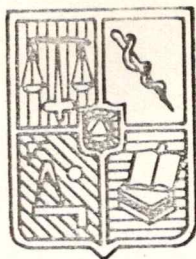


Licenciatura  
Química  
T 686c  
1977



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA

Cálculo de momentos cuadrupolares  $\pi$  de moléculas orgánicas, mediante teoría de perturbación. Estado fundamental y primero excitado singulete.



ALEJANDRO TORO L.

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

Director de Tesis: LLILDO ÉSPINOZA C.

15258

UNIVERSIDAD DE CHILE  
SEDE SANTIAGO ORIENTE  
BIBLIOTECA CENTRAL

Disipa el día,  
Muestra a los hombres  
las imágenes liberadas de la apariencia.  
Quita a los hombres  
la posibilidad de distraerse.  
Es duro como la piedra,  
la piedra informe,  
la piedra del movimiento y de la vista.  
Su resplandor es tal que todas las armaduras,  
todas las máscaras se descomponen.  
Lo que la mano ha tomado  
se niega incluso a tomar la forma de la mano.  
Lo que se ha comprendido ya no existe  
El pájaro se ha confundido con el viento  
El cielo con su verdad  
El hombre con su realidad

Paul Eluard (1926)

Dedicado a mis Padres y Hermanos....

Deseo expresar mis agradecimientos a:  
Dr. Llildo Espinoza por haberme guiado  
durante el desarrollo de este trabajo y  
por su constante preocupación,

al Profesor T. Meruane por sus valiosas  
sugerencias y crítica revisión del manus-  
crito,

al Centro de Computación de la Universidad  
de Chile,  
Servicio de Desarrollo Científico y Creación  
Artística,  
Departamento de Química de la Facultad  
de Ciencias, por haber proporcionado las  
facilidades necesarias durante la realización  
de este trabajo.

Finalmente deseo agradecer al grupo de Química  
Cuántica por la amistad y cooperación que me han  
brindado.

## I N D I C E

	Pág.
Resumen	i
Summary	ii
Abreviaturas	iii
1. Introducción	1
2. Teoría	3
- Interacción entre dos moléculas	12
- Orbitales virtuales modificados	19
3. Resultados	21
4. Discusión	26
- Influencia de la geometría	26
- Influencia del momento dipolar	29
- Interacciones moleculares	32
- Orbitales virtuales modificados	
5. Conclusiones	36
- Tabla I	38
- Tabla II	40
- Tabla III	42
- Tabla IV	44
- Tabla V	45
- Tabla VI	46
- Tabla VII	46
- Tabla VIII	47
- Tabla IX	49
- Tabla X	50
- Tabla XI	50
- Tabla XII	51
- Tabla XIII	52
- Tabla XIV	52



	Pág.
Gráfico 1	53
Gráfico 2	54
Apéndice A	55
Apéndice B	56
Apéndice C	64
Apéndice D	67
Referencias	70

## RESUMEN

Presentamos un cálculo de momentos cuadripolares en moléculas orgánicas conjugadas, sistema  $\pi$ , para el estado fundamental y primero excitado singulete, usando una base PPP-LCAO-SCF. Se estudia la influencia de la geometría, momento dipolar y una modificación de Orbitales Virtuales para el primer estado excitado, sobre los momentos cuadripolares. Los resultados obtenidos muestran un satisfactorio acuerdo con otros valores teóricos y experimentales. Finalmente se muestra la influencia de los momentos cuadripolares dentro de un esquema de interacciones moleculares. Se concluye que los momentos cuadripolares de moléculas con  $\mu = 0$  se comportan de manera diferente que los de moléculas polares. Estas últimas presentan cambios en sus momentos cuadripolares al cambiar la geometría molecular, mientras que las moléculas con  $\mu = 0$  no presentan cambios en sus momentos cuadripolares al cambiar la geometría.

## SUMMARY

A quantum mechanical calculation for  $\pi$  quadrupole moments on conjugated organic molecules, both ground and first singlet excited states, has been performed. The influence of geometry, dipole moment and a modification of virtual orbitals for the first excited singlet state on quadrupole moments, has been studied. It is showed the influence of quadrupole moments within a molecular interaction scheme. It has been concluded that the quadrupole moments of molecules with  $\mu = 0$  behave in a different way regard polar molecules. These molecules present changes in quadrupole moments with changes in molecular geometry while molecules with  $\mu \neq 0$  do not present changes in quadrupole moments with geometry.

ABREVIATURAS USADAS EN ESTE TRABAJO

$q$  = Carga de la molécula

$\mu$  = Momento Dipolar

$Q$  = Segundo momento de carga

$\Theta$  = Momento Cuadripolar

PPP-LCAO-SCF = Modelo autoconsistente de Pariser, Parr y Pople

## 1. INTRODUCCION

El estudio de propiedades moleculares tales como los momentos eléctricos de carga, constituye un tópico de gran interés tanto en Química como en Física y sus aplicaciones son variadas.

Debido a nuestro interés en el campo de las interacciones moleculares, surge naturalmente la necesidad de establecer la importancia de las interacciones entre los momentos cuadrupolares eléctricos permanentes especialmente en moléculas con  $q$  y  $\mu$  iguales a cero. De esta manera, el presente estudio de momentos cuadrupolares eléctricos en moléculas orgánicas conjugadas, constituye en esos términos, un paso preliminar.

Aunque en la literatura se encuentra valores teóricos de momentos cuadrupolares eléctricos bajo diferentes bases de cálculo, no se había intentado un cálculo usando una base mínima de orbitales mediante teoría de perturbación. Es por esta razón y con las proyecciones mencionadas anteriormente, que presentamos un cálculo efectuado en la base PPP-LCAO-SCF.

En contraste a los valores teóricos, la información experimental al respecto es escasa y de relativa confiabilidad. En el caso de la medición de momentos cuadrupolares eléctricos, al ser esta por vías indirectas, los valores tienen una alta incerteza, la cual alcanza en algunos casos al 50% en torno a la media.

Antes de entrar en consideraciones más detalladas, podemos esbozar una idea cualitativa acerca del significado físico de



los momentos cuadripolares. Como es bien sabido, el momento dipolar da cuenta de la asimetría axial de una distribución de carga, análogamente, el momento cuadripolar es una medida de la distorsión de una distribución de carga, con respecto a la simetría esférica.

El estudio de las interacciones moleculares, se ha convertido en un problema clave en Química, Biología Molecular y últimamente en Física. En términos químicos las interacciones son generalmente del tipo fuerzas de Van der Waals o enlaces de Hidrógeno a distancias cortas, mientras que a grandes distancias las interacciones son principalmente electrostáticas y de dispersión.

Hasta cerca de 1960, las aplicaciones teóricas al tratamiento de interacciones entre moléculas grandes estaban restringidas al uso de la teoría de London (1937) por lo que existe un creciente interés en esta área.

En el presente trabajo, hemos usado la formulación de Buckingham de fuerzas intermoleculares a grandes distancias, debido a que en dichas condiciones las fuerzas de mayor importancia entre moléculas son de origen eléctrico, dentro de lo cual, la interacción entre los momentos cuadripolares eléctricos es de vital importancia.

## 2. TEORIA

El Hamiltoniano de una molécula sometida a un campo eléctrico externo consiste, en el hamiltoniano de la molécula libre  $H_0$  y un término  $H'$  que describe la interacción con el campo externo, lo cual puede ser tratado como una perturbación /1/.

$$H = H_0 + H' \quad (2.1)$$

en donde

$$H' = \sum_i e_i \phi_i \quad (2.2)$$

en que  $\phi_i$  es el potencial del campo externo sobre la  $i$ ésima carga. Desarrollando el potencial en serie de Taylor /2/ en torno a un origen 0, obtenemos:

$$H' = \sum_i e_i \left[ \phi_0 + \left( \frac{\partial \phi}{\partial r_\alpha} \right)_c r_{i\alpha} + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \right)_c r_{i\alpha} r_{i\beta} + \dots \right] \quad (2.3)$$

donde los subíndices griegos indican componentes tensoriales y subíndices repetidos implican una suma sobre todas las componentes (Convención de Einstein para la suma).

Introduciendo las siguientes definiciones:

$$q = \sum_i e_i, \quad \mu_\alpha = \sum_i e_i r_{i\alpha}, \quad Q_{\alpha\beta} = \sum_i e_i r_{i\alpha} r_{i\beta} \quad (2.4)$$

en que  $q$  es la carga de la molécula con respecto al origen,  $\mu$  y  $Q$  son el primer y segundo momento de cargas respectivamente. Entonces la ecuación (2.3) queda de la siguiente forma:

$$H' = q\phi_0 + \mu_\alpha \left( \frac{\partial \phi}{\partial r_\alpha} \right)_0 + \frac{1}{2} Q_{\alpha\beta} \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \right)_0 + \dots \quad (2.5)$$

usando las definiciones de campo eléctrico y campo gradiente:

$F_\alpha = - (\partial\phi/\partial r_\alpha)_0$ ,  $F_{\alpha\beta} = - (\partial^2\phi/\partial r_\alpha \partial r_\beta)_0$ , tenemos que la ecuación (2.5) puede escribirse como:

$$H' = q\phi_0 - \mu_\alpha F_\alpha - \frac{1}{2} Q_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} - \dots \quad (2.6)$$

en donde,  $F_\alpha$  es la componente  $\alpha$  del campo eléctrico y  $F_{\alpha\beta}$  la componente  $\alpha\beta$  del gradiente de campo eléctrico. La relación (2.6) puede ser simplificada usando la ecuación de Laplace:

$$F_{\alpha\alpha} = F_{xx} + F_{yy} + F_{zz} = 0.$$

Introduciendo un nuevo tensor:

$$\Theta_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (3 Q_{\alpha\beta} - Q_{\gamma\gamma} \delta_{\alpha\beta}) = \frac{1}{2} \sum_i e_i (3 r_{i\alpha} r_{i\beta} - r_i^2 \delta_{\alpha\beta}) \quad (2.7)$$

Obtenemos

$$H' = q\phi_0 - \mu_\alpha F_\alpha - \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} - \dots \quad (2.8)$$

donde  $q$  es la carga de la molécula,  $\mu_\alpha$  es la componente Alfa del operador momento dipolar y  $\Theta_{\alpha\beta}$  es la componente  $\alpha\beta$  del operador de momento cuadrupolar. El tensor  $\Theta$  es simétrico en sus subíndices (Apéndice A).

De acuerdo a la definición (2.7),  $\Theta_{\alpha\alpha} = 0$ , de esta manera sólo dos de las tres componentes cuadrupolares principales

son independientes y se necesitan para describir la interacción del sistema con el campo gradiente.

La energía de interacción con un campo externo se calcula mediante teoría de perturbación /1/. /3/ y viene dada por:

$$\Delta W_0 = \langle \psi_0 | H' | \psi_0 \rangle \quad (2.9)$$

donde  $\psi_0$  es el estado basal de la molécula. Introduciendo (2.8) en (2.9) obtenemos que la energía puede expresarse como una serie de potencias en  $F_\alpha$  y  $F_{\alpha\beta}$  :

$$\begin{aligned} \Delta W_0 = q\phi - \mu_\alpha F_\alpha - \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} \alpha_{\alpha\beta} F_\alpha F_\beta - \frac{1}{6} \beta_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma - \\ \frac{1}{24} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} F_\alpha F_\beta F_\gamma F_\delta - \frac{1}{3} A_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma - \frac{1}{6} C_{\alpha\beta\gamma\delta} F_\alpha F_\beta F_\gamma F_\delta - \dots \end{aligned} \quad (2.10)$$

donde  $\mu$  y  $\Theta$  son el momento dipolar permanente y el momento cuadrupolar permanente de la molécula respectivamente. El Tensor  $\alpha$  es el tensor de polarizabilidad dipolar eléctrica /4/,  $\beta$  es la primera hiperpolarizabilidad dipolar eléctrica /5/,  $\gamma$  es el tensor que describe la segunda hiperpolarizabilidad dipolar eléctrica /6/, A es el tensor de polarizabilidad dipolar cuadrupolar /7/ y por último, C es el tensor de polarizabilidad cuadrupolar /7/.

Los momentos dipolar y cuadrupolar de la molécula en la presencia del campo externo, pueden obtenerse derivando la energía (2.10) con respecto a  $F_\alpha$  y  $F_{\alpha\beta}$  respectivamente.

$$\mu_{\alpha}^T = - \frac{\partial(W_0 + \Delta W_0)}{\partial F_{\alpha}} = \mu_{\alpha} + \alpha_{\alpha\beta} \bar{F}_{\beta} + \frac{1}{2} \beta_{\alpha\beta\gamma} \bar{F}_{\beta} \bar{F}_{\gamma} + \frac{1}{3} A_{\alpha\beta\gamma} \bar{F}_{\beta} \bar{F}_{\gamma} + \dots (2.11a)$$

$$\Theta_{\alpha\beta}^T = -3 \frac{\partial(W_0 + \Delta W_0)}{\partial F_{\alpha\beta}} = \Theta_{\alpha\beta} + A_{\gamma\alpha\beta} \bar{F}_{\gamma} + C_{\alpha\beta\gamma\delta} \bar{F}_{\gamma} \bar{F}_{\delta} + \dots (2.11b)$$

Por lo tanto, es evidente que el tensor A puede ser interpretado como un dipolo inducido por un campo gradiente, o como un cuadripolo inducido por un campo uniforme /7/.

En la expresión (2.10), sólo el momento dipolar es independiente de la elección del origen y es igual a cero en el "centro del dipolo". En una molécula neutra,  $\mu$  es independiente del origen y el dipolo  $\mu'$  relativo a un nuevo origen  $O'$ , en el punto  $r'$  desde el antiguo origen  $O$ , es igual a  $\mu$  y

$$F_{\alpha} = F_{\alpha} + F_{\alpha\beta} r'_{\beta} + \dots$$

De las expresiones (2.11a) y 2.11b) podemos escribir /3/ /8/:

$$\mu'_{\alpha} = \mu_{\alpha} (2.12a)$$

$$\Theta'_{\alpha\beta} = \Theta_{\alpha\beta} - \left( \frac{3}{2} r'_{\alpha} \mu_{\beta} - \frac{3}{2} r'_{\beta} \mu_{\alpha} - r'_{\gamma} \mu_{\gamma} \delta_{\alpha\beta} \right) (2.12b)$$

Del examen de las ecuaciones anteriores, es evidente que el momento cuadripolar eléctrico de una molécula con momento dipolar no nulo depende del origen molecular desde el cual este es medido /9/ y por el contrario, el momento cuadripolar de las moléculas sin momento dipolar, es independiente de aquel.



Por otro lado, el número de constantes independientes que se necesita para determinar completamente el tensor  $\mathbb{H}$ , depende de la simetría de la molécula /3/. Debido a que  $\mathbb{H}_{\alpha\alpha} = 0$  el número máximo de constantes que especifican  $\mathbb{H}$  es cinco (Apéndice A).

Si la molécula es axialmente simétrica se tiene  $\mathbb{H}_{zz} = -2\mathbb{H}_{xx} = -2\mathbb{H}_{yy}$ . El momento cuadripolar es una medida de la desviación de la distribución de carga con respecto a la simetría esférica. En la figura (2.1) se muestra una distribución de carga con momento cuadripolar negativo, ella consiste en una esfera de carga negativa balanceada por un elipsoide de revolución oblato de carga positiva /10/.

La figura 2.2. muestra una distribución de carga con momento cuadripolar positivo, que consiste en una esfera de carga negativa balanceada por un elipsoide de revolución prolato de carga positiva /10/.

