

H-FC
C-Q
954

Sal
Completado en 20/09/22
2 tomos.



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA

Cálculo de la polarizabilidad dipolar cuadrupolar A y de la polarizabilidad cuadrupolar C para el sistema pi de moléculas orgánicas, mediante teoría de perturbación. Estado fundamental y primero excitado singulete.

PATRICIO FUENTEALBA R.

Tesis para optar al grado de Licenciado en
Ciencias con mención en Química.

Director de Tesis: LLILDO ESPINOZA C.

UCH-FC
LIC-00
F 954

Me declaro culpable de no haber
hecho, con estas manos que me dieron,
una escoba.

Pablo Neruda



Dedico este trabajo a
Mis padres y Any,
Quienes todo lo hicieron.

Quiero expresar mis agradecimientos a :
el Dr.Ll.Espinoza por ser el guía de
este trabajo y por su apoyo siempre
presente.

el Prof.T.Meruane por sus constructivas
críticas.

También agradezco a :

El Centro de Computación de la Universi-
dad de Chile

El Servicio de Desarrollo Científico y
Creación Artística de la Universidad de
Chile

El Departamento de Química de la Facultad
de Ciencias,

por las facilidades otorgadas para reali-
zar este trabajo.

Y a los integrantes del grupo de Química
Cuántica por su excelente compañerismo y
desinteresada colaboración.

Cálculo de la polarizabilidad dipolar
cuadripolar A y de la polarizabilidad cuadri-
polar C para el sistema π de moléculas orgá-
nicas, mediante teoría de perturbación. Esta-
do fundamental y primero excitado singulete.

I N D I C E

	pág.
Introducción	1
Teoría	3
a. Interacción de una molécula con un campo eléctrico	3
b. Simetría y dependencia con respecto al origen de coordenadas	8
c. Métodos de cálculo	11
d. Fuerzas intermoleculares de largo alcance	15
Resultados	20
Discusión	23
Conclusiones	33
Bibliografía	35
Figuras	38
Tablas	50
Apéndices	75

RESUMEN

Se han desarrollado ecuaciones para la polarizabilidad dipolar cuádrupolar A y la polarizabilidad C, en el estado fundamental y el primer estado excitado singulete. Para ello se usó la teoría de perturbación de Rayleigh-Schrödinger. Se realizó el cálculo en un conjunto de doce moléculas orgánicas conjugadas y para la evaluación de las variables necesarias, se usó la base PPP-LCAO/SCF estandar y una modificada para optimizar los orbitales virtuales. Se concluye que para esta clase de moléculas los tensores A y C son fuertemente dependientes de la elección del sistema de referencia y de la geometría molecular.

SUMMARY

Equations for the dipole-quadrupole polarizability A and quadrupole polarizability C for both the ground and first singlet excited states, has been developed by means of Rayleigh-Schrödinger Perturbation Theory. Numerical calculations has been carried out employing the standard PPP-LCAO-SCF procedure and a modified for optimize the virtual orbitals. It has been concluded for this class of molecules, that A and C tensors are strongly dependent of the coordinate system election and the molecular geometry.

INTRODUCCION

Dentro del problema general de las fuerzas intermoleculares, una de las técnicas usadas para la evaluación de las interacciones de largo alcance, es la expansión multipolar, la que en la mayoría de los casos es usada solamente hasta el primer o segundo orden incluyendo sólo los momentos dipolares permanentes y la polarizabilidad dipolar, despreciando los términos de mayor orden o aquellos que provienen de campos inhomogéneos como el momento cuadripolar y las polarizabilidades cuadripolares. Físicamente esto se traduce en suponer que el campo eléctrico producido por la distribución electrónica de una molécula se extiende en forma uniforme a través del espacio, o sea, que el gradiente del campo eléctrico es cero. Ahora, como esto último no tiene por que ser exacto en todos los casos, nos parece interesante y necesario intentar un conocimiento más global de la expansión multipolar. Para ello, en el grupo de Química Cuántica de esta Facultad, se ha evaluado la primera hiperpolarizabilidad dipolar /25/, se intentó el cálculo de la segunda hiperpolarizabilidad dipolar /26/ y existen valores para el momento cuadripolar /22/.

Por otra parte, existe un vacío en el estudio sistemático de las propiedades moleculares caracterizadas por los tensores A de polarizabilidad dipolar cuadripolar y C de polarizabilidad cuadripolar.

En la literatura, con la excepción de Schweig /3/ no se encuentran antecedentes de valores teóricos. Incluso los experimentalistas, no han proporcionado una información exacta, aún

para moléculas pequeñas. Las dificultades técnicas que depara la medición de propiedades cuyo significado físico tampoco está claramente definido, parece haber desalentado los intentos de cálculos teóricos.

Sin embargo, es cada día más evidente en un campo en desarrollo creciente, el papel que juegan los efectos no lineales en el conocimiento de la estructura molecular y de su comportamiento /27/.

Los efectos de primer orden sólo explican de manera global las propiedades físico químicas de las moléculas cuando son sometidas a la acción de campos electromagnéticos. Las correcciones que los efectos no lineales producen, son frecuentemente de gran importancia y algunas veces, en especial cuando están involucradas especies de gran simetría, determinantes.

Es por estas razones, que intentaremos el cálculo teórico de los valores para los tensores de polarizabilidad dipolar cuadrupolar A y cuadrupolar C, mediante teoría de perturbación para el sistema π de algunas moléculas orgánicas conjugadas. Estudiaremos la dependencia de estas magnitudes con respecto a: el origen de coordenadas, la geometría molecular y la base de vectores y valores propios usados. Finalmente, calcularemos la energía de inducción y dispersión de las interacciones de un par de moléculas en una orientación dada, con el fin de mostrar la importancia relativa que las polarizabilidades dipolar cuadrupolar y cuadrupolar tienen. Por otra parte la ausencia en la literatura de antecedentes numéricos, nos mueve a tomar la evaluación de las energías de interacción molecular como una vía indirecta de comparación.

T E O R I A

a. Interacción de una molécula con un campo eléctrico.

Se puede demostrar (Apéndice A) que el hamiltoniano que describe la interacción de una molécula con un campo eléctrico externo (el cual podría ser producido por una distribución de cargas vecinas), viene dado por:

$$H = H^0 - \mu_\alpha F_\alpha - \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} - \frac{1}{15} O_{\alpha\beta\gamma} F_{\alpha\beta\gamma} - \dots \quad (2.1)$$

en donde H^0 es el hamiltoniano de la molécula libre y:

$$\mu_\alpha = \sum_i e_i r_{i\alpha} \quad (2.2)$$

$$\Theta_{\alpha\beta} = \sum_i \frac{1}{2} e_i (3 r_{i\alpha} r_{i\beta} - r_i^2 \delta_{\alpha\beta}) \quad (2.3)$$

$$O_{\alpha\beta\gamma} = \sum_i \frac{1}{2} e_i [5 r_{i\alpha} r_{i\beta} r_{i\gamma} - (r_{i\alpha} \delta_{\beta\gamma} + r_{i\beta} \delta_{\alpha\gamma} + r_{i\gamma} \delta_{\alpha\beta}) r_i^2] \quad (2.4)$$

son las componentes de los operadores de momento dipolar, cuadrupolar y octapolar respectivamente, con $r_{i\alpha}$ la coordenada α ($\alpha = x, y$ ó z) de la i ésima partícula y r_i el vector que va del origen de coordenadas a la partícula i . F_α y $F_{\alpha\beta}$ son el campo eléctrico y el gradiente del campo eléctrico, respectivamente.

En todas las ecuaciones se ha usado la convención de Einstein para la suma, vale decir, sufijos repetidos indican una suma sobre todas las componentes, y las letras griegas denotan las coordenadas cartesianas X, Y, Z.

La perturbación en ec. (2.1) es una serie de Taylor del potencial electrostático alrededor del origen, y de las ecuaciones (2.2), (2.3) y (2.4) se puede ver que para campos eléctricos y gradientes de campos eléctricos débiles ($E \ll 5 \times 10^5$, $F_{\alpha\beta} \ll \sim 10^{13}$), la convergencia de la serie es rápida y que el peso de la perturbación dentro del hamiltoniano total es alrededor de una milésima parte.

Esto nos permite, en primer lugar, despreciar el término octapolar y en segundo lugar, aplicar teoría de perturbación. Para lo cual necesitamos escribir nuestro hamiltoniano perturbado como:

$$H = H^{\circ} - F_{\alpha} V \quad (2.5)$$

con:

$$V = \mu_{\alpha} + \frac{F_{\alpha\beta}}{F_{\alpha}} \textcircled{H}_{\alpha\beta} \quad (2.6)$$

probado ya que V cumple las condiciones necesarias de convergencia /28/, basta escoger los parámetros F_{α} y $F_{\alpha\beta}$ tan pequeños como sea necesario para asegurar la convergencia de la serie perturbacional.

De esta forma, aplicando teoría de perturbación de Rayleigh-Schrödinger, obtenemos la siguiente expresión para la energía de interacción de la molécula en el estado estacionario

n / 1/ :

$$W^{(n)} = \epsilon^{(n)} - \mu_{\alpha}^{(n)} E_{\alpha} - \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta}^{(n)} E_{\alpha} E_{\beta} - \frac{1}{2} \alpha_{\alpha\beta}^{(n)} E_{\alpha} E_{\beta} - \\ - \frac{1}{3} A_{\alpha\beta\gamma}^{(n)} E_{\alpha} E_{\beta} E_{\gamma} - \frac{1}{6} \beta_{\alpha\beta\gamma}^{(n)} E_{\alpha} E_{\beta} E_{\gamma} - \frac{1}{6} C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(n)} E_{\alpha} E_{\beta} E_{\gamma} E_{\delta} - \dots \quad (2.7)$$

donde $\epsilon^{(n)}$ es la energía de la molécula libre en el estado n, $\mu^{(n)}$ y $\Theta_{\alpha\beta}^{(n)}$ (correcciones en primer orden de perturbación), son respectivamente el momento dipolar y cuadripolar permanente de la molécula en el estado n.

Las correcciones en segundo orden de perturbación son proporcionales a $\alpha_{\alpha\beta}^{(n)}$, $A_{\alpha\beta\gamma}^{(n)}$ y $C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(n)}$ las cuales representan la polarizabilidad dipolar eléctrica, la polarizabilidad dipolar cuadripolar eléctrica y la polarizabilidad cuadripolar eléctrica, respectivamente. El término $\beta_{\alpha\beta\gamma}^{(n)}$ es la primera hiperpolarizabilidad dipolar eléctrica, y representa una parte de la corrección en tercer orden de perturbación.

Como se mencionó anteriormente, la ecuación (2.7) describe completamente la interacción de una molécula con un campo eléctrico externo. Por tanto, para que ella nos preste su máxima utilidad, se hace necesario evaluar los momentos y las polarizabilidades involucradas, ya que es difícil una predicción a priori del peso de cada uno de estos términos, debido a que ello va a depender principalmente de los valores particulares del campo eléctrico aplicado.

Es por eso, que para tener un conocimiento más global de serie de la ecuación (2.7), intentaremos el cálculo de los ten-

sores A y C tanto para el estado fundamental como para el primer estado excitado singulete.

Para ello, usando la corrección de segundo orden a la energía, que en teoría de perturbación de Rayleigh-Schrödinger viene dada por/28/:

$$\langle n | \mathbb{V} \mathbb{R}_n \mathbb{V} | n \rangle \quad (2.8)$$

con:

$$\mathbb{R}_n = \sum_{i \neq n} \frac{|i\rangle \langle i|}{\epsilon_i - \epsilon_n} \quad (2.9)$$

la resolvente reducida y \mathbb{V} la perturbación adecuada.

Se encuentra que, partes de esta corrección son /1/:

$$A_{\alpha\beta\gamma}^{(n)} = 2 \sum_{i \neq n} \frac{\langle n | \mathcal{N}_\alpha | i \rangle \langle i | \mathcal{H}_{\beta\gamma} | n \rangle}{\epsilon_i - \epsilon_n} \quad (2.10)$$

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(n)} = \frac{2}{3} \sum_{i \neq n} \frac{\langle n | \mathcal{H}_{\alpha\beta} | i \rangle \langle i | \mathcal{H}_{\gamma\delta} | n \rangle}{\epsilon_i - \epsilon_n} \quad (2.11)$$

donde las sumas van sobre todos los estados del sistema distintos de $|n\rangle$. Las cantidades ϵ_j corresponde a la energía de la molécula libre en los estados $|j\rangle$.

Suponiendo que el sistema en el estado fundamental, tiene una configuración a capa cerrada, y usando las funciones determinantaes adecuadas para describir los estados excitados que contribuyan a las ecuaciones (2.10) y (2.11), se encuentra (Apéndice B), las siguientes expresiones para: la polarizabilidad dipolar-cuadripolar en el estado fundamental:

$$A_{\alpha\beta\gamma}^{(0)} = 4 \sum_{K=1}^N \sum_{L=N+1}^{2N} \frac{(K|U_{\alpha}|L)(L|U_{\beta\gamma}|K)}{E_L - E_K} \quad (2.12)$$

y en el primer estado excitado singulete:

$$\begin{aligned} A_{\alpha\beta\gamma}^{(1)} = & 2 \sum_{L=N+2}^{2N} \left[\frac{(N+1|U_{\alpha}|L)(L|U_{\beta\gamma}|N+1)}{E_L - E_{N+1}} + \frac{(N|U_{\alpha}|L)(L|U_{\beta\gamma}|N)}{E_L - E_N} \right] + \\ & + 2 \sum_{K=1}^{N-1} \left[\frac{(N|U_{\alpha}|K)(K|U_{\beta\gamma}|N)}{E_N - E_K} + \frac{(K|U_{\alpha}|N+1)(N+1|U_{\beta\gamma}|K)}{E_{N+1} - E_K} \right] + \\ & + 4 \sum_{K=1}^{N-1} \sum_{L=N+2}^{2N} \frac{(K|U_{\alpha}|L)(L|U_{\beta\gamma}|K)}{E_L - E_K} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Análogamente, para la polarizabilidad cuadripolar en el estado fundamental:

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(0)} = \frac{4}{3} \sum_{K=1}^N \sum_{L=N+1}^{2N} \frac{(K|U_{\alpha\beta}|L)(L|U_{\gamma\delta}|K)}{E_L - E_K} \quad (2.14)$$

y en el primer estado excitado singulete:

$$\begin{aligned}
 C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(1)} = & \frac{2}{3} \sum_{L=N+2}^{2N} \left[\frac{(N+1 \langle 0_{\alpha\beta} | L \rangle) (L \langle 0_{\gamma\delta} | N+1 \rangle)}{E_L - E_{N+1}} + \frac{(N \langle 0_{\alpha\beta} | L \rangle) (L \langle 0_{\gamma\delta} | N \rangle)}{E_L - E_N} \right] + \\
 & + \frac{2}{3} \sum_{K=1}^{N-1} \left[\frac{(N \langle 0_{\alpha\beta} | K \rangle) (K \langle 0_{\gamma\delta} | N \rangle)}{E_N - E_K} + \frac{(K \langle 0_{\alpha\beta} | N+1 \rangle) (N+1 \langle 0_{\gamma\delta} | K \rangle)}{E_{N+1} - E_K} \right] + \\
 & + \frac{4}{3} \sum_{K=1}^{N-1} \sum_{L=N+2}^{2N} \frac{(K \langle 0_{\alpha\beta} | L \rangle) (L \langle 0_{\gamma\delta} | K \rangle)}{E_L - E_K} \quad (2.15)
 \end{aligned}$$

donde los índices K, L, N representan O.M., y los denominadores son las diferencias de energía entre dichos O.M.

Por lo tanto, usando la aproximación LCAO y evaluando los elementos de matriz tanto dipolar como cuadripolar (Apéndice C), hemos podido calcular la polarizabilidad dipolar-cuadripolar $A_{\alpha\beta\gamma}$, y la polarizabilidad cuadripolar $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$, cuyos resultados serán mostrados más adelante.

b. Simetría y dependencia con respecto al origen de coordenadas.

Los tensores A y C tienen 27 y 81 componentes respectivamente. Pero de las ecuaciones (2.10) y (2.11) se puede ver que $A_{\alpha\beta\gamma}$ es simétrico con respecto a los índices $\beta\gamma$, y el tensor $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$ con respecto a los índices $\alpha\beta, \gamma\delta$ y los pares $(\alpha\beta), (\gamma\delta)$. Con lo cual las componentes necesarias para caracterizar el tensor A se reducen a 18, y para el tensor C a 21. Además, usando el

hecho de que la traza del tensor de momento cuadripolar es cero, esto es $\text{Tr} \Theta_{\alpha\alpha} = 0$, el número de componentes independientes se reduce a 15 para ambos tensores. Mayores reducciones son posibles aplicando teoría de grupos y el hecho de que cada componente tensorial transforma bajo las operaciones de simetría del grupo puntual al cual pertenece la molécula, tal como lo hace el producto de sus sufixos cartesianos. Por ej.: A_{xyz} transforma tal como lo hace el producto XYZ y sólo aquellas que transforman como la especie totalmente simétrica del grupo puntual en cuestión, son distintas de cero.

El número de componentes necesarias para especificar completamente cualquier variable dinámica que dependa de la simetría del sistema, fue primeramente dado por S. Bhagavartan y D. Suryanarayana /19/ y H.A. Jahn /20/. Y en el caso específico de los tensores que aparecen en la expansión multipolar, han sido dados por A. D. Buckingham /1/ para los 32 grupos puntuales de simetría.

Así, en el caso específico de un sistema de simetría esférica, se cumple que el tensor A es nulo, y el tensor C viene dado por:

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta} = \langle C \rangle \left[\frac{1}{2} (\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}) - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} \right] \quad (2.16)$$

donde $\delta_{\alpha\beta}$ es el tensor delta de Kronecker y

$$\langle C \rangle = \frac{1}{5} C_{\alpha\beta\alpha\beta} \quad (2.17)$$

en que $\langle C \rangle$ sería en este caso el observable físico del sistema

equivaliendo así al valor medio de la polarizabilidad dipolar-cuadripolar.

En torno a la dependencia con respecto al origen de coordenadas, es bien sabido que tan sólo el primer momento distinto de cero es independiente del origen. Vale decir que en una molécula neutra únicamente lo es el momento dipolar, y como los tensores A y C contienen elementos de matriz cuadripolar, serán por lo tanto, dependientes de la elección del origen del sistema coordenado.

