Excmo. Sr. Director,
Excmos. Sres. Académicos,
Señoras y señores:

PRINCIPIOS GENERALES

El proceso de actuación de una molécula activa es función de su configuración y de la interacción con el receptor, es decir, de unas coordenadas de posición, de energía y, eventualmente, de tiempo; en resumen, un sistema hamiltoniano en la Mecánica clásica. Sin embargo, no es posible utilizar los principios de la Mecánica clásica, pues no son aplicables a la estructura subatómica; es necesario, entonces, establecer una correlación entre los sistemas clásicos que siguen la Mecánica hamiltoniana y los sistemas subatómicos que siguen la Mecánica cuántica. Si se pudieran establecer unas soluciones de las funciones que rigen un sistema complejo subatómico, se podría deducir su comportamiento y predecir la situación del sistema en el futuro, de modo análogo a lo que es posible hacer utilizando la Mecánica hamiltoniana en un sistema clásico.

El estado dinámico de un sistema clásico viene determinado por su posición, definida por sus coordenadas y su velocidad, fijada por las derivadas de aquellas coordenadas con respecto al tiempo.

Cada átomo puede ser considerado como una partícula, cuyo movimiento está determinado por las fuerzas que sobre ella ejercen todos los otros átomos de su entorno, según prescribe la física newtoniana ($F = m.a$). Dadas las posiciones y velocidades de las partículas, así como la magnitud y dirección de las fuerzas que actúan sobre cada una de ellas en un instante determinado, por integración de las ecuaciones del movimiento de la mecánica clásica se pueden obtener la posición y la velocidad en un

instante ligeramente posterior. Tomando pasos de tiempo sucesivos, se puede construir una trayectoria, dependiente del tiempo, para todos los átomos, que representará así el movimiento de los mismos.

El movimiento de un átomo dado a lo largo de una coordenada determinada, por ejemplo x, se puede calcular de la siguiente forma: conocida su posición a tiempo t, x(t), su posición tras un pequeño intervalo de tiempo, Δt, vendrá dada por la serie de Taylor mostrada en la ecuación

$$x(t+\Delta t) = x(t) + \frac{dx(t)}{dt}\Delta t + \frac{d^2x(t)}{dt^2}\frac{\Delta^2 t}{2} + \ldots$$

La solución numérica a las ecuaciones del movimiento consiste en conocer la posición x(t), la velocidad dx/dt(t) y la aceleración $d^2x/dt^2(t)$, y en hacer aproximaciones adecuadas para tener en cuenta las contribuciones de las derivadas más altas, de modo que $x(t + \Delta t)$ pueda calcularse con una precisión razonable. Para ello, el intervalo de integración ha de ser lo suficientemente breve (del orden de 0,5-1 femtosegundos) para que la fuerza que actúa en la nueva posición no difiera mucho de la que se registraba en la posición original. El cálculo de esta nueva posición al final de este incremento de tiempo completa un ciclo del procedimiento, que es repetido iterativamente.

Según esto, la Mecánica clásica se fundamenta en el principio de que un sistema dinámico puede considerarse como un conjunto de partículas cuyas masas, velocidades y posiciones pueden determinarse con precisión en cualquier instante, suponiendo que se conocen las fuerzas entre las partículas y que pueden resolverse las ecuaciones de movimiento.

La característica de la Mecánica cuántica que rige el comportamiento de partículas subatómicas es el hecho experimental de que no puede determinarse con certeza la posición de una

partícula en un instante dado. En general, sólo puede darse la distribución de probabilidades que se obtendría en un gran número de medidas de dicha cantidad. A menudo es posible restringir la variación de los valores probables de una cantidad particular, pero solamente a expensas de la precisión con que pueden determinarse otras variables.

Esta situación es la que describe el conocido principio de incertidumbre de Heisenberg.

La fundación de la Mecánica cuántica se sitúa entre los años 1923 y 1927. Han sido propuestas casi simultáneamente dos formulaciones equivalentes: la Mecánica de matrices y la Mecánica ondulatoria.

La Mecánica de matrices de Heisenberg, Born y Jordán abandona la noción de órbitas electrónicas, que no son físicamente observables. Partiendo exclusivamente de datos físicamente observables, tales como la frecuencia y las intensidades de la radiación emitida por los átomos, la teoría asocia a cada magnitud física una cierta matriz; al contrario de las magnitudes del álgebra ordinaria, estas matrices obedecen a un álgebra no conmutativa; siendo en este punto esencial, en el que la nueva mecánica se diferencia de la Mecánica clásica.

La Mecánica ondulatoria de Schrödinger aparece de modo totalmente diferente.

Tiene por origen los trabajos de L. de Broglie sobre las ondas de materia. La dualidad onda-corpúsculo es una propiedad general de los objetos microscópicos. La materia presenta, como la luz, un doble aspecto ondulatorio y corpuscular. Las pretensiones de L. de Broglie sobre la naturaleza ondulatoria de la materia serían confirmadas muy directamente algunos años más tarde por el descubrimiento de fenómenos de difracción análogos a los de la óptica ondulatoria. Schrödinger, al generalizar esta noción de ondas de materia, descubrió la ecuación de propagación de la función de onda que representa el sistema cuántico dado;

una regla de correspondencia muy sencilla permite deducir esta ecuación fundamental de la función de Hamilton del sistema clásico correspondiente. La ecuación de Schrödinger constituye el elemento esencial de la Mecánica ondulatoria.

Como demostró Schrödinger, la Mecánica ondulatoria y la Mecánica de matrices son equivalentes. Son dos formulaciones particulares de una teoría que se puede exponer en términos muy generales. La edificación de este formalismo general de la teoría cuántica se debe principalmente a Dirac. La teoría cuántica así obtenida es una teoría no relativista de las partículas materiales.

De todas las formas de exponer la teoría cuántica, la que utiliza el formalismo es, sin duda, la más elegante y la más satisfactoria. Necesita, sin embargo, el manejo de un simbolismo matemático cuyo carácter abstracto corre el peligro de enmascarar la realidad física que representa. La Mecánica ondulatoria, que utiliza el lenguaje más intuitivo de las ondas y de las ecuaciones en derivadas parciales, se presta mejor a un primer contacto. Además, esta forma de la teoría cuántica es la más frecuentemente utilizada para sus aplicaciones.

BASES DE LA MECÁNICA CUÁNTICA

La Mecánica cuántica, tiene como base de partida la hipótesis de la dualidad onda-corpúsculo, enunciada en 1924 por Louis de Broglie, y el principio de incertidumbre enunciado en 1927 por Heisenberg, aparte, naturalmente, de la hipótesis cuántica de Planck.

Para explicar la naturaleza de la luz se han formulado varias teorías que han sido, alternativamente, de tipo corpuscular u ondulatorio. Newton, en primer lugar, postuló que la luz tenía una naturaleza corpuscular. Sin embargo, esta hipótesis, era incompatible con los numerosos hechos experimentales.

Huygens supuso que la luz era un fenómeno de tipo ondula-

torio. A comienzos de este siglo, Louis de Broglie encontró la relación entre ambas teorías. Si la luz está formada por corpúsculos, éstos estarán caracterizados por un impulso lineal, p.

La energía de un fotón valdrá: $E = pc$, siendo c = velocidad de la luz.

Louis de Broglie generalizó este dualismo postulando que todas las partículas elementales manifiestan un dualismo onda-corpúsculo, llevando una onda asociada, con una λ dada.

Esta hipótesis de Broglie fue posteriormente comprobada experimentalmente; C. Davisson y L. Germer, por una parte, y por otra, e independientemente G.P. Thomson hicieron incidir sobre láminas metálicas rayos formados por electrones y obtuvieron figuras de difracción semejantes a las obtenidas con rayos X.

Por otra parte, el principio de indeterminación de Heisenberg postula que es imposible distinguir un objeto más pequeño que la longitud de onda de la luz que utilizamos. Para el átomo de hidrógeno habría que utilizar luz de $\lambda \approx 1$ Å , que interaccionaría con él. Pero la energía de esta luz vale:

$$\epsilon = h\bar{\nu} = \frac{hc}{\lambda} = 6{,}63 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{18} erg = 12{,}4 \cdot 10^{3} eV \equiv 286 \cdot 10^{3}\ kcal/mol$$

muy superior a la energía de ionización del átomo:

13,6 eV = 314 Kcal/mol

con lo que se ionizaría y no lo podríamos ver, porque ya no existiría como tal.

Esto llevó a Heisenberg a enunciar su postulado de la incertidumbre, que afirma que es imposible conocer con exactitud y a la vez la posición y la velocidad de una partícula: cuanto menor sea el error con que conocemos la posición, tanto mayor es el error con que conoceremos la velocidad, y viceversa, de modo que el producto de ambos errores sea igual a h/2.

Esta imprecisión no depende de la precisión de los instrumentos de medida. Es intrínseca al hecho de medir, en sí mismo. Esta limitación inevitable, que no existe en Mecánica clásica, es una de las características fundamentales de la Mecánica cuántica.

A veces, en relación con partículas cargadas, como el electrón se habla de $\Psi * \Psi$ como la distribución de carga. Podemos imaginar que en vez de una carga discreta, tenemos una "nube" de carga, continua, y la densidad de esta nube vendrá dada por $\Psi * \Psi$, ya que será grande en los sitios donde el electrón se encuentre una mayor fracción de veces, y viceversa.

Un operador representa una operación matemática que actúa sobre una función.

Un operador de importancia excepcional es el correspondiente a la energía, y se llama operador hamiltoniano, H. Teniendo en cuenta que clásicamente la energía es la suma de la energía cinética y potencial,

$$E(p,q) = \frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+V(x,y,z)$$

la expresión de H es:

$$H = -\frac{h^2}{2m}\left(\frac{\delta^2}{\delta x^2}+\frac{\delta^2}{\delta y^2}+\frac{\delta^2}{\delta z^2}\right)+V(x,y,z)$$

o, abreviadamente:

$$H = -(h^2|2m)\nabla^2+V$$

En cualquier sistema podemos escribir: $T + V = E$

Donde E es la energía total y T y V las energías cinética y

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{d^2\psi}{dy^2}+\frac{d^2\psi}{dz^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\,\psi=0$$

Si el operador diferencial se expresa por ∇^2, operador Laplaciano, la ecuación queda:

$$\nabla^2\psi+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi=0$$

donde Ψ representa la amplitud de la onda, o la forma de la nube electrónica y su orientación. Ni Ψ, ni su conjugada ψ^*, tienen significación física, solamente el producto $\Psi\Psi^*$ ó Ψ^2 tiene sentido físico. Se interpretan como la probabilidad de encontrar la partícula en un punto dado del espacio. Cuanto mayor es la amplitud de onda, mayor es la probabilidad de encontrar la partícula en este determinado punto.

Solamente ciertos valores son aceptables para Ψ. En primer lugar debe tener un solo valor para cada punto del espacio considerado, por otra parte la probabilidad de encontrar la partícula en todo el espacio, debe ser la unidad,

$$\int|\psi|^2\,dx\,dy\,dz=1$$

que deriva directamente del principio de indeterminación de Heisenberg.

También puede considerarse ψ^2 como la densidad de una nube electrónica en un punto determinado; ambos conceptos: partícula moviéndose de un punto a otro, o densidad en un punto dado de una nube electrónica son intercambiables.

En el caso más simple, el átomo de hidrógeno, el sistema está compuesto de un solo electrón con carga - e y un núcleo z cargado positivamente, si el electrón y el núcleo están separados

por la distancia r, la energía potencial de atracción v, sería, según la ley de Coulomb.

$$V = -\frac{Ze^2}{r}$$

Se asume que, como el protón nuclear es mucho más pesado que el electrón, el centro de la masa del átomo está en estado estacionario con relación al electrón. Entonces la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno será:

$$\nabla^2\psi - \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)\psi = 0$$

Como en la energía potencial del electrón respecto al núcleo, es simétricamente esférica parece adecuado convertir la ecuación anterior en coordenadas polares, por lo que:

$$x = r\,\theta\,\cos\varphi;$$
$$y = r\,sen\theta\,sen\varphi;$$
$$z = r\cos\theta;$$
$$dv = dx\,dy\,dz = r^2 sen\theta\,d\theta\,d\varphi\,dr,$$

El paso a coordenadas polares permite separar las variables en la ecuación de Schrödinger, lo que no es posible hacer si se expresa en coordenadas cartesianas.

Con coordenadas polares el operador Laplaciano toma la forma

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\, sen\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\, sen^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

y se obtiene:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 sen\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)$$
$$+\frac{1}{r^2 sen^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{2m_e}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right) = 0$$

Esta ecuación en derivadas parciales puede ser resuelta, separando las variables;

$$\psi\,(r, \theta, \varphi) = R(r)\,\Theta(\theta)\,\Phi\,(\varphi).$$

Se obtiene así:

$$\frac{1}{R}\frac{\delta}{\delta r}\left(r^2\frac{\delta R}{\delta r}\right) + \frac{2m_e r^2}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right) = -\frac{1}{\theta sen\theta}\frac{\delta}{\delta\theta}\left(sen\theta\frac{\delta\theta}{\delta\theta}\right) - \frac{1}{\phi sen^2\phi}\frac{\delta^2\phi}{\delta\varphi^2}$$

La primera parte de la igualdad anterior es solamente función de la variable r, distancia del núcleo al electrón. La segunda, es función de las variables y Θ y φ .

Las soluciones aceptables del término radial requieren el uso de una constante N, número cuántico principal que determina la distancia de la más probable localización del electrón respecto al núcleo.

Las soluciones aceptables de los componentes angulares requieren dos nuevas constantes, asimismo correspondientes a números enteros l y m respectivamente.

Estos valores determinan la disposición espacial de las

posiciones del electrón (o de la nube electrónica). La constante l es el número Azimutal y la m, el número magnético.

Los valores permitidos para N son 1,2,3 .....N. Para L, 0,1,2, n-1 y para m, l,l-1,l-2, ..0.. -(l-1)-l.

