.Dearman y H.M.McConnell, J.Chem.Phys., 32, 176 (1960)
- 69.- R.Lefevre y C.Moser, J.Chim.Phys., 53, 393 (1956)

- 70.- J.Lennard-Jones, Proc.Royal Soc.(London), A207, 75 (1951)
- 71.- J.W.Linnett, Canad.J.Chem., 36, 10 (1958)
- 72.- H.C.Longuet-Higgins, en "Advances in Chemical Physics", vol.1, Editado por I.Prigogine.
- 73.- H.C.Longuet-Higgins y J.A.Pople, Proc.Phys.Soc., 68A, 329, 591, 601 (1953)
- 74.- F.Lossing, K.U.Ingold e I.S.Henderson, J.Chem.Phys., 22, 621 (1954)
- 75.- P-O.Löwdin, Phys.Rev., 97, 1509 (1955)
- 76.- P-O.Löwdin, en "Advances in Chemical Physics", vol. II, editado por I.Prigogine.
- 77.- P.G.Lykos, J.Chem.Phys., 35, 1249 (1961)
-
- 78.- J.McClelland, Trans.Farady Soc., 57, 183 (1961)
- 79.- D.S.McClure, J.Chem.Phys., 17, 665 (1949)
- 80.- S.P.McGlynn, M.R.Podhy y M.Ka sha , J.Chem.Phys., 23, 593 (1955)
- 81.- H.H.McConnell, J.Chem.Phys., 28, 1188 (1958)
- 82.- H.H.McConnell, J.Chem.Phys., 29, 244 (1958)
- 83.- H.H.McConnell, J.Chem.Phys., 30, 328 (1959)
- 84.- A.D.McLachlan, Mol.Phys., 2, 271 (1959)
- 85.- A.D.McLachlan, Mol.Phys., 3, 233 (1960)
- 86.- W.Moffitt, Proc. Royal Soc.(London), A218, 486 (1953)
- 87.- W.Moffitt y J.Scanlan, Proc. Royal Soc.(London), A218, 464 (1953)
- 88.- W.Moffitt y J.Scanlan, Proc. Royal Soc.(London), A220, 530 (1953)
- 89.- Y.Mori, BullChem.Soc.Japan, 28, 291 (1955)
- 90.- C.Moser, Comptes Rendues Acad. Sciences Paris, 238, 1686 (1954)

- 91.- C.Moser, J.Chem.Soc., 3455 (1954)
- 92.- R.S.Mulliken, J.Chem.Phys., 2, 782 (1934)
- 93.- R.S.Mulliken, J.Chem.Phys., 7, 121 (1939)
- 94.- R.S.Mulliken, Revs.Mod.Phys., 14, 265 (1942)
- 95.- R.S.Mulliken, J.Chim.Phys., 46, 497 (1949)
- 96.- R.S.Mulliken, Canad.J.Chem., 36, 10 (1958)
- 97.- R.S.Mulliken, Tetrahedron, 6, 68 (1959)
- 98.- R.S.Mulliken y R.G. Parr, J.Chem.Phys., 19, 1271 (1951)
- 99.- T.Nakamura, K.Ohno, M.Kotani y K.Hijikata, Progr.
Theor.Phys.Japan, 8, 387 (1952)
- 100.- G.F.Neumark, Ph.D.Thesis, Columbia University, 1951
- 101.- K.Niira , J.Chem.Phys., 20, 1498 (1952)
- 102.- S.Olszewski, Acta Phys.Polon., 14, 419 (1956)
- 103.- Y.Ooshika, J.Phys.Soc.Japan, 12, 1238 (1957)
- 104.- R.Pariser, J.Chem.Phys., 21, 568 (1953)
- 105.- R.Pariser, J.Chem.Phys., 24, 250 (1956)
- 106.- R.Pariser y R.G.Parr, J.Chem.Phys., 21, 466, 767 (1953)
- 107.- R.G.Parr, J.Chem.Phys., 20, 1499 (1952)
- 108.- R.G.Parr, D.P.Craig y I.G.Ross, J.Chem.Phys., 18, 1561
(1950)
- 109.- R.G.Parr y B.Crawford, J.Chem.Phys., 16, 526 (1948)
- 110.- R.G.Parr y B.Crawford. J.Chem.Phys., 16, 1049 (1948)
- 111.- R.G.Parr y R.S.Mulliken, J.Chem.Phys., 18, 1338 (1950)

- 112.- A.C.Pitts, J.Chem.Phys., 18, 1416 (1950)
- 113.- J.R.Platt, J.Chem.Phys., 18, 1168 (1950)
- 114.- J.R.Platt y H.B.Klevens, Revs.Mod.Phys., 16, 182 (1944)
- 115.- J.R.Platt, H.B.Klevens y W.C.Price, J.Chem.Phys., 17, 466 (1949)
- 116.- J.A.Pople, Trans.Faraday Soc., 49, 1375 (1949)
- 117.- J.A.Pople, Proc.Phys.Soc., 68A, 81 (1955)
- 118.- J.A.Pople y R.K.Nesbet, J.Chem.Phys., 22, 571 (1954)
- 119.- J.N.Potts, Ph.D.Thesis, University of Chicago (1955)
- 120.- J.N.Potts, J.Chem.Phys., 23, 73 (1955)
- 121.- W.C.Price y A.Walsh, Proc.Royal Soc.(London), A174, 220 (1940)
- 122.- W.C.Price y A.Walsh, Trans.Faraday Soc., 41, 381 (1945)
- 123.- H.Preuss, Integraltafeln zur Quantenchemie, Springer Verlag, Berlin 1956.
- 124.- A.Pullman, J.Chim.Phys., 51, 188 (1954)
- 125.- A.Pullman, y J.Berthod, J.Chim.Phys., 52, 771 (1955)
- 126.- C.C.J.Roothaan, Revs, Mod.Phys., 23, 69 (1951)
- 127.- C.C.J.Roothaan, y R.S.Mulliken, J.Chem.Phys., 16, 118 (1948)
- 128.- C.C.J.Roothaan, y R.G.Parr, J.Chem.Phys., 17, 100 (1949)
- 129.- I.G.Ross. Trans.Faraday Soc., 48, 973 (1952)
- 130.- K.Rüdenberg, J.Chem.Phys., 34, 1861 (1961)

