

APLICACION DEL METODO INDO EN EL CALCULO DE DENSIDADES
DE ESPIN Y CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO EN DERIVADOS
METILADOS DEL ANTRACENO

TESIS

PRESENTADA A LA

UNIVERSIDAD DE CHILE

EN CUMPLIMIENTO PARCIAL DE LOS REQUISITOS

PARA OPTAR AL GRADO DE

MAGISTER EN CIENCIAS FISICAS

FACULTAD DE CIENCIAS BASICAS Y FARMACEUTICAS

POR

MARIA INES DINATOR RAMIREZ

ENERO, 1985

PATROCINANTE: DR. JORGE A. VALENZUELA P.

FACULTAD DE CIENCIAS
BASICAS Y FARMACEUTICAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION
TESIS DE MAGISTER

SE INFORMA A LA COMISION DE POSTGRADO DE LA FACULTAD
DE CIENCIAS BASICAS Y FARMACEUTICAS QUE LA TESIS DE
MAGISTER PRESENTADA POR LA CANDIDATA

MARIA INES DINATOR RAMIREZ

HA SIDO APROBADA POR LA COMISION INFORMANTE DE TESIS
COMO REQUISITO DE TESIS PARA EL GRADO DE MAGISTER EN
CIENCIAS FISICAS

PATROCINANTE DE TESIS :
DR. JORGE A. VALENZUELA P. :



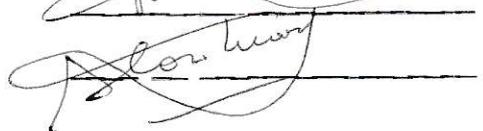
COMISION INFORMANTE DE TESIS:

DR. CARLOS INFANTE B.



DR. JAIME ROESSLER B.

DR. MARTIN CONTRERAS S.



A MI FAMILIA Y AMIGOS

AGRADECIMIENTOS

AL DR. JORGE A. VALENZUELA POR SU ORIENTACION EN
ESTA TESIS.

A MIS AMIGOS DE LOS DEPARTAMENTOS DE FISICA
Y QUIMICA.

A LOS INTEGRANTES DEL LABORATORIO DE ESR
DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA.

INDICE

Capítulo	Página
Resumen	1
1 Introducción	2
1.- Resonancia del espín electrónico	2
2.- La constante de acoplamiento	8
2 Parte experimental	14
1.- Compuestos y solventes	14
2.- Preparación del radical.	15
3.- Mediciones ESR	18
4.- Cálculos computacionales	12
3 Aspectos teóricos	24
1.- El hamiltoniano electrónico del sistema	24
2.- Función de onda electrónica.	26

3.- Método Hartree-Fock para una función de onda no restringida	31
4.- Aproximación INDO	36
5.- Densidades de espín y constantes de acoplamiento	47
4 Resultados y discusión	50
1.- Estudio ESR del radical catiónico 1,4 dimetil antraceno.	50
2.- Densidades de espín y constantes de acoplamiento en radicales aromáticos planos	54
3.- Densidades de espín y constantes de acoplamiento en radicales con grupos metilo	59
4.- Densidades de espín y constantes de acoplamiento en aniones y cationes derivados de metil antracenos.	87
5 Conclusiones	102
Apéndice A Programa RAYITAS	104
Apéndice B	

B.1 Cálculo de la constante de normalización de la función de onda electrónica	107
B.2 Valor medio de un operador	109
B.3 Valores medios de operadores mono y bielectrónicos	110
Apéndice C	
C.1 Energía electrónica para una función de onda no restringida.	113
C.2 Energía electrónica en la aproximación lineal de orbitales atómicos	
Función de onda no restringida	117
C.3 Ecuaciones de Roothan para una función de onda no restringida.	119
Apéndice D	
D.1 Base atómica	122
D.2 Operadores de Fock en la aproximación INDO	126
Bibliografía	131

Indice de Figuras,

Figura 1	7
Desdoblamiento Zeeman e hiperfino.	
Figura 2	10
1,4 dimetil antraceno,	
Figura 3	11
2,3 DMA, 2,6 DMA, 2,7 DMA, 9,10 DMA, 9 MA.	
Figura 4	16
(a) Celda estándar para soluciones acuosas.	
(b) Celda usada para radical producido por oxidación con cloruro de aluminio en dicloruro metano.	
Figura 5	51
(a) Espectro experimental del catión radical 1,4 dimetil antraceno,	
(b) Espectro simulado con las constantes de la tabla 4.	
Figura 6	55
Benceno, naftaleno, antraceno.	
Figura 7	60
Etilo	
Figura 8	62
Definición del ángulo θ , de rotación de un grupo metilo.	