Si tenemos dos sistemas de referencia O y O' tal que sean paralelos y cumplan por lo tanto con la ecuación:

$$r'_{i\alpha} = r_{i\alpha} - \xi_{\alpha} \quad (2.18)$$

en que $r'_{i\alpha}$ es la coordenada α de la partícula i con respecto al origen O', $r_{i\alpha}$ la coordenada α con respecto al origen O y ξ_{α} es la coordenada α del origen O' con respecto al origen O.

Se puede mostrar /1, 2, 3/ que las ecuaciones de transformación para A y C vienen dadas por:

$$A'_{\alpha\beta\gamma} = A_{\alpha\beta\gamma} - \left(\frac{3}{2} r'_{\beta} \alpha_{\gamma\alpha} + \frac{3}{2} r'_{\gamma} \alpha_{\alpha\beta} + r'_{\delta} \alpha_{\delta\alpha} \delta_{\beta\gamma} \right) \quad (2.19)$$

$$C'_{\alpha\beta\gamma\delta} = C_{\alpha\beta\gamma\delta} - \frac{1}{2} r'_{\beta} A_{\alpha\gamma\delta} - \frac{1}{2} r'_{\alpha} A_{\beta\gamma\delta} - \frac{1}{2} r'_{\gamma} A_{\delta\alpha\beta} - \frac{1}{2} r'_{\delta} A_{\beta\alpha\gamma} \\ + \frac{1}{3} r'_{\epsilon} A_{\epsilon\gamma\delta} \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{3} r'_{\epsilon} A_{\epsilon\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \frac{3}{4} r'_{\beta} r'_{\delta} \alpha_{\alpha\gamma} + \frac{3}{4} r'_{\alpha} r'_{\delta} \alpha_{\beta\gamma} \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{3}{4} \Gamma'_B \Gamma'_\gamma \alpha_{\alpha\gamma} + \frac{3}{4} \Gamma'_\alpha \Gamma'_\gamma \alpha_{\beta\gamma} - \frac{1}{2} \Gamma'_\epsilon \Gamma'_\delta \alpha_{\gamma\epsilon} \delta_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} \Gamma'_\epsilon \Gamma'_\gamma \alpha_{\delta\epsilon} \delta_{\alpha\beta} \\
& - \frac{1}{2} \Gamma'_\epsilon \Gamma'_\beta \alpha_{\alpha\epsilon} \delta_{\gamma\delta} - \frac{1}{2} \Gamma'_\epsilon \Gamma'_\alpha \alpha_{\beta\epsilon} \delta_{\gamma\delta} + \frac{1}{3} \Gamma'_\epsilon \Gamma'_\phi \alpha_{\epsilon\phi} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta}
\end{aligned} \tag{2.20}$$

Las transformaciones lineales para los efectos de una rotación del sistema de referencia son dadas en el Apéndice E.

2c. Métodos de Cálculo

Para el cálculo de los vectores y valores propios que aparecen en las ecuaciones de los tensores A y C, hemos usado el método Pariser Parr y Pople con las aproximaciones y parametrizaciones habituales.

Pero es bien sabido que el uso de los orbitales virtuales (O.V.) para construir las funciones que representan los estados excitados del sistema, tienen algunas propiedades poco satisfactorias.

Para comprender esto, es necesario partir de

$$E = 2 \sum_i^N H_i + \sum_{i \neq j}^N (2 J_{ij} - K_{ij}) + \sum_i^N J_{ii} \tag{2.21}$$

ecuación que nos da la energía de un sistema de capa cerrada. Aplicando el principio variacional a esta expresión, encontramos el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$F_i |\Psi_i\rangle = \epsilon_i |\Psi_i\rangle \quad (2.22)$$

con:

$$F_i = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_a} + J_i + \sum_{i \neq j} (2 J_j - K_j) \quad (2.23)$$

donde K_j y J_j son los operadores de intercambio y de Coulomb, respectivamente.

Sin embargo, aplicando la relación:

$$J_{ii} - K_{ii} = 0 \quad (2.24)$$

la expresión para la energía, ec. (2.21), puede ser escrita como:

$$E = 2 \sum_i^N H_i + \sum_{i,j}^N (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.25)$$

y obtener de esta forma, la ecuación de Hartree-Fock:

$$F |\Psi_i\rangle = \epsilon_i |\Psi_i\rangle \quad (2.26)$$

con:

$$F = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_a} + \sum_j (2 J_j - K_j) \quad (2.27)$$

El procedimiento habitual consiste en resolver la ecuación (2.26) en vez de la (2.23), ya que así es necesario construir sólo un operador F . Pero la equivalencia entre las dos ecuaciones es exacta sólo para los orbitales ocupados. Vale decir, la ecuación:

$$(\mathcal{J}_i - \mathcal{K}_i)|\psi_i\rangle = 0 \quad (2.28)$$

no es exacta para los O.V., como ha sido demostrado por S. Huzinaga y coautores /21/.

Por lo que uno debería intentar la solución de la ecuación (2.22). En ese caso, se plantea el problema que los orbitales encontrados son vectores propios de distintos operadores, y debido a esto, no son ortogonales entre sí.

Para resolverlo, S. Huzinaga y coautores /21/ han propuesto el siguiente método:

Supongamos la ecuación a valores propios:

$$\mathbb{R}|\phi_i\rangle = \epsilon_i|\phi_i\rangle \quad (2.29)$$

con \mathbb{R} un operador hermitico. Entonces dividamos el espacio de funciones propias en dos subespacios, por ejemplo A y B, y definamos el siguiente operador:

$$V = (1-P)\underline{Q}(1-P) \quad (2.30)$$

donde \mathbb{P} es el operador de proyección:

$$\mathbb{P} = \sum_i^A |\phi_i\rangle\langle\phi_i| \quad i \in A \quad (2.31)$$

y \mathbb{Q} es un operador hermítico cualquiera.

Entonces definiendo:

$$\mathbb{R}' = \mathbb{R} + \mathbb{V} \quad (2.32)$$

se puede observar, que para un orbital perteneciente al subespacio A:

$$\mathbb{R}'|\phi_i\rangle = \mathbb{R}|\phi_i\rangle = \epsilon_i|\phi_i\rangle \quad (2.33)$$

y para uno perteneciente a B:

$$\mathbb{R}'|\phi_j\rangle = (\mathbb{R} + \mathbb{Q} - \mathbb{P}\mathbb{Q})|\phi_j\rangle = \epsilon_j|\phi_j\rangle \quad (2.34)$$

Por lo que, identificando el subespacio B con el de los O.V. se observa que sus valores propios han sido modificados por la presencia de \mathbb{V} , y siguen siendo ortogonales a los orbitales del subespacio A.

Una comparación de los operadores \mathbb{F} y \mathbb{F}_i , lleva a pensar que una posible elección del operador es:

$$\mathbb{Q} = -\mathbb{J}_i + \mathbb{K}_i \quad (2.35)$$

en general, se ha propuesto /21/ una elección del tipo:

$$Q_i = \alpha J_i + \beta K_i \quad \alpha, \beta \text{ ctes.} \quad (2.36)$$

dependiendo de la transición que uno desee optimizar.

La aplicación de este método en el esquema Pariser, Parr, Pople se da en apéndice D.

2.d. Fuerzas Intermoleculares de largo alcance.

Esta teoría tal como será presentada aquí, ha sido desarrollada por A. D. Buckingham /1, 4, 5, 8/, para la interacción de un par de moléculas, a una distancia lo suficientemente grande como para que el recubrimiento de las nubes electrónicas sea despreciable, y lo suficientemente pequeña como para que los efectos de retardo también sean despreciables.

Bajo estas consideraciones la interacción molecular puede ser tratada como una perturbación al hamiltoniano $H_1^0 + H_2^0$ de las moléculas separadas /6/. De este modo los vectores y valores propios del sistema no perturbado son:

$$|j_1\rangle |j_2\rangle \quad , \quad E_{j_1}^0 + E_{j_2}^0 \quad (2.37)$$

y la perturbación es:

$$\begin{aligned} H' &= \sum_{i_1, i_2} \frac{e_{i_1} e_{i_2}}{R_{i_1, i_2}} = q_2 \phi_2 - \mu_{2\alpha} F_{2\alpha} - \frac{1}{3} \Theta_{2\alpha\beta} F_{2\alpha\beta} - \dots \\ &= q_1 \phi_1 - \mu_{1\alpha} F_{1\alpha} - \frac{1}{3} \Theta_{1\alpha\beta} F_{1\alpha\beta} - \dots \end{aligned} \quad (2.38)$$

donde los índices 1 y 2 están indicando las moléculas, $R_{i_1 i_2}$ es la distancia desde la carga e_{i_1} a la carga e_{i_2} , y $\mu_{1\alpha}$, $\mu_{2\alpha}$, $\Theta_{1\alpha\beta}$, $\Theta_{2\alpha\beta}$ son los momentos dipolares y cuadripolar de las moléculas 1 y 2 respectivamente. ϕ_2 es el potencial eléctrico en el origen de la molécula 2 debido a la distribución de cargas de la molécula 1, y:

$$F_{2\alpha} = -\nabla_{\alpha} \phi_2 \quad , \quad F_{2\alpha\beta} = -\nabla_{\alpha} \nabla_{\beta} \phi_2 \quad (2.39)$$

son la componente α del campo eléctrico y la componente $\alpha\beta$ del gradiente del campo eléctrico en el origen de la molécula 2.

Entonces, usando la expansión del potencial dada anteriormente, podemos escribir la perturbación como una serie multipolar:

$$\begin{aligned} H' = & T_2 q_1 q_2 + T_{2\alpha} (q_1 \mu_{2\alpha} - q_2 \mu_{1\alpha}) + T_{2\alpha\beta} \left(\frac{1}{3} q_1 \Theta_{2\alpha\beta} + \frac{1}{3} q_2 \Theta_{1\alpha\beta} - \right. \\ & \left. - \mu_{1\alpha} \mu_{2\beta} \right) + T_{2\alpha\beta\gamma} \left(\frac{1}{15} q_1 Q_{2\alpha\beta\gamma} - \frac{1}{15} q_2 Q_{1\alpha\beta\gamma} - \frac{1}{3} \mu_{1\alpha} \Theta_{2\beta\gamma} + \frac{1}{3} \mu_{2\alpha} \Theta_{1\beta\gamma} \right) + \dots \end{aligned} \quad (2.40)$$

donde los tensores T están definidos como:

$$\begin{aligned} T_2 &= R^{-1} \\ T_{2\alpha} &= \nabla_{\alpha} R^{-1} \\ T_{2\alpha\beta} &= \nabla_{\alpha} \nabla_{\beta} R^{-1} \\ T_{2\alpha\beta\gamma\dots} &= \nabla_{\alpha} \nabla_{\beta} \nabla_{\gamma} \dots R^{-1} \end{aligned} \quad (2.41)$$

con R el vector que va desde el origen 1 al origen 2. Según esta definición de los tensores T, se puede observar que el tensor de orden n es proporcional a $R^{-(n+1)}$, por lo tanto la serie

de la ec. (2.40) es rápidamente convergente si R es grande en comparación a las dimensiones moleculares.

Ahora, usando teoría de perturbación se encuentra que /1, 4/, la energía electrostática debida a la interacción de la molécula 1 en el estado n_1 y la molécula 2 en el estado n_2 , caracterizadas por sus momentos multipolares permanentes, viene dada por:

$$\begin{aligned}
 U_{elec}^{(n_1, n_2)} &= \langle n_1 n_2 | H' | n_1 n_2 \rangle \\
 &= T_2 q_1 q_2 + T_{2\alpha} (q_1 \mu_{2\alpha}^{(n_2)} - q_2 \mu_{1\alpha}^{(n_1)}) + T_{2\alpha\beta} \left(\frac{1}{3} q_1 \Theta_{2\alpha\beta}^{(n_2)} + \frac{1}{3} q_2 \Theta_{1\alpha\beta}^{(n_1)} - \right. \\
 &\quad \left. - \mu_{1\alpha}^{(n_1)} \mu_{2\beta}^{(n_2)} \right) + T_{2\alpha\beta\gamma} \left(\frac{1}{3} \mu_{2\alpha}^{(n_2)} \Theta_{1\beta\gamma}^{(n_1)} - \frac{1}{3} \mu_{1\alpha}^{(n_1)} \Theta_{2\beta\gamma}^{(n_2)} + \frac{1}{15} q_1 \Omega_{2\alpha\beta\gamma}^{(n_2)} - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{15} q_2 \Omega_{1\alpha\beta\gamma}^{(n_1)} \right) + T_{2\alpha\beta\gamma\delta} \left(\frac{1}{9} \Theta_{1\alpha\beta}^{(n_1)} \Theta_{2\gamma\delta}^{(n_2)} + \frac{1}{15} \mu_{1\alpha}^{(n_1)} \Omega_{2\alpha\beta\gamma}^{(n_2)} - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{15} \mu_{2\alpha}^{(n_2)} \Omega_{1\alpha\beta\gamma}^{(n_1)} + \dots \right) + \dots \quad (2.42)
 \end{aligned}$$

donde el significado de las variables involucradas en el mismo dado anteriormente y los índices (n_1) y (n_2) están indicando el estado de cada molécula.

La energía de inducción debida a la distorsión que se produce en la nube electrónica de una molécula a causa de los momentos multipolares permanentes de la otra, viene dada por la corrección de segundo orden y tiene la siguiente forma /4/:

$$\begin{aligned}
 U_{ind}^{(n_1, n_2)} &= \sum_{j_1 \neq n_1} \frac{|\langle n_1 n_2 | H' | j_1 n_2 \rangle|^2}{E_{j_1}^0 - E_{n_1}^0} - \sum_{j_2 \neq n_2} \frac{|\langle n_1 n_2 | H' | n_1 j_2 \rangle|^2}{E_{j_2}^0 - E_{n_2}^0} \\
 &= U_{ind}^{(n_1)} + U_{ind}^{(n_2)} \quad (2.43)
 \end{aligned}$$

con:

$$U_{ind}^{(n_1)} = -\frac{1}{2} \alpha_{1\alpha\beta}^{(n_1)} F_{1\alpha}^{(n_2)} F_{1\beta}^{(n_2)} - \frac{1}{3} A_{1\alpha\beta\gamma}^{(n_1)} F_{1\alpha}^{(n_2)} F_{1\beta\gamma}^{(n_2)} - \frac{1}{6} C_{1\alpha\beta\gamma\delta}^{(n_1)} F_{1\alpha\beta}^{(n_2)} F_{1\gamma\delta}^{(n_2)} - \dots \quad (2.44)$$

en que $F_{1\alpha}^{(n_2)}$ y $F_{1\alpha\beta}^{(n_2)}$ son el campo eléctrico y el gradiente del campo en el origen 1 debido a los momentos permanentes de 2, y vienen dados por:

$$F_{1\alpha}^{(n_2)} = -T_{1\alpha} q_2 + T_{1\alpha\beta} \mu_{2\beta}^{(n_2)} - \frac{1}{3} T_{1\alpha\beta\gamma} \odot_{2\beta\gamma}^{(n_2)} + \dots \quad (2.45a)$$

$$F_{1\alpha\beta}^{(n_2)} = -T_{1\alpha\beta} q_2 + T_{1\alpha\beta\gamma} \mu_{2\gamma}^{(n_2)} - \frac{1}{3} T_{1\alpha\beta\gamma\delta} \odot_{2\gamma\delta}^{(n_2)} + \dots \quad (2.45b)$$

Los restantes términos de la corrección de segundo orden, nos dan la energía de dispersión, la cual tiene la siguiente forma/4/:

$$\begin{aligned} U_{disp}^{(n_1, n_2)} &= - \sum_{j_1 \neq n_1, j_2 \neq n_2} \frac{|\langle n_1, n_2 | H' | j_1, j_2 \rangle|^2}{(E_{j_1} - E_{n_1}) + (E_{j_2} - E_{n_2})} \\ &= - \frac{U_1^{(n_1)} U_2^{(n_2)}}{4(U_1^{(n_1)} + U_2^{(n_2)})} \left[T_{2\alpha\beta} T_{2\gamma\delta} \alpha_{1\alpha\gamma}^{(n_1)} \alpha_{2\beta\delta}^{(n_2)} + \frac{2}{3} T_{2\alpha\beta} T_{2\gamma\delta\epsilon} (\alpha_{1\alpha\gamma}^{(n_1)} A_{2\beta\delta\epsilon}^{(n_2)} - \right. \\ &\quad \left. - \alpha_{2\alpha\gamma}^{(n_2)} A_{1\beta\delta\epsilon}^{(n_1)}) + T_{2\alpha\beta\gamma} T_{2\delta\epsilon\phi} \left(\frac{1}{3} \alpha_{1\alpha\delta}^{(n_1)} C_{2\beta\gamma\epsilon\phi}^{(n_2)} + \frac{1}{3} \alpha_{2\alpha\delta}^{(n_2)} C_{1\beta\gamma\epsilon\phi}^{(n_1)} - \frac{2}{9} A_{1\alpha\epsilon\phi}^{(n_1)} A_{2\beta\gamma\delta}^{(n_2)} \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{2}{9} T_{2\alpha\beta} T_{2\gamma\delta\epsilon\phi} A_{1\alpha\gamma\delta}^{(n_1)} A_{2\beta\epsilon\phi}^{(n_2)} + \dots \right] \quad (2.46) \end{aligned}$$

donde, según la aproximación de Unsöld, $U_1^{(n_1)}$ y $U_2^{(n_2)}$ pueden ser el primer potencial de ionización ó la energía de la primera excitación permitida de la molécula correspondiente/6/.

De esta forma, usando las ecuaciones (2.42) a (2.46), podemos evaluar la energía de interacción de largo alcance de un par de moléculas en un estado electrónico cualquiera, para una dada distancia y orientación.

En resumen, se ha presentado la teoría de la interacción de una molécula con un campo eléctrico, dando énfasis a las propiedades de simetría y transformación de las polarizabilidades dipolar-cuadripolar y cuadripolar. También se ha esbozado la teoría de fuerzas intermoleculares de largo alcance. En estos dos puntos ha quedado en claro la importancia de la expansión multipolar, y los objetivos que nos hemos impuesto en este trabajo. Además, aún cuando aquí no ha sido tratada la expansión multipolar puede tener un importante papel en el problema de los corrimientos espectrales debido a efectos de solvente /7/.

Por último, cabe señalar que esta teoría ha sido desarrollada por otros autores en distintas formas, /2, 9, 10, 11/, algunas más generales que la presentada aquí, pero nosotros hemos elegido esta ya que creemos que así es más fácil visualizar nuestros objetivos particulares.