Por último, la figura 2.3 muestra una distribución de carga esféricamente simétrica. Su momento cuadripolar es nulo /10/.

Si el estado fundamental de la molécula es descrito por  $|0\rangle$ , podemos escribir:

$$\mathbb{H}_{\alpha\beta}^0 = \langle 0 | \mathbb{H}_{\alpha\beta} | 0 \rangle \quad (2.13)$$

En la ecuación anterior el operador de momento cuadripolar puede ser separado en dos partes, la contribución del Core\* en donde están considerados todos los electrones sigma y el

\*Para evitar confusión utilizaremos core en vez de la voz hispana núcleo.

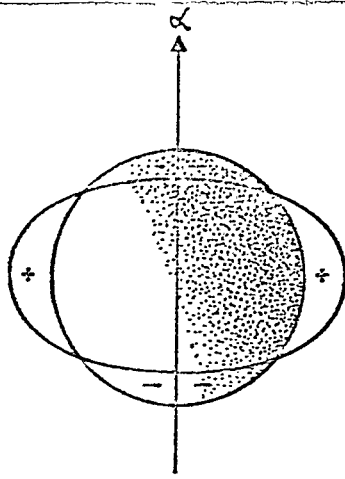


FIGURA 2.1. Distribución de carga con momento cuadrupolar  $\langle H_{zz} \rangle < 0$

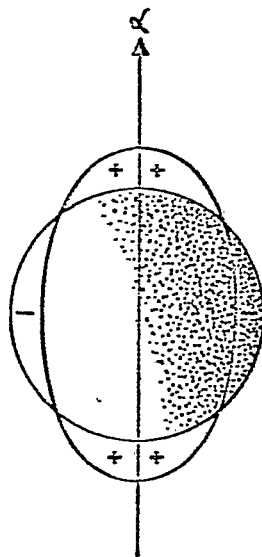


FIGURA 2.2. Distribución de carga con momento cuadrupolar  $\langle H_{zz} \rangle > 0$

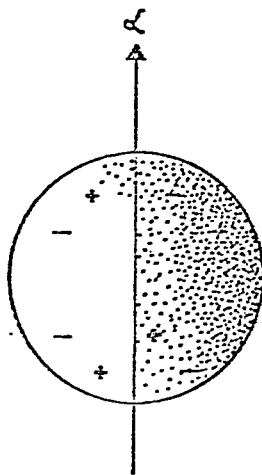


FIGURA 2.3. Distribución de carga con momento cuadrupolar  $\langle H_{zz} \rangle = 0$

núcleo y la contribución de los electrones  $\pi$ . Por lo tanto, la ecuación (2.13) puede escribirse:

$$\textcircled{H}_{\alpha\beta}^{\circ} = \langle 0 | \textcircled{H}_{\alpha\beta}^{\text{core}} + \textcircled{H}_{\alpha\beta}^{\pi} | 0 \rangle \quad (2.14)$$

Usando la definición (2.7) y considerando que la función  $|0\rangle$  es una función de onda electrónica, obtenemos de la expresión (2.14):

$$\textcircled{H}_{\alpha\beta}^{\circ} = \frac{1}{2} e \sum_A Z_A (3r_{A\alpha} r_{A\beta} - r_A^2 \delta_{\alpha\beta}) - \frac{1}{2} e \langle 0 | \sum_i (3r_{i\alpha} r_{i\beta} - r_i^2 \delta_{\alpha\beta}) | 0 \rangle \quad (2.15)$$

donde A varía según el número de centros atómicos,  $Z_A$  es la carga neta sobre el core A,  $r_{A\alpha}$  y  $r_{A\beta}$  son las coordenadas  $\alpha$  y  $\beta$  respectivamente del core A y  $r_A^2$  es el cuadrado de la distancia desde el origen de coordenadas al centro atómico A. La suma sobre i considera todos los electrones  $\pi$  del sistema,  $r_{i\alpha}$  y  $r_{i\beta}$  son las coordenadas del iésimo electrón  $\pi$  y  $r_i^2$  es el cuadrado de su distancia al origen de las coordenadas.

De las ecuaciones (2.14) y (2.15) se desprende que:

$$\textcircled{H}_{\alpha\beta}^{\text{core}} = \frac{1}{2} e \sum_A Z_A (3r_{A\alpha} r_{A\beta} - r_A^2 \delta_{\alpha\beta}) \quad (2.16a)$$

y

$$\textcircled{H}_{\alpha\beta}^{\pi} = - \frac{1}{2} e \langle 0 | \sum_i (3r_{i\alpha} r_{i\beta} - r_i^2 \delta_{\alpha\beta}) | 0 \rangle \quad (2.16b)$$

donde la función de onda  $|0\rangle$  tiene la siguiente forma explícita:

$$|0\rangle = | \bar{1}\bar{1} \bar{2}\bar{2} \dots \bar{k}\bar{k} \dots \bar{N}\bar{N} \rangle \quad (2.17)$$

Desarrollando las  $|k\rangle$  en la base de orbitales atómicos  $\{\chi_\mu\}$ , obtenemos:

$$|k\rangle = \sum_{\mu} C_{\mu k} \chi_{\mu} \quad (2.18)$$

Introduciendo (2.18) en (2.16b) y considerando que  $\mathbb{H}$  se expresa como una suma de operadores monoeléctricos, obtenemos:

$$\mathbb{H}_{\alpha\beta}^{\pi} = 2 \sum_k^{N/2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu k} C_{\nu k} \langle \chi_{\mu} | \mathbb{H}_{\alpha\beta}^{\pi} | \chi_{\nu} \rangle \quad (2.19)$$

donde se ha usado la convención que  $\sum_{\mu\nu} \equiv \sum_{\mu, \nu}^N$ , es decir en las sumas de dominio  $[1, N]$  los límites no serán indicados.

Finalmente, introduciendo (2.19) en (2.14), obtenemos que el momento cuadrupolar para el estado fundamental viene dado por la siguiente expresión:

$$\mathbb{H}_{\alpha\beta}^0 = \mathbb{H}_{\alpha\beta}^{core} + 2 \sum_k^{N/2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu k} C_{\nu k} \langle \chi_{\mu} | \mathbb{H}_{\alpha\beta}^{\pi} | \chi_{\nu} \rangle \quad (2.20)$$

Análogamente a las expresiones de momento cuadrupolar para el estado fundamental, se puede desarrollar expresiones que den cuenta del momento cuadrupolar en el primer estado excitado singulete. Consideremos una función de onda  $|1\rangle$  que describe a los electrones  $\pi$  en el primer estado excitado. De esta manera obtenemos una expresión análoga a la ecuación (2.15):

$$\mathbb{H}_{\alpha\beta}^1 = \frac{1}{2} e \sum_A z_A (3r_{A\alpha} r_{A\beta} - r_A^2 \delta_{\alpha\beta}) - \frac{1}{2} e \langle 1 | \sum_i (3r_{i\alpha} r_{i\beta} - r_i^2 \delta_{\alpha\beta}) | 1 \rangle \quad (2.21)$$



donde nuevamente hemos separado el operador de momento cuadrupolar, en parte electrónica y core.

La función de onda  $|1\rangle$  tiene la siguiente forma /4/:

$$|1\rangle = 2^{-\frac{1}{2}} (\sqrt{N+1} | - \sqrt{N} | + 1) \quad (2.22)$$

Usando el desarrollo (2.18) vemos que el momento cuadrupolar para el primer estado excitado singulete viene dado por:

$$\mathbb{H}_{\alpha\beta}^1 = \mathbb{H}_{\alpha\beta}^{core} + \sum_{\mu} \sum_{\nu} \left( 2 \sum_{\kappa}^{N/2} C_{\mu\kappa} C_{\nu\kappa} - C_{\mu\nu} C_{\nu\mu} + C_{\mu\nu 1} C_{\nu\mu 1} \right) \langle \chi_{\mu} | \mathbb{H}_{\alpha\beta}^{\pi} | \chi_{\nu} \rangle \quad (2.23)$$

De las ecuaciones (2.20) y (2.23) se desprende que se debe evaluar integrales monoeléctricas del tipo:

$$\langle \chi_{\mu} | \mathbb{H}_{\alpha\beta}^{\pi} | \chi_{\nu} \rangle = \int \chi_{\mu}^* \mathbb{H}_{\alpha\beta}^{\pi} \chi_{\nu} d\tau \quad (2.24)$$

pero usando la aproximación ZDO

$$\langle \chi_{\mu} | \mathbb{H}_{\alpha\beta}^{\pi} | \chi_{\nu} \rangle = \langle \chi_{\mu} | \mathbb{H}_{\alpha\beta}^{\pi} | \chi_{\nu} \rangle \delta_{\mu\nu}$$

por lo tanto, la integral (2.24) se reduce a:

$$\langle \chi_{\mu} | \mathbb{H}_{\alpha\beta}^{\pi} | \chi_{\nu} \rangle = \int \chi_{\mu} \mathbb{H}_{\alpha\beta}^{\pi} \chi_{\mu} d\tau \quad (2.25)$$

y la evaluación de esta integral es considerada en el apéndice B.



Así las expresiones de momento cuadrupolar (2.20) y (2.23) quedan, respectivamente en la siguiente forma:

$$\textcircled{H}_{\alpha\beta}^0 = \textcircled{H}_{\alpha\beta}^{\text{core}} + 2 \sum_k^{\omega/2} \sum_{\mu} C_{\mu k}^2 \langle \chi_{\mu} | \textcircled{H}_{\alpha\beta}^{\text{II}} | \chi_{\mu} \rangle \quad (2.26)$$

$$\textcircled{H}_{\alpha\beta}^{\perp} = \textcircled{H}_{\alpha\beta}^{\text{core}} + \sum_{\mu} \left( 2 \sum_k^{\omega/2} C_{\mu k}^2 - C_{\mu\omega}^2 + C_{\mu\omega}^2 \right) \langle \chi_{\mu} | \textcircled{H}_{\alpha\beta}^{\text{II}} | \chi_{\mu} \rangle \quad (2.27)$$

#### INTERACCION ENTRE DOS MOLECULAS

Como es sabido, las fuerzas más importantes entre átomos y moléculas son de origen eléctrico /1/ /3/ /11/. Si la separación entre las moléculas es lo suficientemente grande para despreciar el intercambio electrónico, la energía de interacción queda determinada por los momentos eléctricos permanentes de la molécula y las interacciones entre ellos definen la energía electrostática. Por otra parte, las energías de inducción y de dispersión /7/ pueden ser relacionadas con las polarizabilidades moleculares, que describen las distorsiones de las moléculas libres debido a los campos externos. La energía de interacción es generalmente menor que las energías vibracionales y electrónicas moleculares, sin embargo, puede ser mucho mayor que la diferencia entre niveles de energía rotacional.

Nuestro problema es la evaluación de la energía como función de las posiciones y orientaciones de las moléculas. En el presente trabajo se describirá la dependencia de la energía electrostática con las separaciones moleculares, para el caso de dos moléculas de benceno y dos moléculas de piridina. La energía total de interacción será informada usando las energías de inducción y dispersión dadas en la referencia /7/.

Como se mencionó anteriormente, la energía electrostática proviene de la interacción de los momentos eléctricos permanentes, por lo tanto, los momentos cuadripolares tratados en la sección anterior, son de gran importancia en el estudio de las interacciones moleculares, especialmente cuando  $q$  y  $\mu$  son cero.

Cuando un par de moléculas, 1 y 2, se encuentran separadas por una distancia grande y el hamiltoniano de interacción es tratado como una perturbación al hamiltoniano  $H_0 = H_0^1 + H_0^2$  de las moléculas libres, aquella es /12/:

$$H' = \sum_{i_1 i_2} e_{i_1} e_{i_2} R_{i_1 i_2}^{-1} = q_2 \phi_2 - \mu_{2\alpha} F_{2\alpha} - \frac{1}{3} \mathbb{H}_{2\alpha\beta} F_{2\alpha\beta} - \dots \quad (2.28)$$

$$= q_1 \phi_1 - \mu_{1\alpha} F_{1\alpha} - \frac{1}{3} \mathbb{H}_{1\alpha\beta} F_{1\alpha\beta} - \dots \quad (2.29)$$

donde  $R_{i_1 i_2}$  es la distancia desde el elemento de carga  $e_{i_1}$  en la molécula 1 a  $e_{i_2}$  en la molécula 2,  $q_2$ ,  $\mu_2$  y  $\mathbb{H}_2$  son la carga, momento dipolar y momento cuadripolar respectivamente, para la molécula 2,  $\phi_2$  es el potencial eléctrico en el origen de la molécula 2 debido a la molécula 1.



Las ecuaciones (2.28) y (2.29) son análogas a la ecuación (2.8) y nuevamente se usan las definiciones dadas anteriormente, para el campo eléctrico y el gradiente de campo.

Introduciendo los tensores T, el hamiltoniano de interacción puede escribirse como una serie de interacciones multipolares:

$$\begin{aligned}
 H' = & T_2 q_1 q_2 + T_{2\alpha} (q_1 \mu_{2\alpha} - q_2 \mu_{1\alpha}) + \\
 & T_{2\alpha\beta} \left( \frac{1}{3} q_1 \Theta_{2\alpha\beta} + \frac{1}{3} q_2 \Theta_{1\alpha\beta} - \mu_{1\alpha} \mu_{2\beta} \right) + \\
 & T_{2\alpha\beta\gamma} \left( \frac{1}{3} \mu_{2\alpha} \Theta_{1\alpha\beta\gamma} - \frac{1}{3} \mu_{1\alpha} \Theta_{2\alpha\beta\gamma} \right) + \\
 & T_{2\alpha\beta\gamma\delta} \left( \frac{1}{9} \Theta_{1\alpha\beta} \Theta_{2\gamma\delta} + \dots \right) + \dots
 \end{aligned}
 \tag{2.30}$$

donde los momentos eléctricos de orden superior han sido despreciados. Si  $\vec{R}$  es el vector desde el origen de la molécula 1 al origen de la molécula 2, podemos definir los tensores T:

$$T_2 = \vec{R}^{-1} \tag{2.31a}$$

$$T_{2\alpha} = \nabla_\alpha \vec{R}^{-1} \tag{2.31b}$$

$$T_{2\alpha\beta} = \nabla_\alpha \nabla_\beta \vec{R}^{-1} \tag{2.31c}$$

$$T_{2\alpha\beta\gamma} = \nabla_\alpha \nabla_\beta \nabla_\gamma \vec{R}^{-1} \tag{2.31d}$$

$$T_{2\alpha\beta\gamma\delta} = \nabla_\alpha \nabla_\beta \nabla_\gamma \nabla_\delta \vec{R}^{-1} \tag{2.31e}$$

Ya que el tensor T de orden n es proporcional a  $R^{-(n+1)}$ , la ecuación (2.30) es una serie de potencias inversa de la separación molecular, la cual es rápidamente convergente cuando R es grande comparada con las dimensiones moleculares.

Los valores propios y funciones propias del sistema no perturbado están dados por:

$$H_0 \Psi_j^{(0)} = W_j^{(0)} \Psi_j^{(0)} \quad (2.32)$$

en donde  $\Psi_j^{(0)} = \Psi_{j_1}^{(0)} \Psi_{j_2}^{(0)}$  y  $W_j^{(0)} = W_{j_1}^{(0)} + W_{j_2}^{(0)}$ .