Figura 9	63
Constantes de acoplamiento hiperfino en etilo vs. distancia $C_1 - C_2$ (a) hidrógenos α (b) hidrógeno β .	
Figura 10	66
Constantes de acoplamiento hiperfino de hidrógenos α en etilo vs. conformación	
Figura 11	67
Constantes de acoplamiento hiperfino de protones β en etilo vs. conformación.	
Figura 12	70
Variación de la energía total de etilo como función de la conformación.	
Figura 13	71
Tolueno.	
Figura 14	76
1,4 DMN	
Figura 15	78
Definición de los ángulos θ_1 y θ_2 en 1,4 DMN.	
Figura 16	79
Constantes de acoplamiento hiperfino de hidrógenos unidos al anillo, en el catión 1,4 DMN.	
Figura 17	80
Constantes de acoplamiento de hidrógenos de grupo metilo en el catión 1,4 DMN.	

Figura 18

89

Definición de los ángulos θ_1 y θ_2 en 1,4 DMA.

Figura 19

94

Regresión lineal de constantes de acoplamiento hiperfino vs. densidad de espín.

Indice de Tablas.

Tabla 1	44
Parámetros de enlace, β_A° , (24)	
Tabla 2	45
Valores empíricos de G^1 y F^2 (ua de energía)	
Tabla 3	46
$\frac{1}{2} (I_\mu + A_\mu)$, (electrón-volts)	
Tabla 4	53
Constantes de acoplamiento experimentales del catión radical 1,4 dimetil antraceno.	
Tabla 5	56
Constantes de acoplamiento teóricas en radicales orgánicos planos (1) este trabajo (2) literatura.	
Tabla 6	58
Constantes de acoplamiento de radicales aromáticos plano calculadas con INDO y experimentales.	
Tabla 7	67
Constantes de acoplamiento de hidrógenos de etilo calculadas con INDO ($C_1-C_2 = 1.52 A^\circ$), literatura y experimentales.	
Tabla 8	69
Constantes de acoplamiento de hidrógenos en etilo calculadas como promedios sobre conformaciones (método A y C) y en la conformación de mínima energía (método B).	

Tabla 9	73
Constantes de acoplamiento en catión tolueno ocupando distintas geometrías.	
Tabla 10	74
Constantes de acoplamiento en catión tolueno calculadas como promedio sobre conformaciones (método A y C) y en la conformación de mínima energía (método B).	
Tabla 11	83
Constantes de acoplamiento en catión 1,4 DMN: teóricas (calculadas con distintas geometrías) y experimentales.	
Tabla 12	85
Constantes de acoplamiento teóricas en catión radical 1,4 DMN calculadas con distintos métodos.	
Tabla 13	90
Densidades de espín calculadas con INDO en aniones y cationes derivadas de 1,4 DMA, 2,3 DMA, 2,6 DMA, 2,7 DMA, 9,10 DMA, 9 MA.	
Tabla 14	96
Constantes de acoplamiento experimentales y teóricas (1) INDO (2) Huckel.	
Tabla D-1	124
Valores de la carga nuclear efectiva.	

Funciones angulares Y_{lm} en coordenadas esféricas.

RESUMEN

Se obtiene el espectro ESR del catión radical derivado de 1,4 dimetilantraceno. El catión se prepara por:(a) oxidación del compuesto padre en ácido sulfúrico (b) por oxidación mediante cloruro de aluminio en dicloruro de metano. El espectro fue simulado en base a un septeto y cuatro tripletes. Se examina el efecto de cambios en distancias de enlace en el grupo metilo sobre constantes de acoplamiento en etilo, catión tolueno, catión 1,4 dimetilnaftaleno. Se buscan métodos equivalentes para simular la rotación libre de grupos metilo en radicales con uno y dos grupos. Se establece una correlación entre constantes de acoplamiento experimentales y densidades de espín calculadas con INDO en aniones y cationes metilderivados de antraceno. Se estudia el efecto de protones del anillo y protones de los grupos metilo en la correlación.

1. INTRODUCCION

1.1 RESONANCIA DEL ESPIN ELECTRONICO (ESR)

Consideremos un electrón no pareado en un campo magnético estático \vec{H} . El momento magnético $\vec{\mu}_e$ del electrón se relaciona con el momento angular de espín \vec{S} por

$$\vec{\mu}_e = -g_e \beta_e \vec{S} \quad (1.1)$$

donde g_e es el factor de Landé ($g_e = 2.0023$ para un electrón libre) y β_e es el magnetón de Bohr ($\beta_e = e\hbar/2m_e c$, e y m_e son la carga y la masa del electrón, respectivamente).