RESULTADOS

Se escogió un conjunto de doce moléculas orgánicas conjugadas, cinco de las cuales contienen heteroátomos N y O. Ellas se muestran en la fig. 2 con sus respectivos ejes de coordenadas, cuyos orígenes son el centro de masas de cada molécula. Todas fueron ubicada en el plano XY y exceptuando el transbutadieno y el benceno se ha escogido el eje Y como el de máxima simetría.

Cada vez que fue posible, se colocó la geometría experimental, las que fueron tomadas de /13/ a excepción del pirrol cuyas coordenadas fueron tomadas de /14/. Además se supuso inicialmente que la geometría no varía al pasar al estado excitado.

Para el cálculo de los vectores y valores propios se usó el método Pariser Parr Pople /29/ con los parámetros empíricos dados en tabla 1, el cálculo se realizó mediante el programa PPP/2 perteneciente al grupo de Química Cuántica.

Se confeccionó el programa cuadripol para evaluar los tensores A y C tanto en estado fundamental como en el primer estado excitado singulete. Los resultados para la polarizabilidad dipolar-cuadripolar se muestran en la tabla 2, y para la polarizabilidad cuadripolar en la tabla 3, donde también se informa el valor medio calculado mediante la ecuación (2.17).

Para una mejor visualización de las variaciones entre el estado fundamental y el primer estado excitado, se ha calculado un parámetro que nos da la diferencia entre los dos estados, nor

malizado con respecto al valor en el estado fundamental (tabla 4 y 5). Posteriormente se muestra la comparación de nuestros valores con otros encontrados en la literatura^{3/}(tablas 6 y 7).

Con el objeto de averiguar la calidad de nuestros vectores propios, se ha calculado la densidad de carga atómica y comparado con otros valores teóricos. Los resultados obtenidos en la molécula de piridina se muestran en la figura 3. A continuación, con el deseo de analizar la dependencia de nuestros valores con respecto a la geometría molecular se calculó y comparó los resultados con geometría ideal y experimental, para un conjunto de cuatro moléculas (tablas 8 a 11).

Posteriormente, para optimizar los orbitales virtuales, se modificó el programa PPP/2 de acuerdo a las ecuaciones del Apéndice D. Se usó el mismo conjunto de parámetros empíricos de la tabla 1. Con estos nuevos vectores y valores propios, se recalcularon los tensores A y C para un conjunto de moléculas, la comparación con los resultados obtenidos anteriormente se da en las tablas 14 a 17.

Finalmente se escribió el programa ALTAZOR, para evaluar la energía de interacción de un par de moléculas. Los valores necesarios para el momento dipolar y la polarizabilidad dipolar, fueron calculados con los programas ~~DIPOLMÓN~~ y ~~POLANOR~~, pertenecientes al grupo de Química Cuántica. Los valores de momento cudripolar fueron tomados de /22/.

De esta forma, se calculó la energía de inducción y de dispersión para los pares benceno-benceno y piridina-piridina, en

una dada orientación y a distintas distancias. Las orientaciones escogidas y los resultados obtenidos se muestran en las figuras 7 a 10 y las tablas 10 y 20. Los valores de energía electrostática fueron tomados de /22/.

Todos los programas computacionales involucrados fueron escritos en lenguaje FORTRAN y procesados en el computador IBM 370/145 del Centro de Computación de la Universidad de Chile.

D I S C U S I O N

Como ya hemos informado, se escogió un conjunto de doce moléculas orgánicas que se muestran en la Fig. 2. Entre las cuales tenemos un grupo de hidrocarburos conjugados que representan los sistemas alternantes más simples. La molécula de azuleno, (no-alternante), ha sido escogida por ser un isómero del naftaleno, y porque sus valores serán útiles en trabajos posteriores del grupo de Química Cuántica. De las moléculas con heteroátomos, se seleccionó un conjunto tal que nos permita estudiar la influencia de la carga nuclear en los resultados obtenidos.

De las moléculas elegidas, sólo las mostradas en la tabla 2 tienen valores distintos de cero para la polarizabilidad dipolar-cuadripolar (tensor A), ya que las restantes poseen centro de inversión. Se puede observar que a excepción del cis-butadieno las otras cinco moléculas pertenecen al grupo puntual C_{2v} , y se han dado sólo las componentes independientes distintas de cero.

Una inspección de la tabla 2 nos muestra que para el estado fundamental la componente XXY decrece a medida que aumenta el número de electrones, llegando a ser negativa para las moléculas anilina y azuleno. La componente YXX es negativa para todas las moléculas a excepción del cis-butadieno, y el valor de la anilina parece ser demasiado alto con respecto al orden de la serie, lo que también ocurre en la componente YYY, en donde los signos se invierten. Además, se puede observar que los valores para furano y pirrol son semejantes.

En el estado excitado se vuelve a observar que la anilina presenta valores que no concuerdan con el orden de la serie. Hay que tomar en cuenta que esta anomalía en la molécula de anilina puede ser ficticia ya que nosotros hemos tomado el nitrógeno en el mismo plano que el anillo de benceno, por lo que la participación de los \bar{e} del nitrógeno en el sistema π ha sido abultada. Esto también podría ser consecuencia de una parametrización no óptima para el heteroátomo.

Es interesante notar, además, que la componente XXY presenta un cambio de signo entre el estado fundamental y el primer estado excitado para las moléculas con heteroátomos. Como nosotros hemos mantenido la geometría constante al pasar al estado excitado, esto se puede deber a una reordenación de la nube electrónica tal que cambia el sentido de su polarización por efecto de un gradiente de campo eléctrico.

Por último, con respecto a los valores de la polarizabilidad dipolar cuadrupolar, cabe hacer notar que es difícil dar una explicación cualitativa de ellos a partir de la estructura de las moléculas, ya que aun no está muy claro el significado físico exacto de este tensor. Únicamente se sabe que de algún modo debe dar cuenta de la distorsión de la nube electrónica debida a la acción conjunta de un campo eléctrico y del gradiente de campo eléctrico.

En la tabla 3 se muestran los valores calculados para la polarizabilidad cuadrupolar (tensor C), donde nuevamente se dieron sólo las componentes independientes no nulas. Se puede observar que tanto el valor medio como las componentes en el estado fundamental y primero excitado, aumentan su valor a

medida que se incrementa el número de electrones.

En el estado fundamental, el gráfico $\langle C \rangle$ vs N , Figura 5, en que N es el número de electrones π , es de la forma:

$$Y = \alpha e^{\beta X} \quad (4.1)$$

con $\alpha = 0,17$ y $\beta = 0,44$. El coeficiente de correlación es igual a 0,91. En el gráfico $\langle C \rangle$ vs M , Figura 6, con M en número de centros atómicos, se obtiene el mismo tipo de curva, ec. (4.1), con $\alpha = 0,18$ y $\beta = 0,45$. El coeficiente de correlación es igual a 0,94.

Este aumento con el número de electrones, pareciera desprenderse de las ecuaciones (2.10) a (2.13), ya que las sumas van hasta dicho número, por lo que al aumentar éste, aumenta el número de términos a sumar.

De la tabla 3, también se puede observar, que existe una clara diferencia entre los valores para cis y transbutadieno, lo que demuestra la influencia de la geometría, ya que esta es la única diferencia fundamental entre las dos moléculas (la influencia de la geometría será discutida en mayor detalle posteriormente). Además esto se respalda en el hecho que los valores medios son semejantes.

Al igual que para el tensor A , los valores para furano y pirrol son parecidos. Esto en principio puede parecer extraño ya que se sabe que estas dos moléculas tienen propiedades bastante diferentes. Sin embargo ello es consecuencia del átomo de

hidrógeno sobre el nitrógeno y como nuestro método de cálculo cae bajo el esquema de separación sigma-pi, no hemos considerado en forma explícita la presencia de aquel, con lo cual la semejanza parece justificarse.

Entre piridina y anilina es interesante notar que en el estado fundamental los valores para anilina son bastante más alto, sucediendo a la inversa en el estado excitado, lo que puede ser causado por una distinta redistribución de cargas al ocurrir la excitación. También puede verse que los valores para pirazina y benceno son parecidos, lo que estaría implicando que en la pirazina la acción de los dos nitrógenos se anula por quedar estos en posición para.

Por último, se puede notar que en la serie benceno, nafaleno y antraceno, observamos un comportamiento homogéneo con un marcado aumento de los valores desde benceno a antraceno.

En las tablas 4 y 5 se ha calculado para ambas variables, un parámetro η_{10} con el objeto de obtener una mejor visión de la magnitud y del sentido del cambio entre los dos estados electrónicos involucrados. En el caso de C_{sp^2} se observa que de las moléculas con heteroátomos la piridina es la única con valor positivo, posiblemente a consecuencia del cambio del signo del momento cuadrupolar. En general se ve que el valor absoluto de η_{10} , presenta valores semejantes, entre 0,22 y 0,69, lo que podría implicar que el cambio con la excitación es homogéneo en la serie expuesta.

En el caso de η_{10} para el tensor A no se observa la misma

lógica en los valores, lo que puede deberse a que no poseemos una expresión para el valor medio, por lo cual el cálculo de η_{10} se ha realizado sobre las componentes. Al respecto hay que hacer hincapié que el valor medio C es el escalar que define completamente al tensor C para especies de simetría es férica, y como en ese caso el tensor A es nulo, no se puede disponer de una expresión análoga para la polarizabilidad dipolar-cuadripolar.

Se realizó una búsqueda bibliográfica sistemática con la intención de encontrar otros valores con los cuales comparar. No se encontró referencias de métodos experimentales para me dir estas propiedades /1/, quizás debido a esto, no ha existido mayor interés en realizar cálculos teóricos, sólo se en contró un cálculo de McLean y Yoshimine /12/ para moléculas triatómicas lineales, mediante un método Hartee-Fock extendido. Unicamente A. Schweig /3/ ha intentado un cálculo teórico para sistemas orgánicos conjugados en el estado fundamental, me diante una técnica variacional.

La comparación con nuestros valores se muestran en las tablas 6 y 7. Para el tensor C (tabla 7) la comparación es posible para un conjunto de cinco moléculas, y puede apreciar se que dentro del grado de aproximación de los cálculos, existe una buena concordancia entre ambos métodos, excepto para el transbutadieno. En la tabla 6 se compara el tensor A para el azuleno y la concordancia no es buena. Pero como los valo res dados por A. Schweig no están referidos al centro de masas, para realizar la comparación hemos trasladado sus valores a dicho centro mediante las ecuaciones (2.19), (2.20) y los valores de $\alpha_{\alpha\beta}$ dados por el mismo autor. En la tabla 8 se

dan los valores informados por A. Schweig y sus respectivos valores trasladados, de donde se observa que los dos tensores resultan fuertemente dependientes de la elección del origen de coordenadas. Ahora, como al efectuar la traslación hemos tomado valores de $\alpha_{\alpha\beta}$ que también son aproximados, el uso de las ecuaciones (2.19), (2.20) está introduciendo nuevas aproximaciones, las que podrían estar justificando la mala concordancia en la molécula de azuleno.

En el caso del transbutadieno, el problema implica una rotación de los ejes cartesianos /3/, la cual ha sido realizada con las ecuaciones dadas en el Apéndice E. Los resultados iniciales informados por A. Schweig y sus valores ya transformados se muestran en la tabla 9, se puede observar, al igual que en caso anterior, que existe una clara dependencia con respecto a la orientación del sistema de referencia. La justificación de la mala concordancia con nuestros valores, nuevamente está en el uso de valores aproximados en las ecuaciones de transformación.

Debido a que la falta de datos con los cuales comparar nos impide sacar mayores conclusiones sobre la exactitud de nuestros números y como desde las ecuaciones para A y C, sabemos que dependen básicamente de la carga de cada centro atómico y de la geometría molecular. Hemos calculado las densidades de carga según nuestra función de onda del estado fundamental, y comparado con otros cálculos con el objeto de evaluar la calidad de los vectores propios usados. Los resultados para la piridina se muestran en la fig. 3, donde se puede observar que nuestros resultados están cercanos al promedio de

todos los otros cálculos, concordando con los signos, que son los esperados cualitativamente por resonancia. Además se ve que la dependencia con la geometría es muy leve, por lo que se pueden analizar como efectos separados. Por último, a la luz de estos resultados podemos pensar que nuestros vectores propios caen dentro de los márgenes de exactitud aceptados.

Para analizar la dependencia con respecto a la geometría, hemos realizado cálculos con geometría ideal y experimental en un conjunto de cuatro moléculas. Los resultados se muestran en las tablas 10 a 12. En todas las moléculas consideradas, las variaciones entre las coordenadas ideales y experimentales están en el rango de 0,002 a 0,195 Å, y se observa que en todos los casos el tensor A muestra grandes variaciones, incluso existen cambios de signo. En el tensor C sucede lo mismo, aun cuando no con tanta intensidad. Por lo que nos parece lógico pensar, que al menos para los sistemas π , las polarizabilidades dipolar cuadrupolar y cuadrupolar son fuertemente dependientes de la geometría molecular.

Se calculó los vectores y valores propios con O.V. modificado para un conjunto de cinco moléculas, y la comparación de los valores del tensor A mostrados anteriormente con los recalculados, se muestran en las tablas 14 y 15. De las moléculas elegidas sólo las mostradas tienen valores no nulos, y se puede observar que los valores con O.V. modificados son en todos los casos mayores en magnitud, a excepción de la componente XXY de la anilina. Este aumento de los valores podría explicarse por el hecho que los O.V. modificados bajan considerablemente su energía (como un ejemplo en la tabla 18 se muestran los valores para la molécula de anilina), y como de las ecua-

ciones (2.12) y (2.13) se observa que el tensor A es inversamente proporcional a una diferencia de energía entre los orbitales ocupados y los virtuales, parece lógico suponer que al disminuir la energía de estos últimos, el tensor A sea mayor.

Además es interesante notar, que en los valores con O.V. modificados se mantiene el cambio de signo de la componente XXY al pasar al estado excitado.

En las tablas 16 y 17 se comparan los valores para el tensor C y se vuelve a observar que los valores con O.V. modificados son más elevados. En el estado fundamental se puede notar que la molécula de benceno presenta diferencias demasiado grandes en comparación a las restantes moléculas, posiblemente como una consecuencia de los niveles degenerados.

En general, es interesante destacar que los valores con O.V. modificados son entre un 5% y un 60% mayores que los valores iniciales, tanto para el estado fundamental como para el primer estado excitado singulete. Lo que nos está demostrando la dependencia de los tensores A y C con respecto a los vectores y valores propios usados en el cálculo.

Finalmente, se ocupó los valores de las polarizabilidades dipolar cuadrupolar y cuadrupolar ya evaluados, para calcular la energía de dispersión e inducción de largo alcance en los pares benceno-benceno y piridina-piridina, en la orientación que se muestra en las figuras 7 y 8. La distancia de separación en el eje Z se varió desde 5 Å a 30 Å, en intervalos de 5 Å. Los valores de polarizabilidad usados se muestran en

la tabla 19, y para el cálculo de la energía de interacción total, se usó los valores de energía electrostática de /22/. En las tablas 20 y 21 se da los resultados obtenidos, y en el caso del benceno, la comparación con otros valores encontrados en la literatura /24/. En las figuras 9 y 10 se muestran las curvas obtenidas.

Para la interacción entre dos bencenos (tabla 20 y figura 9) la energía de inducción es cero, y en principio la concordancia de nuestros valores de energía de dispersión con los de A. Schweig^{/24/} no es buena, estos últimos son alrededor del 40% de los nuestros. Pero se puede mostrar, que esta diferencia es básicamente consecuencia de una distinta parametrización en la aproximación de Unsöld (ver ec. (2.46)). Nosotros hemos tomado en el benceno $U_1 = U_2 = 11.27$ eV que corresponde a la energía de la primera excitación permitida, calculada con nuestros valores propios iniciales. A. Schweig usó el valor de 6.2 eV lo que es solamente un 55% del nuestro. Por lo que si la parametrización de U fuese idéntica, la diferencia de valores sería alrededor del 15%, lo que es aceptable dentro de las aproximaciones de los métodos de cálculo.

De la tabla 20 también se puede observar, que la energía de dispersión en valor absoluto es menos de un 10% de la energía electrostática, lo que nos permite suponer que la serie de perturbación debe converger en forma rápida, además en la figura 9 se ve que la energía de interacción disminuye en forma monótona siendo siempre positiva, y es probable que el valor a una distancia de $5\overset{\circ}{\text{A}}$ no sea confiable debido a que pueden pesar los efectos del recubrimiento de las nubes electrónicas /24/.

Los resultados para el par piridina-piridina son similares (tabla 21 y figura 10), con la diferencia que la energía de inducción es no nula. En este caso se observa, que los valores son más altos que para las moléculas de benceno, lo que debe ser consecuencia del momento dipolar de la piridina. Además es interesante notar que para una distancia de 5 \AA la energía de inducción es mayor que la energía electrostática, lo que nuevamente nos lleva a pensar que a esa distancia los efectos de recubrimiento pueden ser importantes.

En suma, hay que destacar que en el cálculo de la energía de dispersión es importante la elección del parámetro de Unsöld, ya que éste puede hacer variar en forma drástica los valores obtenidos.

Por último, debemos decir, que nuestros cálculos de energía de interacción formarán parte de trabajos posteriores, en los que se intentará calcular la dependencia con respecto a la orientación, que en este caso se mantuvo constante, y usar otras moléculas a otras distancias, para tratar de averiguar el rango de distancias en las cuales esta teoría tiene validez. Por lo que nosotros hemos presentado estos resultados preliminares para demostrar la importancia de las polarizabilidades dipolar cuadrupolar y cuadrupolar en el cálculo de las energías de inducción y dispersión.

CONCLUSIONES

Se calculó la polarizabilidad dipolar cuadripolar A y la polarizabilidad cuadripolar C para el estado fundamental y primer estado excitado singulete del sistema π de algunas moléculas orgánicas conjugadas, mediante teoría de perturbación de Rayleigh-Schrödinger. Para ello se usó la base PPP LCAO. Se realizaron las comparaciones y discusiones mostradas anteriormente, desde donde se puede concluir que:

1. Para la clase de moléculas estudiadas, las polarizabilidades dipolar cuadripolar y cuadripolar resultan ser fuertemente dependientes de la elección del sistema de referencia, tanto para una traslación como para una rotación de los ejes coordenados. Por lo cual creemos conveniente sugerir la implantación de una convención estandar para la elección del sistema de referencia, por ejemplo el centro de masas como origen y el eje Z como el máxima simetría.