Es fácil obtener dos ecuaciones a partir de la ecuación anterior:

$$-\frac{1}{\phi}\frac{d^2\phi}{\delta\varphi^2} = m^2$$

$$\frac{sen\theta}{\Theta}\frac{\delta}{\delta\theta}\left(sen\theta\frac{\delta\Theta}{\delta\theta}\right) + C\,sen^2\theta = m^2,$$

que puede escribirse como:

$$\frac{d^2\phi}{\delta\varphi^2} + m^2\phi = 0;$$

$$\frac{1}{sen\theta}\frac{d}{d\theta}\left(sen\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right) + \left(C - \frac{m^2}{sen^2\theta}\right)\Theta = 0$$

con lo que quedan separados θ y φ.

Si se considera el operador de energía total del átomo de Helio, se encuentra que la diferencia esencial entre este hamiltoniano y el del átomo de hidrógeno, consiste en que el operador de energía potencial conlleva, no solamente los términos que definen la atracción del electrón por el núcleo, sino también un término que expresa la repulsión entre los electrones $\vec{r}_{12} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$, la separación de variables resulta imposible, cualquiera que sea el sistema de coordenadas elegido.

Para átomos más complejos, con muchos electrones es

necesario tener en cuenta todos los electrones presentes. El hamiltoniano de un átomo polielectrónico de n electrones y de carga nuclear Z, sería asumiendo la aproximación de Born-Oppen-Heimer que considera el núcleo y los electrones que forman el átomo, como constituyendo un sistema en el cual los núcleos se mueven mucho más lentamente que los electrones, que por su menor masa son mucho más rápidos. Se puede, entonces considerar sin error apreciable que los núcleos permanecen fijos, como anclados, o congelados dentro del sistema.

El problema es pues, calcular las funciones de onda y las energías de un conjunto de electrones moviéndose en el campo de un núcleo fijo.

El hamiltoniano toma la forma:

$$H=\sum_i \left(-\frac{h^2}{2m}\nabla_i^2\right)-\sum_i\sum_m \frac{Zme^2}{r_{im}}+\sum_i\sum_{<j}\frac{e^2}{r_{ij}}$$

El primer término representa la energía cinética de los electrones. El segundo la energía potencial debida a la atracción del núcleo, siendo r_{ij} la distancia entre el electrón *e* y el núcleo *m*, cuyo número atómico es Z y el tercero, la repulsión mutua de los electrones, siendo r_{ij} la distancia entre los electrones i, j.

La inclusión de las coordenadas de los electrones *i* y *j*, hace que la separación de variables sea imposible, en cualquier sistema de coordenadas que se emplee.

Si se suprime el tercer término que representa la repulsión de los electrones y es el que causa la dificultad de separación de variables, no habría dificultades para resolver el problema y se podría escribir:

$$H = \sum_i H_i + \sum_{i<} \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$H_i^{|} = -\frac{h^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_m \frac{Zm^{e^2}}{r_{im}}$$

Siendo $H^{|}_i$ el operador de un sólo electrón, es decir, función de las coordenadas de un sólo electrón.

Sin embargo no es posible eliminar la repulsión interelectrónica, pues su valor no es pequeño. Así, según Dewar, en el benceno valdría 1.000 eV ó 20.000 Kcal/mol.

La solución a esta cuestión la encontró Hartree, proponiendo que esta repulsión podría ser promediada sobre todas las posiciones de uno de los dos electrones, la resultante sería entonces función de las coordenadas del otro electrón solamente. Entonces encontraríamos un conjunto de series de Hamiltonianos H_i de un sólo electrón que valdrían:

$$H_i = -\frac{h^2}{2m} \nabla i^2 + \sum_j \left(\frac{e^2}{r_{ij}}\right)_{prom\ sobre\ j} - \sum_m \frac{Zm^{e^2}}{r_{im}}$$

donde (e^2/r_{ij}) prom. sobre j, sería la repulsión entre los electrones i y j promediada sobre todas las posiciones del electrón j y por tanto función solamente de las coordenadas del electrón i.

Fijémonos en un electrón en particular, por ejemplo el i; su energía potencial comprenderá la atracción con el núcleo y la repulsión con los Z-1 electrones restantes. Esta última, depende de las posiciones de los otros electrones y una aproximación a esto sería tomar la energía potencial media del electrón i con los Z-1 restantes, que es constante.

Para el cálculo de la energía de repulsión, se supone que el electrón j está en el pequeño elemento de volumen dT_j a la

distancia r_{ij} del electrón. La probabilidad P_j, de que el electrón esté en dT_j será $\phi^2\ dT_j$. La repulsión promediada v_i sobre todas las posiciones de j, será:

$$\overline{v_i} = \left(\frac{e^2}{r_{ij}}\right)_{promediado\ sobre\ j} = \int \frac{\phi_j^2 e^2 dT_j}{r_{ij}}$$

que sólo depende de las coordenadas de un sólo electrón.

De la misma manera se calcula la repulsión en todos los electrones restantes.

Esta repulsión interelectrónica se designa por J y se llama integral de Coulomb.

$$\overline{v_1} = J_{ij} = \left(\frac{e^2}{r_{ij}}\right)_{prom\ sobre} = \iint \frac{\phi_i^2 e^2 \phi_j^2 d\tau_i d\tau_j}{r_{ij}}$$

Teniendo en cuenta el principio de exclusión de Pauli, según el cual no pueden coexistir más de dos electrones con spines opuestos en cada orbital, la función de onda que describe este sistema, debe ser antisimétrica, es decir que el cambio de coordenadas de cada electrón provoque el cambio de signo de la función.

Así, para cumplir el principio de Pauli, la función que representa el sistema de dos electrones 1 y 2 cuyos orbitales son $\phi_i\ \phi_j$, sería:

$$\Psi \sqrt{1/2} = \phi_i\ (1)\ \phi_j\ (2) - \phi_i\ (2)\ \phi_j\ (1)$$

El factor $\sqrt{1/2}$ se introduce como constante de normalización para que $\int \Psi^2 = 1$, es decir para cumplir con la condición de que la probabilidad de encontrar el electrón en todo el espacio, sea la unidad. Escribiendo la función Ψ en forma de determinante, se

obtiene:

$$\Psi = \sqrt{1/2} \begin{vmatrix} \phi_i(1) & \phi_j(1) \\ \phi_i(2) & \phi_j(2) \end{vmatrix}$$

que generalizando para varios electrones, sería:

$$\Psi = n!\sqrt{1/2} \begin{vmatrix} \phi_i(1) & \phi_j(1) & \dots & \phi_r(1) \\ \phi_i(2) & \phi_j(2) & \dots & \phi_r(2) \\ . & . & & . \\ . & . & & . \\ . & . & & . \\ \phi_i(n) & \phi_j(n) & \dots & \phi_r(n) \end{vmatrix} \equiv |\phi_1\ \phi_2 \dots \phi_r|$$

Para obtener la energía de este sistema partiremos del constituido, solamente, por dos electrones

Utilizando el hamiltoniano, en unidades atómicas

$$H = \sum_i H^c_{(i)} + \sum_{icj} r^{-1}_{ij}$$

$$\text{donde } H^c_{(i)} = -\nabla^2_i - \sum_A Z_A r^{-1}_{ai}$$

Es decir la suma de la energía cinética ∇^2_i y la atracción de los electrones i por los núcleos Z_a.

La energía sería entonces:

$$E = \frac{1}{2} \iint \{ \phi_i (1) \phi_j (2) - \phi_i (2) \phi_j (1) \} H^c_{(1)} +$$

$$H^2_{(2)} + r^{-1}_{12} \} \times \{ \phi_i (1) \phi_j (2) - \phi_i (2) \phi_j (1) \} dT_1 \, dT_2$$

Considerando la equivalencia de los dos electrones qu nosotros arbitrariamente los señalamos como 1 y 2:

$$E = \int \phi_i (1) H^c (1) \phi_i (1) dT_1 \int \phi_j (2) \phi_j (2) dT_2$$

$$+ \int \phi_j (1) H^c (1) \phi_j (1) dT_1 \int \phi_i (2) \phi_i (2) dT_2$$

$$- 2 \int \phi_i (1) H^c_1 \phi_j (1) dT_1 \int \phi_i (2) \phi_j (2) dT_2$$

$$+ \iint \phi_i (1) \phi_j (2) r^{-1}_{12} \phi_i (1) \phi_j (2) dT_1 \, dT_2$$

$$- \iint \phi_i (1) \phi_j (2) r^{-1}_{12} \phi_j (1) \phi_i (2) dT_1 \, dT_2$$

Como las funciones están normalizadas

$$\int \phi_j \phi_j = \int \phi_i \phi_i = 1$$

Por ortogonalidad, la tercera integral se hace cero, entor ces podemos escribir:

$$E = H^c_{ii} + H^c_{jj} + ii \mid jj - ij \mid ij$$

siendo

$$\int \phi_j (2)\ \phi_j (2)\ dT_2 = \int \phi_i (1)\ \phi_i (1) = 1$$

$$H^c_{ii} = \int \phi_i (1)\ H^c (1)\ \phi_i (1)\ dT_1$$

$$H^c_{ij} = \int \phi_j (1)\ H^c (1)\ \phi_j (1)$$

$$ii\ |jj = \iint \phi_i (1)\ \phi_j (2)\ r^{-1}_{12}\ \phi_i (1)\ \phi_j (2)\ dT_1\ dT_2$$

$$ij\ |ij = \iint \phi_i (1)\ \phi_j (2)\ r^{-1}_{12}\ \phi_j (1)\ \phi_i (2)\ dT_1\ dT_2$$

La integral ii,jj es la integral de Coulomb, que describe la repulsión de los dos electrones 1 y 2 distribuidos según los orbitales ϕ_i ϕ_j. Tiene el mismo significado que la integral J del método de Hartree.

La integral ij,ij es la integral de intercambio. Se designa por K y significa la repulsión entre los electrones producida por el principio de Pauli. Esta repulsión alarga la distancia entre los electrones i,j, y disminuye el valor de la integral de Coulomb, J.

Según esto

$$E = 2 \sum_{i=1}^{n} E_i - \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} (2J_{ij} - K_{ij}).$$

El factor dos de la integral de Coulomb, es debido a que la repulsión es preciso contarla dos veces una i sobre j, y otra j sobre i.

El mínimo de energía se obtiene por el método variacional.

Los valores obtenidos por el método de Hartree-Fock, para

la función radial del átomo de berilio se indican en la tabla siguiente.

Función radial 2 √ πrR (r) de distribución electrónica, calculada por el método de Hartree-Fock para el átomo de Be

r (u.a)	1*s*	2*s*	r (u.a)	1*s*	2*s*	r (u.a)	1*s*	2*s*
0,05	0,601	0,126	0,5	1,111	0,085	1,5	0,102	-0,638
0,1	0,988	0,205	0,6	0,931	-0,016	2,0	0,025	-0,685
0,2	1,345	0,265	0,8	0,612	-0,241	2,5	0,006	-0,617
0,3	1,385	0,243	1,0	0,381	-0,384	3,0	0,002	-0,504

La fig.1 representa la comparación de las funciones P(r) (n = 3, l = 1) calculadas, respectivamente por los métodos de Hartree y de Hartree-Fock.

La fig.2 indica la densidad electrónica calculada por el método Hartree-Fock y la obtenida por métodos experimentales, por la técnica de difracción electrónica.

Para el tratamiento de los orbitales moleculares se supone que los orbitales de todos los electrones se extienden sobre toda la molécula y están sujetos a los potenciales de todos los núcleos y la distribución de todos los otros electrones.

Los electrones ocupan estos orbitales moleculares, asumiendo esas mismas restricciones impuesta a los electrones en los orbitales atómicos, por ejemplo: distribución en pares de electrones con diferentes spines.

Cada electrón en la molécula, puede ser descrito por su particular función de onda. Los orbitales son policéntricos, es

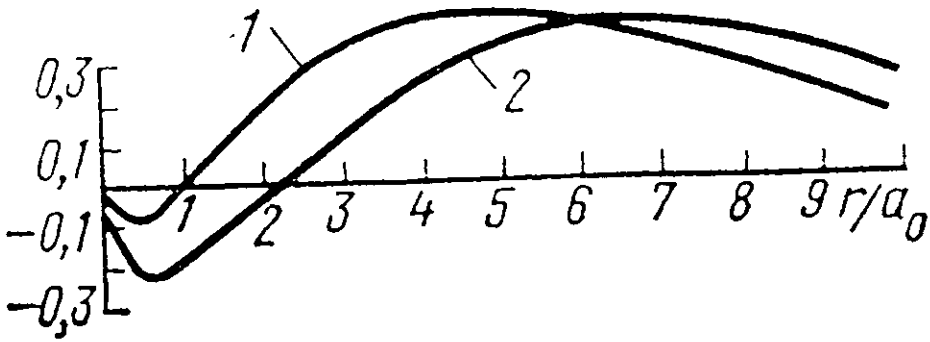


Figura 1

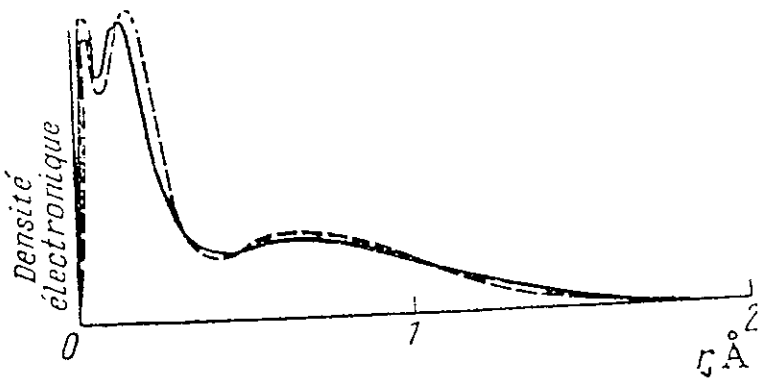


Figura 2

decir sujetos a la atracción del conjunto de núcleos de la molécula.

Así en el caso de la molécula de hidrógeno, que contiene dos electrones, uno por cada átomo, se puede suponer razonablemente que cuando un electrón está cerca del núcleo, la fuerza que actúa sobre él es aproximadamente igual a la del simple átomo de hidrógeno.