La interacción entre el momento magnético del electrón y el campo magnético estático en la dirección z está dada por el hamiltoniano

$$\hat{\mathcal{H}}_0^s = g_e \beta_e H_z \hat{S}_z \quad (1.2)$$

donde \hat{S}_z es la componente z del operador momento angular de espín electrónico. Los valores propios de \hat{S}_z están dados por $M_s = +1/2$, que corresponde a un estado $|\alpha\rangle$, y $M_s = -1/2$ que corresponde a un estado $|\beta\rangle$.

La interacción dada por el hamiltoniano en (1.2) es el llamado efecto Zeeman electrónico.

Se observa un espectro de absorción de ESR cuando radiación de frecuencia ν apropiada induce transiciones entre los niveles Zeeman. La condición de resonancia es

$$\Delta E = h\nu = g_e \beta_e H_z \quad (1.3)$$

donde ΔE es la diferencia de energía entre los niveles.

En radicales orgánicos aromáticos, tales como cationes y aniones derivados de compuestos orgánicos con un sistema pi, el valor del factor de Landé es muy cercano al del electrón libre. En estos casos, el campo magnético más usado en ESR es aproximadamente de 3500 gauss para una frecuencia de 9500 MHz.

Los compuestos orgánicos tienen algunos núcleos magnéticos con espín nuclear no nulo. La interacción del espín nuclear con el campo magnético externo (Zeeman nuclear) queda expresado por el hamiltoniano

$$\hat{H}_N^S = g_N \beta_N H_z \hat{I}_z \quad (1.4)$$

donde g_N es el factor nuclear y β_N , el magnetón nuclear.

Esta interacción, espín nuclear-campo magnético externo, no afecta (en primer orden) las posiciones de las líneas de absorción en un espectro en fase líquida y no será necesario considerarla [1].

Los espectros de radicales orgánicos presentan gran cantidad de líneas debido a la interacción del espín del electrón desapareado con núcleos magnéticos en la molécula. Esta interacción es llamada interacción hiperfina y desdobra los niveles Zeeman.

La interacción hiperfina puede separarse en dos partes: contribución isotrópica y anisotrópica.

La contribución isotrópica es independiente de la orientación del radical relativa al campo magnético externo y proporcional a la probabilidad de encontrar el electrón desapareado en el núcleo. Esta interacción, llamada interacción de contacto de Fermi, tiene la forma dada por el hamiltoniano

$$\hat{H}_2^s = \sum_i a_i \hat{S}_z \hat{I}_{zi} \quad (1.5)$$

donde a_i es la constante de acoplamiento hiperfino (en Gauss) de un núcleo o de un conjunto de núcleos equivalentes de espín nuclear I_i (núcleos equivalentes son aquellos que corresponden al mismo isótopo atómico y además ocupan posiciones simétricamente equivalentes en la molécula). Los valores propios del operador \hat{I}_{zi} son $M_{zi} = -I_i, -I_i+1, \dots, +I_i$.

La contribución anisotrópica proviene de la interacción dipolar espín electrónico-espín nuclear. Esta interacción depende de la orientación del radical en el campo magnético. El hamiltoniano es

$$\hat{\mathcal{H}}_3^S = g_e \beta_e g_N \beta_N \left\{ \frac{3 (\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{n}})(\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{n}})}{n^5} - \frac{\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}}}{n^3} \right\} \quad (1.6)$$

Para radicales en solución en un movimiento al azar rápido ("tumbling molecular"), esta contribución se promedia a cero [2].

El hamiltoniano de espín para moléculas en fase líquida está formado por dos términos, el desdoblamiento Zeeman electrónico y la interacción de contacto de Fermi que origina el desdoblamiento hiperfino:

$$\hat{\mathcal{H}}^S = g_e \beta_e H_2 \hat{S}_z + \sum_i a_i \hat{S}_z \hat{I}_{zi} \quad (1.7)$$

Para un radical con dos conjuntos de núcleos equivalentes con espines nucleares totales I_1 e I_2 , las funciones propias del hamiltoniano de espín son del tipo

$$|\alpha M_{I1} M_{I2}\rangle, \quad |\beta M_{I1} M_{I2}\rangle \quad (1.8)$$

donde M_{I1} toma $2I_1+1$ valores: $-I_1, -I_1+1, \dots, I_1$ y análogamente para M_{I2} .