Si las moléculas libres están en estados  $\Psi_{n_1}^{(0)}$  y  $\Psi_{n_2}^{(0)}$  respectivamente, usando la ecuación (2.32), la energía puede obtenerse por teoría de perturbación:

$$W_{n_1, n_2} = W_{n_1}^{(0)} + W_{n_2}^{(0)} + \langle \Psi_{n_1}^{(0)} \Psi_{n_2}^{(0)} | H' | \Psi_{n_1}^{(0)} \Psi_{n_2}^{(0)} \rangle - \sum_{j_1, j_2} \frac{|\langle \Psi_{n_1}^{(0)} \Psi_{n_2}^{(0)} | H' | \Psi_{j_1}^{(0)} \Psi_{j_2}^{(0)} \rangle|^2}{(W_{j_1}^{(0)} - W_{n_1}^{(0)}) + (W_{j_2}^{(0)} - W_{n_2}^{(0)})} \quad (2.33)$$

de la expresión (2.33), la energía de perturbación de primer orden, es la energía electrostática, la cual, para estados no degenerados  $\Psi_{n_1}$  y  $\Psi_{n_2}$  viene dada por:

$$U_E^{n_1, n_2} = \langle \Psi_{n_1}^{(0)} \Psi_{n_2}^{(0)} | H' | \Psi_{n_1}^{(0)} \Psi_{n_2}^{(0)} \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= T_2 q_1 q_2 + T_{2\alpha} (q_1 \mu_{2\alpha}^{n_2} - q_2 \mu_{1\alpha}^{n_1}) + \\
&T_{2\alpha\beta} \left( \frac{1}{3} q_1 \mathcal{H}_{2\alpha\beta}^{n_2} + \frac{1}{3} q_2 \mathcal{H}_{1\alpha\beta}^{n_1} - \mu_{1\alpha}^{n_1} \mu_{2\beta}^{n_2} \right) + \\
&T_{2\alpha\beta\gamma} \left( \frac{1}{3} \mu_{2\alpha}^{n_2} \mathcal{H}_{1\beta\gamma}^{n_1} - \frac{1}{3} \mu_{1\alpha}^{n_1} \mathcal{H}_{2\beta\gamma}^{n_2} \right) + \\
&T_{2\alpha\beta\gamma\delta} \left( \frac{1}{9} \mathcal{H}_{1\alpha\beta}^{n_1} \mathcal{H}_{2\gamma\delta}^{n_2} + \dots \right) + \dots \dots \dots \quad (2.34)
\end{aligned}$$

La energía de segundo orden de perturbación incluye la energía de inducción y de dispersión, las cuales son tratadas en detalle en la referencia /7/.

La energía electrostática (2.34) para el caso de la interacción de dos moléculas, con  $q$  y  $\mu$  igual a cero (dos moléculas de benceno) se reducen a:

$$U_e = \frac{1}{9} T_{2\alpha\beta\gamma\delta} \mathcal{H}_{1\alpha\beta} \mathcal{H}_{2\gamma\delta} \quad (2.35)$$

donde nuevamente se ha despreciado los momentos eléctricos de orden superior.

Para la interacción de dos moléculas con  $\mu \neq 0$  (dos moléculas de piridina), la ecuación (2.34) puede escribirse como:



$$\begin{aligned}
 U_e = & - T_{2\alpha\beta} \mu_{1\alpha} \mu_{2\beta} + T_{2\alpha\beta\gamma} \left( \frac{1}{3} \mu_{2\alpha} \textcircled{H}_{1\beta\gamma} - \frac{1}{3} \mu_{1\alpha} \textcircled{H}_{2\beta\gamma} \right) \\
 & + \frac{1}{9} T_{2\alpha\beta\gamma\delta} \textcircled{H}_{1\alpha\beta} \textcircled{H}_{2\gamma\delta}
 \end{aligned}
 \tag{2.36}$$

Por lo tanto, la energía electrostática en la interacción de dos moléculas de benceno, queda determinada por la interacción de sus momentos cuadripolares, Por otra parte, la energía electrostática de dos moléculas de piridina es una suma de contribuciones dipolo-dipolo, dipolo-cuadripolo, y cuadripolo-cuadripolo.

## ORBITALES VIRTUALES MODIFICADOS

En nuestro tratamiento de sistemas moleculares polieletrónicos, hemos aplicado el método variacional en el cual las funciones de onda y la energía del sistema son expresadas en termino de las funciones base  $\{\chi_\mu\}$ .

Si hay N orbitales ocupados distintos,  $\{\chi_\mu\}$  con  $\mu = 1, \dots, N$ , es el único espacio de funciones que posee significado físico. Para el primer estado excitado se necesitan funciones propias fuera del espacio de las  $\{\chi_\mu\}$ , las cuales son llamadas Orbitales Virtuales. Debido al hecho que las energías de los orbitales virtuales son generalmente positivas, lo cual implica que ellas corresponden a estados en el continuo, se ha ce necesario modificar la matriz de Hartree-Fock /13/.

La energía de un sistema electrónico de capa cerrada viene dada por /13/

$$E = 2 \sum_i H_i + \sum_{ij} (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.37)$$

Aplicando el principio variacional a la ecuación anterior, obtenemos las ecuaciones de Hartree-Fock:

$$\mathbb{F} |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle \quad (2.38)$$

donde:

$$\mathbb{F} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_a (Z_a/r_a) + \sum_j (2 J_j - K_j) \quad (2.39)$$

Es el operador de Hartree-Fock. Es razonable pensar que los orbitales virtuales generados por el operador (2.39), no constituyen una buena base para el cálculo de propiedades moleculares, tales como el momento cuadrupolar para estados excitados. Es necesario por lo tanto, modificarlos.

Usando la técnica de operadores de proyección podemos modificar la ecuación (2.38) si dividimos las funciones propias  $|\psi_i\rangle$  en dos grupos: "ocupadas" y "virtuales". Definimos el operador,

$$V = (1 - P) \underline{Q} (1 - P) \quad (2.40)$$

donde  $P$  es el operador de proyección ortogonal al subespacio ocupado:

$$P = \sum_i^{\text{occ}} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (2.41)$$

y  $\underline{Q}$  es cualquier operador hermitico. Por otro lado, si definimos

$$F' = F + V \quad (2.42)$$

ya que el operador  $P$  es ortogonal al subespacio ocupado, la ecuación a valores propios (2.38) se mantiene inalterada, mientras que para un orbital virtual, tenemos:

$$F' |\psi_a\rangle = (F + \underline{Q} - P \underline{Q}) |\psi_a\rangle = |\psi_a\rangle \epsilon_a \quad (2.43)$$

Es obvio que las  $|\psi_a\rangle$  y  $\epsilon_a$  obtenidos en la expresión (2.43) no son los mismos orbitales virtuales y energías de la

ecuación (2.38), ya que han sido modificados por la presencia de  $V$ .

Debido a que el operador  $\mathbb{P}$  es un proyector en el espacio de orbitales ocupados, y como  $|\psi_a\rangle$  pertenece al espacio de orbitales virtuales, podemos escribir:

$$\epsilon_a = \langle \psi_a | \mathbb{F} + \mathcal{Q} | \psi_a \rangle \quad (2.44)$$

en donde  $\epsilon_a$  es una energía de orbitales virtuales modificados con respecto a los orbitales generados por el operador  $F$ .

El operador modificado de Hartree-Fock de la ecuación (2.43), depende de la elección del operador hermítico  $\mathcal{Q}$ . Los orbitales virtuales obtenidos son rigurosamente ortogonales a todos los orbitales ocupados, por lo tanto, si las soluciones de las ecuaciones usuales de Hartree-Fock son conocidas, sólo es necesario la construcción del operador modificado (2.43) (Apéndice E).

### 3. RESULTADOS

Una completa discusión del esquema de Pariser Parr y Pople puede encontrarse en bibliografía /14/ /15/.

En nuestro cálculo de momentos cuadripolares de una serie de moléculas orgánicas conjugadas, además de las aproximaciones propias de la base, se ha usado las siguientes convenciones:

1. Todas las moléculas consideradas se ubican en el plano xy. De esta manera, el sistema  $\pi$  de ellas queda determinado por los electrones en orbitales 2pz.
2. Todos los momentos fueron calculados con respecto al centro de masa molecular.
3. Los ejes coordenados fueron escogidos de tal manera, que el heteroátomo cuando existe se ubica sobre el eje y.
4. Las geometrías de las moléculas se consideran invariantes frente al cambio del estado cuántico del sistema, es decir, la geometría de una molécula en el primer estado excitado es idéntica a la del estado fundamental.

Las geometrías se muestran en la Tabla I. Todas las distancias interatómicas de las moléculas con geometría ideal se consideran igual a la distancia C-C en la molécula de benceno, es decir 1,39 Å. Las geometrías experimentales fueron obtenidas según la referencia /16/.

Los resultados informados de momentos cuadripolares, se obtuvieron mediante el programa Calypso, mientras que en el estudio de energías de interacción se usó el programa Altazor, los cuales están escritos en lenguaje Fortran y fueron procesados en el computador IBM 370/145 del Centro de Computación de la Universidad de Chile. Los programas mencionados fueron elaborados para el desarrollo de este trabajo y se hallan en el Grupo de Química Cuántica de la Facultad de Ciencias.

En las Tablas II a VIII se muestra los resultados de  $\langle H \rangle$  obtenidos en este trabajo y una comparación con otros valores teóricos y estimados a partir de medidas experimentales. Sólo se ha tabulado las componentes diagonales de  $\langle H \rangle$  ya que ellas constituyen los momentos cuadripolares principales.

Las energías electrostáticas obtenidas en las interacciones moleculares se muestran en las Tablas X y XII. En la Tabla X se compara nuestros resultados con otros obtenidos teóricamente.

Todas las energías informadas en las Tablas X y XII, se consideran en un medio polarizable de constante dieléctrica  $\epsilon_0 = 1$  en ambas tablas se usa los valores de energías de interacción de segundo orden (Dispersión e Inducción) dadas en la referencia /7/. En las figuras 3.1 y 3.2 se muestra las ubicaciones de las moléculas de tal manera que sólo se efectúan variaciones en la distancia  $R_z$ .

Las Tablas XIII y XIV exhiben los valores de momento cuadripolar para el primer estado excitado singulete, usando la modificación de los orbitales virtuales y una comparación con los valores obtenidos usando los antiguos orbitales virtuales. Sólo se



tabula los valores para el primer estado excitado, ya que es en ellos donde la modificación de orbitales virtuales puede causar algún cambio.

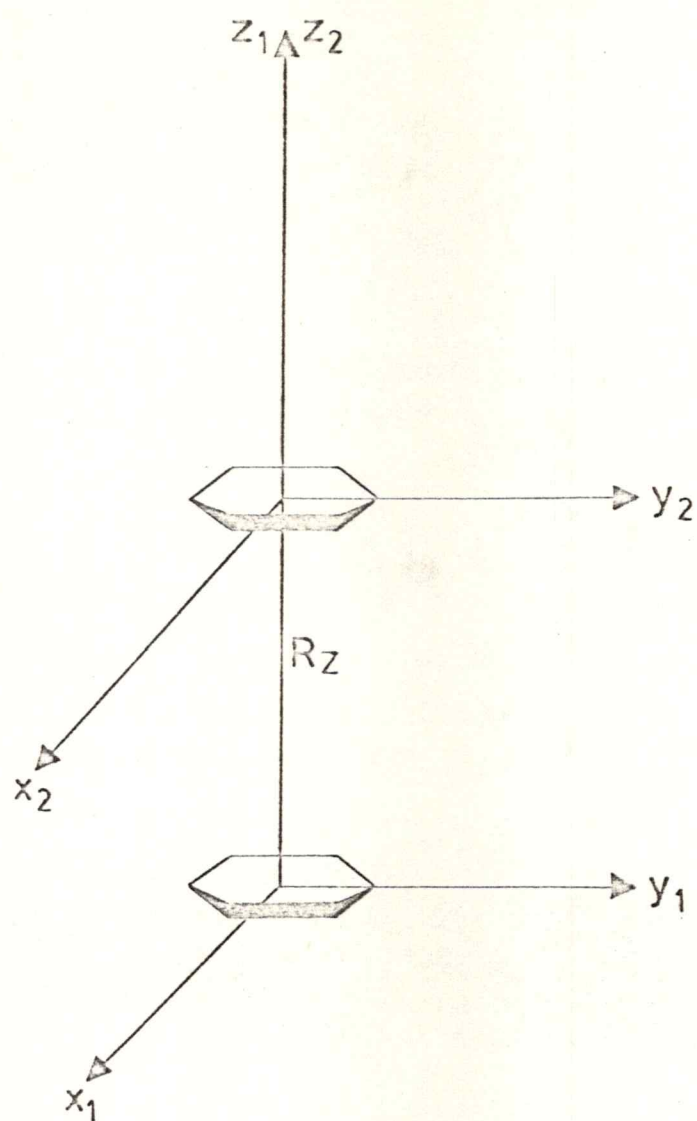


FIGURA 3.1. Ubicación de las moléculas de Benceno consideradas en nuestro cálculo de interacciones.

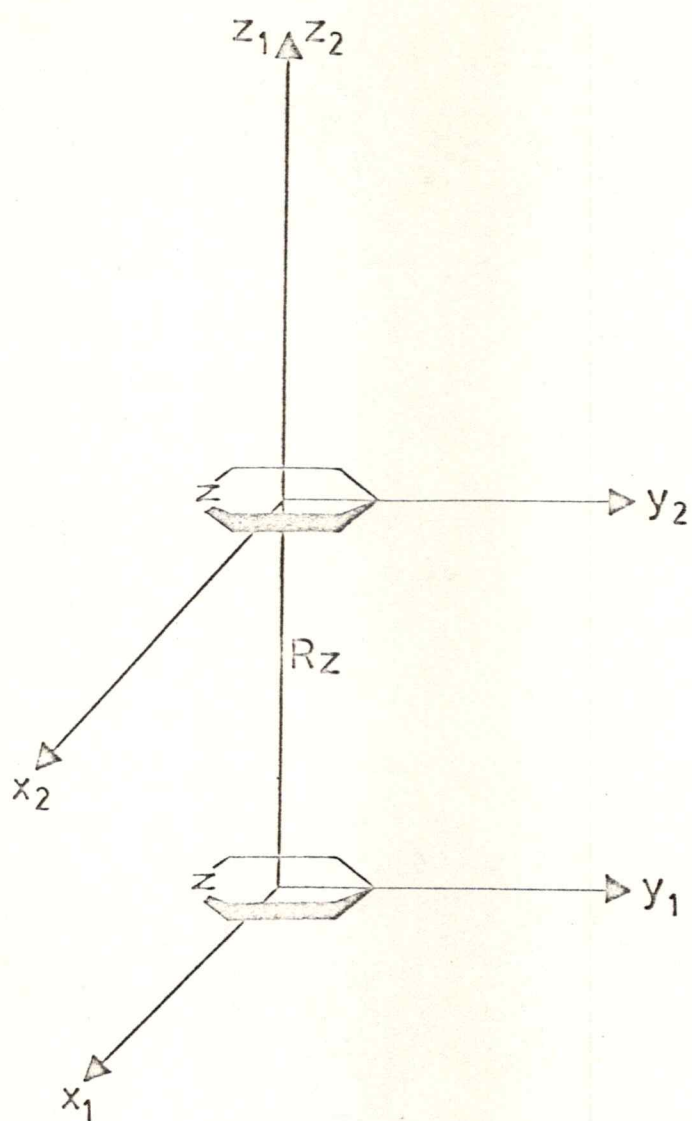


FIGURA 3.2. Ubicación de las moléculas de Piridina consideradas en el presente calculo de interacciones.