La función de onda total de una molécula de 2 n electrones que ocupan n orbitales, viene definida por un determinante de Slater.

$$\psi = [(2n)!]^{-1/2}\varphi_1\,(r_1)\alpha\,\varphi_2\,(r_2)\alpha \ldots\, \varphi_1(r_n)\alpha\;\varphi_1(r_1\beta\,\varphi_1(r_2)\beta\beta\;\ldots\;\varphi_n(r_n)\beta\cdot$$

que tiene en cuenta el componente espacial y el spin.

De la misma manera que en el método Hartree-Fock, se obtiene la energía total.

$$E = 2\sum_{i=1}^{n}\varepsilon_i - \sum_{i=1\ (i\neq j)}^{n}\ \sum_{j=1}^{n}(2J_{ij}-K_{ij}) + \sum_{\alpha\ (\alpha>\beta)}^{n}\ \sum_{\beta}^{n}\frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}}$$

donde hay un último término que no aparece en la expresión Hartree-Fock y que representa la repulsión de los núcleos de carga positiva.

Los valores numéricos deben ser tabulados y conducen a los mejores resultados posibles, sin embargo presentan dificultades matemáticas que en el caso de átomos polielectrónicos pueden ser obviados por aplicación de condiciones de simetría que, en el caso de moléculas con varios centros, son más difíciles de aplicar.

Ello hace que sea necesario utilizar soluciones analíticas. La mejor es, sin duda, la aproximación L.C.A.O , en la que se considera el orbital molecular como una combinación lineal de orbitales atómicos de los átomos que constituyen la molécula.

La ecuación general del método L.C.A.O será pues:

$$\psi = \sum_{v}^{v} c_v\varphi_v$$

donde los coeficientes c_v son la expresión de la influencia de cada orbital atómico φ_v en el conjunto del orbital molecular.

Teniendo en cuenta la ecuación de Schrödinger, que

expresada en su forma más general sería:

$$F_{\psi} = E_{\psi}$$

donde F es el operador electrónico, se deduce:

$$\sum_{v} c_v (F-E)\ \varphi_v = 0$$

Los coeficientes C_v se determinan multiplicando la ecuación anterior por uno de los orbitales atómicos ϕ_μ e integrando sobre todo el espacio tridimensional. Se obtienen así las llamadas ecuaciones seculares.

$$\sum_{v} C_v \int \varphi_\mu\ (F-E)\ \varphi_v\, dv = 0$$

Si definimos los valores F_{uv} y S_{uv}

$$\int \varphi_\mu\ F\varphi_v = F_{\mu v},$$

$$\int \varphi_\mu\ E\varphi_v\, dv = E \int \varphi_\mu\ \varphi_v\ dv = ES_{\mu v},$$

entonces las ecuaciones toman la forma:

$$\sum_{v} C_v (F_{\mu v} - ES_{\mu v}) = 0$$

que es la ecuación de Roothaan.

Los elementos matriciales son

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\rho} \sum_{\sigma} c_{j\lambda}\, c_{j\sigma}\, [2(\mu\nu|\rho\sigma) - (\mu\rho|\nu\sigma)]$$

$$S_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}\, \varphi_{\nu}\, dv$$

$$H_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}\, H \varphi_{\nu}\, dv$$

$$(\mu\nu|\rho\sigma) = \iint_{\varphi\mu} (1)\varphi_{\nu}(1)\, (e^2/r_{12})\, \varphi_{\rho}(2)\, \varphi_{\sigma}(2)\, dv_1\, dv_2$$

$S_{\mu\nu}$ es la integral de Recubrimiento.

$(\mu\nu|\lambda\sigma)$ son las integrales que describen la repulsiór electrónica.

$$H = -\frac{h^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}}$$

es el operador del Core, suma de la energía cinética del electrór y la potencial debida a la atracción por el núcleo.

Si se introduce el concepto de orden de enlace

$$P_{\rho\sigma} = 2 \sum_{k} c_{k\rho} c_{k\sigma},$$

$F_{\mu\nu}$ queda como

$$F_{\mu\nu} = H + \sum_{\rho} \sum_{\sigma} P_{\rho\sigma} \left[(\mu\nu|\rho\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\rho|\nu\sigma) \right]$$

Para resolver la ecuación de Roothaan es preciso calcular todos los elementos matriciales de $F_{\mu\nu}$. La principal dificultad es el cálculo de las integrales que está ligado al tamaño N de la base utilizada, por la relación $P = \frac{1}{2} N (N+1)$.

Por otra parte, el cálculo de las integrales bielectrónicas viene dado por $q = \frac{1}{2} (p+1)$. Por tanto el número de integrales total a calcular será pues

$$p+q = \frac{N}{4} (N+1) \left[\frac{N}{2} (N+1) + 1 \right] \sim \frac{N^4}{8}$$

El problema más grave en el estudio teórico de las moléculas no sólo es la repulsión interelectrónica, sino, más bien, la presencia de varios núcleos. En los cálculos tipo Roothaan este problema se resuelve, en lo posible, escogiendo adecuadamente las funciones de base del desarrollo.

Con arreglo al número de centros respecto a los que están definidas las funciones de la base ésta puede ser:

a) Desarrollo con un solo centro. Todas las funciones están referidas al mismo centro, que suele ser el centro de gravedad de las cargas positivas de la molécula. Estas bases tiene la ventaja de simplificar apreciablemente los cálculos, y la desventaja de hacer necesario el empleo de un gran número de funciones para que se obtengan buenos valores de la energía.

b) Desarrollo con una o varias funciones centradas en cada núcleo de la molécula. Normalmente las funciones de base son orbitales atómicos (hidrogenoides, de Slater). Las bases empleadas se dividen en:

b.1) Bases mínimas. las funciones de base tomadas en

cada núcleo son en este caso los orbitales atómicos de las capas ocupadas del átomo en cuestión. Por ejemplo, orbitales 1s en H y He; 1s, 2s y 2p en Li, Be... Ne; 1s, 2s, 2p, 3s, 3p y 3d en Na, Mg,..., Ar; etc. Las funciones suelen ser orbitales de Slater con las cargas efectivas que correspondan al átomo en cuestión.

b.2) Bases extendidas. Contienen orbitales atómicos de más capas que las ocupadas en el átomo en cuestión, por ejemplo, 1s 2s y 3s en H y He; 1s, 2s, 3s, 2p y 3p en Li, Be,..., Ne; etc.

b.3) Bases "múltiple zeta". Se emplean dos o más orbitales atómicos de igual tipo pero distinta carga efectiva por cada orbital de una base mínima.

Las funciones de base, independientemente del número de centros del desarrollo, pueden ser:

a) Funciones de Slater

$$\chi_\lambda = r^n \exp(-\alpha r)\ Y_1^m(\theta,\varphi)$$

b) Funciones de Gauss

$$\chi_\lambda = x^n y^1 z^m \exp(-\alpha r^2)$$

Las primeras dan buenos resultados con pequeño número de funciones de base. Las segundas sólo suministran buenos resultados empleando un gran número de funciones de base pero, en cambio, las integrales que se han de evaluar resultan mucho más sencillas que si se emplean orbitales de Slater.

Los orbitales gaussianos son funciones de la forma:

$$\chi = N \,.\, x^{n_x} \,.\, y^{n_y} \,.\, z^{n_y} e^{-\alpha r}$$

con n_x, n_y, n_z enteros mayores o iguales que cero. Se clasifican en

los tipos «s», «p», «d», etc., según sea $n_x + n_y + n_z = 0$ (tipo «s»); $n_x + n_y + n_z = 1$ (tipo «p»); $n_x + n_y + n_z = 2$ (tipo «d»), etcétera.

La importancia de los orbitales gaussianos dentro de la Química cuántica es cada vez mayor debido, sobre todo, a que su manejo es mucho más simple que el de los orbitales de Slater. En primer lugar, el producto de dos gaussianas de tipo «s» es siempre otra gaussiana de tipo «s», incluso cuando las «componentes» del producto están centradas en puntos distintos, lo que permite reducir fácilmente las integrales bicéntricas a integrales monocéntricas. Además al emplear bases gaussianas las integraciones pueden hacerse directamente en coordenadas cartesianas.

MÉTODOS APROXIMADOS

Las integrales de repulsión de la ecuación de Roothaan, difieren en el número de átomos que contribuyen a los cuatro orbitales.

Las integrales monocéntricas en las que interviene solamente un átomo y las bicéntricas de dos átomos se calculan con facilidad, por el método de Roothaan. Sin embargo si aparecen implicados tres ó cuatro átomos diferentes (integrales de tres ó cuatro centros), las dificultades son mucho mayores. Es preciso utilizar métodos diferentes, fundados, principalmente en el procedimiento propuesto por Mulliken.

Aunque la aproximación de Mulliken simplifica la estimación de las integrales de tres ó cuatro centros, no resuelve el problema de aplicar el método de Roothaan a moléculas relativamente grandes.

Son precisos, pues, métodos que, según Dirac puedan explicar las particularidades esenciales de los sistemas complejos, sin necesidad de recurrir a cálculos excesivamente complicados.

En la ecuación de Roothaan, los cálculos que exigen más tiempo de ordenador, son los relativos a las integrales de repulsión interelectrónica de Coulomb, así, para el metano, es necesario resolver 1.035 integrales bielectrónicas y solamente 45 monoelectrónicas y en el caso de la tetracianoquinodimetano, con 84 átomos, el número de integrales bielectrónicas a resolver serían más de 6 millones.

En todo caso, para poder utilizar cálculos simplificados es necesario:

1.- Que sea suficientemente simple para poder calcular moléculas relativamente grandes.

2.- Es preciso así mismo, mantener los principales interacciones intermoleculares: atracción por los núcleos y repulsión entre los electrones.

3.- Los resultados del cálculo podrán ser interpretados y permitirán construir los adecuados métodos cualitativos.

4.- Deberán compensar, por parametrización, las insuficiencias del método Hartree-Fock.

Los métodos semiempíricos negligen las integrales de solapamiento, no tienen en cuenta más que los electrones de valencia, considerando a los electrones internos, por ejemplo, los de la capa 1s del carbono como formando parte del corazón, núcleo no polarizable.

El orden cronológico de la aparición de los distintos métodos semiempíricos, es inverso a la complejidad del método, el primer método aplicado, el de Hückel fue primeramente utilizado en 1931. En 1935 el P.P.P., en 1965 el C.N.D.O. Esto es lógico pues a medida que los ordenadores fueron haciéndose más capaces, los métodos se hicieron más complejos.

De esta forma se lograr reducir el número de integrales a calcular según el cuadro, en el caso del propano:

Integrales	Método			
	CNDO	INDO	NDDO	Roothaan
Monocéntricas	11	26	173	368
Bicéntricas	55	55	568	6652
Integrales a 3 4 centros	0	0	0	31206
total	66	81	741	38226

Según esto, la relación entre el tiempo de cálculo, tomando como unidad el tiempo necesario para calcular el sistema por el método C.N.D.O., sería 1:1,2, 1,1:580. Para moléculas más complejas las diferencias se hacen todavía mayores.Así en un ordenador, que realizara un millón de operaciones por segundo, el cálculo de la molécula del propano, llevaría un minuto en el método C.N.D.O., y 5 horas para el de Roothaan. Con los ordenadores más potentes, la relación se mantendría, aunque los tiempos serían menores. En el método C.N.D.O. se opera con los electrones de valencia, la diferencial de solapamiento se considera nula, se postula que los orbitales p, tienen una simetría esférica, como los orbitales s, para restablecer la invarianza perturbada, al negligir la diferencial de solapamiento.

Las características geométricas, calculadas por el método C.N.D.O. y las obtenidas por métodos experimentales se expresan en el cuadro siguiente:

Moléculas	Unión	Longitud de Enlace		Ángulo Valencia	Valor del ángulo °s	
		Cál-culo	Experiencia		Cálculo	Experiencia
$H_3C\text{-}CH_3$	C-C	1,46	1,52	HCC	111,5	110,5
	C-H	1,12	1,10	HCH	106,5	107,8
$H_2\text{-}C=CH_2$	C=C	1,320	1,338	HCC	123,3	122,3
	C-H	1,110	1,086			
HC≡CH	C-C	1,198	1,206	HCC	180,0	180,0
	C-H	1,093	1,058			
$H_3C\text{-}NH_2$	C-N	1,41	1,47	CNH	108,7	112,3
	C-H	1,12	1,09	HNH	104,2	105,8
	N-H	1,07	1,01			
HO-OH	0-0	1,22	1,47	00H	105,0	94,8
	0-H	1,04	0,95			

V. Minkine, B. Simkine, R. Miniauev, Theorie de la Structure Moleculaire. Ed. MIR. 1982, pg 373.

Como se puede observar, el método C.N.D.O. satisface bien las características geométricas, en los hidrocarburos.

Pople resuelve el problema del cálculo de integrales de tres y cuatro centros, suprimiéndolas. En términos matemáticos esto significa que los orbitales atómicos AO no se solapan en el espacio; existe una objeción importante a no tener en cuenta las integrales de solapamiento, cuando las integrales pertenecen al mismo átomo. Así en un sistema de orbitales moleculares que contiene un orbital atómico s en un átomo A y dos orbitales atómicos P_x y P_y en un segundo átomo B. si elegimos las coordenadas de manera que los átomos A y B estén situados a lo largo del eje x y rotamos este eje un ángulo θ. esto significa considerar una integral bicéntrica $(p_x p_y \backslash s^2)$, donde los orbitales Px y Py están en un mismo átomo. En la aproximación de diferencial

de solapamiento nulo esta integral sería cero. al girar el sistema de coordenadas cartesianas un ángulo θ, con relación al eje Z tendremos que los nuevos orbitales serán:

$$p'_x = p_x \cos\theta + p_y \, sen\theta$$

$$p'_y = -p_y \, sen\theta + p_y \cos\theta$$

Entonces:

$$(p'_x p'_y | s^2) = -\cos\theta \, sen\theta \, (p_x^2 | s^2) + \cos\theta \, sen\theta (p_y^2 / s^2) +$$
$$+ p_x p_y / s^2 (\cos^2\theta - sen^2\theta) = \cos\theta \, sen\theta \left[(p_y^2 | s^2) - (p_x^2 | s^2) \right]$$

Esta expresión no es la misma, pues salvo para $\theta° = 0,90°$, esta igualdad no se cumple. Así las integrales de repulsión no son invariantes frente a la transformación del sistema de coordenadas.