- 131.- H.Schull, J.Chem.Phys., 17, 295 (1949)
- 132.- J.Serre, J.Chim.Phys., 52, 331 (1955)
- 133.- J.Serre, Comptes Rendues 242, 1469 (1956)
- 134.- K.Shibata, H.Kushida y S.Mori, Bull.Chem.Soc.Japan, 24,
188 (1951)
- 135.- J.W.Sidman, J.Chem.Phys., 27, 429 (1957)
- 136.- M.Simonetta, J.Chim.Phys., 49, 68 (1952)
- 137.- A.Sklar, J.Chem.Phys., 5, 669 (1937)
- 138.- A.Sklar, J.Chem.Phys., 7, 984 (1939)
- 140.- L.C.Snyder, Ph.D.Thesis, Carnegie Institute of Technology,
Pittsburgh 1959.
- 141.- L.C.Snyder y R.G.Parr, J.Chem.Phys., 28, 1250 (1958)
- 142.- L.C.Snyder y R.G.Parr, J.Chem.Phys., 34, 1661 (1961)
- 143.- H.Sponer y C.D.Cooper, J.Chem.Phys., 23, 646 (1955)
-
- 144.- A.Walsh, J.Chem.Soc., 2288 (1953)
- 145.- P.G.Wilkinson, J.Mol.Spectr., 2, 387 (1958)
- 146.- P.G.Wilkinson y H.Johnston, J.Chem.Phys., 18, 190 (1950)

RESUMEN

Los actuales tratamientos no empíricos para el estudio teórico de moléculas, en particular los basados en el método de orbitales moleculares, no permiten obtener resultados correctos para moléculas orgánicas conjugadas, probablemente en razón de la forma imperfecta en que se introduce la correlación electrónica. El presente estudio intenta explorar el uso y las limitaciones de una nueva aproximación (método de partición de orbitales) que permite introducir los efectos de dicha correlación electrónica y que es aplicable a sistemas conjugados. En esta aproximación se considera que la repulsión coulombica entre dos electrones presentes en un mismo lóbulo de un orbital p es lo suficientemente grande como para impedir que dicha coexistencia ocurra. Este modelo matemático no implica que se considere a cada lóbulo como a un orbital independiente. La función de onda para un orbital molecular π es

$$\psi = 2^{-1/2} (\Xi^1 \Omega^2 + \Xi^2 \Omega^1) (\alpha^1 \beta^2 - \alpha^2 \beta^1)$$

donde Ξ y Ω son combinaciones lineales de lóbulos superiores o inferiores, respectivamente, de orbitales asociados con los distintos átomos.

Hemos estudiado varios hidrocarburos conjugados dentro de las aproximaciones corrientes : a.- de Born-Oppenheimer, b.- de separación entre un núcleo molecular de uniones localizadas σ y de uniones lábiles π , y de combinación lineal de orbitales p

ómicos. Los cálculos fueron realizados manualmente o por medio de una computadora IBM 7090, para el caso de moléculas cuyos orbitales moleculares no están definidos por razones de simetría.

El método en estudio ha sido aplicado con éxito a varios hidrocarburos conjugados. Para etileno, acetileno, benceno, butadieno y naftaleno los resultados son comparables a los mejores cálculos semiempíricos y muy cercanos a los valores experimentales. Se ha comprobado que la importancia de la interacción de configuraciones es mucho menor que en otros tratamientos, en línea con otros argumentos que señalan la artificialidad de esta interacción. Asimismo hemos encontrado que es posible desprestigiar el recubrimiento diferencial de los orbitales y los estados doblemente excitados sin incurrir en errores de consecuencia. De la misma manera se puede dejar de lado el uso de distintos valores de β para uniones de distinta longitud, siempre que se use un método autoconsistente.

Es posible asimismo demostrar que se puede dejar de lado el spin, dentro de cada lóbulo, y simplificar así los cálculos considerablemente, dado que es necesario trabajar con sólo la mitad de los electrones. Por otra parte, las energías así calculadas para un lóbulo en un dado estado permanecen constantes y pueden ser transferidas a estados monoexcitados con respecto al fundamental. Este resultado se deriva de que la función de onda congruente asignando todos los electrones de un mismo spin a un mismo lóbulo es la energéticamente favorecida.

Aún cuando el método parte de diferentes bases teóricas, equivale a una modificación del método de campo autoconsistente de Roothaan; modificación que consiste en introducir la correlación del movimiento de los electrones por ajuste y variación del valor de las integrales atómicas de repulsión y de intercambio, dentro de un esquema semiempírico de Pople.

Entre las limitaciones de este método debe señalarse que la función de onda no es ortogonal a los orbitales en las capas más cercanas al núcleo, aún cuando la magnitud del error que se introduce en los cálculos es pequeña. Se señalan posibles soluciones a este problema.

En conclusión, los resultados obtenidos para las distintas moléculas estudiadas demuestran que el método propuesto permite introducir en forma teórica la correlación electrónica en el estudio de sistemas conjugados sin complicar los cálculos.