15258

UNIVERSIDAD DE CHILE  
SEDE SANTIAGO ORIENTE  
BIBLIOTECA CENTRAL

#### 4. DISCUSION

Los momentos cuadripolares nos proporcionan un criterio muy sensible para determinar la exactitud de las funciones de onda usadas, debido a que dependen esencialmente de la carga del core y de la distribución de carga electrónica. Debido a la gran diferencia entre estos dos términos, cambios pequeños en las densidades electrónicas causarán significativos cambios en los momentos cuadripolares.

##### a) Influencia de la Geometría

Según las expresiones obtenidas en el Apéndice B, un cambio en la geometría molecular debe afectar ambas contribuciones al momento cuadripolar, es decir, la contribución del core y del sistema  $\pi$ . Si consideramos que ambas son de igual magnitud, pero de signo opuesto, no se debe esperar grandes cambios en el momento cuadripolar total, ya que ambas contribuciones a  $\langle H \rangle$  se encuentran generalmente en fase opuesta.

La Tabla II muestra cada una de las contribuciones al momento cuadripolar total de algunas moléculas que han sido calculadas con geometrías ideales y experimentales. Presentamos también en esta sección la comparación entre moléculas que son isómeros estructurales.

Los resultados obtenidos para el trans-butadieno con geometrías experimental e ideal, confirma lo mencionado anteriormente, con relación a que cualquier variación de  $\langle H \rangle^{\text{core}}$  es compensada

con un cambio en  $\textcircled{H}^{\pi}$ . A una conclusión análoga se llega si comparamos los valores del trans-butadieno con los del cis-butadieno.

En los pares de moléculas de Pirrol, Furano y Piridina, la compensación mencionada anteriormente pierde rigurosidad debido a que los cambios que presenta  $\textcircled{H}^{\text{core}}$  no son idénticos a los mostrados por  $\textcircled{H}^{\pi}$ . En el Pirrol y Piridina la contribución electrónica presenta un porcentaje de variación mayor que la contribución del core, por lo que en estos casos, la variación dominante es de naturaleza electrónica. En el Furano la variación dominante proviene de  $\textcircled{H}^{\text{core}}$ . De esta manera, el momento cuadripolar total de estas moléculas exhibe ciertas variaciones al pasar de una geometría a otra. Debe tenerse presente, que al cambiar la geometría molecular, deben cambiar las densidades de carga electrónica sobre cada centro atómico (Tabla III), lo cual debe, por supuesto, quedar en mayor evidencia en moléculas dipolares.

Lo mencionado acerca de las densidades de carga queda ilustrado al inspeccionar los valores para una molécula dipolar, como es el azuleno y una molécula con  $\mu = 0$ , el Naftaleno. Nótese la gran diferencia que presentan los valores especialmente en el eje del dipolo. Destaca en este análisis la magnitud de  $\textcircled{H}_{xx}^{\text{core}}$  del Naftaleno, lo cual se debe a la mayor extensión en ese eje de esta molécula. Por otra parte, la mayor simetría del naftaleno causa que los momentos cuadripolares totales en el plano molecular, es decir  $\textcircled{H}_{xx}$  y  $\textcircled{H}_{yy}$  sean prácticamente iguales.



Un análisis de los valores para las moléculas de Fenantreno y Antraceno, demuestra la validez de lo ya mencionado. La similitud de sus momentos cuadripolares nos proporciona argumento para concluir que la geometría molecular no tiene gran influencia en el momento cuadripolar de moléculas no polares, mientras que en moléculas polares produce pequeños cambios. Los resultados discutidos en los párrafos precedentes, nos sugieren que un pequeño cambio neto en el valor de los momentos cuadripolares totales, es el resultado de grandes cambios en las contribuciones electrónica y del core.

#### b) Influencia del momento dipolar

Para analizar en detalle la influencia del momento dipolar sobre los momentos cuadripolares, debe tenerse presente los diagramas de densidades de carga electrónica de la Tabla III. Con el objeto de mostrar más claramente este análisis, consideraremos en esta sección la contribución del sistema  $\pi$  al tensor  $\mathbb{H}$  dada en la ecuación (2.19) sin tomar en cuenta  $\mathbb{H}^{\text{core}}$ .

Si usamos la aproximación ZDO, la ecuación (2.19) puede escribirse como  $\mathbb{H}_{\alpha\beta}^{\pi} = 2 \sum \sum c_{\mu k}^2 \langle \chi_{\mu} | \mathbb{H}_{\alpha\beta}^{\pi} | \chi_{\mu} \rangle$ , la cual muestra la dependencia del momento cuadripolar con la matriz densidad de carga.

En la Tabla IV se muestra los  $\mathbb{H}$  para estado fundamental y primero excitado. A menos que se especifique lo contrario, consideraremos aquí las moléculas con geometría ideal.

Puede observarse que los momentos cuadripolares electrónicos de las moléculas con  $\mu \neq 0$  muestran apreciables diferencias



al comparar sus valores de estado fundamental y primero excitado.

Nótese que cuando los valores presentan un cambio de signo en alguna de las componentes del tensor  $\langle H \rangle$ , significa que la distribución de carga esferoidal pasa de oblato a prolato y viceversa (Figuras 2.1 y 2.2).

En el Pirrol y Piridina, las distribuciones de carga electrónica en el eje x, son negativas y se encuentran balanceadas por un elipsoide oblato de carga positiva (Fig. 2.1), para el estado fundamental. En el primer estado excitado, la imagen física se invierte, es decir la distribución de carga negativa se encuentra balanceada por un prolato cargado positivamente (Fig. 2.2). Estos cambios, analizados cualitativamente pueden confirmarse en la tabla de densidades de carga. El cambio en las densidades de carga electrónica en el Pirrol es menor que el que presenta la Piridina y por lo tanto, la variación en  $\langle H \rangle$  es también menor. El diagrama de densidades de carga electrónica de la Piridina muestra diferencias en los signos entre el estado fundamental y primero excitado, esta diferencia explica el fuerte cambio que existe entre  $\langle H \rangle^0$  y  $\langle H \rangle^1$ .

La molécula de Furano también presenta una apreciable diferencia en los valores informados para el estado fundamental y primero excitado, sin embargo no muestra cambios de signo, es decir no hay cambio en la forma oblato-prolato del balance de carga positiva.

Por otra parte, el comportamiento del momento cuadrupolar de moléculas con  $\mu = 0$ , es muy diferente al caso anterior de moléculas con  $\mu \neq 0$ . Se ve que no hay cambios considerables ni en signo ni en magnitud, en los valores de  $\textcircled{H}_{\alpha\beta}^0 (\pi)$  y  $\textcircled{H}_{\alpha\beta}^1 (\pi)$ . Salvo la molécula de Pirazina, las seis moléculas posibles de considerar en este análisis, sugieren que el momento cuadrupolar de moléculas con  $\mu = 0$  es invariante frente al cambio en el estado cuántico de la molécula.

La única excepción se encuentra en la Pirazina, la cual presenta un fuerte cambio en la magnitud de los momentos, lo que nuevamente es atribuido a las variaciones que presentan sus diagramas de densidades de carga.

La Tabla V muestra el momento cuadrupolar total estado fundamental y primero excitado, obtenido de las expresiones desarrolladas en el capítulo 2. Debido a que  $\textcircled{H}^{\text{core}}$  es una cantidad constante para cada molécula, el análisis anterior de la tabla IV se hace extensivo al considerar los momentos cuadrupolares totales de la Tabla V. Una característica muy importante que se puede apreciar en dicha tabla es que los momentos cuadrupolares de moléculas con  $\mu = 0$  están fuertemente relacionados al número de electrones  $\pi$  del sistema. Como se mencionó anteriormente, sólo es la Pirazina la que presenta una anomalía en la correlación. Las moléculas con  $\mu \neq 0$  no muestran correlación posible en función a los electrones aportados al sistema. En las Tablas VI y VII se pueden apreciar ambas correlaciones, los valores de  $\textcircled{H}$  usados para obtener el parámetro  $\delta_{\alpha\alpha}$ , son los que aparecen en la Tabla V. En la Tabla VI vemos que los  $\delta_{\alpha\alpha}$  para Pirrol y Furano son bastante cercanos, esto no nos debe sorprender si tenemos en cuenta la similitud de ambas moléculas.



Finalmente, en la Tabla VIII se muestra una comparación de los valores para el estado fundamental, obtenidos en el presente trabajo con resultados experimentales y teóricos usando distintas bases de cálculo.

El acuerdo con los valores experimentales informados por W.H. Flygare y R.C. Benson /12/ es relativo, ya que al ser  $\text{H}$  una propiedad molecular muy difícil de medir debe usarse métodos indirectos, por lo tanto, hay gran incertidumbre en la medida, a veces como en el caso del benceno, ella alcanza a un 50% alrededor de la media.

Los resultados que hemos obtenido, son en general mayores que los informados usando bases CNDO e INDO, lo que podemos atribuir a la gran contribución del core. Hay un mejor acuerdo con los valores de aditividad de Flygare /22/. Los números obtenidos según el método IEHT /19/ están en general por debajo de los dados en este trabajo.

Observamos que el acuerdo con los valores informados por Schweig es satisfactorio debido a la similitud de la base empleada, para el Azuleno no es posible efectuar una comparación inmediata, ya que como se mostró en el capítulo 2, el momento cuadrupolar de moléculas con  $\mu \neq 0$  depende de la elección del origen de coordenadas. En la tabla IX se aprecia los momentos cuadrupolares de Schweig trasladados a nuestro sistema de coordenadas, lo cual puede hacerse usando los valores de  $\mu$  informados por el mismo /21/ en la ecuación (2.12b). Se ve que los nuevos valores para el azuleno son prácticamente iguales a los obtenidos en este trabajo.

Resumiendo el análisis efectuado, podemos concluir que las moléculas con  $\mu = 0$  presentan momentos cuadripolares que parecen no variar frente a cambios en la geometría y en el estado cuántico y pueden correlacionarse en función del número de electrones  $\pi$  del sistema. Lo contrario ocurre con las moléculas con  $\mu \neq 0$ , ya que sus momentos cuadripolares no se mantienen constantes frente a cambios en la geometría y en el estado cuántico molecular, por otro lado, no pueden correlacionarse en función del número de electrones del sistema  $\pi$ .

### c) Interacciones Moleculares

Como se mencionó anteriormente, las energías calculadas se obtienen en un medio polarizable de constante dieléctrica igual a uno ( $\epsilon_0 = 1$ ).

En la Tabla X se muestra los valores de energía electrostática en la interacción entre dos moléculas de benceno, calculada según la expresión (2.35). La energía de dispersión se obtiene de la referencia /7/ y la energía total es la suma de ellas. Aunque la energía electrostática es proporcional a  $R^{-9}$  y la energía de dispersión lo es a  $R^{-6}$ , donde  $R$  es la separación entre los centros, la energía electrostática es más importante por ser de primer orden de perturbación, que la energía de dispersión. Por lo tanto, la interacción entre dos moléculas de benceno queda prácticamente determinada por la interacción de sus momentos cuadripolares.

En el gráfico 1 se muestra el comportamiento de la energía electrostática y de la energía total en función de la separación entre las moléculas. Se observa que ambas curvas son para

lelas y la energía total es suavemente inferior a la electrostática, debido al signo de la energía de dispersión, lo cual confirma lo mencionado anteriormente acerca de la interacción entre dos moléculas de Benceno.

La Tabla XI muestra una comparación de los valores obtenidos en este trabajo con resultados obtenidos por Schweig /12/. Para poder establecer dicha comparación, es necesario homogeneizar los medios, para lo cual nuestros valores son trasladados a un medio polarizable de constante dieléctrica  $\epsilon_0 = 2$ . Se observa que el acuerdo entre nuestros resultados y los de Schweig es excelente para la energía electrostática, debido al acuerdo entre los momentos cuadripolares de la Tabla VIII. En la energía total la concordancia entre ambos valores no es tan buena, lo cual se debe a los valores de energía de dispersión informados en /7/.

En la Tabla XII están los valores de las energías de interacción entre dos moléculas de Piridina, nuevamente las energías de inducción y dispersión son obtenidas de la referencia /7/. Se observa que a distancias cortas, el valor absoluto de la energía de inducción es mayor que el de la energía electrostática, lo cual no es posible debido a que la energía electrostática es de primer orden de perturbación. Esto nos proporcionó un criterio para establecer una cota inferior al rango de validez de la teoría de interacciones moleculares de largo alcance, desarrollada por Buckingham /1.3/, para este caso particular. Los campos eléctricos y campos gradientes inducidos por las moléculas de Piridina son de tal magnitud, entre los cinco y diez Angstrom, que la convergencia de las expresiones (2.28) y (2.29) es muy suave. Podemos establecer que



sólo alrededor de los  $10 \text{ \AA}$  de separación, la convergencia es aceptable, y por lo tanto, la validez del modelo es probada.

En el gráfico N° 2 se observa que a medida que aumenta la separación entre las moléculas los valores de energía total convergen hacia los de energía electrostática, lo que demuestra que a distancias grandes, la energía de interacción queda determinada por la interacción de los momentos eléctricos permanentes.

Una comparación de las Tablas IX y XI, nos lleva a pensar que el rango de validez del modelo de Buckingham, es mayor en el caso de las moléculas de Benceno, debido a que en la interacción entre dos moléculas de Piridina entre  $5 \text{ \AA}$  y  $10 \text{ \AA}$ , es probable que el recubrimiento de las funciones de onda molecular no sea despreciable contribuyendo así al intercambio electrónico entre las dos moléculas. De esta manera el hamiltoniano de interacción no puede escribirse como una serie multipolar.

#### d) Orbitales virtuales modificados

Usando la modificación de los orbitales virtuales esperaríamos que los valores informados en la Tabla IV sufrieran alguna alteración. La Tabla XIII muestra los valores de  $\langle H \rangle^1$  en las moléculas de trans-butadieno, Furano, Pirrol y Anilina, calculados usando los orbitales virtuales modificados. En la tabla XIV se comparan los valores de la Tabla XIII con los valores de  $\langle H \rangle^1$  calculados con los antiguos orbitales virtuales. Puede obser-

vase que no hay cambios significativos entre los valores de  $\textcircled{H}^1$  calculados con los antiguos orbitales virtuales y los calculados usando la modificación. La molécula de Pirrol es la única que presenta una pequeña variación entre ambos resultados. Debido al uso de una base mínima, las variaciones en la matriz densidad de carga es muy pequeña lo cual justifica la poca variación de los resultados. Por lo tanto, cuando el método de expansión es usado con una base mínima no debemos esperar un gran mejoramiento de los resultados.

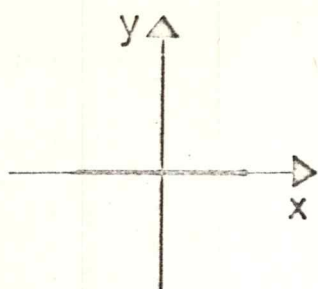
## 5. CONCLUSIONES

1. Se ha mostrado en este trabajo valores calculados de momentos cuadripolares en moléculas orgánicas conjugadas y hemos estudiado su comportamiento frente a diversas situaciones. Hemos mostrado que la geometría molecular parece no tener influencia en el momento cuadripolar de moléculas con  $\mu = 0$ , lo que nos conduce a pensar que los valores de  $\langle H \rangle^1$  son confiables desde ese punto de vista. En moléculas con  $\mu \neq 0$ , el momento cuadripolar experimenta una pequeña variación al cambiar la geometría molecular, de lo cual puede concluirse que en este caso los valores obtenidos de  $\langle H \rangle^1$  deben ser menos exactos que los anteriores. En este punto pensamos que podrían mejorarse los resultados de  $\langle H \rangle^1$  levantando la restricción de la base mínima usada en nuestro cálculo. Así tendríamos un criterio más exacto con respecto a la influencia que cambios en la geometría pudieran tener en las propiedades dependientes de los electrones sigma y cual es su contribución al cambio en los momentos cuadripolares.