Esto da origen a $2(2I_1+1)(2I_2+1)$ niveles de energía. Las transiciones permitidas cumplen con dos reglas de selección $\Delta M_I = 0$, $\Delta M_S = \pm 1$. Dos conjuntos de núcleos como los anteriores dan origen a $(2I_1+1)(2I_2+1)$ líneas que aparecen a campos magnéticos dados por

$$H_2 + a_1 M_{I1} + a_2 M_{I2} \quad (1.9)$$

En general, el número de líneas, en un espectro con varios conjuntos de núcleos equivalentes, está dado por

$$\prod_i (2 I_i + 1) \quad (1.10)$$

donde I_i es el espín nuclear total del conjunto i . Las posiciones de las líneas en un espectro aparecen, en general, a campos magnéticos dados por

$$H_z + \sum_i a_i M_{I_i} \quad (1.11)$$

La intensidad relativa de las líneas en un espectro normal está dada por la degeneración de los niveles entre los cuales ocurren las transiciones. Los núcleos magnéticos que se consideran en este trabajo son núcleos de hidrógeno de espín nuclear $1/2$. Para estos núcleos las intensidades relativas corresponden a los coeficientes de la expansión $(1+x)^n$, donde n es el número de núcleos equivalentes con espín nuclear $1/2$.

En la Figura 1 se muestra un esquema del desdoblamiento Zeeman y desdoblamiento hiperfino para el caso de un radical con dos conjuntos de protones: un conjunto con un protón y el conjunto con dos protones equivalentes.

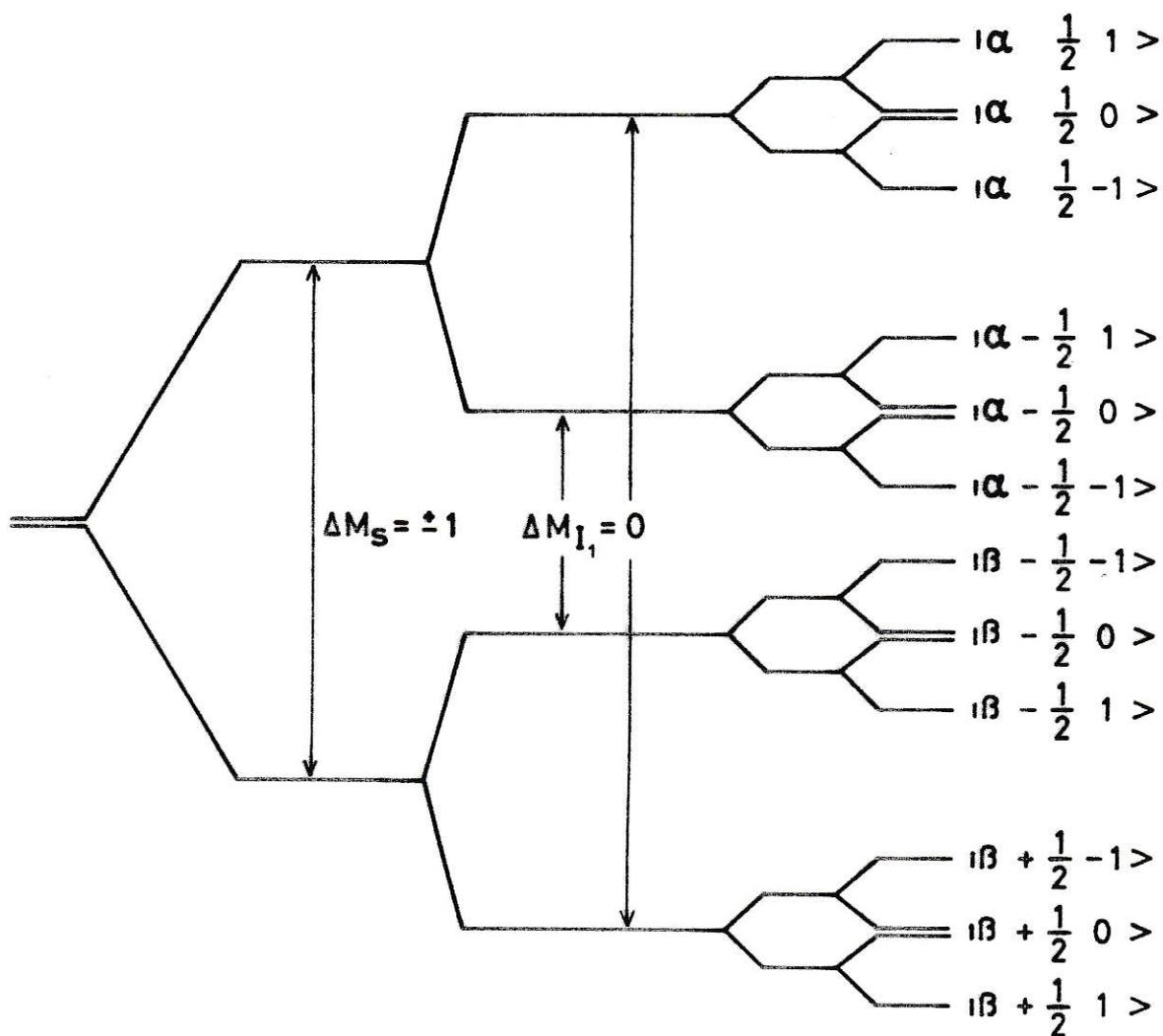


FIGURA 1 : Desdoblamiento Zeeman y desdoblamiento hiperfino

1.2 LA CONSTANTE DE ACOPLAMIENTO HIPERFINA

El hamiltoniano de interacción hiperfina se había escrito como (1.5)

$$\hat{\mathcal{H}}_2^s = \mathcal{H}(A) = \sum_A a_A \hat{S}_z \hat{I}_{zA} \quad (1.12)$$