2. Nos parece clara la dependencia que tienen estas dos magnitudes con respecto a la geometría molecular, por lo que al respecto el uso de datos experimentales confiables parece ser necesario, y es por esto, que nuestros valores para el primer estado excitado singulete, deben ser tomados tan sólo como una primera aproximación, ya que como ha sido expresado anteriormente, se ha supuesto que las longitudes y ángulos de enlace permanecen invariantes al ocurrir la excitación.

3. La dependencia con respecto a la base de vectores propios empleada también es importante como ha sido demostrado con el uso de orbitales virtuales modificados. Es por eso que creemos que el cálculo con una base mayor que la usada, puede resultar conveniente y beneficioso. Por el momento, el tiempo de computación necesario para realizar tal cálculo parece ser la etapa limitante.

4. Es evidente la necesidad de valores experimentales confiables de estas dos magnitudes, de tal forma que sea posible la comparación entre los números medidos y los calculados.

5. Con respecto al papel que pueden tener los tensores A y C en el cálculo de las interacciones moleculares, ha quedado en evidencia la importancia que éstos tienen en el cálculo de las energías de inducción y dispersión, especialmente en moléculas de alta simetría donde el momento dipolar es cero.

6. Se sugiere explorar en mayor detalle, el tipo de dependencia de estas interacciones con respecto a las polarizabilidades dipolar cuádrupolar y cuádrupolar, y también estudiar la posibilidad de usar estas magnitudes en otro rango de distancias intermoleculares.

BIBLIOGRAFIA

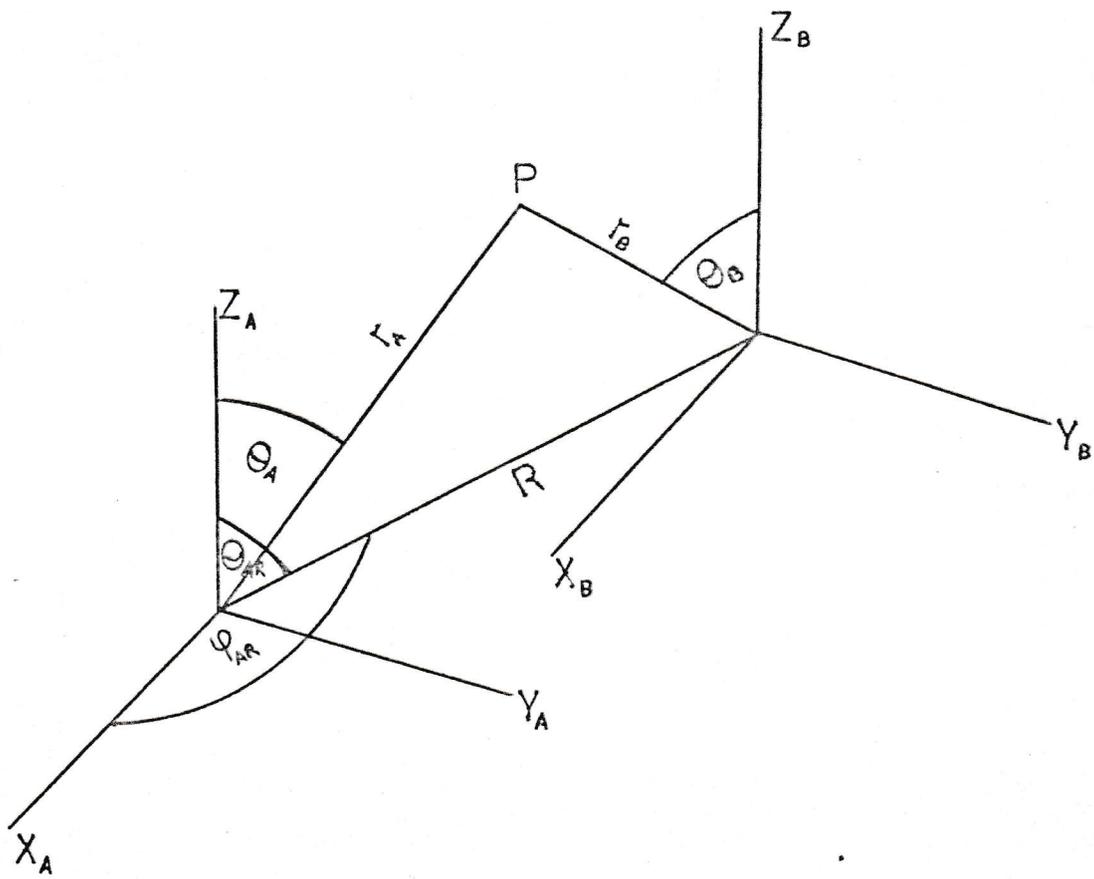
1. A.D. Buckingham, "Permanent and Induced Molecular Moments and Long-Range Intermolecular Forces", *Adv. Chem. Phys.* 12 (1967) 107.
2. A.D. McLean, M. Yoshimine, "Theory of Molecular Polarizabilities", *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 1927.
3. A. Schweig, "Quadrupole Moments and Quadrupole Polarizabilities of Conjugated Systems", *Mol. Phys.* 14 (1968) 533.
4. A.D. Buckingham, "Theory of Long Range Dispersion Forces" *Discuss. Far. Soc.* 40 (1965) 232.
5. A.D. Buckingham, "Molecular Quadrupole Moments", *Quart. Revs.* 13 (1959) 183.
6. H. Margenau, "Van der Waals Forces", *Revs. Mod. Phys.* 11 (1939) 1.
7. A. Schweig, "Solvent effects on the electronic spectra of polar conjugated systems 4-dimethylamino-prop-2-en-1-al, a simple Merocyanine", *Mol. Phys.* 15 (1968) 1.
8. A.D. Buckingham, B.D. Utting, "Intermolecular Forces" *Ann. Rev. Phys. Chem.* 21 (1970) 287.
9. C.G. Gray, "Spherical tensor Approach to multipole expansions. I. Electrostatic interactions". *Can. J. Phys.* 54 (1976) 505.
10. C.G. Gray, B.W.N. Lo, "Spherical tensor theory of molecular moments and polarizabilities". *Chem. Phys.* 14 (1976) 73.
11. D.E. Stogryn, "Electric Induction interactions between molecules through fifth order perturbation theory", *Mol. Phys.* 23, (1972) 897.
12. E.O. Steinborn, K. Ruedenberg, "Solids Spherical Harmonics", *Adv. Quantum Chem.* 7 (1973) 2.
13. H.J.M. Bowen, "Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions", London, The Chemical Soc. Burlington House, W1 (1958).

14. M. Campos, "Constantes de fuerzas Armónicas de la Molécula de Pirrol", Tesis para optar al grado de Licenciado en Química. (1974).
15. M.J.S. Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry" McGraw Hill Co, USA (1969) 383.
16. "Physical Chemistry. Series One. 1, Theoretical Chemistry" Ed. W. Byees, Brown (1972), 93.
17. "Modern Quantum Chemistry, Istanbul Lectures, Part 1", Ed. O. Sinanoglu, (1965), 198.
18. A.D. McLean, M. Yoshimine, "Higher Polarizabilities of linear Molecules", J. Chem. Phys. 46 (1967) 3682.
19. S. Baghavantam, D. Suryanarayana, "Crystal Symmetry and Physical propieties", Application of Group Theory", Acta Cryst. 2 (1949) 21.
20. H.A. Jahn, "Note on the Baghavantam-Suryanarayana, Method of Enumerating the physical constant of Crystals", Acta Cryst. 2 (1949) 30.
21. S. Huzinaga, D. McWilliams, A. Cantú, "Projection Operators in Hartree-Fock Theory", Ad. Quantum Chem 7 (1973) 187.
22. A. Toro. "Cálculo de Momentos cuadripolares pi de Moléculas orgánicas, mediante teoría de perturbación. Estado fundamental y primero excitado singulete". Tesis para optar al grado de Li licenciado en Química (1977).
23. L. Landau, E. Lifshitz, "Curso abreviado de Física Teórica, Libro 1, Mecánica y Electrodinámica". Ed. Mir. (1971), 200.
24. A. Schweig, "Long Range Intermolecular Forces Between Conjugated Systems", Int. J. Quantum Chem. 3 (1969) 823.
25. Ll. Espinoza, "First hyperpolarizabilities calculation of conjugated systems by perturbation theory. Ground state and first singlet excited states", Submitted to Molecular Physics.

26. Ll. Espinoza, P. Fuentealba, A. Toro, "Cálculo de la segunda hiperpolarizabilidad χ en moléculas orgánicas mediante teoría de perturbación. Estado fundamental. VIII Jornadas Chilenas de Química, (1976).
27. A.D. Buckingham, B.J. Orr, "Molecular Hyperpolarizabilities", Quart. Revs. (London), 21 (1967) 195.
28. "Perturbation Theory and its Applications in Quantum Mechanics." Ed. C.H. Wilcox, pg. 278.
29. K. Jug: "On the Development of Semiempirical Methods in the MO Formalism.", Theoret.Chim.Acta 14 (1969) 91.

Figura 1

Sistemas de Coordenadas paralelos y variables necesarias para la traslación de los armónicos esféricos.



Para moléculas planas $\theta_{AR} = \pi/2$

Figura 2

Moléculas usadas, con sus respectivos ejes de referencia.

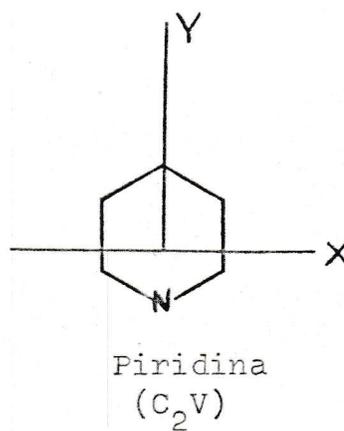
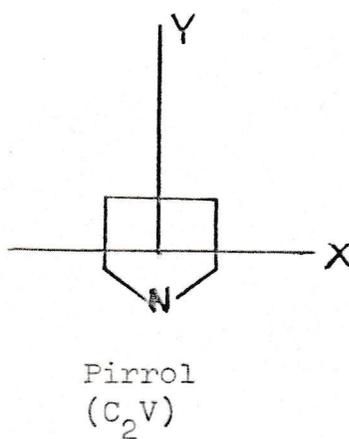
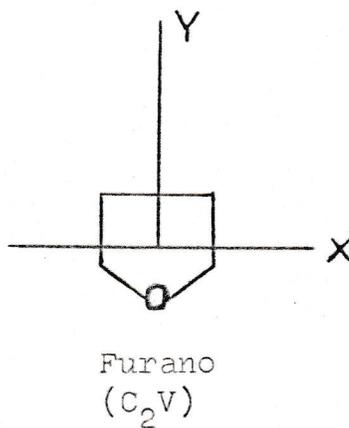
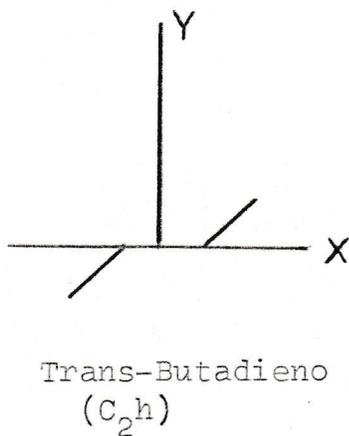
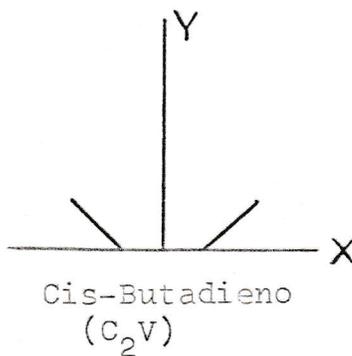
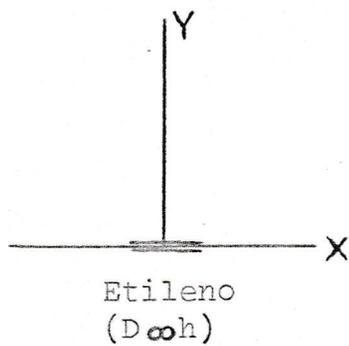
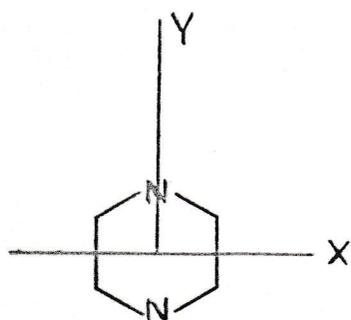
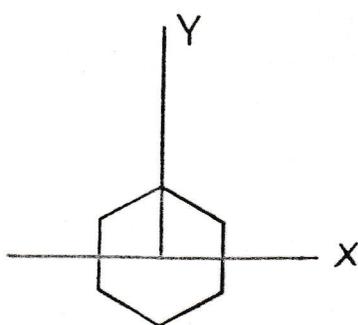


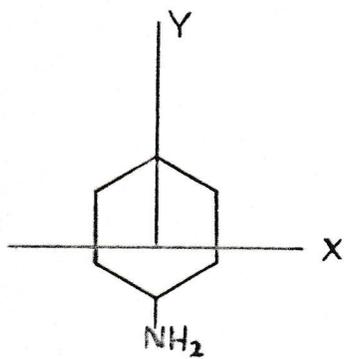
Figura 2 (Continuación)



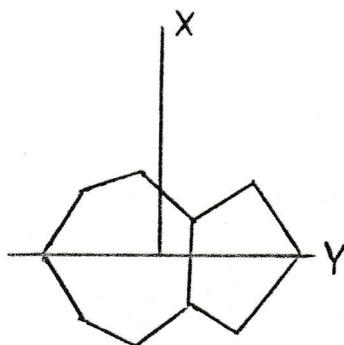
Pirazina
(D_{2h})



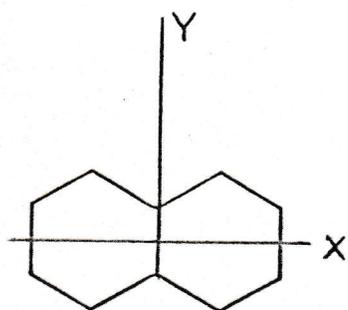
Benceno
(D_{6h})



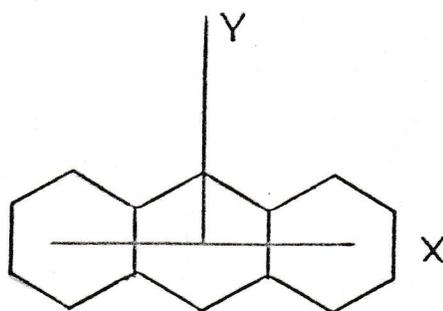
Anilina
(C_{2v})



Azuleno
(C_{2v})



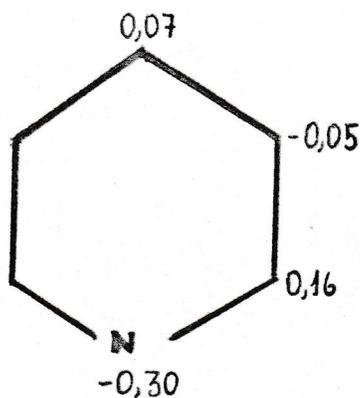
Naftaleno
(D_{2h})



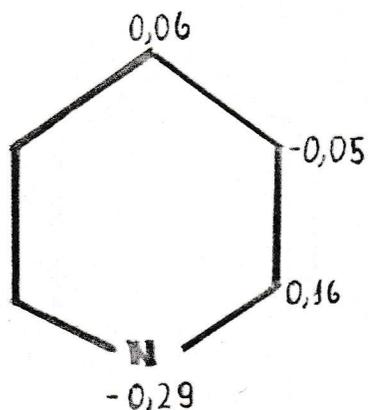
Antraceno
(D_{2h})

Figura 3

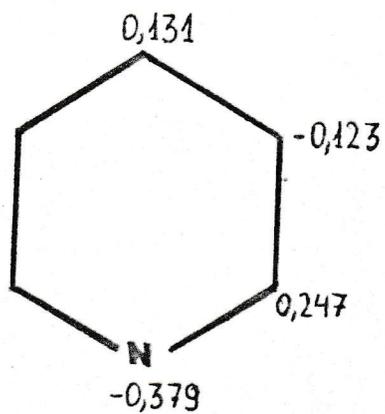
Comparación de distintos cálculos de densidades de carga atómica para la molécula de piridina.



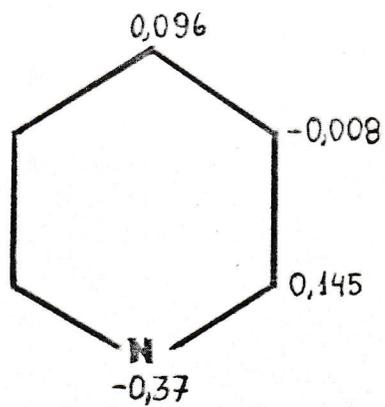
Este trabajo
geo. ideal



Este trabajo
geo. experimental



Método de Pople /15/



Método de Hückel /15/

Figura 4

Rotación de los ejes de Referencia.