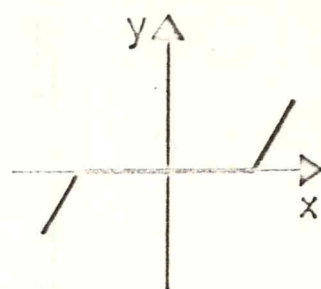
2. Se ha podido apreciar, que los momentos cuadripolares de moléculas con  $\mu = 0$  se comportan en muy diferente forma que los de moléculas polares frente a las situaciones que hemos estudiado. Sin embargo, sus comportamientos se asemejan en el cálculo con orbitales virtuales modificados.

3. El acuerdo con otros valores, teóricos y experimentales, justifica el uso de una base mínima, con lo cual el costo computacional es considerablemente más bajo que al usar una base extendida que considere todos los electrones.

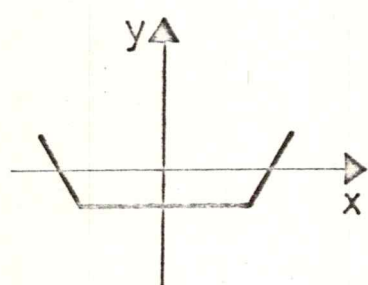
4. El estudio de las interacciones moleculares proporciona un criterio semi cuantitativo acerca de la importancia de los momentos cuadripolares. Se ha demostrado esto en el caso de la interacción puramente cuadripolar entre dos moléculas de Benceno.



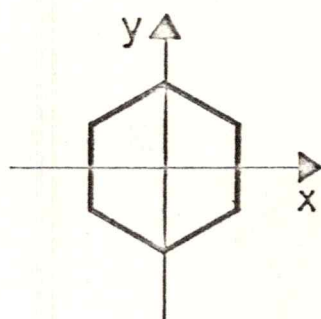
ETILENO ( $D_{2h}$ )



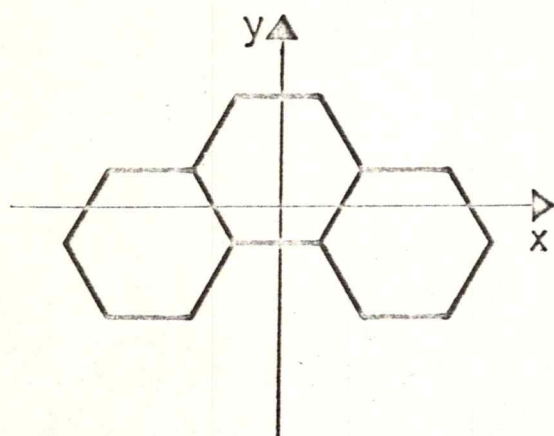
TRANS-BUTADIENO ( $C_{2h}$ )



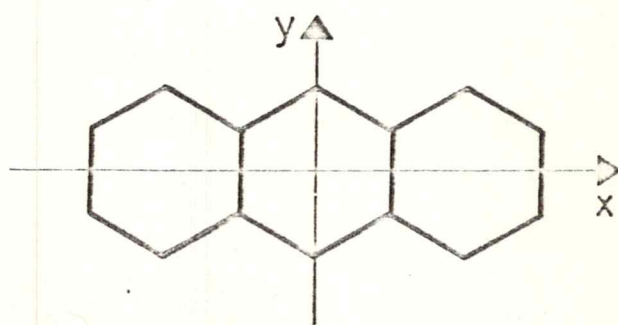
CIS-BUTADIENO ( $C_{2v}$ )



BENCENO ( $D_{6h}$ )



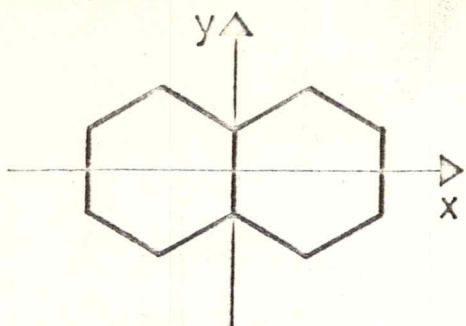
FENANTRENO ( $D_{2h}$ )



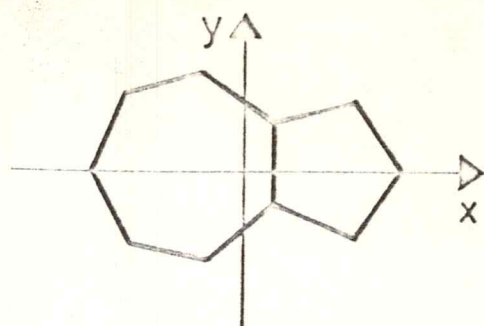
ANTRACENO ( $D_{2h}$ )

TABLA 1. Geometrias y sistemas de referencia de las moléculas involucradas.

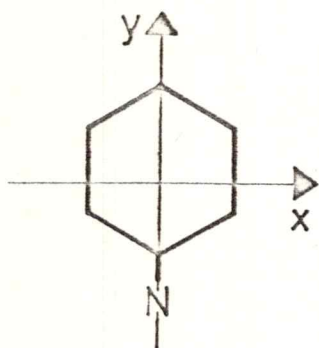




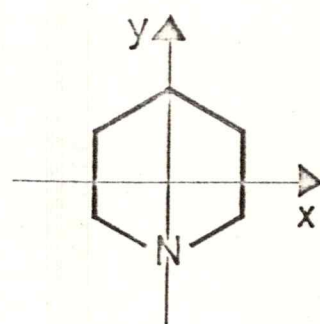
NAFTALENO ( $D_{2h}$ )



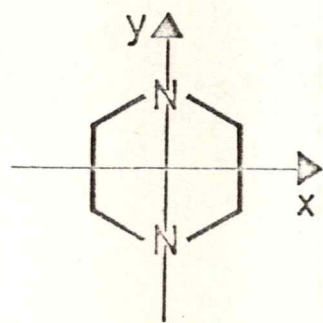
AZULENO ( $C_{2v}$ )



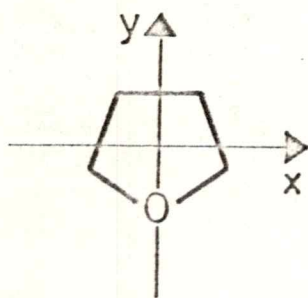
ANILINA ( $C_{2v}$ )



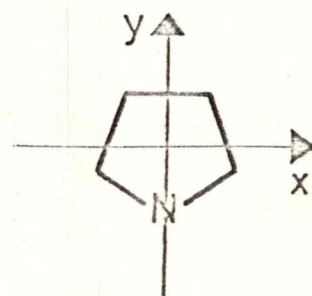
PIRIDINA ( $C_{2v}$ )



PIRAZINA ( $D_{2h}$ )



FURANO ( $C_{2v}$ )



PIRROL ( $C_{2v}$ )

TABLA II INFLUENCIA DE LA GEOMETRIA SOBRE LOS MOMENTOS CUADRIPOLARES. SE COMPARAN GEOMETRIAS IDEALES CON EXPERIMENTALES Y MOLECULAS ISOMERAS. TODOS LOS MOMENTOS ESTAN EN UNIDADES DE  $10^{-26}$  CGS. I GEOMETRIA IDEAL, II GEOMETRIA EXPERIMENTAL.

MOLECULA	Contr. Core Sist. $\pi$ Est. fund. M. cuadrip. $(H)^{\circ}$		Sist. $\pi$ Est. exc. M. cuadrip. $(H)^{\circ}$	
	XX	YY	XX	YY
Trans-Butadieno I	20,21	17,15	3,06	17,15
	-1,22	-4,28	3,06	-4,28
	-19,00	-12,88	-6,12	-12,87
Trans-Butadieno II	18,88	15,82	3,06	15,82
	0,01	-3,05	3,06	-3,05
	-18,89	-12,77	-6,12	-12,78
Cis-Butadieno	23,18	20,12	3,06	20,12
	-7,14	-10,20	3,06	-10,20
	-16,03	-9,92	-6,11	-9,92
Pirrol I	7,06	-4,24	11,30	1,21
	11,04	10,49	0,55	5,12
	-18,11	-6,27	-11,84	-6,34
Pirrol II	5,80	-5,57	11,37	5,80
	14,00	13,49	0,51	6,31
	419,80	-7,92	-11,88	-12,11

TABLA II (Continuación)

Furano I	2.63	-6,99	9,62	-2,33	4,96
	15,52	14,84	0,68	9,47	6,05
	-18,15	-7,85	-10,30	-7,15	-11,00
Furano II	5,38	-5,99	11,37	-0,62	5,99
	14,43	14,51	-0,08	8,73	5,70
	-19,80	-8,52	-11,29	-8,11	-11,69
Piridina I	13,90	7,32	6,58	-11,24	25,14
	13,96	11,94	2,02	30,84	-16,88
	-27,86	-19,26	-8,60	-19,59	-8,27
Piridina II	7,79	1,42	6,37	-19,13	26,92
	22,99	20,68	2,31	46,34	-23,35
	-30,77	-22,09	-8,68	-27,21	-3,56
Azuleno	13,42	13,14	5,28	15,18	3,24
	-2,42	-11,89	9,47	-16,42	14,00
	-16,00	-1,26	-14,74	1,24	-17,24
Naftaleno	113,68	106,05	7,63	106,02	7,66
	-18,56	-26,21	7,65	-26,20	7,64
	-95,12	-79,84	-15,28	-79,83	-15,29
Fenantreno	259,17	248,48	10,69	248,48	10,69
	-52,04	-62,73	10,69	-62,74	10,70
	-207,14	-185,75	-21,39	-185,74	-21,40
Antraceno	352,65	341,96	10,69	341,96	10,69
	-120,65	-131,35	10,70	-131,35	10,70
	-232,00	-210,61	-21,39	-210,61	-21,39

TABLA III DIAGRAMAS DE DENSIDADES DE CARGA SCF-PPP. LOS VALORES  
 ENTRE PARENTESIS INDICAN LAS DENSIDADES DE MOLECULAS  
 CON GEOMETRIA EXPERIMENTAL.

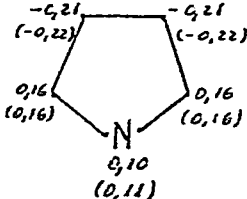
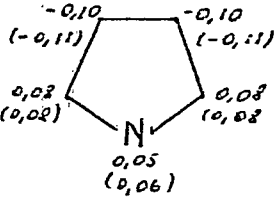
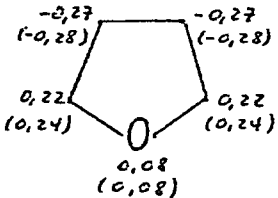
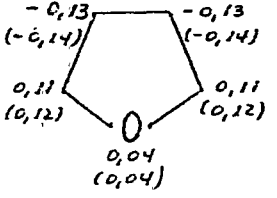
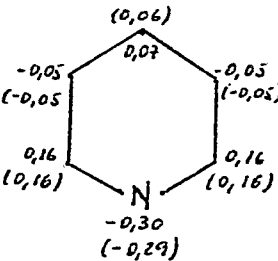
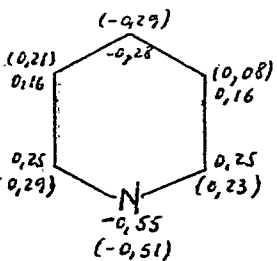
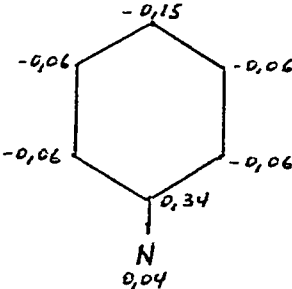
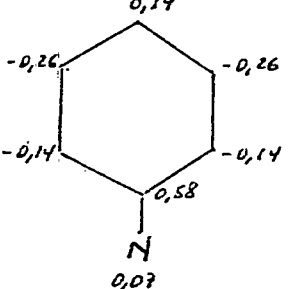
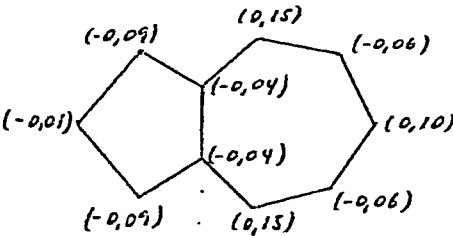
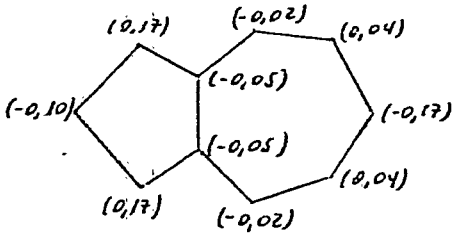
MOLECULA	ESTADO FUNDAMENTAL	PRIMER ESTADO EXCITADO
PIRROL		
FURANO		
PIRIDINA		
ANILINA		
AZULENO		

TABLA III (Continuación)

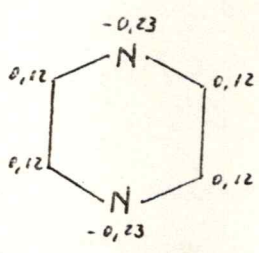
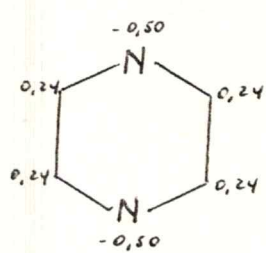
MOLECULA	ESTADO FUNDAMENTAL	PRIMER ESTADO EXCITADO
PIRAZINA		



TABLA IV      CONTRIBUCION ELECTRONICA AL MOMENTO CUADRIPOLAR TOTAL  
 ESTADO FUNDAMENTAL Y PRIMERO EXCITADO SINGULETE (En  
 unidades de  $10^{-26}$  cgs).

Molécula	Estado fundamental contribución $\pi$			1 <sup>er</sup> estado excitado contribución $\pi$		
	$\textcircled{H}_{xx}^o$	$\textcircled{H}_{yy}^o$	$\textcircled{H}_{zz}^o$	$\textcircled{H}_{xx}^t$	$\textcircled{H}_{yy}^t$	$\textcircled{H}_{zz}^t$
Etileno	2,85	- 3,72	0,87	2,85	-3,72	0,87
Cis-Butadieno	20,12	-10,20	-9,92	20,12	-10,20	-9,92
Trans-Butadieno	17,15	- 4,28	-12,88	17,15	-4,28	-12,88
Benceno	9,34	9,34	-18,65			
Pirazina	5,04	14,79	-19,82	-11,25	31,82	-20,57
Naftaleno	106,05	-26,21	-79,84	106,02	-26,20	-79,83
Antraceno	341,96	-131,35	-210,61	341,96	-131,35	-210,61
Fenantreno	248,48	-62,73	-185,75	248,48	-62,74	-185,74
Pirrol	-4,24	10,49	-6,27	1,21	5,12	-6,34
Furano	-6,99	14,84	-7,85	-2,33	9,47	-7,15
Piridina	7,32	11,94	-19,26	-11,24	30,84	-19,59
Anilina	-16,82	56,10	-39,29	-32,76	70,73	-37,97
Azuleno	13,14	-11,89	-1,26	15,18	-16,42	1,24

TABLA V MOMENTO CUADRIPOLEAR TOTAL DE UNA SERIE DE MOLECULAS, SISTEMA  $\pi$ , PARA EL ESTADO FUNDAMENTAL Y PRIMERO EXCITADO SINGULETE. UNIDADES DE  $10^{-26}$  CGS. EL EJE Z ES SIEMPRE PERPENDICULAR AL PLANO MOLECULAR.