En un sistema multielectrónico, como es el caso de una molécula, cada uno de los términos de la suma es [1]

$$\mathcal{H}(A) = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_e g_A \beta_A \sum_{\eta} \delta(\vec{r}_{\eta} - \vec{r}_A) \hat{S}_{z\eta} \hat{I}_{zA} \quad (1.13)$$

donde $S_{z\eta}$ es la componente z del operador momento angular de espín del electrón η ; \vec{r}_{η} , vector posición del electrón η ; \vec{r}_A , vector posición del núcleo A y δ es la función delta de Dirac.

La constante de acoplamiento hiperfina se calcula como

$$a_A = \frac{8}{3} \pi g_e \beta_e g_A \beta_A \hat{\rho}^s(\vec{r}_A) \quad (1.14)$$

donde $\hat{\rho}^s(\vec{r}_A)$ es el valor medio del operador densidad de espín calculado en el núcleo A, es decir,

$$\hat{\rho}^s(\vec{r}_A) = \langle \Psi_e | \sum_{\eta} 2 \hat{S}_{z\eta} \delta(\vec{r}_{\eta} - \vec{r}_A) | \Psi_e \rangle \quad (1.15)$$

El valor medio del operador densidad de espín se calcula con la función de onda Ψ_e , función de onda electrónica del sistema.

Para calcular densidades de espín y constantes de acoplamiento hiperfino en ESR, se necesita un cálculo previo de la función de onda electrónica del sistema. Con funciones de onda obtenidas con teorías monoeléctricas, Huckel [3] y Huckel-McLachlan [4], se calculan las constantes de acoplamiento hiperfino. Sin embargo, se han desarrollado métodos de cálculo semiempíricos que consideran todos los electrones de valencia de los átomos en la molécula. En esta línea se encuentran los métodos CNDO [5], [6] e INDO [7]. Este último método se utiliza para calcular constantes de acoplamiento en espectros ESR.

El cálculo INDO de la función de onda electrónica es un cálculo Hartree-Fock de campo autoconsistente. Los orbitales moleculares se expresan como combinación lineal de orbitales atómicos de valencia. Se calculan densidades de espín y constantes de acoplamiento hiperfino haciendo uso directamente de la interacción de contacto de Fermi. Los cálculos efectuados con este método dan una base útil para asignar constantes de acoplamiento hiperfino [8].

El método INDO ha llegado a ser una técnica estándar para el estudio de radicales orgánicos [9]. Una extensión reciente del método [10], incluye efectos del entorno del radical: efecto solvente, iones disueltos. Esta extensión del método INDO sería también aplicable a otros sistemas estudiados en este laboratorio.

En este trabajo se obtuvo el espectro ESR del catión radical derivado del 1,4 dimetilantraceno (Figura 2), el cual se simuló, e interpretó tomando en consideración las tendencias señaladas por las constantes de acoplamiento calculadas con INDO. Las constantes se calcularon con la mejor recta que se obtiene ocupando las densidades de espín calculadas con INDO y las constantes de acoplamiento hiperfino de protones en derivados metilados de antraceno. La regresión lineal se hace con protones de radicales aniónicos y catiónicos derivados de 1,4 dimetilantraceno (1,4 DMA), 2,3 dimetilantraceno (2,3 DMA), 2,6 dimetilantraceno (2,6 DMA), 2,7 dimetilantraceno (2,7 DMA), 9,10 dimetilantraceno (9,10 DMA), 9 metilantraceno (9 MA). Las estructuras de estas moléculas se encuentran en la Figura 3.