En 1.965 Pople puso a punto el método C.N.D.O (Complet Neglecting of differential overlap). El problema fue discutido por Pople, Santry y Segal, que plantearon dos procedimientos alternativos. Uno de ellos consistía en considerar que las integrales eran invariantes a la rotación del eje de coordenadas lo que equivale a asumir que la distribución de carga representada por cualquier orbital atómico, debe ser tratado como si fuera simétrico en cualquier dirección, es decir: considerar a cualquier orbital, no sólo los s, esféricos y por ello la repulsión, es decir el valor de la integral de repulsión ii, kk, ii, jk, ii, kl, etc, sería independiente de las orientaciones mutuas de los orbitales atómicos en el espacio. Esta es la base de métodos propuestos por Pople: C.N.D.O.

Una segunda aproximación fue propuesta, la que todas las integrales de repulsión que implicaban solapamiento de pares de

orbitales en el mismo átomo se retenían y las integrales que significan el solapamiento entre orbitales atómicos de diferentes átomos son negligidas. Pople llamó a este método N.D.D.O. (Neglect of Diatomic Differential Overlap).

Los métodos en los que se neglige la integral de Solapamiento se llaman genéricamente, métodos Z.D.O (Zero Differential Overlap) y tienen las características siguientes.

1.- En los métodos Z.D.O. sólo se tienen en cuenta los electrones de valencia. En el método P.P.P. se trata de electrones pi, en el C.N.D.O, I.N.D.O, M.I.N.D.O y N.D.D.O, se incluyen tanto los pi, como los sigma.

2.- La aproximación de recubrimiento diferencial nulo se extiende a todos los pares de orbitales atómicos.

3.- La invarianza perturbada, se restablece con la hipótesis que:

$$(p_x^2 \mid s^2) = (p_y^2 \mid s^2) = (p_x^2 \mid s^2) = (p^2 \mid s^2)$$

lo que equivale a suponer que la función p, posee una simetría esférica, análoga al orbital 1, así que la integral ($p^2 \mid s^2$) equivaldría a la (s'^2) en la que s´ tendría la misma parte radial que el orbital atómico p.

$$(\mu\nu \mid \nu\nu) \equiv \gamma_{\mu\nu} \equiv \gamma_{AB} \qquad \begin{pmatrix} \mu \epsilon A \\ \nu \epsilon B \end{pmatrix}$$

4.- La repulsión real entre los orbitales, es reemplazada por la repulsión media entre los electrones A y B, estas repulsiones designadas por v_{AB} se calculan a partir de las funciones de los átomos correspondientes A y B.

$$\gamma_{AB} = (s_A^2 | s_B^2)$$

En la ecuación de Roothaan los elementos de la matriz de Fock, se escriben,

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - 1/2\, P_{\mu\mu}\, (\mu\mu \mid \mu\mu) + \sum_{\nu} P_{\nu\nu}\, (\mu\mu \mid \nu\nu)\ ;$$
$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - 1/2 P_{\mu\nu}\, (\mu\mu \mid \nu\nu),\ \mu \neq \nu$$

Teniendo todo esto en cuenta, los elementos matriciales de repulsión electrónica serían:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - (1/2)\, P_{\mu\mu}\, \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} P_{BB}\ \gamma_{AB},\ \mu \epsilon A$$
$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - (1/2)\, P_{\mu\nu}\, \gamma_{AB}\ \ \mu \epsilon A,\ \ \nu \epsilon B,$$

donde P_{BB} es la densidad total de electrones valenciales en el átomo B:

$$P_{BB} = \sum_{\mu \epsilon B} P_{\mu\mu}$$

Si el método Z.D.O. utiliza un sistema pi electrónico, no es necesario tener en cuenta la perturbación de la invarianza al cambio de coordenadas, y constituye la aproximación de Pariser-Parr (J.Chem. Phys 21, 466, 1993). Sin embargo si se tienen en cuenta también los electrones sigma, es preciso tener en cuenta estas condiciones de invarianza y esto fue el origen del trabajo de J.A. Pople, D. Santry y G.A. Segal (J. Chem. Phys. 43.5129, 1995) que introdujo el método C.N.D.O.

Para calcular los elementos del Hamiltoniano del core, suma de la energía cinética ½ ∇^2 y la potencial V_B creada por la

atracción del núcleo y los electrones internos, sobre los electrones de valencia,los elementos diagonales $H_{\mu\mu}$ serían:

$$H_{\mu\mu} = (\mu|-\frac{1}{2}\nabla^2 - V_A|\mu) - \sum_{B\neq A} (\mu|V_B|\mu) = U_{\mu\mu} - \sum_{B\neq A} (\mu|\ V_B\ |\mu),\ \mu \in A$$

$U_{\mu\mu}$ es una característica del orbital μ del átomo A, su valor es obtenido a partir de datos espectroscópicos.

Por otra parte, para el cálculo de las integrales $\mu\ |\ V_B\ |\ \mu$ se supone que son equivalentes a V_{AB} es decir que todos los electrones de valencia del átomo A interactúan con el core del átomo B siempre de la misma manera.

Las integrales $H_{\mu\nu}$ deberían anularse en la aproximación del recubrimiento diferencial nulo, pero si las integrales del core se anulan, no se obtienen buenos resultados, pues se pierde la contribución principal del componente de covalencia en la unión interatómica, por esta razón, en contra de lo que podría deducirse de la lógica del razonamiento, es preciso conservarlas, son las llamadas integrales de resonancia $\beta_{\mu\nu}$. Se calculan según la aproximación de Mulliken que las considera proporcionales a la integral de solapamiento.

$$H_{\mu\nu} \equiv \beta_{\mu\nu} = \beta_{AB}\, S_{\mu\nu}$$

siendo β_{AB} un parámetro que caracteriza los átomos A y B y no depende del tipo de orbitales que interactúan.

Haciendo uso de las aproximaciones indicadas, los elementos matriciales serían:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu})\, \gamma_{AA} + \sum_{B\neq A} (P_{BB}\, \gamma_{AB} - V_{AB}),\ \mu \in A;$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB}, \mu \neq \nu$$

Los elementos diagonales $F_{\mu\mu}$ pueden ser puestos en una forma más fácil de analizar

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} [-Q_B \gamma_{AB} + (Z_B \gamma_{AB} - V_{AB})]$$

siendo Q_B la carga del átomo B; $Q_{B\gamma AB}$ la energía de interacción del electrón del átomo A y la carga del átomo B. Si el átomo B es neutro, esta interacción es nula. Goeppert-Mayer llama a ($Z_{B\gamma AB}$ - V_{AB}) integral de penetración.

La integral de penetración es, pues, la energía de interacción de la atracción, (sin efecto de cambio) de un electrón de átomo A por un átomo neutro B. Esta energía es muy débil y puede ser negligida. Sin embargo en átomos que poseen una carga, los valores de esta integral de penetración, no es correcto no tomarlos en consideración.

El punto clave en la parametrización de cualquier método S.C.F., es la evaluación de las integrales $U_{\mu\mu}$ y v_{AA}, pues estos parámetros determinan los niveles de energía de los átomos aislados y para calcular las energías moleculares es preciso que las energías de los átomos sean aproximadamente correctos.

La integral $U_{\mu\mu}$ representa la energía de un simple electrón que ocupa el orbital φ_v en el campo del core y se calcula a partir de datos espectroscópicos; si el método C.N.D.O., es utilizado para calcular los niveles de energía de un átomo, se encuentra que todos los términos de estos niveles proceden de configuraciones atómicas que tienen la misma energía, a causa de que todas las integrales de cambio monocéntricas se hacen cero y todas las integrales de Coulomb tienen el mismo valor; pero en la

realidad esto no es así; en el estado fundamental del carbono, con una configuración $2s^2\ 2p^2$ que origina tres términos espectrales ^3P, ^1D, ^1S con energías diferentes, muestra una notable deficiencia del método C.N.D.O., la cual es corregida en el método I.N.D.O.

En el C.N.D.O. Pople y Segal evaluaban estas integrales calculándolas mediante orbitales de Slater; este procedimiento fue modificado en el C.N.D.O-2, en el sentido que $U_{\mu\mu}$ debe de ser una medida no sólo de la dificultad de perder un electrón, sino también de la facilidad de ganar un electrón; entonces $U_{\mu\mu}$ se determina a partir del potencial de ionización y la afinidad electrónica, según la expresión:

$$U_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu) - (Z_M - \frac{1}{2})\,\gamma_{MM}$$

donde Z_M es la carga del core del átomo M.

Los valores calculados por Pople y Segal para ½ (I + A) para diferentes átomos, son los que se indican en la tabla siguiente.

	H	Li	Be	C	N	O	F
1/2 (I_s + A_s)	7·176	3·106	5·946	14·051	19·316	25·390	32·272
1/2 (I_v + Av)	—	1·258	2·563	5·572	7·275	9·111	11·080

Cuando los datos anteriores, se incluyen en la expresión de $F_{\mu\mu}$ dada anteriormente, queda

$$F_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu) + [(P_{MM} - Z_M) - \frac{1}{2}(P_{\mu\mu} - 1)]\,\gamma_{\mu\mu} + \sum_{A \neq M} (P_{AA} - Z_M)\,\gamma_{MA}$$

cuando todos los átomos son neutros $P_{AA} = Z_A$ y el orbital ϖ_μ contiene solamente un electrón queda

$$F_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu})$$

que expresa la relación de $F_{\mu\mu}$ con la electronegatividad de Mulliken, para cada elemento.

Sichel y Whitehead (Theoret. Chim. Acta. 7.32.1967) utilizan otro procedimiento basado en los trabajos de Hinze y Jaffe (J.A. Chem. Soc. 84,540, 1962) y J. Phys. Chem. 67, 1501, 1963). Los valores obtenidos por Sichel coinciden mejor con los potenciales de ionización las afinidades electrónicas que los de Pople y Segal; al utilizar la corrección, para la correlación electrónica, de Pariser.

Las constantes β^{o}_{MN} que forman parte de las integrales de resonancia, se consideran, según Pople y Segal, como la media de las β^{o}_{M} y β^{o}_{N} que son características de cada átomo M y N.

$$\beta^{\circ}_{MN} = \frac{1}{2}(\beta^{\circ}_{M} + \beta^{\circ}_{N})$$

Los valores de B^{o}_{MN} para cada átomo, se indican en la tabla siguiente

	H	Li	Be	B	C	N	O
B^{o}_{M}	9	9	13	17	21	25	31 (eV)

Estos valores se incrementan a medida que crece la electronegatividad de cada átomo.

Los términos γ_{AB}, que expresan las repulsiones bicéntricas, pueden ser evaluados teóricamente, pero los valores encontrados son sustancialmente mayores que los obtenidos por métodos semiempíricos, por ello se utilizan de preferencia las expresiones empíricas de Mataga-Nishimoto, empleados en los cálculos SCF

de electrones ζ (Z. Physik. Chem. 12-335-13-140-1957).

La aproximación de Ohno-Klopman es:

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{e^2}{R+a_{\mu\nu}}$$

$$a_{\mu\nu} = \frac{2e^2}{(\gamma_{\mu\nu}+\gamma_{\nu\nu})}$$

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{e^2}{\left[R^2+\frac{e^2}{4}\left(\frac{1}{\gamma_{\mu\mu}}+\frac{1}{\gamma_{\nu\nu}}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}}$$

Finalmente la energía de repulsión de los cores, se considera como la repulsión de los núcleos con cargas efectivas Z_A; este procedimiento subestima la repulsión a cortas distancias internucleares por lo que las longitudes de enlace calculadas por el método C.N.D.O. resultan demasiado cortas.

Murrel y Hagart (Semiempirical Self Consistent Field, molecular orbital. Theory of molecules. Wiley-Interscience 1972) recomiendan el procedimiento de Sichel y Withehead y el de Mataga-Nishimoto.

MÉTODO I.N.D.O.

En el método C.N.D.O. no se conserva la diferencia entre la repulsión de electrones de spines paralelos y antiparalelos, esta diferencia es particularmente notable en los electrones del mismo átomo; el procedimiento C.N.D.O., no las retiene, las consideran nulas, por que resulta incapaz de reproducir, ni siguiera cualitativamente la regla de Hund, según la cual, dos electrones que pertenezcan a dos orbitales diferentes de un mismo átomo,

presentan una repulsión más débil cuando sus spines son paralelos. El método C.N.D.O. es poco eficaz, en el calculo de energías de estados tripletes, radicales libres y en general en sistemas que posean una energía de cambio elevada.

El método I.N.D.O. (Intermediate neglecting of differential overlaping) conserva estas integrales de cambio monocéntricas, fue elaborado por Pople y Beveridge (J. Chem. Phys. 47, 2926, 1967).

Los elementos de la matriz tiene la forma siguiente, negligiendo las integrales de penetración

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} [(\mu\mu|\lambda\lambda) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\mu\lambda)] + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB}\mu , \quad \lambda \in A;$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu} - 1/2\, P_{\mu\nu} \gamma_{AB} \qquad \begin{pmatrix} \mu \in A \\ \nu \in B \end{pmatrix}$$

$$F_{\mu\nu} = 3/2 P_{\mu\nu} (\mu\nu|\mu\nu) - 1/2\, P_{\mu\nu} (\mu\mu|\nu\nu), \quad \mu, \nu \in A$$

El método I.N.D.O. no es preferible al C.N.D.O. más que en el cálculo de moléculas de capas abiertas, para capas cerradas, el C.N.D.O. da mejores resultados y consume menos tiempo de computación.