Molécula	Estado fundamental			Estado excitado		
	$\overset{\circ}{H}_{xx}$	$\overset{\circ}{H}_{yy}$	$\overset{\circ}{H}_{zz}$	$\overset{I}{H}_{xx}$	$\overset{I}{H}_{yy}$	$\overset{I}{H}_{zz}$
Etileno	1,53	1,53	- 3,06	1,53	1,53	- 3,06
Trans-Butddieno I	3,06	3,06	- 6,12	3,06	3,06	- 6,11
Trans-Butadieno II	3,06	3,06	- 6,12	3,06	3,06	- 6,11
Cis-Butadieno	3,06	3,06	- 6,11	3,06	3,06	- 6,11
Pirrol I	11,30	0,55	-11,84	5,85	5,92	-11,77
Pirrol II	11,37	0,51	-11,88	5,80	6,31	-12,11
Furano I	9,62	0,68	-10,30	4,96	6,05	-11,00
Furano II	11,37	-0,08	-11,29	5,99	5,70	-11,69
Benceno	4,58	4,58	- 9,17			
Piridina I	6,58	2,02	- 8,60	25,14	16,88	- 8,27
Piridina II	6,37	2,31	- 8,68	26,92	-23,35	- 3,56
Pirazina	8,88	-0,87	- 8,02	25,17	-17,90	- 7,27
Anilina	15,12	-10,95	- 4,17	31,06	-25,57	- 5,49
Azuleno	5,28	9,47	-14,74	3,24	14,00	-17,24
Naftaleno	7,63	7,65	-15,28	7,66	7,64	-15,29
Antraceno	10,69	10,70	-21,39	10,69	10,17	-21,39
Fenantreno	10,69	10,69	-21,39	10,69	10,70	-21,40

I Geometría ideal.

II Geometría Experimental.

TABLA VI CORRELACION DE MOMENTO CUADRIPOlar EN FUNCION AL NUMERO DE ELECTRONES  $\pi$  (N) DEL SISTEMA, EN MOLECULAS CON  $\mu \neq 0$ . ESTADO FUNDAMENTAL.  $\delta_{\alpha\alpha} = \frac{|\langle \mu_{\alpha\alpha} \rangle|^2}{N}$

Molécula	N	$\delta_{xx}$	$\delta_{yy}$	$\delta_{zz}$
Pirrol I	6	1,88	0,09	1,97
Pirrol II	6	1,90	0,09	1,98
Furano I	6	1,60	0,11	1,72
Furano II	6	1,90	0,01	1,88
Piridina I	6	1,10	0,34	1,43
Piridina II	6	1,06	0,39	1,45
Anilina	8	1,89	1,37	0,52
Azuleno	10	0,53	0,95	1,47

TABLA VII CORRELACION DE MOMENTO CUADRIPOlar EN FUNCION AL NUMERO DE ELECTRONES  $\pi$  (N) DEL SISTEMA, EN MOLECULAS CON  $\mu = 0$ . ESTADO FUNDAMENTAL.

$$\delta_{\alpha\alpha} = \frac{|\langle \mu_{\alpha\alpha} \rangle|^2}{N}$$

Molécula	N	$\delta_{xx}$	$\delta_{yy}$	$\delta_{zz}$
Etileno	2	0,765	0,765	1,53
Cis-Butadieno	4	0,765	0,765	1,53
Trans-Butadieno	4	0,765	0,765	1,53
Benceno	6	0,765	0,763	1,53
Pirazina	6	1,48	0,15	1,34
Naftaleno	10	0,763	0,765	1,53
Antraceno	14	0,764	0,764	1,53
Fenantreno	14	0,764	0,764	1,53

I Geometría Ideal.

II Geometría experimental.



TABLA VIII (Continuación)

MOLECULA	Experim.	TEHT	CNDO/2	CNDO/2	INDO	STST. II	Adit.	Ab-init.	Ab-init.	Este trabajo	
										XX YY ZZ	XX YY ZZ
Piridina I	5,96	6,30	2,49	5,70	6,58						
	-2,81	-1,60	-6,70	-1,70	2,02						
	-3,15	-4,70	4,21	4,00	-8,60						
Piridina II	9,7 ± 1,1 <sup>b</sup>				6,37						
	-3,5 ± 0,9				2,31						
	-6,2 ± 1,5				-8,68						
Furano I	4,73	5,40	2,03	5,10	5,60						
	-1,15	-0,30	-3,52	-0,30	1,20						
	-3,58	-5,10	1,49	-4,80	-6,80						
Furano II	5,9 ± 0,3 <sup>b</sup>				11,37						
	0,2 ± 0,4				-0,08						
	-6,1 ± 0,4				-11,29						
Pirrol I	1,23	1,80	-1,10	1,40	11,30						
	4,67	5,90	1,95	5,80	0,55						
	-5,90	-7,70	-0,85	-7,20	-11,84						
Pirrol II	5,8 ± 1,6 <sup>b</sup>				11,37						
	6,6 ± 1,2				0,51						
	-12,4 ± 2,5				-11,88						
I Geometría Ideal			c. Referencia /19/								
II Geometría Experimental			d. Referencia /20/								
a. Referencia /17/			e. Referencia /20/								
b. Referencia /18/			f. Referencia /21/								
			g. Referencia /22/								
			h. Referencia /23/								
			i. Referencia /24/								



TABLA IX      TRASLACION DE VALORES DE  $\textcircled{H}_{\alpha\beta}$   
 OBTENIDOS POR SCHWEIG /21/,  
 PARA EL AZULENO Y COMPARACION  
 CON LOS RESULTADOS DE ESTE TRABAJO.

	$\textcircled{H}_{xx}$	$\textcircled{H}_{yy}$	$\textcircled{H}_{zz}$
Schweig	9,23	7,62	-16,84
Schweig*	5,31	9,58	-14,88
Este trabajo	5,28	9,47	-14,74

\* Valores trasladados.

TABLA X ENERGÍAS DE INTERACCIÓN EN Kcal/mol, ENTRE DOS MOLECULAS DE BENCENO SEPARADAS POR DISTANCIAS  $R_z$ .

$R_z$ (Å)	$U_\epsilon$	$U_D^a$	$U_T$
5	2,32	-0,26	2,06
10	$7,26 \times 10^{-2}$	$-4,05 \times 10^{-3}$	$6,86 \times 10^{-2}$
15	$9,56 \times 10^{-3}$	$-3,55 \times 10^{-4}$	$9,21 \times 10^{-3}$
20	$2,27 \times 10^{-3}$	$-6,32 \times 10^{-5}$	$1,64 \times 10^{-3}$
25	$7,44 \times 10^{-4}$	$-1,66 \times 10^{-5}$	$7,27 \times 10^{-4}$

<sup>a</sup>Ver referencia /7/.

TABLA XI COMPARACION DE VALORES DE ENERGIA DE INTERACCIÓN ENTRE DOS MOLECULAS DE BENCENO. AL COMPARAR, SE DEBEN HOMOGENEIZAR LOS MEDIOS, POR LO TANTO LOS VALORES DE LA TABLA ANTERIOR SE DIVIDEN POR  $\epsilon_0 = 2$ .

$R_z$ (Å)	$U_\epsilon$	<sup>a</sup> $U_\epsilon$	$U_T$	<sup>a</sup> $U_T$
5	1,16	1,16	1,10	1,14
10	$3,63 \times 10^{-2}$	$3,64 \times 10^{-2}$	$3,53 \times 10^{-2}$	$3,60 \times 10^{-2}$
15	$4,78 \times 10^{-3}$	$4,79 \times 10^{-3}$	$4,77 \times 10^{-3}$	$4,74 \times 10^{-3}$
25	$3,72 \times 10^{-4}$	$3,73 \times 10^{-4}$	$3,68 \times 10^{-4}$	$3,71 \times 10^{-4}$

<sup>a</sup> Ver referencia /12/.

$U_\epsilon$  = Energía electrostática.

$U_D$  = Energía de dispersión.

$U_T$  = Energía total.

TABLA XII      ENERGIAS DE INTERACCION EN Kcal/mol ENTRE  
 DOS MOLECULAS DE PIRIDINA, SEPARADAS POR  
 DISTANCIAS  $R_z$ .

$R_z(\text{Å})$	$U_e$	$U_I^a$	$U_D^a$	$U_T$
5	4,62	-10,22	$-2,70 \times 10^{-1}$	-5,87
10	$3,8 \times 10^{-1}$	-0,14	$-0,42 \times 10^{-2}$	0,24
15	$1,02 \times 10^{-1}$	$-0,12 \times 10^{-1}$	$-0,37 \times 10^{-2}$	$0,84 \times 10^{-1}$
20	$4,13 \times 10^{-2}$	$-0,22 \times 10^{-2}$	$-0,65 \times 10^{-4}$	$0,39 \times 10^{-1}$
25	$2,08 \times 10^{-2}$	$-0,58 \times 10^{-3}$	$-0,17 \times 10^{-4}$	$0,20 \times 10^{-1}$
30	$1,19 \times 10^{-2}$	$-0,18 \times 10^{-3}$	$-0,57 \times 10^{-5}$	$0,12 \times 10^{-1}$

a Ver referencia /7/

$U_e$  = Energía Electroestática.

$U_I$  = Energía de Inducción.

$U_D$  = Energía de dispersión.

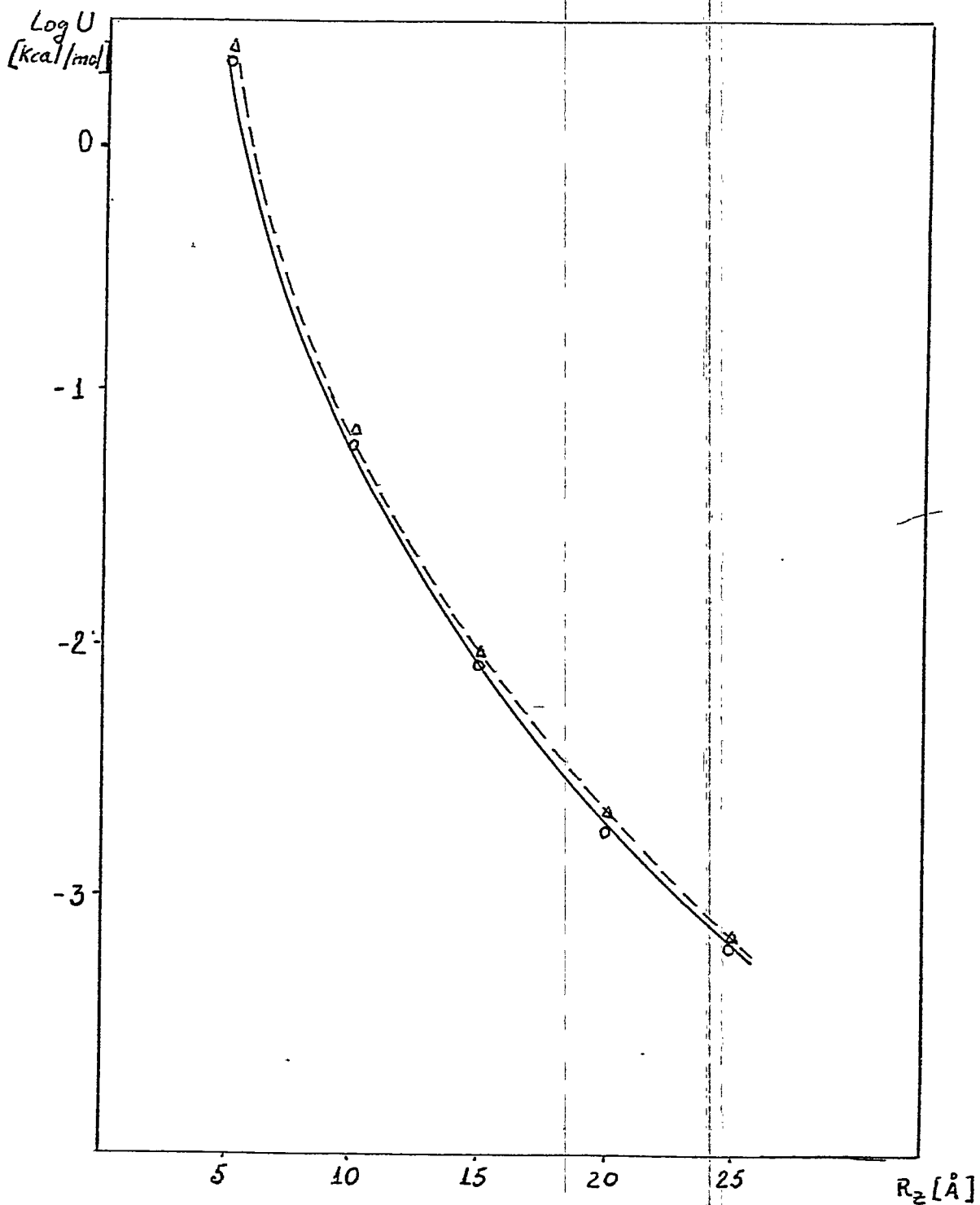
TABLA XIII MOMENTO CUADRIPOlar PRIMER ESTADO EXCITADO  
 CALCULADO SEGUN ORBITALES VIRTUALES MODIFI  
 CADOS, EN UNDADES DE  $10^{-26}$  cgs.

Molécula	$\textcircled{H}_{XX}^{\perp}$	$\textcircled{H}_{YY}^{\perp}$	$\textcircled{H}_{ZZ}^{\perp}$
Trans-butadieno I	3,06	3,06	-6,11
Furano I	4,96	6,05	-11,00
Pirrol II	5,63	6,40	-12,03
Anilina	31,06	-25,57	-5,49

TABLA XIV COMPARACION DE MOMENTOS CUADRIPOlaRES PRIMER  
 ESTADO EXCITADO, USANDO LA MODIFICACION DE ORBI-  
 TALES VIRTUALES (\*), Y VALORES OBTENIDOS CON LOS  
 ANTIGUOS ORBITALES VIRTUALES EN UNDADES DE  $10^{-26}$   
 cgs.