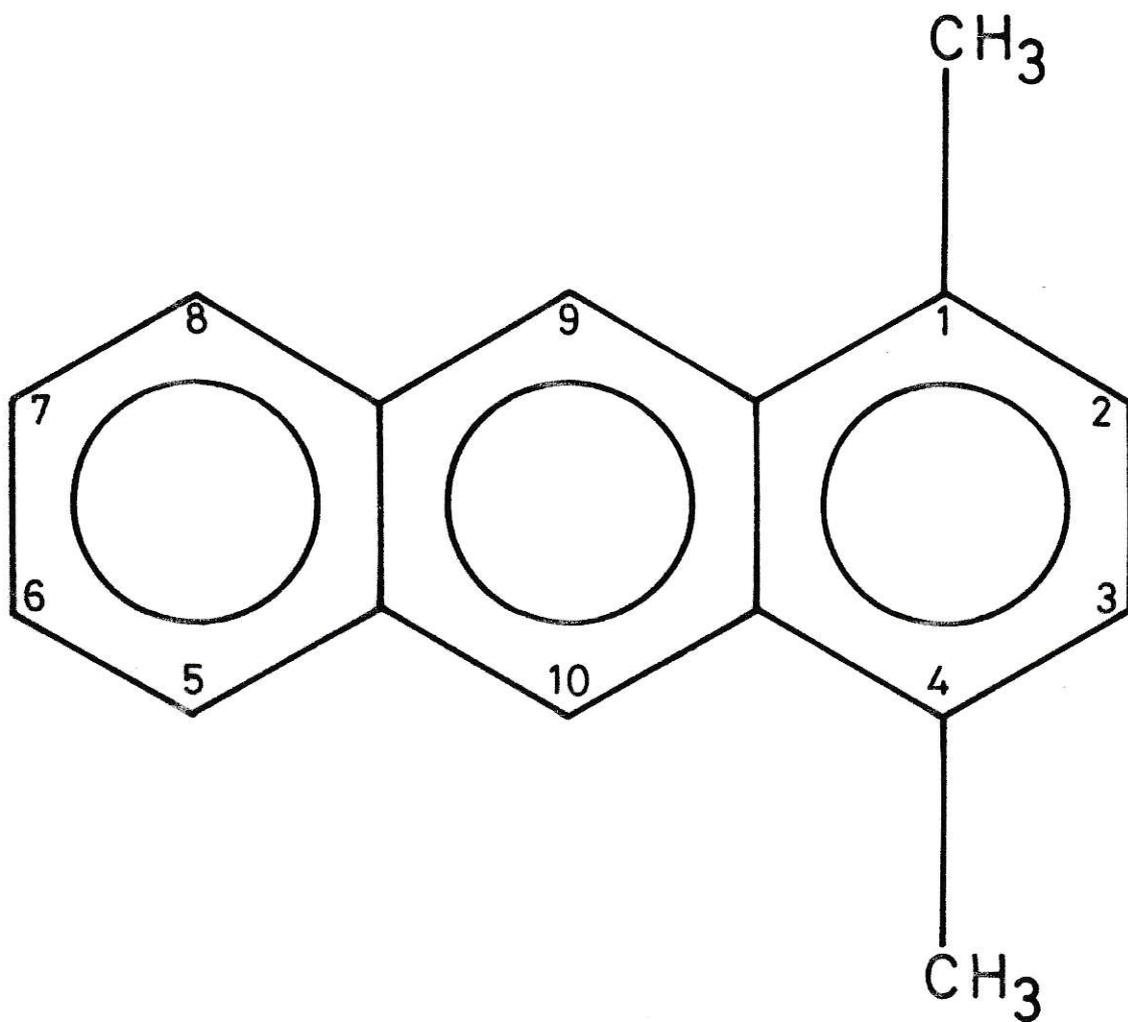
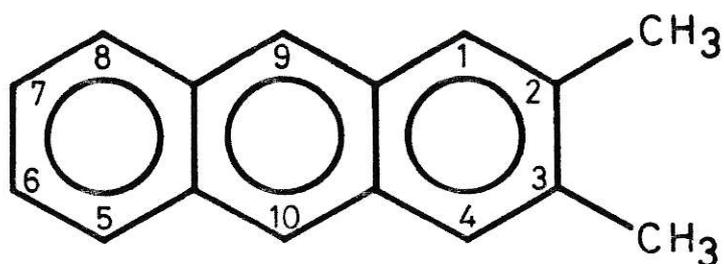
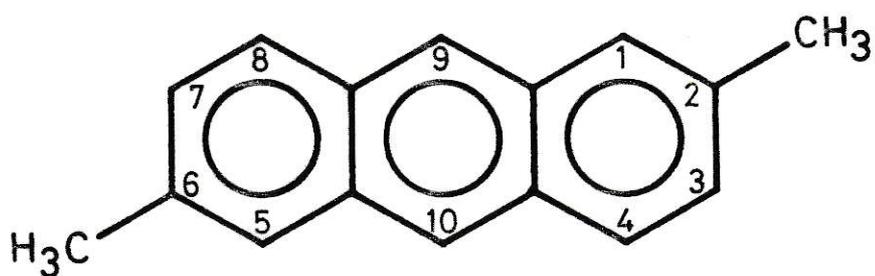