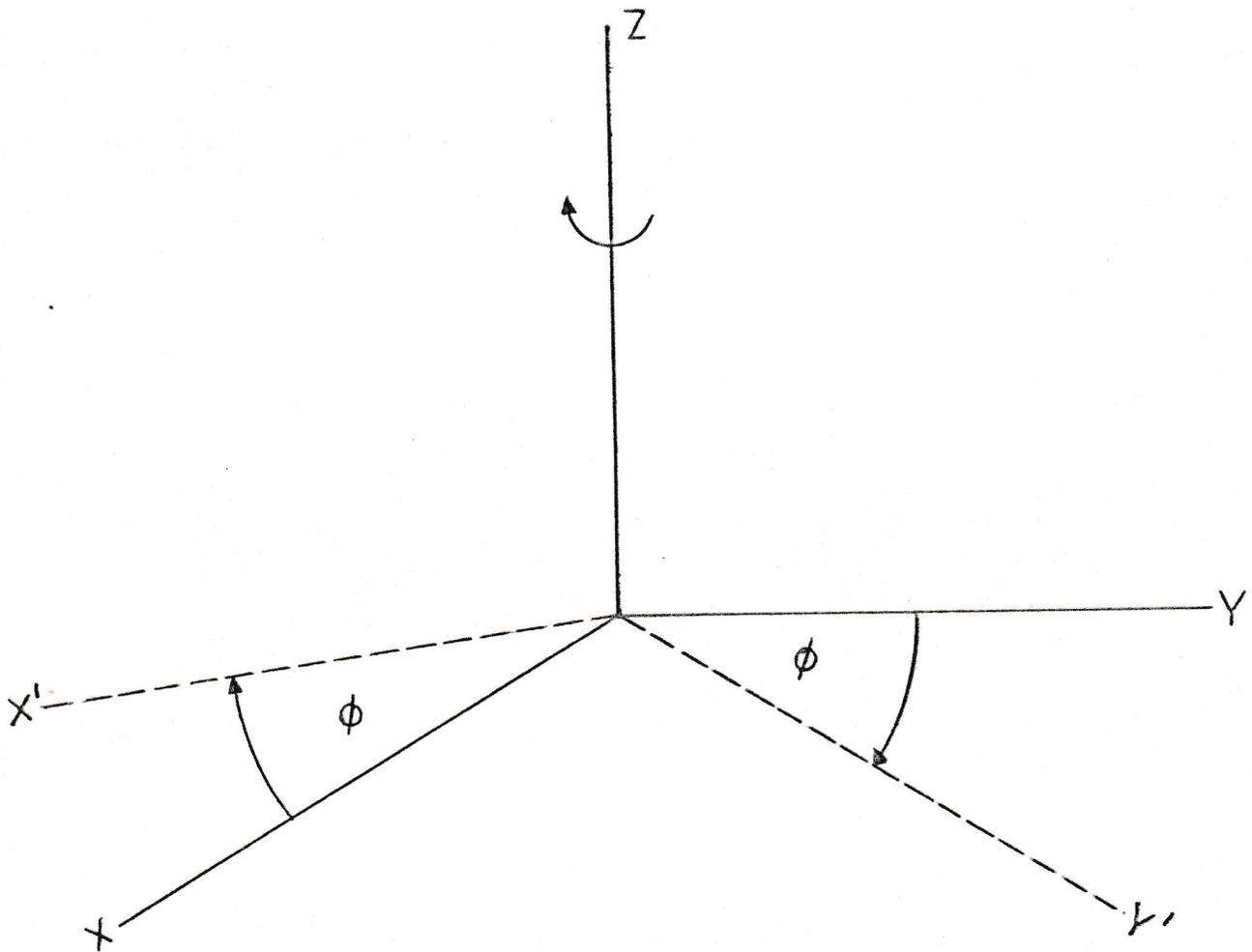


Figura 5

Curva que muestra la variación del valor medio del tensor C con respecto al número de electrones

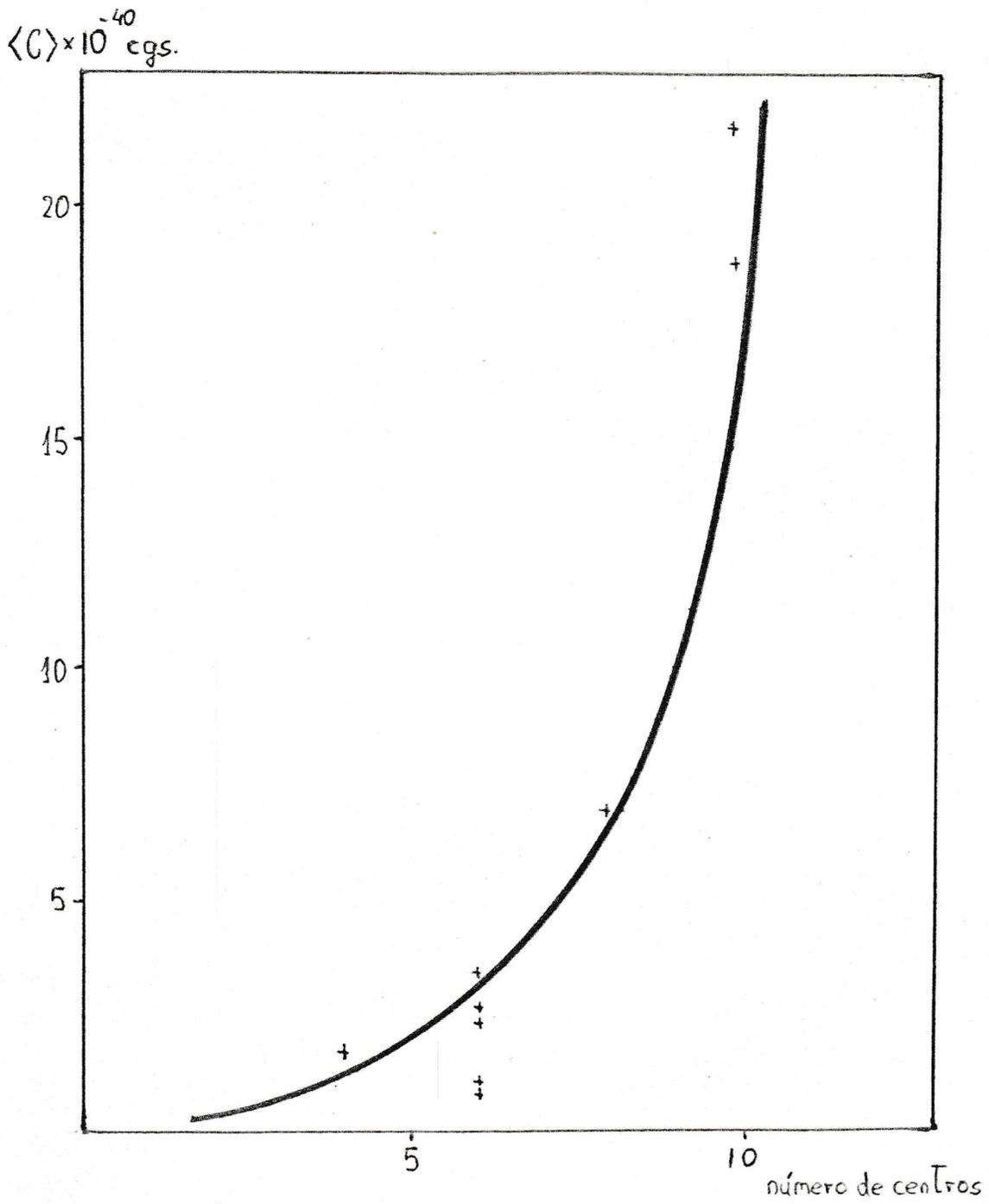


Figura 6

Curva que muestra la variación del valor medio del tensor C con respecto al número de centros atómicos.

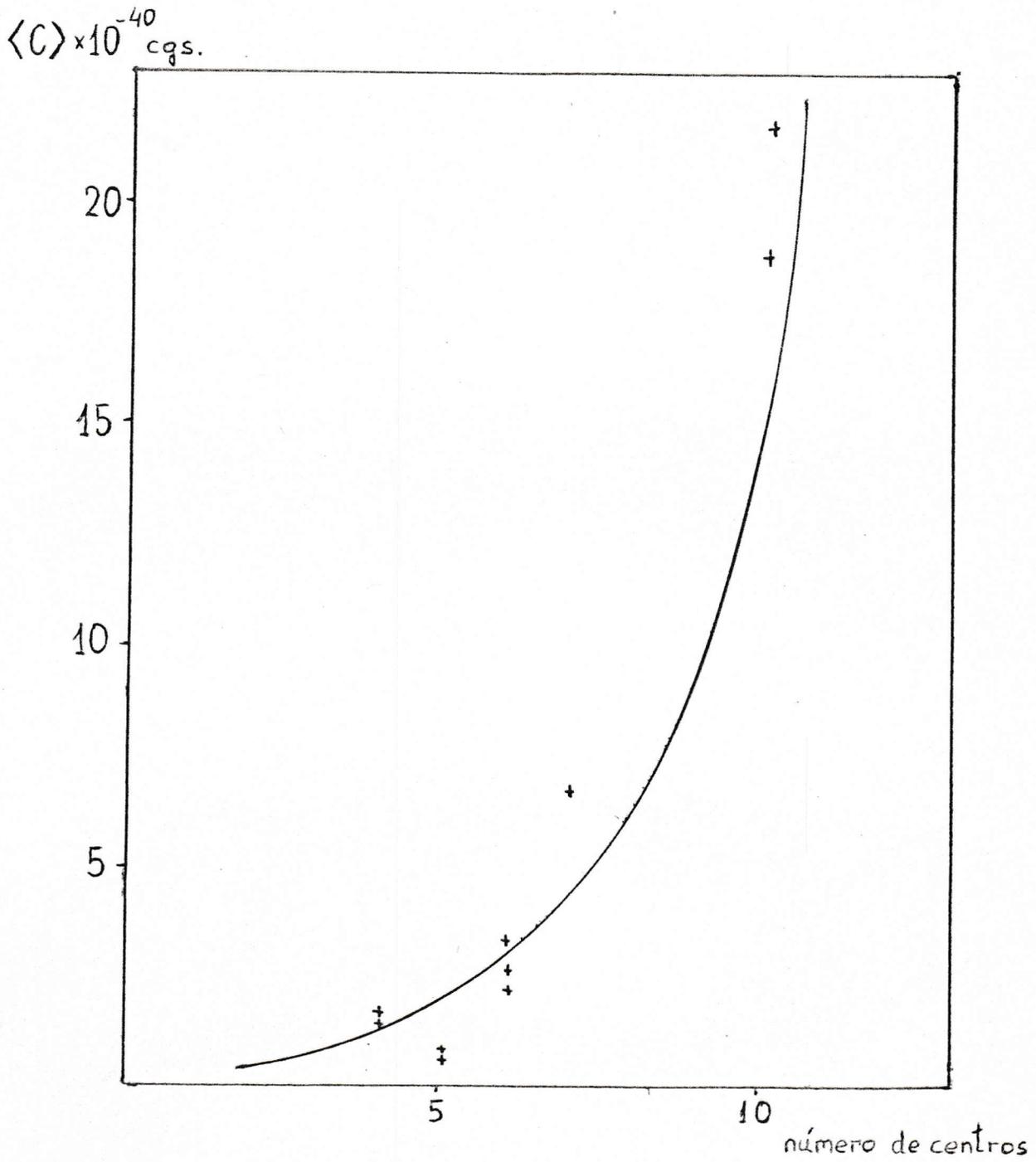


Figura 7

Orientación de las dos moléculas de benceno para el cálculo de la energía de interacción.

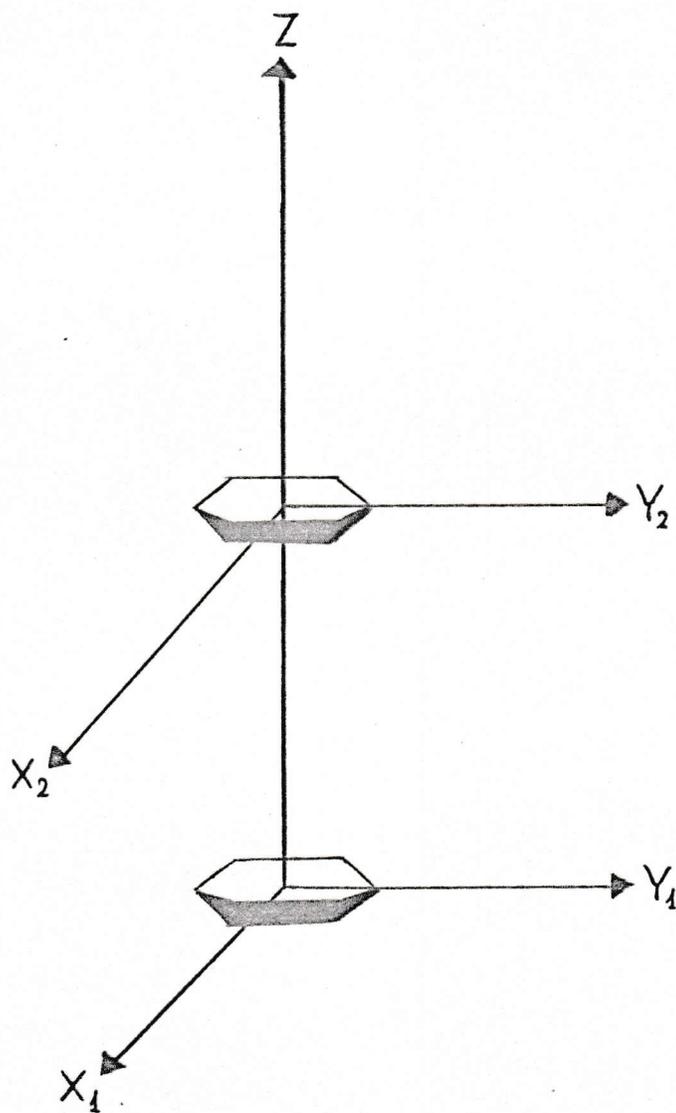


Figura 8

Orientación de las dos moléculas de Piridina para el cálculo de la energía de interacción.

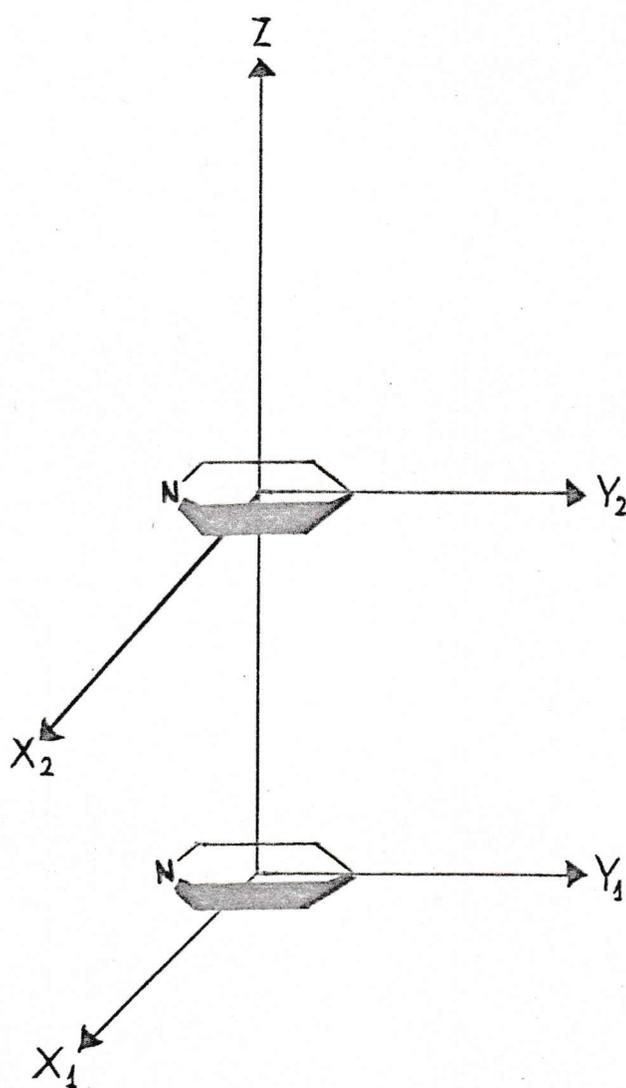


Figura 9

Gráfico de la energía de Interacción con respecto a la distancia intermolecular para dos moléculas de Benceno.

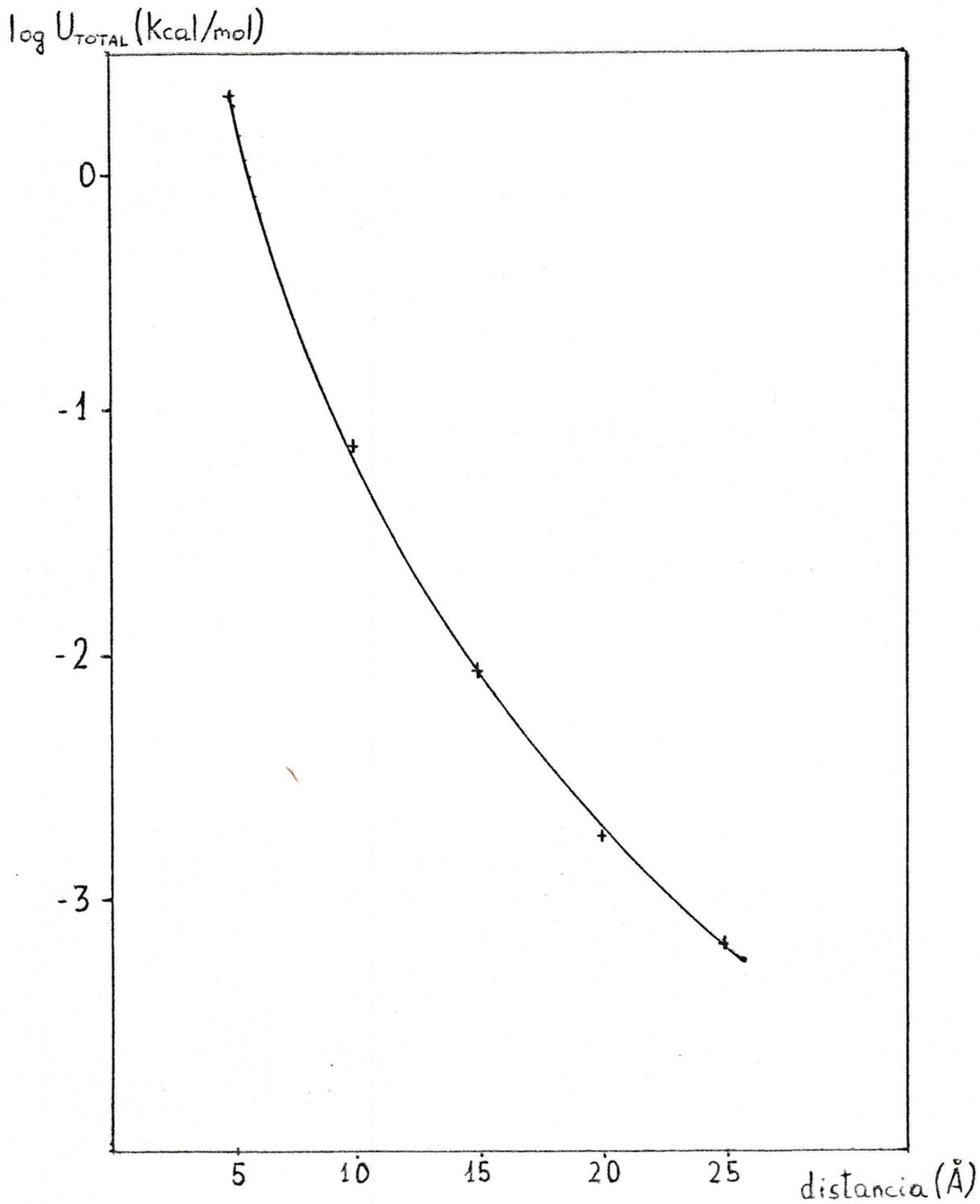


Figura 10

Gráfico de la energía de Interacción con respecto a la distancia intermolecular para dos moléculas de Piridina.