Molécula	$\textcircled{H}_{XX}^{\perp}$	$\textcircled{H}_{YY}^{\perp}$	$\textcircled{H}_{ZZ}^{\perp}$
*T-Butadieno	3,06	3,06	-6,11
T-Butadieno	3,06	3,06	-6,11
*Furano I	4,96	6,05	-11,00
Furano I	4,96	6,05	-11,00
*Pirrol II	5,63	6,40	-12,03
Pirrol II	5,80	6,31	-12,11
*Anilina	31,06	-25,57	-5,49
Anilina	31,06	-25,57	-5,49

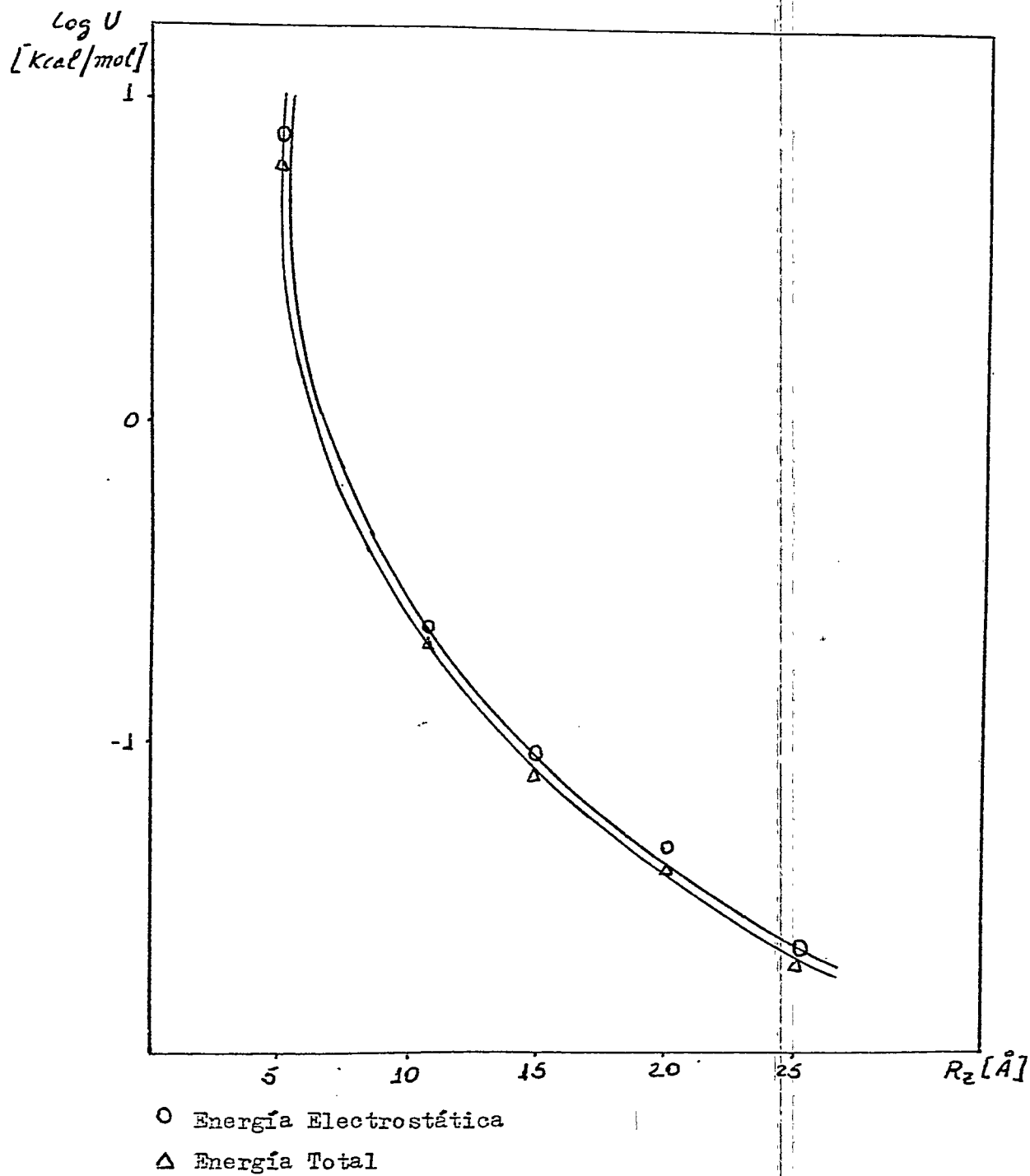
Gráfico 1 . Energía de Interacción en función de la distancia intermolecular ( $R_z$ ) para dos moléculas de Benceno. La línea gruesa muestra el comportamiento de la energía total, la línea punteada representa la energía electrostática.



$\Delta$  . . . Energía Electroestática  
 $\circ$  . . . Energía Total



Gráfico 2 . Energía de interacción en función de la distancia intermolecular ( $R_z$ ) para dos moléculas de Piridina.



APENDICE A

En la tabla siguiente se muestra el número de constantes independientes que especifican al tensor  $\textcircled{H}$ , según la simetría de las moléculas. Se ha usado la notación Schoenflies para los grupos de simetría. /3/.

Molécula	Grupo puntual	Const. Independientes $\textcircled{H}$
Etileno	$D_2h$	2
Trans-Butadieno	$C_2h$	3
Cis-Butadieno	$C_2v$	2
Benceno	$D_6h$	1
Fenantreno	$D_2h$	2
Antraceno	$C_2v$	2
Naftaleno	$D_2h$	2
Azuleno	$C_2v$	2
Anilina	$C_2v$	2
Piridina	$C_2v$	2
Pirazina	$D_2h$	2
Furano	$C_2v$	2
Pirrol	$C_2v$	2

APENDICE B

EVALUACION DE LAS INTEGRALES

En esta sección se procederá a evaluar las integrales mono-electrónicas del tipo  $\langle 2pz | \textcircled{H}_{\alpha\beta}^{\pi} | 2pz \rangle$ , las cuales aparecen en las expresiones (2.26) y (2.27).

Podemos dividir nuestro problema en dos partes: los elementos de matriz diagonales y los términos fuera de la diagonal.

A. Términos Diagonales

Consideramos aquí las contribuciones en las cuales  $\alpha = \beta$ . Usando la definición (2.7), el elemento de matriz (2.26) viene dado por la siguiente expresión:

$$\langle 2P_z | \textcircled{H}_{\alpha\alpha}^{\pi} | 2P_z \rangle = \frac{1}{2} e \int \chi_{2P_z}^* (3r_{\alpha}^2 - r^2) \chi_{2P_z} d\tau \quad (B1)$$

de la ecuación anterior podemos concluir que:

$$\langle 2P_z | \textcircled{H}_{xx}^{\pi} | 2P_z \rangle = \frac{1}{2} e \int \chi_{2P_z}^* (2x^2 - y^2 - z^2) \chi_{2P_z} d\tau$$

$$\langle 2P_z | \textcircled{H}_{yy}^{\pi} | 2P_z \rangle = \frac{1}{2} e \int \chi_{2P_z}^* (2y^2 - x^2 - z^2) \chi_{2P_z} d\tau \quad (B2)$$

$$\langle 2P_z | \textcircled{H}_{zz}^{\pi} | 2P_z \rangle = \frac{1}{2} e \int \chi_{2P_z}^* (2z^2 - x^2 - y^2) \chi_{2P_z} d\tau$$

Es evidente que las integrales (B2) pueden ser evaluadas reduciéndolas al tipo  $\int \chi_{2p_2}^* r_x^2 \chi_{2p_2} d\tau$ .

Empezamos por escribir el operador en términos de esféricos armónicos /23/, según las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} x &= -\sqrt{\frac{2\pi}{3}} r \left[ Y_{11}(\theta, \varphi) + Y_{1,-1}(\theta, \varphi) \right] \\ y &= i\sqrt{\frac{2\pi}{3}} r \left[ Y_{11}(\theta, \varphi) - Y_{1,-1}(\theta, \varphi) \right] \\ z &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_{10}(\theta, \varphi) \end{aligned} \tag{B3}$$

Expresadas las coordenadas en términos de los esféricos armónicos, los cuales tienen su origen en el centro de masa molecular, debemos trasladarlos a los centros atómicos para proceder a la integración (ver Apéndice C). De esta forma, efectuada la traslación las expresiones (B3) pueden escribirse como:

$$\begin{aligned} x &= -\sqrt{\frac{2\pi}{3}} r \left| Y_{11}(\theta, \varphi) + Y_{1,-1}(\theta, \varphi) \right| + R \operatorname{sen} \theta_{AR} \cos \varphi_{AR} \\ y &= i\sqrt{\frac{2\pi}{3}} r \left| Y_{11}(\theta, \varphi) - Y_{1,-1}(\theta, \varphi) \right| + R \operatorname{sen} \theta_{AR} \operatorname{sen} \varphi_{AR} \\ z &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_{10}(\theta, \varphi) + R \cos \theta_{AR} \end{aligned} \tag{B4}$$

Tomando en primer lugar  $z^2$ , necesitamos evaluar  $\langle 210\bar{5}/z^2/210\bar{5} \rangle$  con  $/2pz \rangle \equiv /210\bar{5} \rangle$ , la integración angular involucra

$$\int Y_{10}^*(\theta, \varphi) Y_{10}(\theta, \varphi) Y_{10}(\theta, \varphi) Y_{10}(\theta, \varphi) d\Omega \quad (B5)$$

De la misma manera, para  $x^2$  e  $y^2$  la integración angular implica resolver:

$$\int Y_{10}^*(\theta, \varphi) Y_{11}(\theta, \varphi) Y_{11}(\theta, \varphi) Y_{10}(\theta, \varphi) d\Omega$$

$$\int Y_{10}^*(\theta, \varphi) Y_{11}(\theta, \varphi) Y_{1,-1}(\theta, \varphi) Y_{10}(\theta, \varphi) d\Omega \quad (B6)$$

$$\int Y_{10}^*(\theta, \varphi) Y_{1,-1}(\theta, \varphi) Y_{1,-1}(\theta, \varphi) Y_{10}(\theta, \varphi) d\Omega$$

Introduciendo los coeficientes de Clebsch-Gordan /25/ definidos como:

$$C_{L\ell\ell'}^{Mmm'} = \int Y_{LM}^*(\theta, \varphi) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) Y_{\ell' m'}(\theta, \varphi) d\Omega \quad (B7)$$

en las expresiones (B5) y (B6), podemos escribir:

$$\int Y_{10}^* Y_{10} Y_{10} Y_{10} d\Omega = C_{211}^{000} C_{211}^{000} + C_{110}^{000} C_{110}^{000}$$

$$\int Y_{10}^* Y_{11} Y_{11} Y_{10} d\Omega = 0$$



$$\int Y_{10}^* Y_{11} Y_{1-1} Y_{10} d\Omega = C_{211}^{01-1} C_{211}^{000} + C_{110}^{01-1} C_{110}^{000}$$

$$\int Y_{10}^* Y_{1-1} Y_{1-1} Y_{10} d\Omega = 0 \quad (B8)$$

Finalmente, utilizando las expresiones (B8), las integrales del tipo  $\langle 210\zeta | r_\alpha^2 | 210\zeta \rangle$  pueden escribirse como:

$$\langle 210\zeta | x^2 | 210\zeta \rangle = \frac{4\pi}{3} R(r) \left[ C_{211}^{01-1} C_{211}^{000} + C_{110}^{01-1} C_{110}^{000} \right] + R^2 \cos^2 \varphi_{AR} \sin^2 \theta_{AR}$$

$$\langle 210\zeta | y^2 | 210\zeta \rangle = \frac{4\pi}{3} R(r) \left[ C_{211}^{01-1} C_{211}^{000} + C_{110}^{01-1} C_{110}^{000} \right] + R^2 \sin^2 \varphi_{AR} \sin^2 \theta_{AR} \quad (B9)$$

$$\langle 210\zeta | z^2 | 210\zeta \rangle = \frac{4\pi}{3} R(r) \left[ C_{211}^{000} C_{211}^{000} + C_{110}^{000} C_{110}^{000} \right] + R^2 \cos^2 \theta_{AR}$$

en donde  $R(r)$  denota a la integral radial involucrada en la expresión  $\langle 210\zeta | r_\alpha^2 | 210\zeta \rangle$  que tiene la siguiente forma general:

$$R(r) = \int A_n^2(\xi) r^{2(n-1)} e^{-2\xi r} r^4 dr \quad (B10)$$

donde  $A_n(\xi)$  es una constante de normalización la cual viene dada por:

$$A_n = \left[ \frac{(2\xi)^{2n+1}}{(2n)!} \right]^{1/2} \quad (\text{B11})$$

en el caso particular que tratamos, la integral (B10) se convierte en:

$$R(r) = \int A_2^2(\xi) r^6 e^{-2\xi r} dr \quad (\text{B12})$$

y la constante de normalización  $A_2$  queda determinada por (B11), con  $\xi$  el coeficiente de Slater definido en la forma usual:

$$\xi = \frac{Z - S}{2 a_0}$$

Finalmente, la integral (B12) puede ser evaluada usando la siguiente fórmula de recurrencia:

$$\int r^n e^{ar} dr = \frac{r^n e^{ar}}{a} - \frac{n}{a} \int r^{n-1} e^{ar} dr \quad (\text{B13})$$

#### B. Términos no Diagonales

Consideraremos los elementos de matriz fuera de la diagonal, es decir, los términos en los cuales  $\alpha \neq \beta$ . Los elementos de matriz no diagonales, según la definición (2.7) están dados por la siguiente expresión:

$$\langle 2P_z | \mathbb{H}_{\alpha\beta}^{\pi} | 2P_z \rangle = \frac{3}{2} e \int \chi_{2P_z}^* \tau_{\alpha} \tau_{\beta} \chi_{2P_z} dz \quad (\text{B14})$$

Usando las ecuaciones (B8) obtenemos para los elementos de matriz de la ecuación (B14):

$$\frac{3}{2} e \int \chi_{2p_2}^*(xy) \chi_{2p_2} d\tau = \frac{3}{2} e \left[ R^2 \text{sen}^2 \theta_{AR} \text{sen} \varphi_{AR} \cos \varphi_{AR} \right]$$

$$\frac{3}{2} e \int \chi_{2p_2}^*(xz) \chi_{2p_2} d\tau = \frac{3}{2} e \left[ R^2 \text{sen} \theta_{AR} \cos \varphi_{AR} \cos \theta_{AR} \right] \quad (\text{B15})$$

$$\frac{3}{2} e \int \chi_{2p_2}^*(yz) \chi_{2p_2} d\tau = \frac{3}{2} e \left[ R^2 \text{sen} \theta_{AR} \text{sen} \varphi_{AR} \cos \theta_{AR} \right]$$

### C. Elementos de Matriz

Finalmente, utilizando las expresiones desarrolladas en este apéndice, podemos obtener los elementos de matriz que determinan al tensor momento cuadripolar.