FIGURA 2 : 1,4 dimetil antraceno

2,3-Dimetilantraceno



2,6-Dimetilantraceno



2,7-Dimetilantraceno

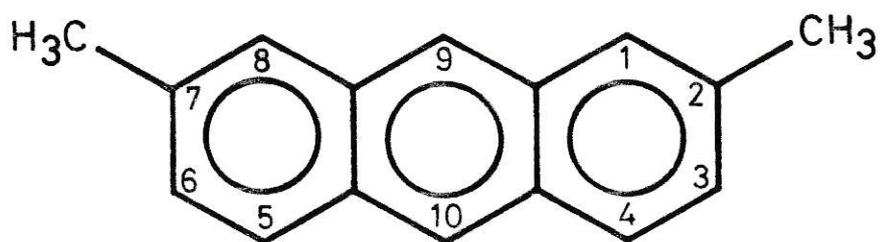
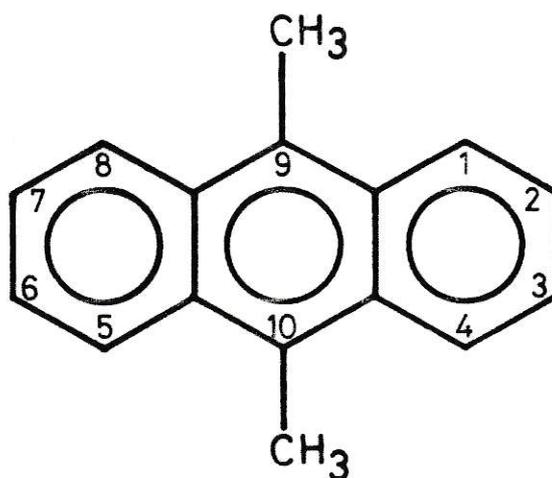


FIGURA 3 : 2,3 DMA; 2,6 DMA; 2,7 DMA; 9,10 DMA; 9 MA.

9,10 - Dimetilantraceno



9 - Metilantraceno

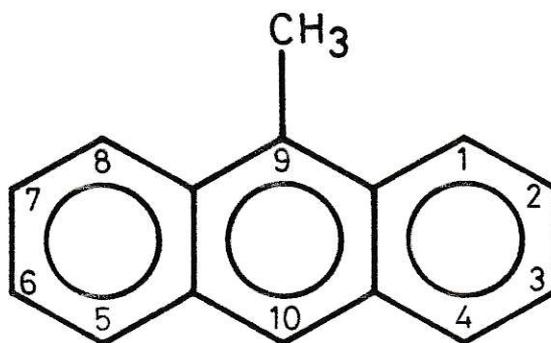


FIGURA 3 : Continuación

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 COMPUESTOS Y SOLVENTES

El 1,4 dimetilantraceno (1,4 DMA) fue preparado de la quinona correspondiente por métodos descritos en la literatura [11]. El compuesto se purificó usando cromatografía de capa fina preparativa. Se usaron placas de silicagel 60 SiGF₂₅₄ (Merck). Se utilizó como eluyente tetracloruro de carbono. El producto de interés cristaliza en forma de agujas amarillo pálido.

Se realizó una caracterización de la muestra utilizando espectroscopía NMR. El espectrómetro usado fue un VARIAN T-60 del departamento de Química de esta Facultad. Los espectros NMR de protones de una solución en CDCl₃, confirman que el compuesto tiene la estructura del 1,4 DMA y que no hay impurezas presentes.

El punto de fusión encontrado para este compuesto fue 72-73 ° C, en acuerdo con el valor informado para el 1,4 DMA en la literatura [11].

2.2 PREPARACION DEL RADICAL

El catión radical derivado del 1,4 dimetilantraceno (1,4 DMA⁺) se obtuvo por dos métodos: (a) disolviendo el compuesto padre en ácido sulfúrico concentrado a temperatura ambiente, (b) por reacción del compuesto padre disuelto en dicloruro de metano con cloruro de aluminio. En ambos casos se obtiene una solución de color rojo.

Las celdas usadas en ambos métodos se muestran en la Figura 4a y Figura 4b respectivamente.

La oxidación con ácido sulfúrico es bastante rápida (10 minutos); la solución obtenida se introduce en la celda estándar de ESR (Figura 4a) y posteriormente en el instrumento.

Se buscó un segundo método de preparación del radical para obtener una mejor resolución. En este método se coloca el compuesto padre en una de las ramas de la celda (Figura 4b), en la otra rama se coloca el cloruro de aluminio. La celda se conecta a una línea de vacío y se desgasa. El solvente utilizado, dicloruro de metano (punto de ebullición: 40-41 ° C) se destila sobre el 1,4 DMA. La reacción se hace a temperatura ambiente y la solución se transfiere al capilar que se introduce en la cavidad de ESR.