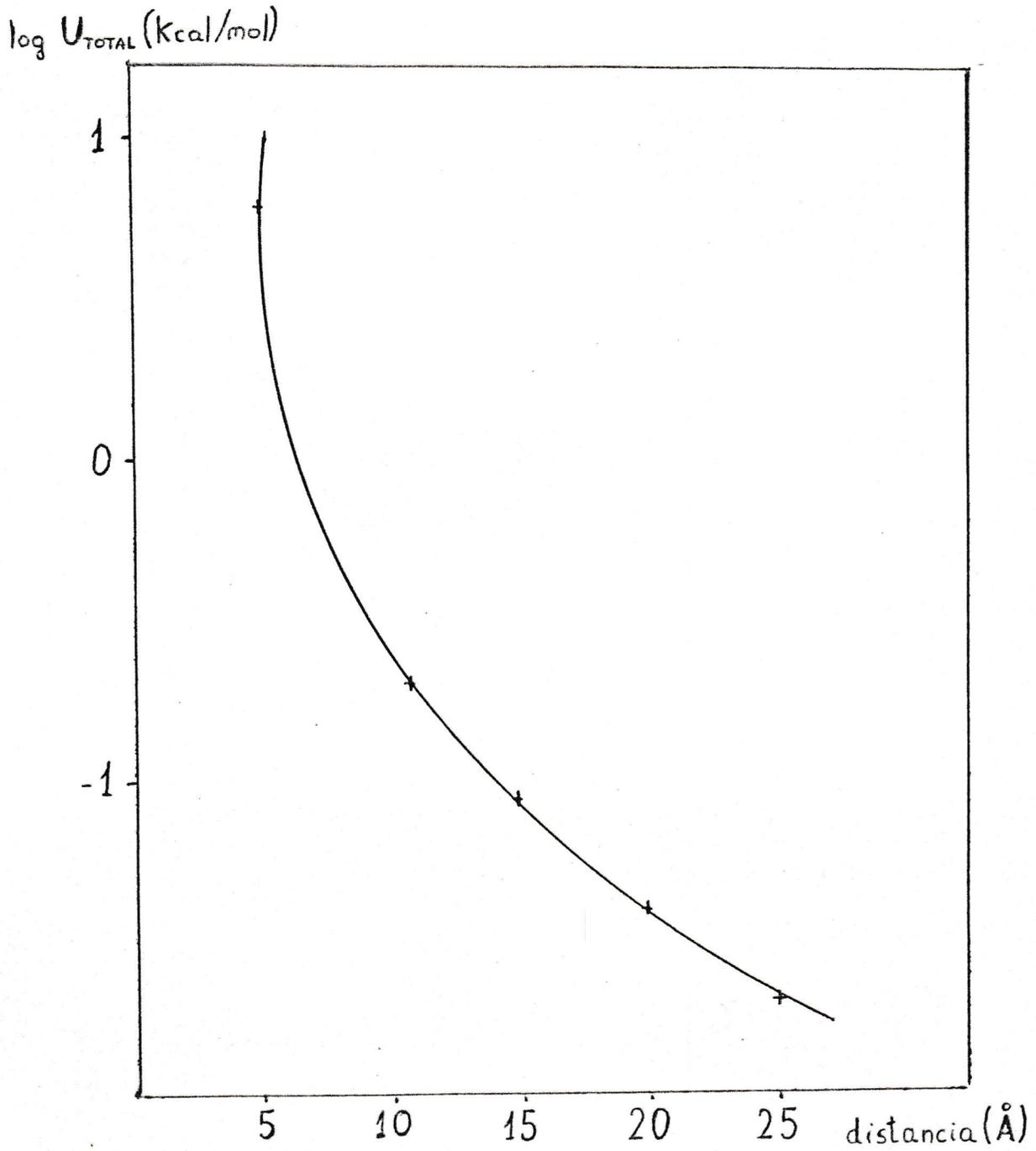


TABLA 1

Parámetros empíricos usados en el Método
Pariser-Parr-Pople

Atomo	α	β
Carbono	-11,22	-2,39
		-2,39
Nitrógeno	-14,63	-2,39
		-2,39
Nitrógeno 2 electrones	-28,16	-2,39
		-2,39
Oxígeno	-17,17	-2,39
		-2,39
Oxígeno 2 electrones	-35,00	-2,39
		-2,39

En eV

TABLA 2

COMPONENTES DEL TENSOR A

		<u>ESTADO FUNDAMENTAL</u>					
		CISBUTA	FURANO	PIRROL	PIRIDINA	ANILINA	AZULENO
XXY		4,68	3,39	4,13	1,32	-2,19	-11,17
YXX		3,68	-1,26	-1,26	-2,26	-19,86	- 9,31
YYY		-1,84	1,41	1,32	3,42	33,23	11,32

1° ESTADO EXCITADO

		<u>SINGULETE</u>					
		CISBUTA	FURANO	PIRROL	PIRIDINA	ANILINA	AZULENO
XXY		6,00	-0,76	-1,06	-0,76	6,15	-3,06
YXX		2,52	-0,57	-0,55	-9,35	-0,92	-10,94
YYY		-1,27	0,34	0,14	12,94	1,74	12,94

En unidades de 10^{-32} cgs

TABLA 3

TENSOR CESTADO FUNDAMENTAL

	ETILENO	CISBUTA	TRANSBUTA	FURANO	PIRROL	PIRIDINA
XXXX	0,0	1,83	0,73	0,42	0,55	4,13
XXYY	0,0	-0,91	0,29	-0,48	-0,57	-5,04
XXXY	0,0	2,93	4,13	1,14	1,34	3,22
YYYY	0,0	1,39	0,11	0,55	0,60	6,19
<C>	0,0	1,63	1,82	0,65	0,78	3,40

-52-

1º ESTADO EXCITADO
SINGULETE

	ETILENO	CISBUTA	TRANSBUTA	FURANO	PIRROL	PIRIDINA
XXXX	0,0	0,91	0,37	0,39	0,51	5,17
XXYY	0,0	-0,46	0,15	-0,45	-0,53	-6,72
XXXY	0,0	1,39	2,07	0,75	0,98	7,05
YYYY	0,0	0,23	0,06	0,52	0,55	8,90
<C>	0,0	0,78	0,91	0,48	0,61	5,76

TABLA 3 (Continuación)

TENSOR C

ESTADO FUNDAMENTAL

	PIRAZINA	BENCENO	ANILINA	AZULENO	NAFTALENO	ANTRACENO
XXXX	3,15	3,35	6,69	14,63	16,20	46,22
XXYY	-3,30	-3,35	-9,66	-20,86	-24,17	-80,65
XYXY	2,85	3,51	5,76	22,44	24,34	76,06
YYYY	3,45	3,35	14,62	31,04	38,01	144,3
<c>	2,46	2,74	6,97	18,90	21,75	74,37

1º ESTADO EXCITADO SINGULETE

XXXX	3,37		2,44	24,50	18,93	57,17
XXYY	-3,52		-2,85	-36,42	-28,46	-102,60
XYXY	4,69		4,18	29,54	34,18	86,11
YYYY	3,69		3,67	56,57	45,84	189,90
<c>	3,29		2,97	29,68	28,19	92,23

En unidades de 10^{-40} cgs.

TABLA 4

VALORES DEL PARAMETRO η_{10} PARA EL TENSOR A

MOLECULA	η_{10YYY}	η_{10XXY}	η_{10YXX}
Cisbuta	-0,31	0,28	-0,32
Pirrol	-0,89	-1,26	-0,56
Furano	-0,76	-1,22	-0,55
Piridina	2,78	-1,56	3,14
Anilina	-0,95	-3,81	-0,95
Azuleno	0,77	-0,73	0,18

$$\eta_{10\alpha\beta\gamma} = \frac{A_{\alpha\beta\gamma}^{(1)} - A_{\alpha\beta\gamma}^{(0)}}{A_{\alpha\beta\gamma}^{(0)}}$$

en unidades de 10^{-32} cgs.

TABLA 5

VALORES MEDIOS DEL TENSOR C Y PARAMETRO η_{10}

MOLECULA	$\langle C \rangle^0$	$\langle C \rangle^1$	η_{10}
CISBUTADIENO	1,63	0,78	-0,52
TRANSBUTADIENO	1,82	0,91	-0,50
PIRROL	0,78	0,61	-0,22
FURANO	0,65	0,48	-0,26
PIRIDINA	3,40	5,76	0,69
PIRAZINA	2,46	3,29	0,33
ANILINA	6,97	2,97	-0,57
AZULENO	18,90	29,68	0,57
NAFTALENO	21,75	28,19	0,30
ANTRACENO	74,37	92,23	0,24

$$\eta_{10} = \frac{\langle C \rangle^1 - \langle C \rangle^0}{\langle C \rangle^0}$$

en unidades de 10^{-40} cgs.

TABLA 6

COMPARACION DE VALORES TEORICOS PARA
EL TENSOR A

Molécula	COMPONENTE	ESTE TRABAJO	A. SCHWEIG*
AZULENO	XXX	11,32	2,62
	YYX	-9,31	-2,57
	XZZ	-2,01	-0,06
	YYX	-11,17	-3,46

En unidades de 10^{-32} cgs

* Ref. /3/ Los valores han sido trasladados al centro de masas (ver Tabla 8).

TABLA 7

COMPARACION DE VALORES TEORICOS PARA EL
TENSOR C

Molécula	Componente	Este trabajo	A. Schweig*
Etileno	XXXX	0,0	0,0
	YYXX	0,0	0,0
	XYYX	0,0	0,0
	YYYY	0,0	0,0
	<C>	0,0	0,0
Transbuta ¹	XXXX	0,73	0,07
	YYXX	0,29	-1,89
	XYYX	4,13	4,01
	YYYY	0,11	0,60
	<C>	1,82	1,74
Benceno	XXXX	3,35	4,35
	YYXX	-3,35	-4,35
	XYYX	3,51	4,35
	YYYY	3,35	4,35
	<C>	2,74	3,48
Azuleno	XXXX	31,04	34,87
	YYXX	-20,86	-17,54
	XYYX	22,44	24,95
	YYYY	14,63	18,86
	<C>	18,10	20,70
Naftaleno	XXXX	38,01	37,26
	YYXX	-24,17	-25,17
	XYYX	24,34	20,70
	YYYY	16,20	18,05
	<C>	21,75	20,34

* Ref. /3/.

¹ Los valores de A. Schweig han sido rotados en 139° (ver tabla 9).

Unidades de 10^{-40} cgs.

TABLA 8

AZULENO

	A*	A ^{CM}		C*	C ^{CM}
XXX	-24,33	2,62	XXXX	42,63	34,87
XYX	10,91	-2,57	YYXX	-27,96	-17,54
XZZ	13,42	-0,06	XYXY	29,6	24,95
YYX	-13,90	-3,46	YYYY	20,35	18,86

con $r_x = 0,54 \text{ \AA}$, $r_y = 0,0$, $r_z = 0,0$

*Valores informados por A. Schweig /3/.

CM: Valores trasladados al centro de masas

Tensor A en unidades de 10^{-32} cgs

Tensor C en unidades de 10^{-40} cgs

TABLA 9

ROTACION DE LOS VALORES DEL TENSOR C

TRANSBUTADIENO

	C*	C ^{ROT}
XXXX	8,6	0,07
XXYY	-4,3	-1,89
YYYY	2,15	0,60
XYXY	1,6	4,01

* Valores informados por A. Schweig /3/.

ROT: Valores después de efectuada la rotación.

El ángulo de rotación es de 139°.

En unidades de 10^{-40} cgs.

TABLA 10

TRANSBUTADIENO

Coordenadas experimentales ideales				Tensor C				
$\overset{\circ}{\text{A}}$		$\overset{\circ}{\text{A}}$		Est. fundamental 1° estado excitado				
X_I	X_E	Y_I	Y_E	C_I	C_E	C_I	C_E	
-1,48	-1,45	-1,11	-1,15	XXXX	0,73	0,55	0,37	0,28
-0,73	-0,73	0,0	0,0	XYXY	4,13	4,19	2,07	2,10
0,73	0,73	0,0	0,0	XXYY	0,29	0,33	0,14	0,16
1,48	1,45	1,48	1,45	YYYY	0,11	0,19	0,06	0,10
				<c>	1,82	1,82	0,91	0,92

En unidades de 10^{-40} cgs.

TABLA 11

PIRROL

Coordenadas experimentales e ideales		Tensor A				Tensor C							
° A		Est. fundament. 1° est. exc.				Est. funda. 1° est. exc.							
X _E	Y _E	X _E	Y _E	A _{EE}	A _{EE}	A _{EE}	A _{EE}	C _{EE}	C _{EE}	C _{EE}	C _{EE}		
0,0	0,0	0,0	0,0	XXY	-0,46	4,13	0,69	-1,06	XXXX	1,39	0,55	0,78	0,51
-1,12	0,62	0,80	0,80	YXX	0,0	-1,26	0,0	-0,55	XXYY	-1,33	-0,57	-0,74	-0,53
-0,70	1,94	1,94	2,11	YYY	1,39	1,32	0,45	0,14	XXYY	0,0	1,34	0,0	0,98
0,70	1,94	1,94	2,11						YYYY	1,28	0,60	0,71	0,55
1,12	1,13	0,61	0,80						<C>	0,53	0,78	0,30	0,61

Tensor A en unidades de 10⁻³² cgs.

Tensor C en unidades de 10⁻⁴⁰ cgs.

TABLA 12

F U R A N O

Coordenadas experimentales e ideales		Tensor A						Tensor C					
$\overset{\circ}{A}$	$\overset{\circ}{A}$	Est. fundament. 1° est. exc.						Est. funda. 1° est: excit.					
X_E	Y_E	A_E	A_I	A_E	A_I	A_E	C_I	C_E	C_I	C_E	C_I	C_E	
0,0	0,0	XXY	3,52	3,39	-1,03	-0,76	XXXX	0,53	0,42	0,50	0,39	0,39	
-1,12	0,62	YXX	-1,38	-1,26	-0,72	-0,57	XXYY	-0,55	-0,48	-0,53	-0,45	-0,45	
-0,70	1,94	YYY	1,40	1,41	0,36	0,34	XXXY	1,25	1,14	0,96	0,75	0,75	
0,70	1,94						YYY	0,57	0,55	0,55	0,52	0,52	
1,12	0,62						$\langle C \rangle$	0,72	0,65	0,59	0,48	0,48	

Tensor A en unidades de 10^{-32} cgs.

Tensor C en unidades de 10^{-40} cgs.

TABLA 13

P I R I D I N A

Coordenadas experimentales e ideales		Tensor A						Tensor C					
$\overset{\circ}{A}$		Est. fundament. 1° Est. Exc.						Est. funda. 1° est. excit.					
X_I	X_E	Y_I	Y_E	A_I	A_E	A_I	A_E	C_I	C_E	C_I	C_E	C_I	C_E
1,20	1,14	0,0	0,0	XXY	0,19	1,32	0,27	-0,76	XXXX	3,09	4,13	5,06	5,17
0,0	0,0	0,70	0,70	YXX	-0,47	-2,26	-4,67	-9,35	XXYY	-3,16	-5,04	-5,21	-6,72
0,0	0,0	2,09	2,09	YYI	0,62	3,42	3,90	12,94	XYXY	2,91	3,22	8,85	7,05
1,20	1,57	2,78	3,30						YYYY	3,23	6,19	5,36	8,90
2,41	2,28	2,09	2,09						<C>	2,43	3,40	5,62	5,76
2,41	2,28	0,70	0,70										

Tensor A en unidades de 10^{-32} cgs.

Tensor C en unidades de 10^{-40} cgs.

TABLA 14

VALORES DEL TENSOR A CON Y SIN ORBITALES
VIRTUALES MODIFICADOS. ESTADO FUNDAMENTAL

Molécula	Componente	Orb. virtuales	Orb. virt. modif.
Pirrol	XXY	4,13	+4,67
	YXX	-1,26	-1,94
	YYY	1,32	+2,11
Furano	XXY	3,39	3,68
	YXX	-1,26	-2,03
	YYY	1,41	2,34
Anilina	XXY	-2,19	-0,07
	YXX	-19,86	-21,28
	YYY	33,23	35,60

Unidades de 10^{-32} cgs.

TABLA 15

VALORES DEL TENSOR A CON Y SIN ORBITALES
VIRTUALES MODIFICADOS. ESTADO EXCITADO

Molécula	Componente	Orb. virtuales	Orb. virt. modif.
Pirrol	XXY	-1,06	-2,13
	YXX	-0,55	-1,14
	YYY	0,14	+0,51
Furano	XXY	-0,76	-1,73
	YXX	-0,57	-1,21
	YYY	0,34	0,83
Anilina	XXY	6,15	8,57
	YXX	-0,92	-1,17
	YYY	1,74	1,93

Unidades de 10^{-32} cgs.

TABLA 16

VALORES DEL TENSOR C CON Y SIN ORBITALES
VIRTUALES MODIFICADOS. ESTADO FUNDAMENTAL

Molécula	Componente	Orb. virtuales	Orb. virt. modif.
Transbutadieno	XXXX	0,73	1,24
	XXYY	0,29	0,49
	XYXY	4,13	7,00
	YYYY	0,11	0,19
	<c>	1,82	3,57
Pirrol	XXXX	0,55	0,74
	XXYY	-0,57	-0,79
	XYXY	1,34	1,96
	YYYY	0,60	0,87
	<c>	0,78	1,10
Furano	XXXX	0,42	0,65
	XXYY	-0,48	-0,75
	XYXY	1,14	1,63
	YYYY	0,55	0,86
	<c>	0,65	0,96

TABLA 16 (Continuación)

Molécula	Componente	Orb. virtuales	Orb. virt. modif.
Benceno	XXXX	3,35	11,37
	XXYY	-3,35	-11,37
	XYXY	3,51	8,60
	YYYY	3,35	11,37
	<c>	2,74	7,99
Anilina	XXXX	6,69	8,31
	XXYY	-9,66	-11,50
	XYXY	5,76	7,77
	YYYY	14,62	16,84
	<c>	6,97	8,14

En unidades de 10^{-40} cgs.