De la ecuación (2.26), tenemos para el estado fundamental:

$$\langle H \rangle_{xx}^0 = \langle H \rangle_{xx}^{\text{core}} - e \sum_k \sum_{\mu} C_{\mu k}^2 \left[ \frac{4\pi}{3} R(r) \Delta_1 + 2x^2 - y^2 - z^2 \right] \quad (\text{E16})$$

$$\langle H \rangle_{yy}^0 = \langle H \rangle_{yy}^{\text{core}} - e \sum_k \sum_{\mu} C_{\mu k}^2 \left[ \frac{4\pi}{3} R(r) \Delta_1 + 2y^2 - x^2 - z^2 \right]$$

$$\langle H \rangle_{zz}^0 = \langle H \rangle_{zz}^{\text{core}} - e \sum_k \sum_{\mu} C_{\mu k}^2 \left[ \frac{4\pi}{3} R(r) \Delta_1 + 2z^2 - x^2 - y^2 \right]$$

$$\mathbb{H}_{xy}^0 = \mathbb{H}_{xy}^{core} - e \sum_k \sum_{\mu} C_{\mu k}^2 (3xy)$$

$$\mathbb{H}_{xz}^0 = \mathbb{H}_{xz}^{core} - e \sum_k \sum_{\mu} C_{\mu k}^2 (3xz)$$

$$\mathbb{H}_{yz}^0 = \mathbb{H}_{yz}^{core} - e \sum_k \sum_{\mu} C_{\mu k}^2 (3yz)$$

Finalmente de la ecuación (2.27) se obtienen los elementos de matriz para el primer estado excitado singulete:

$$\mathbb{H}_{xx}^1 = \mathbb{H}_{xx}^{core} - \frac{1}{2} e \sum_{\mu} B_{\mu k} \left[ \frac{4\pi}{3} R(r) \Delta_1 + 2x^2 - y^2 - z^2 \right] \quad (B17)$$

$$\mathbb{H}_{yy}^1 = \mathbb{H}_{yy}^{core} - \frac{1}{2} e \sum_{\mu} B_{\mu k} \left[ \frac{4\pi}{3} R(r) \Delta_1 + 2y^2 - x^2 - z^2 \right]$$

$$\mathbb{H}_{zz}^1 = \mathbb{H}_{zz}^{core} - \frac{1}{2} e \sum_{\mu} B_{\mu k} \left[ \frac{4\pi}{3} R(r) \Delta_2 + 2z^2 - x^2 - y^2 \right]$$

$$\mathbb{H}_{xy}^1 = \mathbb{H}_{xy}^{core} - \frac{1}{2} e \sum_{\mu} B_{\mu k} (3xy)$$

$$\mathbb{H}_{xz}^1 = \mathbb{H}_{xz}^{core} - \frac{1}{2} e \sum_{\mu} B_{\mu k} (3xz)$$

$$\textcircled{H}_{yz}^L = \textcircled{H}_{yz}^{core} - \frac{1}{2} e \sum_{\mu} B_{\mu k} (3yz)$$

en donde se ha usado las siguientes abreviaturas:

$$\Delta_1 = C_{211}^{000} C_{211}^{01-1} - C_{211}^{000} C_{211}^{000}$$

$$\Delta_2 = 2(C_{211}^{000} C_{211}^{000} - C_{211}^{000} C_{211}^{01-1})$$

$$B_{\mu k} = 2 \sum_k C_{\mu k}^2 - C_{\mu N}^2 + C_{\mu N1}^2$$



APENDICE C

TRASLACION DE ESFERICOS ARMONICOS

Consideraremos la traslación de esféricos armónicos sólidos, desde un centro A, a un centro B, los cuales tienen sus ejes coordenados paralelos /26/.

El primer sistema de coordenadas A, queda determinado por los tres vectores unitarios  $\vec{e}_1^A$ ,  $\vec{e}_2^A$  y  $\vec{e}_3^A$ , los cuales tienen su origen en A. El sistema de coordenadas B es obtenido trasladando el primero en una dirección arbitraria, suponiendo todos los ejes correspondientes paralelos unos con otros y está definido por los vectores unitarios  $\vec{e}_1^B$ ,  $\vec{e}_2^B$  y  $\vec{e}_3^B$  centrados en B. El punto B tiene las coordenadas esféricas  $(R, \theta_{AR}, \varphi_{AR})$  con respecto al sistema de referencia  $\vec{e}_1^A, \vec{e}_2^A, \vec{e}_3^A$ , si la distancia AB se denota por R.

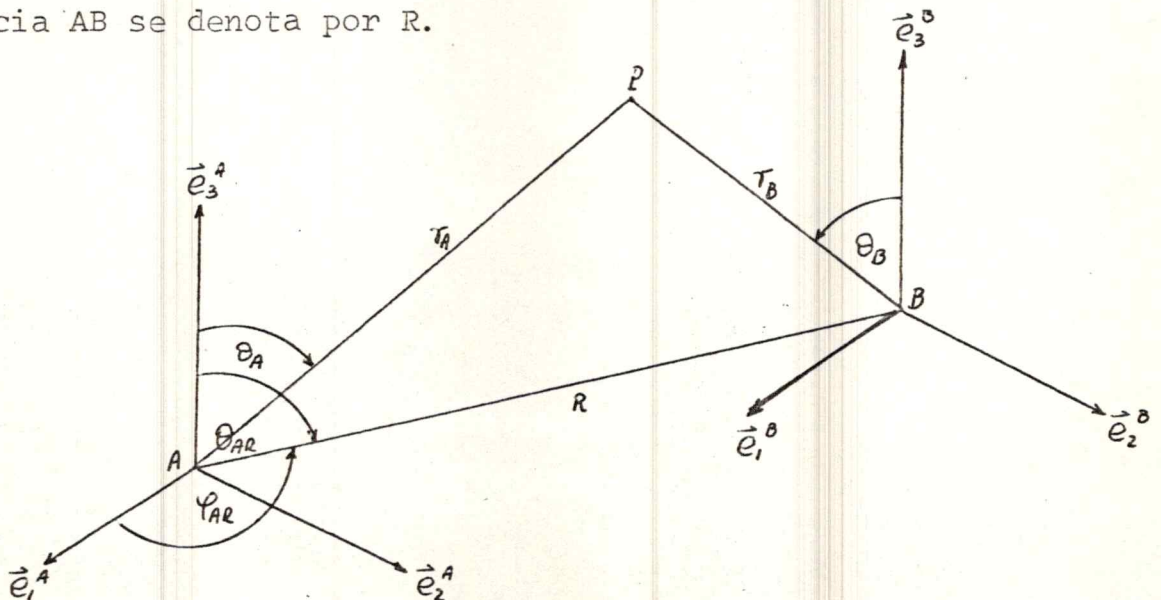


Figura C1. Sistemas de coordenadas paralelos usados en la traslación de esféricos armónicos. El sistema de Coordenadas B se obtiene trasladando el sistema A, una distancia R.

En la Figura C1 se muestran los sistemas coordenados donde se procederá a la traslación de los esféricos armónicos. El punto P tiene las coordenadas  $(\vec{r}_A, \theta_A, \phi_A)$  con respecto al sistema de referencia  $\vec{e}_1^A, \vec{e}_2^A, \vec{e}_3^A$ . introduciendo los vectores:

$$\rho_A = \vec{r}_A^{R-1}, \quad \rho_B = \vec{r}_B^{R-1}$$

y las siguientes abreviaciones para el conjunto de coordenadas esféricas, las cuales los caracterizan

$$a = (\rho_A, \theta_A, \phi_A), \quad b = (\rho_B, \theta_B, \phi_B)$$

Procederemos a trasladar los esféricos armónicos desde A hasta B en el caso en que los sistemas de coordenadas atómicas sean paralelos, como se muestra en la figura C1.

La traslación en R está dada por:

$$Y(a) = \sum_{\lambda=|m|}^{\ell} \binom{\ell+m}{\lambda+m} \frac{N_{\ell}^m}{N_{\lambda}^m} Y_{\lambda m}(b) \quad (C1)$$

donde las constantes de normalización  $N_1^m$  y  $N_{\lambda}^m$  quedan definidas como:

$$N_{\ell}^m = \left( \frac{2\ell+1 (\ell-m)!}{2 (\ell+m)!} \right)^{1/2} \quad (C2)$$

Usando las coordenadas de B, con respecto al sistema A, obtenemos la expresión general para la traslación:

$$Y(a) = \sum_{\lambda=0}^{\ell} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} Y_{\lambda \mu}(b) C_{\ell, \lambda}^{m, \mu}(\theta_{AR}, \phi_{AR}) \quad (C3)$$

con

$$C_{\ell, \lambda}^{m, \mu}(\theta_{AR}, \varphi_{AR}) = \begin{pmatrix} \ell + m \\ \lambda + \mu \end{pmatrix} \frac{N_{\ell}^m}{N_{\lambda}^{\mu}} \frac{(2\pi)^{1/2}}{N_{\ell-\lambda}^{m-\mu}} Y_{\ell-\lambda, m-\mu}(\theta_{AR}, \varphi_{AR})$$

APENDICE D

ORBITALES VIRTUALES MODIFICADOS

Como se mencionó anteriormente, el operador modificado de Hartree-Fock, depende de la elección de  $\Omega$ . Consideremos una excitación desde un estado  $|\psi_i\rangle$ , usando el principio variacional en la expresión de la energía de excitación, obtenemos un operador "estado excitado" para los orbitales virtuales, que tiene la forma general /13/

$$\mathbb{F}_i^{ex} = \mathbb{F} + a \mathbb{J}_i + b \mathbb{K}_i \quad (D1)$$

Usando el método de la expansión de Roothaan donde las  $|\psi_i\rangle$  son expresadas en términos de un conjunto finito de funciones  $\{\chi_p\}$  :

$$\psi_i = \sum_p C_{pi} \chi_p \quad (D2)$$

Definimos las matrices D y Dj por sus elementos:

$$D_{pq} = \sum_j^{occ} C_{pj} C_{qj} = \sum_j D_{j,pq} \quad (D3)$$

podemos expresar entonces la ecuación (2.40) matricialmente:

$$V = (I-D) \Omega (I-D) \quad (D4)$$

donde la matriz  $\Omega$  queda definida por:

$$\Omega_{pq} = \langle \chi_p | \Omega | \chi_q \rangle \quad (D5) \text{ y donde } I \text{ es la}$$

matriz identidad.

Si escogemos  $\Omega$  según (D1), los elementos  $\Omega_{pq}$  pueden ser expresados en términos de integrales dielectrónicas sobre las funciones base:

$$\Omega_{i,pq} = \sum_{\mu\nu} [a.(pq|\mu\nu) + b.(p\nu|\mu q)] D_{i,\mu\nu} \quad (D6)$$

Podemos obtener una ecuación "estado excitado", la cual puede ser expresada matricialmente:

$$F_i^{\text{ex}} C_k^{\text{ex}} = S C_k^{\text{ex}} E_k \quad (D7)$$

donde  $F_i^{\text{ex}} = F + (I - D) \Omega_i (I - D)$ , y  $F$  es la matriz de Fock.

En el caso general, donde el operador  $\Omega$  no es necesariamente diagonal, definimos una nueva matriz hermitica con los elementos:

$$t_{\ell k} = E_\ell \delta_{\ell k} + \langle \psi_\ell | \Omega | \psi_k \rangle \quad (D8)$$

Usando (D3) y (D6), los elementos  $t_{\ell k}$  tienen la siguiente forma explícita:



$$t_{ek} = \varepsilon_l \delta_{ek} + \sum_{\mu\nu} \sum_{pq} C_{\mu l} C_{\nu k} C_{ip} C_{iq} [a(\mu\nu|pq) + b(\mu q|p\nu)] \quad (D8a)$$

Usando la aproximación ZDO:

$$\begin{aligned} (\mu\nu|pq) &= (\mu\mu|pp) \delta_{\mu\nu} \delta_{pq} \\ (\mu q|p\nu) &= (\mu p|p\mu) \delta_{\mu\nu} \delta_{pq} \end{aligned} \quad (D9)$$

De esta manera, los elementos diagonales  $t_{ll}$  están dados por:

$$t_{ll} = \varepsilon_l + \sum_{\mu p} C_{\mu l}^2 C_{ip}^2 [a(\mu\mu|pp) + b(\mu p|p\mu)] \quad (D10)$$

y los elementos no diagonales:

$$t_{ek} = \sum_{\mu p} C_{\mu l} C_{\mu k} C_{ip}^2 [a(\mu\mu|pp) + b(\mu p|p\mu)] \quad (D11)$$

De la ecuación ( 8) podemos escribir:

$$TC = CA \quad (D12)$$

que es finalmente la ecuación matricial a resolver. La matriz C conecta las funciones del espacio "ocupado" con las funciones del espacio "virtual".

## REFERENCIAS

1. A.D. Buckingham, "Theory of Long-Range Dispersion Forces", Discuss. Faraday Soc. 40 (1965)232.
2. A.D. Buckingham, "Molecular Quadrupole Moments", Quart. Rev. 13 (1959) 183.
3. A.D. Buckingham, "Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular Forces" Adv. Chem. Phys. 12 (1967) 107.
4. M. Trsic, B.M. Uzhinov, P. Matzke, "Polarizabilities of excited molecules from second-order perturbation theory" Mol. Phys. 18 (1970) 851.
5. Ll. Espinoza, "First Hiperpolarizabilities calculations on conjugated systems by perturbation theory. Ground and first singlet excited states". Submitted to Molecular Physics.
6. Ll. Espinoza, P. Fuentealba, A. Toro, "Cálculo de la Segunda Hiperpolarizabilidad  $\chi$  en moléculas orgánicas mediante teoría de perturbación, estado fundamental", VIII Jornadas Chilenas de Química, Santiago de Chile, 1976.
7. P. Fuentealba, "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". Tesis para optar al grado de Licenciado en Ciencias con mención en Química. Universidad de Chile, 1977.
8. A.D. McLean, M. Yoshimine, "Theory of Molecular Polarizabilities" J. Chem. Phys. 47 (1967) 1927.
9. A.D. Buckingham, H.C. Longuett-Higgins, "The Quadrupole moments of Dipolar Molecules", Mol. Phys. 14 (1968) 63.
10. W. Band, "Introduction to Mathematical Physics", Ed. D. van Nostrand Company, Inc. 1959 (Pág. 196).
11. A.D. Buckingham, B.D. Utting, "Intermolecular Forces", Annual Review of Physical Chemistry 21 (1970) 287.



12. A. Schweig, "Long-Range intermolecular forces between conjugated systems", *Int. J. Quantum Chem.* 3 (1969) 823 .
13. S. Huzinaga, D. Mc Williams, A. Cantú, "Projection Operators in Hartree-Fock Theory", *Adv. Quantum Chem.* 7 (1973) 187.
14. J.A. Pople, D.L. Beveridge, "Aproximate Molecular orbital Theory", Mc Graw-Hill, New York, 1970.
15. A.G. Turner, "Methods in molecular orbital theory", Ed. Prentice Hall. 1974.
16. H.J.M. Bowen, "Table of interatomic distances and configuration in molecules and ions", London, The Chemical Society, Berlington House, W. 1 (1958).
17. A.D. Buckingham. R.L. Dish, D.A. Dunmur, "The Quadrupole moments of some simple molecules", *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 3104.
18. W.H. Flygare, R.C. Benson, "The molecular Zeeman effect in diamagnetic molecules and the determination of molecular magnetic moments (g values), magnetic susceptibilities, and molecular quadrupole moments", *Mol. Phys.* 20 (1971) 225. .
19. J.R. Rabinowitz, R. Rein, "Calculation of molecular quadrupole moments and a demonstration of the importance of overlap densities in the theory of polyatomic molecules", *Int. J. Quantum Chem.* 6 (1972) 669.
20. H. Meyer, A. Schweig, "An applications of the CNDO/2 and INDO theories to the calculation of molecular quadrupole moments", *Chem. Phys, Lett.* 9 (1971) 451.
21. A. Schweig, "Quadrupole moments and quadrupole polarizabilities of conjugated systems", *Mol Phys.* 14 (1968) 533.
22. T.D. Gierke, H.L. Tigelaar, W.H. Flygare, "Calculation of molecular electric dipole and quadrupole moments", *J. Amer. Soc.* 94 (1972) 330.
23. G.M. Maggiora, D.W. Genson, R.E. Christoffersen, B. Vernon Cheney, "Ab initio calculations on large molecules using molecular fragments. First order electronic properties for hydrocarbons", *Theoret. Chim. Acta. (Berl.)* 22 (1971) 337.
24. J.M. Schulman, C.J. Hornback, J.W. Moskowitz, "An optimized minimal contracted-gaussian basis set for organic Pi-systems", *Chem. Physics Letters* 3 (1971) 361.

25. F. Harris, "Computation Methods of Quantum Chemistry", Part I, University of Utah, USA (1973).
26. E.O. Steinborn, K. Ruedenberg, "Rotation and traslation of regular and irregular solid spherical harmonics", Adv. Quantum Chem. 7 (1973) 1.