En la tabla siguiente, se indican los valores obtenidos por Pople y colaboradores en el cálculo de ángulos de equilibrio y momentos dipolares con C.N.D.O e I.N.D.O.

Comparación CNDO/2 e INDO

	Ángulo Equilibrio			Momento Dipolar (debyes)		
	CNDO	INDO	Obs	CNDO	INDO	Obs
$CH_2(^1A_1)$	108·6	107·2	102	2·26	2·17	—
$CH_2(^3B_1)$	141·4	132·4	136	0·75	0·53	—
OH_2	107·1	108·6	104·5	2·08	2·14	1·8
FH_2	180	180	—	0	0	—
CO_2	180	180	180	0	0	—
NO_2	137·7	138·5	132·0	0·75	0·79	0·4
O_3	114·0	115·5	116·8	1·26	1·09	0·58
NF_2	102·5	101·7	104·2	0·12	0·38	—
OF_2	99·2	99·0	103·8	0·21	0·40	0·3
NH_3	106·7	109·7	106·6	2·08	1·90	1·47
CF_3	113·5	111·6	111·1	0·17	0·68	—
NF_3	104·0	102·5	102·5	0·05	0·48	0·23

Pople, Beveridge y Dobogch (J. Chem. Phys. 47-2026, 1967).

que muestran que I.N.D.O. no significa ninguna mejoría sobre el C.N.D.O. en estos cálculos; sin embargo en el cálculo de potenciales de ionización, según el trabajo de Brenton y colaboradores (Chem.Phys. Letters 3, 581, 1964) el método I.N.D.O., da valores mejores que C.N.D.O.

MÉTODO MINDO

En 1969 Baird y Dewar (J. Chem. Phys. 50, 1262-1969) introducen 3 modificaciones en el método I.N.D.O., con el fin específico de calcular los valores de formación con una exactitud de al menos 1 ó 2 Kcal/mol, con relación a los resultados obtenidos experimentalmente. Esta es, según Murrell (op. cit) la

diferencia entre la filosofía de Dewar y su grupo y Pople y el suyo. El primero trata de reproducir los resultados experimentales y el segundo llega a una mejor coincidencia con los valores obtenidos por métodos no empíricos. En el método M.I.N.D.O. Baird y Dewar eligen sus parámetros, para conseguir calores de formación análogos a los resultados experimentales.

Las integrales monocéntricas se calculan, a partir de una aproximación propuesta por Klopman (J. Am. Chem. Soc. 86-1968, 1964), que asume que la repulsión de los electrones de valencia, es la misma, cualquiera sea el orbital que ocupen, pero que depende del spin de los electrones implicados en la repulsión.

Las integrales de repulsión bicéntricas γ_{MN}, se calculan por la expresión de Ohno-Klopman ya citada, asumiendo que el valor de γ_{MN}, depende del tipo de átomo pero no del orbital ocupado, para cumplir la condición de invarianza.

Las integrales de resonancia, se calculan a partir de la siguiente expresión

$$\beta_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} (I_\mu + I_\nu) (\beta_{MN}' + \beta'' | R_{MN}^2)$$

donde β'_{MN} y β''_{MN} son parámetros que se obtienen de los calores de formación. En esta expresión aparecen los potenciales de ionización.

La repulsión de los cores se considera como el producto de las cargas de los cores multiplicadas por las integrales de repulsión bicéntricas. Esto origina que las longitudes de enlaces obtenidas sean demasiado cortas y por ello el método no es apropiado para establecer la geometría de las moléculas.

Por eso el método M.I.N.D.O. fue modificado por Dewar y Haselbach (J. Am. Chem. Soc. 92.540, 1970), creando la nueva versión M.I.N.D.O.-2. La principal modificación fue el cálculo de la repulsión de los cores, a partir de la expresión, que Dewar y

Klopman utilizaron para su método P.N.D.O. (J. Am. Chem. Soc. 89, 3089, 1967).

$$V_{MN} = \sum_{\mu(M)} \sum_{\nu(N)} \gamma_{\mu\nu} + \left[Z_M Z_N e^2 / R_{MN} - \sum_{\mu(M)} \sum_{\nu(N)} \gamma_{\mu\nu} \right] \exp(-\alpha_{MN} R_{MN})$$

Z_M y Z_N son las cargas de los cores y R_{MN} la distancia internuclear.

El valor de β se calcula como en la primera versión M.I.N.D.O. pero poniendo β''_{MN} como cero. Con estas modificaciones se obtienen valores correctos, tanto de calores de formación como de geometrías moleculares.

En la tabla se indican los parámetros para diferentes tipos de enlace y los resultados obtenidos en diversas moléculas para los valores de formación, longitud de enlace, y potenciales de ionización para distintos compuestos.

Parámetros

	α(Å)$_{-1n}$	$-\beta'$(eV)
H-H	0·7535	0·35869
C-H	1·2475	0·33382
C-C	1·7345	0·35410
H-N	1·4204	0·37556
C-H	1·8551	0·36137
N-N	3·1459	0·29963
H-O	0·9073	0·54268
C-O	1·8657	0·43562
O-O	1·4547	0·68733
N-O	2·1550	0·42679

Bodor y col (J. Am. Chem. Soc., 92-3854-1970)

	Calor de formación		Longitud de enlace		Potencial de ionización	
Compuesto (enlace)	Obs.	Calc.	Obs.	(Å) Calc.	Obs.	Calc.
CH_4(C-H)	-17·9	-16·2	1·093	1·100	12·70	13·16
C_2H_6(C-C)	-20·2	-21·7	1·543	1·512	11·56	11·46
C_2H_6(C-H)	-20·2	-22·2	1·093	1·109	11·56	11·46
C_2H_4(C-H)	12·5	14·4	1·337	1·317	10·51	10·58
C_2H_2(C-C)	54·3	58·0	1·058	1·061	11·40	10·90
C_5H_{10}(C-C)	-18·5	-26·5	1·534	1·530	10·49	10·42
H_2O(O-H)	-57·8	-58·9	0·957	0·972	12·62	12·20
CH_3OH(O-H)	-48·0	-51·8	0·960	0·973	10·83	10·96
CH_3CHO(C=O)	-39·7	-42·8	1·216	1·216	10·20	10·43
HCOOH(C-O)	-90·5	-89·9	1·312	1·338		11·21
CH_3OOCH(Me-O)	-81·0	-82·7	1·334	1·337		10·91
CO_2(CO)	-94·0	-92·9	1·162	1·179	13·68	12·92
CH_3NH_2(C-N)	-6·7	-9·0	1·474	1·435	9·18	9·86
N_2H_4(NH)	22·7	17·0	1·022	1·021		9·72
NH_3(NH)	-11·0	-11·2	0·912	0·918	10·16	10·48
NH_4^+(NH)	150·0	155·9	1·032	1·036		
$C_6H_5NH_2$(CN)	20·8	23·8	1·430	1·420	7·71	8·79
HNO_3(HOON-O)	-32·1	-36·4	1·22	1·208		12·81
N_2O_4(NO)	2·5	5·0	1·180	1·184		11·21
CH_3NO_2(CN)	-12·2	-14 ·8	1·47	1·485	11·23	11·59
CH_3NO_2(NO)	-12·2	-15·1	1·205	1·205	11·23	11·59

MÉTODO N.D.D.O.

El método N.D.D.O.(Neglect of Diatomic Differential Overlap) es el que más se aproxima al tratamiento abinitio.

En todos los métodos ZDO se toma una integral $(\mu\nu \mid \rho\sigma)$ como cero si μ y ν son orbitales de átomos diferentes o si ρ y σ son orbitales de diferentes átomos. El método N.D.D.O. se diferencia de los anteriormente descritos en que todas las integrales $(\mu_A\nu_A \mid \rho_B\sigma_B)$ se consideren en los cálculos y no sólo aquellas en las que $\mu = \nu$ y $\rho = \sigma$, como ocurre en los métodos

C.N.D.O. e I.N.D.O.

Con esta aproximación, añadida a los del método I.N.D.O. los elementos de la matriz F en el método N.D.D.O. vienen dados por

$$F^M_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{\rho(M)} P_{\mu\mu} [(\mu^2|\rho^2) - \frac{1}{2} (\mu\rho|\mu\rho)] + \sum_{\rho,\sigma(A)}{}' P_{\rho\sigma} (\mu\mu|\rho\sigma) + \sum_{A}{}' V_{A,\mu\mu}$$

$$F^M_{\mu\nu} = \frac{1}{2} P_{\mu\nu} [3(\mu\nu|\mu\nu) - (\mu\nu)] - (\mu^2|\nu^2)] + \sum_{\rho\sigma(A)}{}' P_{\rho\sigma} [\mu\nu|\rho\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\rho|\nu\sigma)] + \sum_{A}{}' V_{A,\mu\nu}$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \sum_{\rho(M)} \sum_{\sigma(N)} P_{\rho\sigma} (\mu\rho|\nu\sigma)$$

(μ, v en átomo M)

(μ en átomo M, v en átomo N)

La primera investigación detallada del método N.D.D.O. se debe a Look, Hallis y McWeeny. (Mol Phys. 13, 533, 1967).

Allen y colaboradores (J. Am. Chem. Soc. 92, 749, 1970) han comprobado los métodos C.N.D.O. y N.D.D.O., estudian las longitudes de enlace, ángulos de enlace, potencial de ionización, momentos dipolares, concluyen que el C.N.D.O. da mejores resultados que N.D.D.O., que las integrales adicionales que incluyen este último método tienen poco efecto en el cálculo de energías.

Por otra parte, sin embargo, Cook, Hallis y McWeeny (Mol. Phys. 13, 533, 1967) obtienen resultados muy diferentes y opinan que el C.N.D.O. no resulta fiable. Murrel es de la opinión

que la cuestión está en la elección de parámetros y consideran que N.D.D.O. daría resultados mucho mejores refinando los parámetros.

COMPARACIÓN DE LOS MÉTODOS SEMIEMPÍRICOS

La tabla permite juzgar la aplicabilidad de diferentes métodos semiempíricos SCF MO tomando en consideración todos los electrones de valencia para el estudio de la propiedades físico-químicas de las moléculas.

Comparación de los métodos semiempíricos considerando todas las valencias

Método	Propiedad parametrizada	Propiedades reproducidas con éxito	Fallo del método
CNDO/2	Densidad electrónica	Momentos dipolares, longitudes de enlace, ángulos de valencia, constantes de fuerza, correlaciones RMN	Calores de formación, potencial de ionización, afinidad electrónica, espectro
CNDO/S	Espectro	Espectro	Calores de formación, geometría
INDO	Densidad de spin	Densidades de spin, constantes de acoplamiento hiperfino, geometría	Calores de formación, potenciales de ionización, afinidad electrónica, espectro
MINDO	Potencia de interacción átomo-átomo	Calores de formación, potenciales de ionización, longitudes de enlace	Espectro

MÉTODO N.D.D.O. Y M.N.D.O

M.J.S. Dewar y W. Thiel en J. Am. Chem. Soc., 99:15 Julio 20; 1.977, publican un primer trabajo sobre el método M.N.D.O. (Modified neglect of diatomic overlap), una parametrización del anterior N.D.D.O.

Los trabajos anteriores se referían a los métodos semiempíricos C.N.D.O e I.N.D.O. en los cuales el número de integrales de repulsión electrónica, estaban muy reducidos por la utilización de los OAs, de valencia solamente y la eliminación de las integrales que implican las diferenciales de solapamiento, excepto las integrales de resonancia $\beta\mu\nu$ y las integrales monocéntricas. En las aproximaciones C.N.D.O e I.N.D.O. las integrales de repulsión ($=\gamma_{AB}$, $\mu\mu,\nu\nu$) son iguales aunque ϕ_μ y ϕ_ν sean del tipo s, pσ, o pπ, para conservar la invarianza, por rotación de los ejes de coordenadas, lo que no es necesario en N.D.D.O. Además en N.N.D.O. se conservan un número de integrales bicéntricas que se negligen en C.N.D.O. e I.N.D.O., lo que produce que, para átomos no iguales, en la primera fila del S.P., existan 22 distintas integrales bicéntricas que han de ser calculadas en N.D.D.O. en lugar de una sola en los métodos C.N.D.O. ó I.N.D.O.

Sobre estas bases, Dewar y colaboradores han trabajado para conseguir una parametrización del método N.D.D.O.

El tratamiento está limitado a los electrones de valencia que, se asume, se mueven en el campo creado por el Core fijo, formado por el núcleo y los electrones internos. Los orbitales moleculares están representados por las combinaciones lineales de un set mínimo de orbitales de valencia

$$\psi_i = \sum C_{\nu i}\phi_\nu$$

los elementos de la matriz de Fock son:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{B} V_{\mu\mu B} + \sum_{\nu}^{A} P_{\nu\nu} [(\mu\mu,\nu\nu) - \frac{1}{2} (\mu\nu,\mu\nu)] + \sum_{B} \sum_{\lambda,\sigma}^{B} P_{\lambda\sigma} (\mu\mu,\lambda\sigma)$$

$$F_{\mu\nu} = \sum_{B} V_{\mu\nu,B} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} [3(\mu\nu,\mu\nu) - (\mu\mu,\nu\nu)] + \sum_{B} \sum_{\lambda,\sigma}^{B} P_{\lambda,\sigma} (\mu\nu,\lambda\sigma)$$

$$F_{\mu\lambda} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\nu}^{A} \sum_{\sigma}^{B} P_{\nu\sigma} (\mu\nu,\lambda\sigma)$$

En la matriz aparecen los términos siguientes:

$U_{\mu\mu}$ = Suma de la energía cinética de un electrón en el O.A.Φ_{μ} A del átomo A y la potencial de atracción por el core A.

$(\mu\mu,\nu\nu)$ = $g_{\mu\nu}$ integral monocéntrica de repulsión electrónica

$(\mu\nu,\mu\nu)$ = $h_{\mu\nu}$ integral de Cambio

$\beta_{\mu\lambda}$ = Integral de Resonancia

$V_{\mu\nu}B$ = Atracción bicéntrica de un electrón de distribución $\psi_{\mu}\psi_{\nu}$ del átomo A y la potencial de atracción por el Core del átomo B.