TABLA 17

VALORES DEL TENSOR C CON Y SIN ORBITALES
VIRTUALES MODIFICADOS. ESTADO EXCITADO.

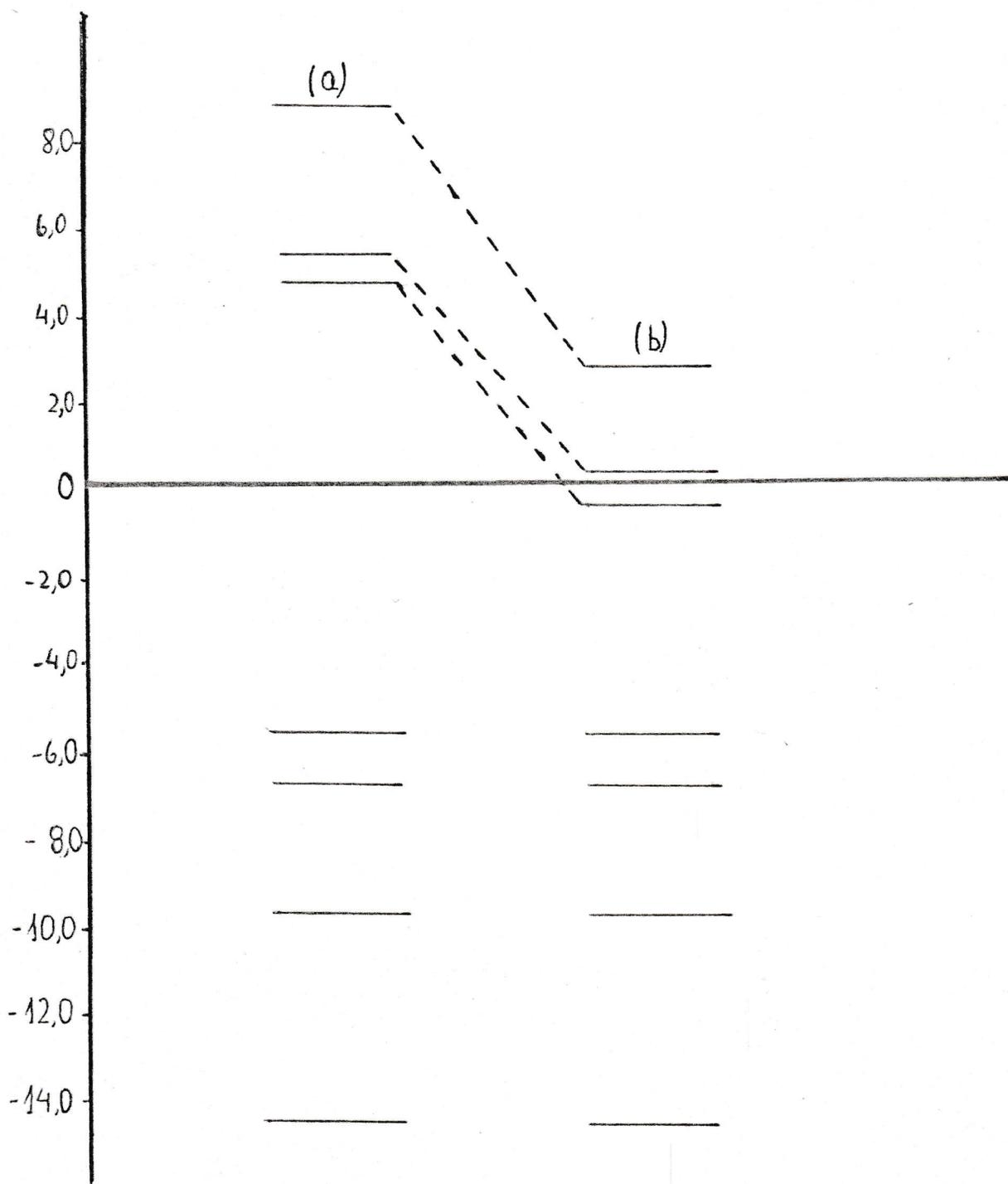
Molécula	Componente	Orb. virtuales	Orb. virt. modif.
Transbutadieno	XXXX	0,37	0,62
	XXYY	0,15	0,24
	XYXY	2,07	3,50
	YYYY	0,06	0,10
	<C>	0,91	1,79
Pirrol	XXXX	0,51	0,75
	XXYY	-0,53	-0,80
	XYXY	0,98	1,72
	YYYY	0,55	0,87
	<C>	0,61	1,01
Furano	XXXX	0,39	0,69
	XXYY	-0,45	-0,79
	XYXY	0,75	1,37
	YYYY	0,52	0,91
	<C>	0,48	0,87

TABLA 17 (Continuación)

Molécula	Componente	Orb. virtuales	Orb. Virt. Modif.
Anilina	XXXX	2,44	3,96
	XXYY	-2,85	-4,54
	XYXY	4,18	6,28
	YYYY	3,67	5,69
	<C>	2,97	4,44

En unidades de 10^{-40} cgs.

TABLA 18 COMPARACION DE NIVELES DE ENERGIA CON Y SIN ORBITALES VIRTUALES MODIFICADOS PARA LA MOLECULA DE ANILINA.



(a): Orbitales Virtuales no Modificados.

(b): Orbitales Virtuales Modificados.

TABLA 19

VALORES DE POLARIZABILIDAD DIPOLAR
 USADOS EN EL CALCULO DE LA ENERGIA DE INTERACCION

Molécula	Componentes	Valor
Benceno	XX	4,4
	YY	4,8
Piridina	XX	4,9
	YY	4,8

En unidades de 10^{-24} cgs.

TABLA 20

COMPARACION DE VALORES DE ENERGIA DE INTERACCION
ENTRE DOS MOLECULAS DE BENCENO (En Kcal/mol)

DISTANCIA (Å)	E. ELECTROSTATICA /22/	A. SCHWEIG /24/ ESTE TRABAJO	E. DE DISPERSION	A. SCHWEIG /24/ ESTE TRABAJO	E. DE DISPERSION	E. TOTAL	A. SCHWEIG /24/ ESTE TRABAJO	E. TOTAL
5	2,30	2,30	-0,26	-0,11	2,10	2,10	2,10	2,10
10	$0,73 \times 10^{-1}$	$0,73 \times 10^{-1}$	$-0,41 \times 10^{-2}$	$-0,17 \times 10^{-2}$	$0,69 \times 10^{-1}$	$0,71 \times 10^{-1}$	$0,69 \times 10^{-1}$	$0,71 \times 10^{-1}$
15	$0,96 \times 10^{-2}$	$0,96 \times 10^{-2}$	$-0,36 \times 10^{-3}$	$-0,15 \times 10^{-3}$	$0,92 \times 10^{-2}$	$0,94 \times 10^{-2}$	$0,92 \times 10^{-2}$	$0,94 \times 10^{-2}$
20	$0,23 \times 10^{-2}$	-----	$-0,63 \times 10^{-4}$	-----	$0,16 \times 10^{-2}$	-----	-----	-----
25	$0,74 \times 10^{-3}$	$0,75 \times 10^{-3}$	$-0,17 \times 10^{-4}$	$-0,07 \times 10^{-4}$	$0,73 \times 10^{-3}$	$0,74 \times 10^{-3}$	$0,73 \times 10^{-3}$	$0,74 \times 10^{-3}$

APENDICE A

Consideremos una molécula como una distribución de cargas e_i , descritas por el vector Γ_i con respecto a un origen 0.

Supongamos que a esta distribución de carga le aplicamos un campo electrostático externo producido por cargas ubicadas en un punto R_i con respecto a 0 y bajo la condición de que $R_i \gg r_i$.

Entonces si el potencial del campo externo en Γ_i es igual a ϕ_i , la energía inducida en la distribución de cargas será /23/:

$$E = \sum_i e_i \phi_i \quad (1)$$

Desarrollando el potencial ϕ_i en una serie de Taylor alrededor del origen 0, obtenemos:

$$E = \sum_i e_i \left[\phi_0 + \left(\frac{\partial \phi}{\partial \Gamma_\alpha} \right)_0 \Gamma_{i\alpha} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \Gamma_\alpha \partial \Gamma_\beta} \right)_0 \Gamma_{i\alpha} \Gamma_{i\beta} + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 \phi}{\partial \Gamma_\alpha \partial \Gamma_\beta \partial \Gamma_\gamma} \right)_0 \Gamma_{i\alpha} \Gamma_{i\beta} \Gamma_{i\gamma} + \dots \right] \quad (2)$$

La ecuación (2) ha sido escrita en notación tensorial, donde los sufijos griegos indican componentes tensoriales, de tal forma que $\Gamma_{i\alpha}$ puede ser X_i , Y_i ó Z_i . Además sufijos repetidos implican una suma sobre todos los componentes, (así

$$\Gamma_{i\alpha} \Gamma_{i\alpha} = \Gamma_i^2 = X_i^2 + Y_i^2 + Z_i^2).$$

Usando la definición de los momentos naturales,

$$M_{\alpha\beta\gamma\dots} = \sum_i e_i r_{i\alpha} r_{i\beta} r_{i\gamma} \dots \quad (3)$$

Los primeros momentos son:

$$q = \sum_i e_i \quad (4)$$

$$\mu_\alpha = \sum_i e_i r_{i\alpha} \quad (5)$$

$$Q_{\alpha\beta} = \sum_i e_i r_{i\alpha} r_{i\beta} \quad (6)$$

$$R_{\alpha\beta\gamma} = \sum_i e_i r_{i\alpha} r_{i\beta} r_{i\gamma} \quad (7)$$

en que q es la carga total del sistema y μ_α el momento dipolar. Además podemos escribir:

$$F_\alpha = -\left(\frac{\partial\phi}{\partial r_\alpha}\right)_0 \quad F_{\alpha\beta} = -\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial r_\alpha \partial r_\beta}\right)_0 \quad F_{\alpha\beta\gamma} = -\left(\frac{\partial^3\phi}{\partial r_\alpha \partial r_\beta \partial r_\gamma}\right)_0 \quad (8)$$

con F_α la componente α del campo eléctrico externo en 0, y $F_{\alpha\beta}$ la componente $\alpha\beta$ del gradiente del campo eléctrico en 0.

Entonces usando las ecuaciones (3) a (8), la ecuación (2) queda /5/:

$$E = q\phi_0 - \mu_\alpha F_\alpha - \frac{1}{2} Q_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} - R_{\alpha\beta\gamma} F_{\alpha\beta\gamma} - \dots \quad (9)$$

usando ahora, el hecho de que el gradiente del campo cumple la ecuación de Laplace, esto es $F_{\alpha\alpha} = 0$, y definiendo /5/ el mo

mento cuadripolar y el momento octapolar como:

$$\Theta_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (3Q_{\alpha\beta} - Q_{\gamma\gamma} \delta_{\alpha\beta}) = \frac{1}{2} \sum_i e_i (3r_{i\alpha} r_{i\beta} - r_i^2 \delta_{\alpha\beta}) \quad (10)$$

$$Q_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{2} (5R_{\alpha\beta\gamma} - R_{\alpha\gamma\gamma} \delta_{\beta\gamma} - R_{\beta\gamma\gamma} \delta_{\gamma\alpha} - R_{\gamma\gamma\gamma} \delta_{\alpha\beta}) \quad (11)$$

con $\delta_{\alpha\beta}$ el tensor de Kronecker.

Así la ec. (8) se transforma en:

$$E = q\phi_0 - \mu_\alpha F_\alpha - \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} - \frac{1}{15} Q_{\alpha\beta\gamma} F_{\alpha\beta\gamma} - \dots \quad (12)$$

Por lo tanto, el hamiltoniano de una molécula neutra en interacción con un campo electrostático es:

$$H = H^0 - \mu_\alpha F_\alpha - \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} - \frac{1}{15} Q_{\alpha\beta\gamma} F_{\alpha\beta\gamma} - \dots \quad (13)$$

con H^0 el hamiltoniano de la molécula libre.

Sabemos desde las ecs. (2.10) y (2.11) que la polarizabilidad dipolar-cuadripolar viene dada por:

$$A_{\alpha\beta\gamma}^{(n)} = 2 \sum_{i \neq n} \frac{\langle n | \mathcal{U}_{\alpha} | i \rangle \langle i | \mathcal{O}_{\beta\gamma} | n \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (1)$$

y la polarizabilidad cuadripolar es:

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(n)} = \frac{2}{3} \sum_{i \neq n} \frac{\langle n | \mathcal{O}_{\alpha\beta} | i \rangle \langle i | \mathcal{O}_{\gamma\delta} | n \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (2)$$

Nuestra intención es desarrollar estas ecuaciones para el estado fundamental y primer estado excitado singulete, por lo tanto, haciendo uso de la aproximación de orbitales virtuales podemos representar los estados excitados mediante las siguientes funciones determinantaes, construídas de tal forma que sean vectores propios del operador S^2 con multiplicidad uno (singulete) y suponiendo, además, que el estado fundamental tiene una configuración de capa cerrada del tipo:

$$|0\rangle = | \bar{1}\bar{1} \bar{2}\bar{2} \dots \bar{N}\bar{N} | \quad (3)$$

donde, las barras verticales indican un determinante de Slater normalizado, los índices 1, 2, ... N son los orbitales moleculares y la barra sobre ellos se ha usado para diferenciar el spin.

De esta forma, el primer estado excitado singulete es:

$$|1\rangle = (2)^{-\frac{1}{2}} (|N\bar{N}\bar{1}\rangle - |\bar{N}N\bar{1}\rangle) \quad (4)$$

donde para simplificar la notación, se han escrito solamente los OM semiocupados:

En general las monoexcitaciones son:

$$|K \rightarrow L\rangle = (2)^{-\frac{1}{2}} (|K\bar{L}\rangle - |\bar{K}L\rangle) \quad (5)$$

con $1 \leq K \leq N$ y $N+1 \leq L \leq 2N$, este rango para los índices K y L será seguido a lo largo de todo el trabajo, a menos que se indique lo contrario.

Las biexcitaciones a capa cerrada con:

$$|2K \rightarrow 2L\rangle = |1\bar{1} \dots K-1 \bar{K} K+1 \bar{K+1} L\bar{L}\rangle \quad (6)$$

Las biexcitaciones a dos capas abiertas son de dos tipos:

$$|2K \rightarrow LL'\rangle = (2)^{-\frac{1}{2}} (|L\bar{L}'\rangle - |\bar{L}L'\rangle) \quad (7a)$$

$$|KK' \rightarrow 2L\rangle = (2)^{-\frac{1}{2}} (|K\bar{K}'\rangle - |\bar{K}K'\rangle) \quad (7b)$$

Las biexcitaciones a cuatro capas abiertas:

$$|KK' \rightarrow LL'\rangle^a = (2)^{-1} (|\bar{K}\bar{K}'LL'\rangle - |\bar{K}K'\bar{L}L'\rangle - |K\bar{K}'L\bar{L}'\rangle + |KK'\bar{L}\bar{L}'\rangle) \quad (8a)$$

$$|KK' \rightarrow LL'\rangle^b = (12)^{-\frac{1}{2}} (|\bar{K}\bar{K}'LL'\rangle + |\bar{K}K'\bar{L}L'\rangle - 2|K\bar{K}'L\bar{L}'\rangle - 2|KK'\bar{L}\bar{L}'\rangle +$$

$$|\bar{K}\bar{K}'L\bar{L}'\rangle + |KK'\bar{L}\bar{L}'\rangle) \quad (B-8b)$$

y debido a que los operadores de momento dipolar y cuadripolar son monoeléctricos, no existe otro tipo de función que contribuya a las ecuaciones (1) y (2) para los estados fundamental y primer estado excitado singulete.

Por lo tanto, usando (1) y (2) con las funciones (3) a (8) se obtiene las formas de los tensores dada en las ecuaciones (9) a (12).

Encontrándose que para el estado fundamental contribuyen sólo las monoexcitaciones mientras que para el primer estado excitado contribuyen todas las funciones dadas.

$$A_{\alpha\beta\gamma}^{(0)} = 4 \sum_{k=1}^N \sum_{L=N+1}^{2N} \frac{(k|\mathcal{M}_\alpha|L)(L|\Theta_{\beta\gamma}|k)}{E_L - E_k} \quad (9)$$

$$A_{\alpha\beta\gamma}^{(1)} = 2 \sum_{L=N+2}^{2N} \left[\frac{(N+1|\mathcal{M}_\alpha|L)(L|\Theta_{\beta\gamma}|N+1)}{E_L - E_{N+1}} + \frac{(N|\mathcal{M}_\alpha|L)(L|\Theta_{\beta\gamma}|N)}{E_L - E_N} \right] +$$

$$+ 2 \sum_{k=1}^{N-1} \left[\frac{(N|\mathcal{M}_\alpha|k)(k|\Theta_{\beta\gamma}|N)}{E_N - E_k} + \frac{(k|\mathcal{M}_\alpha|N+1)(N+1|\Theta_{\beta\gamma}|k)}{E_{N+1} - E_k} \right] + \quad (10)$$

$$+ 4 \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{L=N+2}^{2N} \frac{(k|\mathcal{M}_\alpha|L)(L|\Theta_{\beta\gamma}|k)}{E_L - E_k}$$

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(0)} = \frac{4}{3} \sum_{k=1}^N \sum_{L=N+1}^{2N} \frac{(k|\Theta_{\alpha\beta}|L)(L|\Theta_{\gamma\delta}|k)}{E_L - E_k} \quad (11)$$

$$\begin{aligned}
C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(1)} &= \frac{2}{3} \sum_{L=N+2}^{2N} \left[\frac{(N+1|\Theta_{\alpha\beta}|L)(L|\Theta_{\gamma\delta}|N+1)}{E_L - E_{N+1}} + \frac{(N|\Theta_{\alpha\beta}|L)(L|\Theta_{\gamma\delta}|N)}{E_L - E_N} \right] + \\
&+ \frac{2}{3} \sum_{K=1}^{N-1} \left[\frac{(N|\Theta_{\alpha\beta}|K)(K|\Theta_{\gamma\delta}|N)}{E_N - E_K} + \frac{(K|\Theta_{\alpha\beta}|N+1)(N+1|\Theta_{\gamma\delta}|K)}{E_{N+1} - E_K} \right] + \quad (12) \\
&+ \frac{4}{3} \sum_{K=1}^{N-1} \sum_{L=N+2}^{2N} \frac{(K|\Theta_{\alpha\beta}|L)(L|\Theta_{\gamma\delta}|K)}{E_L - E_K}
\end{aligned}$$

APENDICE C

Los operadores de momento dipolar y cuadripolar tienen la siguiente forma:

$$\mathcal{M}_\alpha = \sum_i e_i r_{i\alpha} \quad \Theta_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_i e_i (3r_{i\alpha} r_{i\beta} - r_i^2 \delta_{\alpha\beta}) \quad (1)$$

como por convención los operadores $r_{i\alpha}$ vienen dados con respecto al centro de masas de la molécula, y nuestros orbitales atómicos están centrados en cada átomo. Para poder efectuar la integración debemos trasladar los operadores a cada centro respectivo.