$(\mu\nu,\lambda\sigma)$ = repulsión bicéntrica de dos electrones

En el método M.N.D.O. que supone una parametrización del N.D.D.O. las repulsiones E_{AB}^{Core} no son evaluadas analíticamente; se determinan a partir de datos experimentales.

Los términos monocéntricos $U_{\mu\mu}$ $g_{\mu\nu}$ y $h_{\mu\nu}$ se tratan como en el M.I.N.D.O, por el procedimiento indicado por Oleari en base de valores espectroscópicos. M.J.S. Dewar y D.H. Lo. J. Am. Chem. Soc 94, 5296 (1972).

L. Oleari, L. DiSipio y G. De Michelis, Mol. Phys., 10,97 (1966).

Para las integrales de repulsión bicéntricas ($\mu\nu$, $\lambda\sigma$), que representan la energía de interacción entre las distribuciones de carga $\phi_\mu\phi_\nu$ del átomo A y $\phi_\lambda\phi_\sigma$ del átomo B, Dewar ha desarrollado un procedimiento semiempírico. Las considera como la suma de todas las interacciones entre dos momentos multipolares de dos distribuciones de carga $[M^A l_{1m}, M^B l_{2m}]$.

La interacción entre los dos multipolos $[M^A l_{1m}, M^B l_{2m}]$ viene dada por:

$$[M^A{}_{l1m}\, M^B{}_{l2m}] = \frac{e^2}{2^{l1+l2}} \sum_{i=l}^{2l_1} \sum_{j=l}^{2l_2} f_l(R_{ij})$$

donde $f_l(R_{ij})$ representa una expresión semiempírica y R_{ij} la distancia entre los puntos i y j.

Para la función f_l (R_{ij}) se usan fórmulas basadas en la aproximación Dewar-Sabelli Klopman (DSK).

$$f_l(R_{ij}) = [R_{ij}^2 + (p^A l_1 + p^B l_2)^2]^{-1/2}$$

y la de Mataga-Nishimoto (MN).

$$f_l(R_{ij}) = \left[R_{ij} + \frac{1}{p^A l_1 + p^B l_2}\right]^{-1}$$

Los términos restantes en el método, son las integrales de resonancia, $\beta_{\mu\lambda}$ que contribuyen a la energía de enlace de la molécula y se asume, que son proporcionales a las integrales de solapamiento $S_{\mu\lambda}$, $\beta_{\mu\lambda} = f_A(R_{AB})S_{\mu\lambda}$.

Las integrales de solapamiento se evalúan analíticamente.

En el caso de las integrales de repulsión bicéntricas, se puede elegir entre la aproximación D.K.S. o la M.N, estas integrales son apreciablemente mayores en D.K.S. en M.N y lo mismo ocurre en las integrales core-electrón atracción y core repulsión. Por otra parte las integrales de resonancia $\beta_{\mu\lambda}$ son menores usando D.K.S. que cuando se utiliza M.N. Se obtienen buenas predicciones para muchas propiedades; los momentos dipolares en hidrocarburos se reproducen mejor con M.N, pero D.S.K. va mejor en potenciales de ionización. Los calores de formación se predicen más exactamente con D.K.S., particularmente en anillos de tres miembros, en los que M.N. da valores demasiado bajos. En conjunto D.S.K. da mejores resultados que M.N. por lo que Dewar utiliza de preferencia la aproximación D.S.K. en el cálculo de las integrales de repulsión bicéntricas.

La mayor diferencia entre M.N.D.O. e I.N.D.O. está en el tratamiento de las integrales de repulsión bicéntricas, las de atracción electrón-core bicéntricas. M.N.D.O. está más próximo al tratamiento Fock, pues tiene en cuenta todas las integrales bicéntricas que implican las diferenciales de solapamiento monoatómicas y está mas justificado teóricamente.

En un trabajo posterior M.J.S. Dewar y W. Thiel, J. Am. Chem. que fue publicado en el mismo número que el trabajo considerado, indican los resultados obtenidos con un gran número de moléculas, con el método M.N.D.O., el error promedio absoluto se reduce a la mitad cuando se pasa del M.I.N.D.O./3 al M.N.D.O. y existen áreas concretas en las que M.N.D.O. aparece netamente superior a M.I.N.D.O/3. Estos resultados no deben ser atribuidos a una mejor parametrización, sino en una superioridad del método.

En el M.N.D.O. los resultados son más próximos a los experimentales.

En M.I.N.D.O./3 el cálculo de los ángulos de enlace esta sujeto a muchos errores, en M.N.D.O. los resultados son mucho

más consistentes, particularmente en le caso de ángulos que implican carbono o nitrógeno, la diferencia puede ser atribuida a un mejor tratamiento de los efectos direccionales en los enlaces, en caso del M.N.D.O.

Como el tiempo requerido por el cálculo, en el caso de M.N.D.O. es solamente el 20% mayor que en el M.I.N.D.O./3, se puede considerar que el M.N.D.O., es más útil.

En 1.985, M.J.S. Dewar, E.G. Zoebich, E.F. Heal y J.J.P Stewart publicaron (J.A.M. Chem., Soc 107, nº 13, 3909) un nuevo modelo paramétrico, el AM 1 (Austin model 1) para evitar el mayor fallo del M.N.D.O.: el cálculo de los enlaces de hidrógeno. Se estudian 167 moléculas.

La causa de los errores en M.N.D.O., es la tendencia a sobreestimar las repulsiones entre átomos. El camino más directo para subsanarlos, será pues modificar la función que expresa la repulsión entre los cores, Core Repulsión Function C.R.F. En el M.N.D.O., el modo más directo es la utilización de términos Gaussianos adicionales.

En todo caso la parametrización es un asunto puramente empírico. Todos los intentos para desarrollar teorías que ayuden a la mejor elección de parámetros no han dado resultado. En el trabajo de Dewar y colaboradores del J. Am. Chem. Soc. de 1985, cada Gaussiana elegida ha sido ensayada por una reparametrización completa de todo el set, seguida de la comparación de los resultados. calculándolos en un gran número de moléculas seleccionadas, incluyendo uniones de todas las clases y modelos moleculares de todas las especies; según los autores no han encontrado un método mejor y es necesario una dosis infinita de paciencia y enormes cantidades de tiempo de computación.

La optimización de los parámetros es una tarea difícil por varias razones: en primer lugar en muchos casos no existen datos experimentales suficientemente exactos, aunque en otros, como en los compuestos orgánicos en fase gas puede haber datos

fiables. En segundo lugar la optimización es una operación que requiere mucho tiempo; tercero los parámetros son muy interdependientes, un cambio significativo en un parámetro, suele ir acompañado de cambios en otros parámetros. Esta interdependencia existe, no solo entre parámetros de un solo elemento, sino en parámetros de diferentes elementos. Así el valor optimizado del exponente orbital para el hidrógeno, está afectado por el valor de el carbono.

El sistema M.O.P.A.C. (J.J.P. Stewart, MOPAC, A. Semi-Empirical Molecular Orbital Program, QCPE, 455,1983) propuesto por Stewart se describe en el trabajo de Stewart en J. Comp. Chem. 1989, y es fruto de un trabajo largo y minucioso, nos referimos a este trabajo para su estudio en detalle, así como al trabajo posterior J.J.P. Stewart J. Comp. Chem. Vol. 10, nº 2, 1989.

PROPIEDADES RELACIONADAS CON LA FUNCIÓN DE ONDA DENSIDAD DE CARGA

La probabilidad de encontrar un electrón en una región del espacio, viene dada por el valor del cuadrado de la función de onda en ese espacio.

Por otra parte según L.C.A.O

$$\Psi = \sum_r c_r \varphi_r$$

$$\int \Psi^2 \, d\tau = \int (\sum c_r \varphi_r)^2 \, d\tau$$

$$= \int \sum_r c^2_r \varphi^2_r \, d\tau + \int \sum_r \sum_{s \neq r} c_r c_s \varphi_r \varphi_s \, d\tau$$

por la presunción de ortogonalidad

$$\int \varphi_r \, \varphi_s \, d\tau = 0 \text{ para } r = s$$

con lo que

$$\int \Psi^2 \, d\tau = \int \sum_r c^2_r \, \varphi^2_r \, d\tau = \sum_r c^2_r \int \varphi_r^2 \, d\tau$$

c^2_r, consecuentemente, sería la probabilidad de que el electrón asociado al orbital atómico φ_r del orbital molecular Ψ, es decir, c^2_r es la densidad electrónica en el átomo r del M.O.

La densidad electrónica total en un átomo q_r, es la suma de las densidades electrónicas correspondientes a cada electrón en cada M.O.

$$Q_r = \sum_j n_j \, c^2_{jr}$$

c_{jr} es el coeficiente del átomo r en el j M.O., el cual está ocupado por n_j electrones.

En realidad el concepto de densidad electrónica es convencional. La densidad electrónica es el área debajo de la función $2\Psi^2_1 + 2\Psi^2_2$ y tiene un cierto valor en el espacio comprendido entre los átomos, donde no se puede discernir una zona de unión entre los dominios de los átomos individuales.

La distribución de la carga eléctrica en un molécula está muy relacionada con los orbitales que se distribuyen entre varios átomos de la misma, a menos que estos orbitales estén muy localizados. El más simple y más utilizado método para estudiar estas distribuciones de la carga electrónica es el análisis de la población de Mulliken (1955) el cual indica una partición de la carga total molecular entre las contribuciones de cada orbital atómico.

Si φ_i es un orbital de una molécula diatómica AB, se puede escribir:

$\varphi_i = c_{iu}X_{iu} + c_{iv}X_{iv}$

Elevando al cuadrado e integrando se obtiene

$1 = c^2_{iu} + 2c_{iu}c_{iv}S_{uv} + c^2_{iv}$

Si se multiplican los dos miembros de esta igualdad por n(i), número de electrones que ocupan el i-ésimo orbital molecular, es decir, 0, 1 ó 2, resulta

$n(i) = n(i)(c^2_{iu} + c_{iu}c_{iv}S_{uv}) + n(i)(c^2_{iv} + c_{iv}c_{iu}S_{uv})$

El primer paréntesis es la contribución del i-ésimo OM a la densidad electrónica, sobre el átomo A, el segundo es la contribución relativa al átomo B.

n (i) $2c_{iu}c_{iv}S_{uv}$ es la llamada carga de solapamiento.

Mulliken propone, para el caso general,

$$P_{\mu\mu} = 2\sum_{i=1}^{occ.}(c^2_{i\mu} + \sum_{\nu \notin A} c_{i\mu}c_{i\nu}S_{\mu\nu}), \mu \in A$$

que representa la población electrónica del orbital μ del átomo A. La población electrónica total del átomo A, P_A sería pues:

$$P_A = 2\sum_{i=1}^{occ.}(\sum_{\mu \in A} c^2_{i\mu} + \sum_{\mu \in A}\sum_{\nu \notin A} c_{i\mu}c_{i\nu}S_{\mu\nu}).$$

El resultado es altamente dependiente del modo como la función se construya. Esto es del número y tipo de orbitales atómicos usados como base.

Un ejemplo es el indicado por Williams y Streitweiser, donde señalan los valores de la energía total, momento dipolar, carga atómica, población de solapamiento, y constante K, para el estado fundamental de LiF.

(Williams y Streitweiser 1974)

Bases	E/H_∞	μ/D	q(Li)/e	n(LiF)	k/N cm^{-1}
1 Minimal + p(Li)	- 106.1299	3.91	0.300	0.484	5.63
2 Double-zeta	- 106.8907	7.26	0.977	-0.035	3.71
3 2 + pσ(Li)	- 106.8963	7.11	0.914	0.023	3.30
4 3 + pπ(Li)	- 106.9225	6.36	0.754	0.268	3.30
5 4 + d(F)	- 106.9292	6.10	0.761	0.260	3.03
Hartree-Fock	- 106.9916	6.30			2.57
Experimental	- 107.504	6.28			2.82

Los valores del momento dipolar no son fiables utilizando las bases 1 y 2 más sencillas.

A pesar de sus severas limitaciones, el análisis de población de Mulliken es extensamente usado, aunque el método dependa excesivamente de la base utilizada para construir la función de onda y que la prescripción de Mulliken sobre la división equivalente de la población de solapamiento haya sido muy criticada.

J.J. Houser y G. Klopman 1988 (J. Comp. Chem. vol. 4 N° 8.) proponen un método más simple para el cálculo de la distribución de cargas en una molécula. A pesar de que reconocen que los métodos ab-initio son más precisos, el mayor tiempo de computación y su utilización restringida a moléculas pequeñas, lo hacen de difícil utilización en las moléculas más complejas implicadas en el proceso biológico.

En 1958 DelRe (J. Chem. Soc. 4031.1) publica un método topológico de cálculo de carga para compuestos alifáticos simples tales como cetonas, aminas, haluros de alquilo y fue extendido posteriormente a una gran variedad de compuestos aromáticos y heterocíclicos, incluso ácidos nucléicos y aminoácidos. Durante

los 1970 Nagi y Parkanyi, Acta Chim. Bucarest 71 (2) 159 (1972), determinaron los parámetros DelRe para carbono, hidrógeno, oxígeno, cloro y flúor, en sistemas saturados.

Posteriormente Houser y Klopman han reparametrizado el método de DelRe calculando las cargas σ y usándolas para modificar el determinante secular de Hückel en el que se determinan las cargas π.

Más tarde los mismos Houser y Klopman en 1992 (J. Comp. Chem. vol. 13 Nº 8, 440) utilizan el mismo sistema de reparametrización para compuestos saturados conteniendo B.N,O.F.S.P.S. para un conjunto de 12 compuestos y 71 átomos; se reproducen las cargas de el CNDO con una desviación promedio de ± 0,03, desviaciones mayores de hasta ± 0,2 se observan en carbonos que tengan múltiples sustituyentes y átomos con impedimentos.

En 1992 G. Tasi, I. Kiriesi y H. Förster, presentan en J. Chem. vol. 13. Nº3, 371, un diferente modo de análisis de población.

En todo caso se han multiplicado las críticas al método de Mulliken, p. ej. Dm. Hayes y P. Kollman (J. Am. Chem. Soc. 98. 3335, 2811, 1976). F.A. Momany (J. Phys. Chem. 82.592. 1978). Cox y D.E. Williams (J. Comp. Chem. 2304. 1981), citados por C. Taji, I. Kiriesi y H. Föster (J. Comp. Chem. vol. 13, Nº3. 371. 1992).

MAPAS DE DENSIDAD DE CARGA

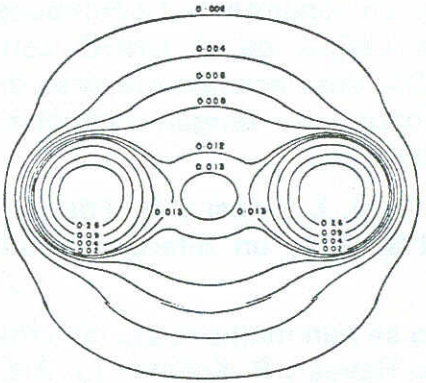
Una representación gráfica de los perfiles y tamaño de las moléculas y también de la relativa fuerza de unión de las moléculas, se obtiene a partir de los mapas de la densidad de carga total P(r). Para el Litio y para el Nitrógeno, según Bader Henncker y Cade 1967, los contornos yacen en un plano que contiene el núcleo y el contorno externo (0,002), el cual incluye el 95% de

la carga electrónica y proporciona una medida de las dimensiones de la molécula.

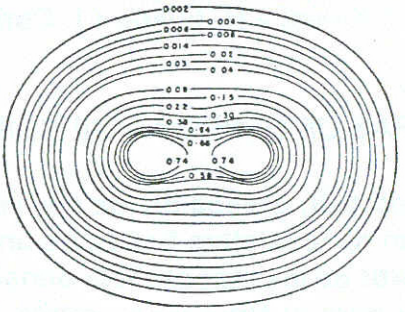
La redistribución de carga que acompaña en la formación del enlace, puede ser descrita en términos de diferencias de densidad electrónica

$$P\ (Pr) = Pmol\ (r) - P\ atom(r)$$

y se obtiene restando la densidad electrónica de los átomos no perturbados que constituyen la molécula, de la densidad molecular. Bode, Henncker y Code. (Chem. Phys. 46 334).



$Li_2\ ^1\Sigma_g^+$



$N_2\ ^1\Sigma_g^+$

Fig. 3-4

La redistribución de carga puede ser estudiada en términos de la cantidad de carga en las diferentes regiones de la molécula. La más simple partición es la propuesta por Berlin 1951 (J. Chem. Phys. 19. 208), en zonas enlazantes y no enlazantes. En una molécula diatómica, las fuerzas que ejercen los electrones sobre los núcleos tienden a unirlos en las zonas enlazantes y a separarlos en las antienlazantes.

LA UNIÓN QUÍMICA

Es importante explicar como la redistribución electrónica que acompaña a la formación del enlace, conduce a la disminución de la energía, lo que hace que la unión sea estable.

El enlace promueve una transferencia de carga, desde regiones de baja energía potencial, cerca del núcleo a otra de alta energía potencial.

La separación de carga electrónica de las regiones cerca del núcleo, origina una disminución de la energía cinética de los electrones. Es preciso pues comprender la relación entre las energías: total, potencial y cinética para explicar la naturaleza del enlace químico. Esta relación viene dada por el teorema del virial.

El teorema del virial dice, que para un sistema estacionario

$$2\langle T\rangle + \langle V\rangle = 0$$

donde T y V, son la energía potencial V y la cinética T, respectivamente.

La energía total es:

$$E = \langle T\rangle + \langle V\rangle$$

por ello $\langle T\rangle = -E, \langle V\rangle = 2E$

$$2T + V = 0$$

que puede ponerse en la forma

$$2\langle T\rangle+\langle V\rangle+R\frac{dE}{dR}=0$$

Donde R es la separación internuclear y entonces

$$<T>=-E-R\frac{dE}{dR},<V>=2E+R\frac{dE}{dR}$$

Por tanto la formación de un enlace, tiene lugar cuando existe un incremento de la energía cinética y un decrecimiento de la energía potencial.

El teorema del virial es válido para soluciones exactas de las funciones propias del hamiltoniano y en cierto tipo de aproximaciones como la de Hartree-Fock.

Sin embargo otras aproximaciones semiempíricas pueden satisfacer el teorema, utilizando el método variacional de Löwdin (J. Mol. Spec. 346 1959).

El teorema del virial, en mecánica cuántica fue demostrado por primera vez por Max Born, Heisenberg y P. Jordan en 1925 y se corresponde con el teorema del virial en mecánica clásica propuesto por Clausius.

Ruedenberg 1970, (Adv. Quamtum Chem. 5.28) y Feinberg 1971 (J. Chem. Phys. 54. 1495), han analizado los cambios de energía que comporta la formación del enlace en el estado fundamental del hidrógeno, considerando el comportamiento de tres funciones de onda aproximadas, de la forma

$$\Psi(r) = N[A(r) + B(r)]$$

donde N es el factor de normalización y A(r) y B(r) son los orbitales atómicos asociados a los dos centros nucleares A y B.

Las funciones aproximadas son:

1.- La función de Pauling 1923 (Chem. rev. 5.173), en la

cual A y B son los orbitales de hidrógeno.

$$A = 1s(r_A) = \pi^{-1/2} e^{-r_A}, \quad B = 1s(r_B) = \pi^{-1/2} e^{-r_B}$$

$$\Psi_P(r) = N\,[1s(r_A) + 1s(r_B)]$$

2.- La de Finkelstein-Horowitz 1928 (Z. Phys. 48. 118) que se obtiene incluyendo un parámetro, ζ carga nuclear efectiva

$$A = (\zeta^3/\pi)^{-1/2} e^{-\zeta r_A}, \quad B = (\zeta^3/\pi)^{-1/2} e^{-\zeta r_B}$$

El parámetro ζ es función de la distancia internuclear.

3.- La función de Guillermin - Zener 1929 (Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 15. 314).

$$A = Ce^{(-\zeta_1 r_A + \zeta_2 r_B)},$$

$$B = Ce^{(-\zeta_1 r_B + \zeta_2 r_A)}$$

Donde C es un factor de normalización y ζ_1 ζ_2 son determinados por minimización de la energía para cada valor de R.

La energía de interacción de un átomo de hidrógeno con un protón, para dar lugar a H_2^+, se expresa en la gráfica siguiente:

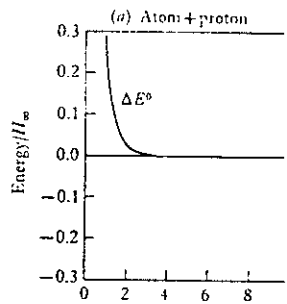


Figura 5

a distancias mayores de 3 a ∞, la energía de interacción es insignificante y llega a ser apreciable a distancias menores a la

distancia de equilibrio.

Los cambios de energía que tienen lugar a distancias menores, pueden ser atribuidos a una reorganización de los electrones.

En la figura 6 se muestra el cambio según la aproximación de Pauling

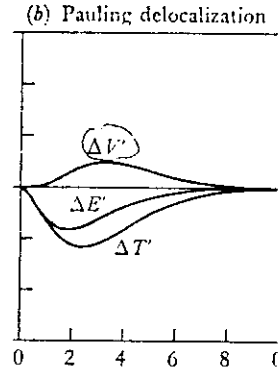


Figura 6

La energía potencial crece pero la energía cinética decrece más rápidamente y la energía total decrece. En las distancias entre 5 a ∞ / 2 a ∞ existe una transferencia de carga desde la región cerca del núcleo, de baja energía potencial, a la región entre los dos núcleos, de alta energía potencial. Resulta así un incremento de la energía potencial y por ello un decrecimiento de la energía cinética. La disminución de la energía cinética total, a distancias largas, es pues, producida por un efecto de deslocalización.

Así, para distancias entre 5 a ∞ y 2 a ∞, se origina en la función de Pauling.

1.- Una reorganización: deslocalización de la carga desde las proximidades del núcleo, a la zona intermedia entre los núcleos.

2.- Por ello se produce un aumento de la energía potencial

por el traslado de la carga desde el núcleo con baja energía potencial a la zona internuclear con alta energía potencial.

3.- Una disminución de la energía cinética, lo que está en desacuerdo con el teorema del virial.

Las dos aproximaciones más exactas satisfacen la teoría del virial, como se manifiesta en la figura siguiente el caso de la aproximación Finkelstein-Horowitz

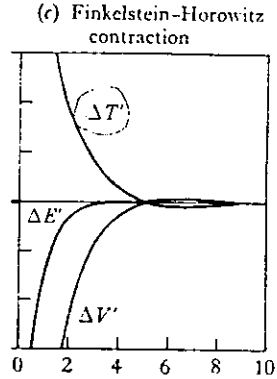


Figura 7

En esta aproximación el parámetro de carga efectiva vale 1, en distancias largas, mayores de 5 a ∞, pero se incrementa a 1,24 en distancias de 2 a ∞. Para R = 0 ζ = 2. Este incremento corresponde a una contracción de la función de onda, se produce un aumento de la energía cinética pero también un decrecimiento, mayor, de la energía potencial y la energía total disminuye. Entonces lo que se origina es una contracción de la distancia entre dos núcleos y esta contracción es la causa del cambio de energía.

La formación del enlace puede ser relacionada con el efecto de deslocalización, el cual remueve la carga electrónica desde las proximidades del núcleo y con el de la atracción de la carga electrónica hacia el núcleo.

La distribución de la carga electrónica entre los núcleos

origina, pues, dos efectos: deslocalización a lo largo de la dirección del eje internuclear y contracción hacia los núcleos.

POTENCIAL ELECTROSTÁTICO MOLECULAR

El potencial electrostático molecular puede ser considerado como la energía de interacción entre una unidad de carga positiva y la distribución de carga, no perturbada, molecular. Esta distribución de carga es producida por el conjunto de electrones negativos, y los núcleos, positivos.

Así pues el potencial electrostático molecular (P.E.M.) puede ser calculado a partir de la distribución de carga molecular $\varphi(r)$

$$U_i = \sum_A \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} - \int \frac{\rho(r)}{|r_i - r|} dr$$

donde Z_A es la carga nuclear del átomo A localizado en R_A y $\varphi(r)$ la densidad electrónica molecular. El primer término refleja la repulsión entre los núcleos y la unidad de carga positiva, localizada en r_1, mientras que el segundo término, corresponde a la atracción generada por la distribución de la carga electrónica extendida a todo el espacio.

Esta ecuación puede ser expresada en términos de orbitales atómicos

$$V(r_1) = \sum_A \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} - \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu} \int \frac{\chi_\mu(r)\chi_\nu(r)}{|r_i - r|} dr$$

Un problema surge al considerar la influencia de las moléculas o iones que rodean el sistema y las interacciones muy frecuentes diferentes a las electrostáticas. Weinstein y col. Weinstein, H. Osman, R. Green, J.P. y Topio, S. en P. Politzer y

D.G. Truhlar (eds). *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials.* Plenum Press. New York (1981) han contribuido, de una manera decisiva, al conocimiento de la interacción agonista-receptor, utilizando el concepto de P.E.M., sobre todo han estudiado la interacción serotonina/L.S.D., incluyendo derivados de hidroxitriptamina; los 5 Hidroxi, de alta afinidad; los 6 Hidroxi, de afinidad baja y los h-7 de afinidad intermedia.

La energía de interacción electrostática puede ser evaluada con exactitud a nivel SCF (Kitauva y Morecuma *J. Quantum Chem.* 10.325. 1976), pero también puede ser expresada en términos de mecánica molecular, como

$$E=\sum_{ij} \frac{q_i q_j}{\varepsilon r_{ij}}$$

Las cargas atómicas son las definidas en el análisis de población de Mulliken, pero ya hemos indicado, que este método tiene dificultades. Momany (*J. Comp. Chem.* 93.399.1988). Cox y Williams (*J. Comp. Chem.* 2.304.1981) y Rabinowitz y Little *J. Quantum Chem. Symp.* 22.721.1968).

Un cálculo de cargas electrostáticas, suficientemente aceptable para reproducir momentos dipolares exactos, mapas isopotenciales correctos y buenas interacciones electrostáticas, ha sido realizado por Momamy (Op. cit.) y Cox y Williams (Op. cit.).

El uso de funciones semiempíricas ha sido discutido desde hace tiempo; Minkine y colaboradores (Ed. MIR. Moscu. Theorie de la structure moleculaire 1982), da cuenta de la comparación de los resultados obtenidos en el cálculo de momentos dipolares con los métodos CNDO 2 y abinitio y los valores experimentales. Se obtiene, según los datos aportados por Minkine, una buena coincidencia. Sin embargo, Pullman (Theor. Chem. Acta 1975.

37.335) encuentra varios fallos para la reproducción de mapas isopotenciales. El método MNDO ha sido estudiado por F.J. Luque, F. Illas y M. Orozco (*J. Comp. Chem.* 1990 vol. 11.416) que encuentran que este método da resultados comparables a la función abinitio calculada a nivel G.31.G.

M. Orozco y F.J. Luque en un trabajo publicado en *J. Comp. Chem.* (11. nº 8 1990) utilizan las funciones MNDO y AM 1 para el cálculo de cargas electrostáticas.

Orozco y Luque calculan las cargas electrostáticas y los dipolos de 21 moléculas seleccionadas, utilizando los P.M.E. evaluados por los métodos MNDO, AM1 y por las funciones Sto-3G y 6 31G, abinitio. Se utilizan geometrías optimizadas por MNDO y AM1, para los cálculos semiempíricos y geometrías obtenidas experimentalmente para los cálculos abinitio. El análisis estadístico manifiesta claramente la bondad de las cargas electrostáticas obtenidas por estos métodos semiempíricos, sobre todo cuando se utiliza el método MNDO, y la excelente correlación entre las cargas electrostática MNDO y 6-31 G. El método AM1, presenta, al parecer una menor correlación.