Para lo cual haremos uso de las siguientes igualdades:

$$X_A = -\left(\frac{2\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} r_A [Y_1^1(\theta_A, \varphi_A) + Y_1^{-1}(\theta_A, \varphi_A)] = -\left(\frac{2\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} R [\psi_1^1(A) + \psi_1^{-1}(A)] \quad (2a)$$

$$Y_A = i\left(\frac{2\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} r_A [Y_1^1(\theta_A, \varphi_A) - Y_1^{-1}(\theta_A, \varphi_A)] = i\left(\frac{2\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} R [\psi_1^1(A) - \psi_1^{-1}(A)] \quad (2b)$$

$$Z_A = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} r_A Y_1^0(\theta_A, \varphi_A) = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} R \psi_1^0(A) \quad (2c)$$

donde el subíndice 'A' indica que las coordenadas están centradas en el origen 'A' (Figura 1) y los esféricos armónicos sólidos ψ_l^m se relacionan con los Y_l^m mediante:

$$\psi_l^m = \int_A Y_l^m(\theta_A, \varphi_A) \quad (3)$$

$$A = (\delta_A, \theta_A, \varphi_A) \quad , \quad \int_A^{\lambda} = \left(\frac{r_A}{R}\right)^{\lambda} \quad (4)$$

Ahora supongamos que el origen 'A' es el centro de masas de la molécula (lugar donde están centrados los operadores), y el origen 'B' corresponde a cualquiera de los centros atómicos de la molécula (lugar donde están centrados los O.A.), luego nuestro problema consiste en trasladar las coordenadas desde el centro A al centro B.

Por lo tanto, ocuparemos la siguiente ecuación /12/ para trasladar los armónicos esféricos sólidos:

$$\psi_{\lambda}^m(A) = \sum_{\lambda=0}^{\lambda} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \psi_{\lambda}^{\mu}(B) \binom{\lambda+m}{\lambda+\mu} \frac{N_{\lambda}^m}{N_{\lambda}^{\mu}} \frac{(2\pi)^{\frac{1}{2}}}{N_{\lambda-\mu}^{m-\mu}} Y_{\lambda-\mu}^{m-\mu}(\theta_{AR}, \varphi_{AR}) \quad (5)$$

$$N_{\alpha}^{\beta} = \left[\frac{2\alpha+1}{2} \frac{(\alpha-\beta)!}{(\alpha+\beta)!} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6a)$$

De esta forma para las funciones de nuestro interés se obtiene:

$$\psi_1^1(A) = Y_1^1(\theta_{AR}, \varphi_{AR}) + \psi_1^1(B) \quad (7a)$$

$$\psi_1^0(A) = Y_1^0(\theta_{AR}, \varphi_{AR}) + \psi_1^0(B) \quad (7b)$$

$$\psi_1^0(A) = Y_1^0(\theta_{AR}, \varphi_{AR}) + \psi_1^0(B) \quad (7c)$$

colocando estas expresiones en las ecuaciones (2) se obtiene:

$$X_A = -\left(\frac{2\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} R \left[\psi_1^1(B) + \psi_1^{-1}(B) + Y_1^1(\theta_{AR}, \varphi_{AR}) + Y_1^{-1}(\theta_{AR}, \varphi_{AR}) \right] \quad (8a)$$

$$Y_A = i \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} R \left[\psi_1^1(B) - \psi_1^{-1}(B) + Y_1^1(\theta_{AR}, \varphi_{AR}) - Y_1^{-1}(\theta_{AR}, \varphi_{AR}) \right] \quad (8b)$$

$$Z_A = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} R \left[\psi_1^0(B) + Y_1^0(\theta_{AR}, \varphi_{AR}) \right] \quad (8c)$$

Luego escribiendo los operadores de momento dipolar y cuadrupolar con el cambio de coordenadas (8), y usando los orbitales atómicos tipo Slater $2P_{\pi z}$ de la forma:

$$2P_{\pi z} = A_2(\xi) r e^{-\xi r} Y_1^0(\theta, \varphi) \quad (9)$$

en que la forma general de la constante de normalización es:

$$A_n(\xi) = \left[\frac{(2\xi)^{2n+1}}{(2n)!} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

se obtienen las siguientes fórmulas para los correspondientes elementos de matriz dipolar:

$$(2P_z(K) | \mu_x | 2P_z(K)) = eX_K \quad (11a)$$

$$(2P_z(K) | \mu_y | 2P_z(K)) = eY_K \quad (11b)$$

$$(2P_z(K) | \mu_z | 2P_z(K)) = eZ_K \quad (11c)$$

y para la matriz cuadrupolar:

$$(2P_z(K) | \textcircled{R}_{xx} | 2P_z(K)) = \frac{1}{2} e(2X_K^2 - Y_K^2 - Z_K^2) - 6 e \frac{a_0^2}{Z_{ef}^2} \quad (12a)$$

$$(2P_z(K) | \textcircled{R}_{yy} | 2P_z(K)) = \frac{1}{2} e(2Y_K^2 - X_K^2 - Z_K^2) - 6e \frac{a_0^2}{Z_{ef}^2} \quad (12b)$$

$$(2P_z(K) | \textcircled{R}_{zz} | 2P_z(K)) = \frac{1}{2} e(2Z_K^2 - X_K^2 - Y_K^2) + 12 e \frac{a_0^2}{Z_{ef}^2} \quad (12c)$$

$$(2P_z(K) | \textcircled{R}_{xy} | 2P_z(K)) = 3/2 eX_K Y_K \quad (12d)$$

$$(2P_z(K) | \textcircled{R}_{xz} | 2P_z(K)) = 3/2 eX_K Z_K \quad (12e)$$

$$(2P_z(K) | \textcircled{R}_{yz} | 2P_z(K)) = 3/2 eY_K Z_K \quad (12f)$$

donde X_K , Y_K y Z_K son las coordenadas del centro atómico K con respecto al centro de masas de la molécula, a_0 es el radio de Bohr y Z_{ef} es la carga nuclear efectiva dada por las reglas de Slater.

APENDICE D

Tenemos la siguiente ecuación a valores propios:

$$H|\Psi_i\rangle = \epsilon_i |\Psi_i\rangle \quad (1)$$

y dividimos el espacio de las funciones en dos subespacios, el subespacio A de los orbitales virtuales y el subespacio B de los orbitales ocupados.

Si consideramos además la ecuación:

$$(H+V)|\phi_i\rangle = \lambda_i |\phi_i\rangle \quad (2)$$

donde V es la proyección del operador Q_i sobre el subespacio A:

$$V = P^+ Q_i P \quad (3)$$

con:

$$P = \sum_k^A |\Psi_k\rangle \langle \Psi_k| \quad (4)$$

se concluye que

$$(H+V)|\Psi_i\rangle = \epsilon_i |\Psi_i\rangle + \sum_{k,\lambda}^A \delta_{i\lambda} |\Psi_\lambda\rangle \langle \Psi_\lambda | Q_i | \Psi_k \rangle \quad (5)$$

luego si $|\Psi_i\rangle \in B$:

$$(H+V)|\Psi_i\rangle = \epsilon_i |\Psi_i\rangle \quad (6)$$

lo cual implica que $|\phi_i\rangle = |\Psi_i\rangle$ y $\lambda_i = \varepsilon_i$

y si $|\Psi_i\rangle \in A$:

$$(H+V)|\Psi_i\rangle = \varepsilon_i |\Psi_i\rangle + \sum_{\lambda}^A |\Psi_{\lambda}\rangle \langle \Psi_{\lambda} | Q_i | \Psi_i \rangle \quad (7)$$

en el caso de que el subespacio A tuviese un solo elemento, como por ejemplo $|\Psi_k\rangle$, obtendríamos:

$$(H+V)|\Psi_k\rangle = (\varepsilon_k + \langle \Psi_k | Q_i | \Psi_k \rangle) |\Psi_k\rangle \quad (8)$$

por lo que en la situación más general, cuando A tiene más de un elemento:

$$(H+V)|\Psi_k\rangle = (\varepsilon_k + \langle \Psi_k | Q_i | \Psi_k \rangle) |\Psi_k\rangle + \sum_{\lambda \neq k}^A |\Psi_{\lambda}\rangle \langle \Psi_{\lambda} | Q_i | \Psi_k \rangle \quad (9)$$

Entonces, definiendo una nueva matriz hermitica T mediante:

$$t_{\lambda k} = \varepsilon_{\lambda} \delta_{\lambda k} + \langle \Psi_{\lambda} | Q_i | \Psi_k \rangle \quad k, \lambda \in A \quad (10)$$

la ecuación (9) se transforma en:

$$(H+V)|\Psi_k\rangle = \sum_{\lambda}^A t_{\lambda k} |\Psi_{\lambda}\rangle \quad (11)$$

Por lo tanto, si en la ec. (2) $i \in B$ es válida ec. (6) y si $i \in A$ es válida ec. (11), por lo que se puede concluir que:

$$|\phi_i\rangle = \sum_{k}^A c_{ki} |\Psi_k\rangle \quad i \in A \quad (12)$$

De esta forma se debe cumplir que:

$$\sum_k^A t_{\lambda k} c_{ki} = \lambda_i c_{\lambda i} \quad i \in A \quad (13)$$

lo que escrito en forma matricial es:

$$TC = \Lambda C \quad (14)$$

por lo que nuestro problema se reduce a diagonalizar esta ecuación secular.

Ahora, para construir los elementos t_{eK} de la matriz T, de acuerdo a la ec. (10) necesitaremos evaluar el braket $\langle \Psi_\lambda | Q_i | \Psi_k \rangle$ con $k, \lambda \in A$, expandiendo para ello las funciones en un conjunto base $\{\chi_i\}$:

$$|\Psi_k\rangle = \sum_p b_{pk} \chi_p \quad (15)$$

obtenemos:

$$\langle \Psi_\lambda | Q_i | \Psi_k \rangle = \sum_{p,q} b_{pk} b_{q\lambda} \langle \chi_q | Q_i | \chi_p \rangle \quad (16)$$

y usando Q_i según la ec. (2.36) obtenemos:

$$\langle \chi_q | Q_i | \chi_p \rangle = \sum_{\sigma, \omega} \left[\alpha(q\lambda | \sigma\omega) + \beta(q\omega | \sigma\lambda) \right] b_{\sigma i} b_{\omega i} \quad (17)$$

con:

$$(q\lambda | \sigma\omega) = \int \chi_q(1) \chi_\lambda(1) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \chi_\sigma(2) \chi_\omega(2) dv_1 dv_2 \quad (18)$$

luego aplicando sobre la ecuación (17) la aproximación ZDO (Zero Differential Overlap), la expresión (16) queda de la siguiente forma:

$$\langle \Psi_l | Q_i | \Psi_k \rangle = \sum_{p,q} \left[\alpha b_{pk} b_{pq} b_{qi}^2 + \beta b_{pk} b_{pi} b_{ql} b_{qj} \right] (pp|qq) \quad (19)$$

Entonces usando esta expresión, y la ecuación (10) en que los valores para ξ_l y los coeficientes b_{ij} han sido obtenidos de un cálculo Pariser, Parr, Pople inicial, podemos construir la matriz T y resolver la ecuación (14), desde donde obtenemos los valores propios modificados y los coeficientes C_{ij} . De tal forma que los orbitales virtuales modificados, usando las ecuaciones (12) y (15) quedan de la siguiente forma:

$$|\phi_i\rangle = \sum_k^A \sum_p^{A+B} c_{ki} b_{pk} \chi_p \quad (20)$$

ó:

$$|\phi_i\rangle = \sum_p^{A+B} d_{pi} \chi_p \quad (21)$$

con:

$$d_{pi} = \sum_k^A c_{ki} b_{pk} \quad (22)$$

Finalmente para la elección de constantes α, β del operador Q_i , ec. (2.36), hemos usado el operador F_i que da cuenta de los orbitales virtuales en una monoexcitación singulete,

el que tiene la siguiente forma /21/:

$$F_i^{EX} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_a} + \sum_j (2J_j - K_j) - (J_i - K_i) + K_i \quad (23)$$

ó:

$$F_i^{EX} = F - J_i + 2K_i \quad (24)$$

por lo cual se ha elegido el operador Q_i como:

$$Q_i = -J_i + 2K_i \quad (25)$$

el que tiene la siguiente forma /21/:

$$F_i^{EX} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_a} + \sum_j (2J_j - K_j) - (J_i - K_i) + K_i \quad (23)$$

ó:

$$F_i^{EX} = F - J_i + 2K_i \quad (24)$$

por lo cual se ha elegido el operador Q_i como:

$$Q_i = -J_i + 2K_i \quad (25)$$

APENDICE E

Si realizamos una rotación del sistema de referencia, alrededor del eje z, tal como se muestra en la figura 4. Las componentes de un vector P transforman mediante:

$$P'_x = P_x \cos \phi + P_y \sin \phi \quad (1)$$

$$P'_y = -P_x \sin \phi + P_y \cos \phi \quad (2)$$

$$P'_z = P_z$$

en que las componentes primadas son con respecto al nuevo sistema de referencia.

Un tensor de segundo orden simétrico, transforma como el producto de las coordenadas cartesianas /19/, así, para un tensor Q se obtiene:

$$Q'_{XX} = Q_{XX} \cos^2 \phi + Q_{YY} \sin^2 \phi + 2Q_{XY} \cos \phi \sin \phi \quad (4)$$

$$Q'_{YY} = Q_{XX} \sin^2 \phi + Q_{YY} \cos^2 \phi - 2Q_{XY} \cos \phi \sin \phi \quad (5)$$

$$Q'_{ZZ} = Q_{ZZ} \quad (6)$$

$$Q'_{YZ} = -Q_{XZ} \sin \phi + Q_{YZ} \cos \phi \quad (7)$$

$$Q'_{ZX} = Q_{ZX} \cos \phi + Q_{ZY} \sin \phi \quad (8)$$

$$Q'_{XY} = -Q_{XX} \sin \phi \cos \phi + Q_{YY} \sin \phi \cos \phi + Q_{XY} (\cos^2 \phi - \sin^2 \phi) \quad (9)$$

En el caso de un tensor no simétrico, las transformaciones se encuentran de la misma forma, tomando en cuenta que el producto en este caso, no es conmutativo. Las ecuaciones encontradas son: /19/

$$B'_{XX} = B_{XX} \cos^2 \phi + B_{YY} \sin^2 \phi + (B_{XY} + B_{YX}) \sin \phi \cos \phi \quad (10)$$

$$B'_{YY} = B_{XX} \sin^2 \phi + B_{YY} \cos^2 \phi - (B_{XY} + B_{YX}) \sin \phi \cos \phi \quad (11)$$

$$B'_{ZZ} = B_{ZZ} \quad (12)$$

$$B'_{YZ} = -B_{XZ} \sin \phi + B_{YZ} \cos \phi \quad (13)$$

$$B'_{ZY} = -B_{ZX} \sin \phi + B_{ZY} \cos \phi \quad (14)$$

$$B'_{ZX} = B_{ZX} \cos \phi + B_{ZY} \sin \phi \quad (15)$$

$$B'_{XZ} = B_{XZ} \cos \phi + B_{YZ} \sin \phi \quad (16)$$

$$B'_{XY} = -B_{XX} \sin \phi \cos \phi + B_{YY} \sin \phi \cos \phi + B_{XY} \cos^2 \phi - B_{YX} \sin^2 \phi \quad (17)$$

$$B'_{YX} = -B_{XX} \sin \phi \cos \phi + B_{YY} \sin \phi \cos \phi - B_{XY} \sin^2 \phi + B_{YX} \cos^2 \phi \quad (18)$$

Como en nuestro caso estamos interesados en las ecuaciones de transformación para un tensor de cuarto orden, $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$, simétrico en $\alpha\beta, \gamma\delta$ y los pares $(\alpha\beta), (\gamma\delta)$. Hemos realizado las ecuaciones de transformación, de acuerdo a la técnica ya mostrada y los resultados encontrados para las componentes independientes de nuestro interés son:

$$C'_{XXXX} = C_{XXXX} \cos^4 \phi + C_{YYYY} \sin^4 \phi + 2(2C_{XXYY} + C_{XXYY}) \cos^2 \phi \sin^2 \phi + 4C_{XXXY} \cos^3 \phi \sin \phi + 4C_{YYXX} \cos \phi \sin^3 \phi \quad (19)$$

$$C'_{YYYY} = C_{XXXX} \sin^4 \phi + C_{YYYY} \cos^4 \phi + 2(2C_{XXYY} + C_{XXYY}) \cos^2 \phi \sin^2 \phi - 4C_{XXXY} \cos \phi \sin^3 \phi - 4C_{YYXX} \cos^3 \phi \sin \phi \quad (20)$$

$$C'_{XXYY} = C_{XXXX} \cos^2 \phi \sin^2 \phi + C_{XXYY} (\cos^4 \phi + \sin^4 \phi) - 2C_{XXXY} (\cos^3 \phi \sin \phi - \cos \phi \sin^3 \phi) + C_{YYXX} \cos^2 \phi \sin^2 \phi - 2C_{YYXX} (\cos \phi \sin^3 \phi - \cos^3 \phi \sin \phi) - 4C_{XXYY} \cos^2 \phi \sin^2 \phi \quad (21)$$

$$C'_{XXYY} = C_{XXXX} \sin^2 \phi \cos^2 \phi + C_{YYYY} \sin^2 \phi \cos^2 \phi + C_{XXYY} (\cos^2 \phi - \sin^2 \phi)^2 - 2C_{XXYY} \sin^2 \phi \cos^2 \phi - 2C_{XXXY} \sin \phi \cos \phi (\cos^2 \phi - \sin^2 \phi) + 2C_{YYXX} \sin \phi \cos \phi (\cos^2 \phi - \sin^2 \phi) \quad (22)$$