Estos resultados han sido confirmados por las publicaciones de Ferenczy y colaboradores (*J. Comp. Chem.* 11.159.1990) y por Besler Merz y Kollman (*J. Comp. Chem.* 11431.1990).

Los resultados expuestos por Minkine (op. cit.) para el cálculo de momentos dipolares utilizando el método CNDO-2, fueron criticados por Guiessner y Pullman, (Theor, Chim. Acta 1975 37.335) que encontraron resultados poco aceptables para guanina y otras moléculas relativamente pequeñas. Mejores resultados se obtienen con la aproximación NDDO.

G. Ford y B. Wang en un trabajo publicado en 1993 (J. Comp. Chem. vol 14 nº 9. 1101) utilizan el mismo método AM1; en contraste con lo que ellos llaman filosofía prevalente, no utilizan la deortogonalización de la función de onda.

El trabajo de Ford y Wang se centra básicamente en la

computación del MEP de guanina y citosina, dentro de la metodología del AM1 y la comparación de los resultados obtenidos con los conseguidos con abinitio a nivel H.F.G. 316.

Los mapas de contorno isopotencial para la guanina y para la guanina y la citosina, son prácticamente, cualitativamente, casi indistinguibles de los conseguidos con G-31 G. En la comparación cuantitativa, los mínimos, para un amplio conjunto de moléculas, se reproducen dentro de un error de 5.2 Kcal mol^{-1}.

CAMBIO DE ENERGÍA EN LA ROTACIÓN

La descomposición de la energía total en energía cinética y potencial, según señala Steiner op. cit. pág. 189. requiere una reorganización de la distribución electrónica.

La diferencia entre las energías totales en las conformaciones estrellada y eclipsada puede expresarse como

$$\Delta E = E_{eclipsada} - E_{estrellada} = \Delta T' + \Delta V_{nn} + \Delta V_{ne} + \Delta V_{ee}$$

Donde ΔT es el cambio de la energía cinética de los electrones al cambiar de estrellada a eclipsada, ΔV_{ee} es el cambio de energía de la repulsión electrónica V_{en} el de la repulsión nuclear Δ_{nn} y V_{ne} el de la atracción núcleo-electrón.

De acuerdo con el teorema del virial

$$\Delta T = - \Delta E$$

$$\Delta V = \Delta V_{nn} + \Delta V_{ne} + \Delta V_{ee} = 2\Delta E$$

Así pues, el incremento en la energía total al pasar de la conformación estrellada a la eclipsada, produce una disminución de la energía cinética de los electrones y un aumento de la energía potencial.

EFECTO DE LA RELAJACIÓN NUCLEAR EN LA BARRERA DE ROTACIÓN INTERNA EN EL ETANO

Cambios de energía (de estrellada a eclipsada)	Rotación rígida	Rotación no rígida
Repulsión nuclear, ΔV_{nn}	+19.7	-699.1
Repulsión electrónica, ΔV_{ee}	+69.8	-644.8
Atracción núcleo-electrón, ΔV_{ne}	-128.6	+1374.0
Energía potencial total, ΔV	-39.2	+30.1
Energía cinética, ΔT	+52.9	-17.2
Energía Total, $\Delta E = \Delta T + \Delta V$	+13.7	+12.9

Minima STO (Pitzer y Lipscomb 1963; Epstein and Lipscomb 1970). Extended FSGO (Blustin y Linnett 1974).

El teorema del virial se satisface en la rotación no rígida, pero no totalmente en la rotación rígida. La tabla muestra como los cambios de energía potencial y energía cinética, que acompañan a la rotación rígida, tienen signo opuesto a los que ocurren en la rotación no rígida.

Entonces una rotación rígida desde estrellada a eclipsada, está acompañada por un incremento de las energías de repulsión núcleo-núcleo y electrón-electrón $\Delta V_{nn} > 0$, $\Delta V_{ee} > 0$, así como por un incremento en la energía cinética y por una gran disminución, compensatoria, de la atracción núcleo-electrón ($\Delta V_{ne} < 0$).

La relajación de estructura nuclear produce una inversión del signo de estos cambios de energía. Una rotación no rígida desde la conformación estrellada a la eclipsada, está acompañada de un decrecimiento de la repulsión nuclear y de la repulsión electrónica, un decrecimiento de la energía cinética ($\Delta T < 0$), como lo requiere el teorema del virial y un gran incremento, desestabilizante ($\Delta V_{ne} > 0$) de la interacción núcleo-electrón.

Los cambios de energía de rotación, tanto rígida como no rígida, pueden ser interpretados, pues, en términos de desloca-

lización y contracción, como en la teoría del enlace.

Así, el cambio de energía de rotación rígida de eclipsada a estrellada puede atribuirse a:

1°.- Un decrecimiento en el valor de la integral de intercambio, según el principio de Pauli ó repulsión entre los pares de electrones del enlace C-H, entre los grupos metilos.

2°.- Un efecto de deslocalización que implica un movimiento de la carga electrónica, paralelamente a la dirección del eje C-C, desde las regiones alrededor del enlace C-H del grupo metilo, es decir un aumento de la hiperconjugación.

El decrecimiento de la integral de cambio, de repulsión entre los grupos metilo desde la conformación eclipsada a la estrellada, puede ser considerado como el origen de la barrera, esto es, la causa que hace posible el efecto de deslocalización; como en el caso del H_2^+, este efecto de deslocalización decrece la energía cinética de los electrones y aumenta en una medida menor la energía potencial.

Los otros cambios que ocurren cuando la estructura molecular se relaja, pueden ser atribuidos a la contracción de la distribución electrónica, con los núcleos, sobre todo los del carbono, como centros de contracción.

Esta interacción produce un incremento de la energía cinética y por ello de la repulsión y una disminución $V_{ne} < 0$, de la atracción núcleo electrón.

Además, los cambios en los ángulos y las longitudes de enlace sugieren, según la tabla citada anteriormente, que la contracción es similar a la de una molécula diatómica como la del flúor. Una fuerte contracción en la región C-C y una débil contracción e incluso una expansión en la región entre los carbonos, por dentro de las sombrillas de los grupos metilos.

PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Por espectrofotometría de infrarrojos, se ha deducido que la energía en función del ángulo dihedro H-O-O-H, puede ser descrita por

$$E(\phi) = E_1(\phi) + E_2(\phi) + E_3(\phi)$$

donde $$E_n(\phi) = \frac{1}{2} V_n (1 - \cos n\phi)$$

con valores de V_1 = -25.9 kJ mol^{-1}, V_2 = -16.0 kJ mol^{-1}, V_3 = -1.1 kJ mol^{-1}.

Hunt R.H., Leacock R.A., Peters C.W. y Hecht K.T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 1931. Ewing C.S. y Harris D.O. (1970). *J. Chem. Phys.* 52, 6268.

En la figura 8 se expresa la variación de energía, en función del ángulo dihedro ϕ y sus componentes E_1, E_2, E_3.

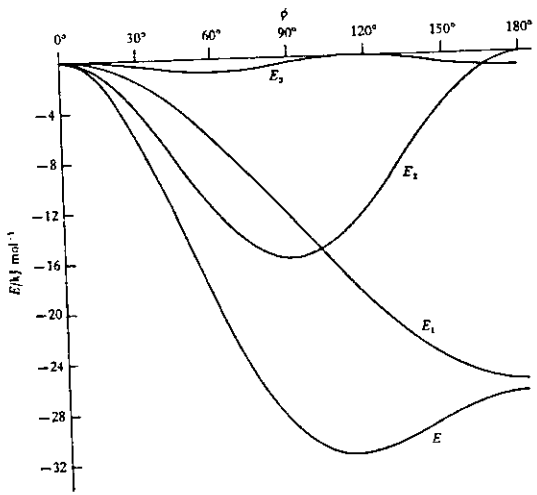


Figura 8

La energía total es máxima para la conformación eclipsada (cis) y estrellada (trans) y mínima para el ángulo dihedro ϕ = 111.50. La barrera cis y trans son 31.6 Kj mol^{-1} y 4.6 Kj mol^{-1} respectivamente.

El componente E_3 influye muy poco en la energía total. La geometría y la altura de las barreras vienen determinadas por los componentes E_1 y E_2; E_1 favorece la conformación estrellada, el componente E_2 favorece el ángulo ϕ = 90°, con los hidroxilos perpendiculares uno a otro.

Solamente se obtiene una satisfactoria descripción de la rotación interna, en el peróxido de hidrógeno, si se incluyen funciones que expresen la polarización de la molécula; a diferencia de lo que ocurría en el caso del etano, no se puede reproducir la barrera trans si no se incluyen dichas funciones. Una cosa semejante ocurre en el amoníaco, que solamente se encuentra que la configuración piramidal es más estable que la planar, si se incluyen funciones de polarización.

UTILIZACIÓN DE MÉTODOS SEMIEMPÍRICOS EN EL CÁLCULO DE ENERGÍAS CONFORMACIONALES.

Dewar y su grupo han propuesto el método AM1 (1985. *J. Am. Chem. Soc.* 107. 3902). Los métodos semiempíricos anteriores, incluyendo el del mismo Dewar y Thiel en 1977 (*J. Am. Chem.* 94. 4819) MNDO, no daban cuenta, ni siquiera cualitativamente, de las rotaciones alrededor de un enlace simple.

W.M.. Fabian después de publicado por Dewar en 1985, el método, se propuso en 1987 (*J. Comp. Chem.* vol. 9 nº 4.369) investigar el comportamiento de este método. Estudió un conjunto de más de 60 compuestos, que representan los tipos más comunes de conformaciones rotacionales, butadieno, estireno, estilbeno, derivados de la piridina, piperidina, furano, pirrol, imidazol, y otros más.

Compara el método AM1 con el método abinitio con bases S.T.O 3G Y 6.31 G y con los valores experimentales, utilizando tanto Nme, espectro de microondas, momentos dipolares, rayos X, difracción electrónica, etc. según en que caso.

Determina la conformación de mínima energía y la altura de la barrera en cada producto estudiado.

El cálculo de barreras rotacionales es poco satisfactorio, según Fabian, en comparación con los métodos abinitio, aunque se tenga en cuenta que estos métodos tienden a sobreestimar las barreras de rotación, el AM1 las infravalora demasiado. Incluso la tendencia general dentro de una serie de compuestos estructuralmente relacionados, como los ASA bifenilos a los bifuranos, no se cumple correctamente. Fabian recomienda una gran cautela en el empleo del método AM1, en el cálculo de las barreras rotacionales alrededor de enlaces simples en moléculas conjugadas, aunque reconoce que el método AM1, a pesar de sus deficiencias, significa una mejoría importante con relación al método MNDO.

K. Gunderstofte, J. Palm, I. Perterson y A. Stamwick han publicado en 1990, en *J. Comp. Chem.* vol. 12, nº 2, pág. 200, un trabajo en el que comparan los métodos utilizados en mecánica molecular MM2 (85), Sybil 5.1, Sybil 5.21 y Chem X con los semiempíricos AM1 y PM3. El método PM3 ha sido propuesto por J.P. Stewart (*J. Comp. Chem.* 10, 209, 1989 y *J. Comp. Chem.* 10, 221, 1989).

El método Chem X y el Sybil son de Chemical Design Ltd., Oxford, England; E.K. Davies y N.W. Murrall, *Computers Chem.*, 13, 149 (1989) y Molecular Modeling System SYBYL, TRIPOS Associates, Inc., St. Louis, MO 63117; el MM2 (85) desarrollado por Allinger, T. Liljefors y N.L. Allinger, *J. Comp. Chem.*, 6,410 (1985). T. Liljefors, J.C. Tai, S. Li y N.L. Allinger, *J. Comp. Chem.*, 8, 1051 (1987). N.L. Allinger y J.H. Lii, *J. Comp. Chem.*, 8, 1146 (1987). N.L. Allinger, R.A. Kok y M.R. Imam, *J. Comp. Chem.*, 9, 591 (1988). Para el método AM1 utiliza el programa

Mopac así como para el PM3, el QCPE. Emplean moléculas, cuyos datos experimentales son conocidos, como test para el estudio de las barreras de rotación.

En el cuadro siguiente se exponen los resultados obtenidos para las barreras rotacionales $C5p^3$ - $C5p^3$-; CSp^2 - CSp^3-; y CSp^2 - CSp^2-.

	Chem X	Sybyl 5.1 excl. E,	Sybyl 5.21 excl. E,	MM 2	AM 1	PM 3	Exp.
Etano	2.9	2.9	3.8	2.7	1.2	1.4	2.88
Rotación del metilo en el propano	-1.4	1.6	1.3	2.1	0.6	0.7	1.98
Rotación del grupo metilo en el isopreno	3.8	0.4	1.4	2.6	1.0	0.4	2.71
Rotación del grupo etilo en el etilbenceno	1.9	0.7	1.6	1.1	0.5	1.1	1.67
Rotación del g.isopropil en 2,4,6-trimetil-isopropilbenceno	_	_	_	9.7	8.7	11.9	11.8
Estireno	17.2	5.8	3.5	3.4	1.4	1.3	1.78 3.27

En el etano, molécula bien conocida, cuya barrera rotacional CSP^3-CSP^3 está muy estudiada, el método Sybil 5.21 obtiene un valor superior al experimental; con los métodos AM1 y PM3 los valores son mucho menores.

Una diferencia entre Sybil 5.1 y Sybil 5.21 es que el valor del radio Van der Waals, se aumenta de 1.2 Ä a 1.5 Ä, esto es, probablemente, una explicación del valor más alto obtenido para Sybil 5.21 en comparación a Sybil 5.1.

Como conclusión general, Gunderstafle establece que las barreras de rotación obtenidas por AM1 y PM3, son menores que

los valores experimentales. Los obtenidos con MM2 de Allinger concuerdan muy bien.

Asimismo, estudian las energías conformacionales de varios hidrocarburos, compuestos con oxígeno y con nitrógeno, derivados halogenados y otros. En todos los casos el MM2 (85) resulta ser también el método de elección. En los otros métodos a menudo el confórmero equivocado es el que resulta más estable.