Los espectros que se obtienen con ambos métodos son

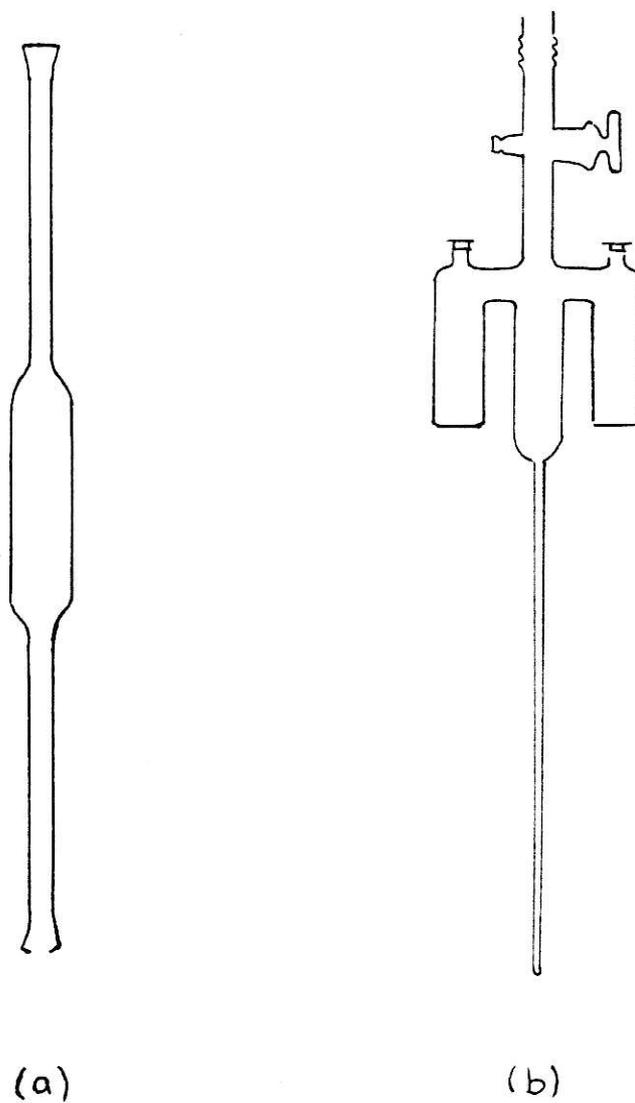


FIGURA 4 : (a) Celda estándar para soluciones acuosas
(b) Celda usada para radical producido por oxidación con cloruro de aluminio en dicloruro de metano.

practicamente idénticos.

Se prefirió el primer método (oxidación con ácido sulfúrico) debido a la menor dificultad experimental en la preparación del radical.

Se prepararon soluciones con distintas concentraciones del compuesto padre. Soluciones concentradas (0.02 M) requieren aproximadamente 6×10^{-3} gramos de compuesto padre. Las soluciones más diluidas que se prepararon son del orden de 0.001 M.

2.3 MEDICIONES ESR

Los espectros ESR se obtuvieron en un espectrómetro VARIAN V-4502; con una unidad de 100 KHz. La sensibilidad del instrumento según las especificaciones del fabricante es 10^{-8} M. La sensibilidad actual del instrumento es aproximadamente 10^{-4} M.

La resolución del instrumento es de aproximadamente 0.1 gauss. En espectros con mucha estructura hiperfina es preciso sacrificar sensibilidad para obtener mayor resolución. Las condiciones experimentales en que se tomaron los espectros están de acuerdo con las condiciones sugeridas en espectros con mucha estructura hiperfina [30].

El espectrómetro VARIAN V-4502 trabaja con una frecuencia fija cercana a 9500 MHz y se barre el campo magnético. Descripciones detalladas de espectrómetros ESR se encuentran en las referencias [30] y [31]. El instrumento de este laboratorio aparece detallado en la referencia [32].

Los espectros ESR, que consisten en la primera derivada de la curva de absorción, se registraron en un registrador X-Y Hewlett-Packard 7004-B.

Las constantes hiperfinas se midieron utilizando un gaussímetro VARIAN E-500. La precisión de este instrumento

según el catálogo es 0.01 gauss.

Los parámetros medibles en un espectro ESR que facilitan la simulación y ayudan a la determinación de las constantes de acoplamiento, son

- (a) el ancho del espectro
- (b) separación entre las líneas más externas (primera y segunda línea del espectro)
- (c) intensidad relativa de las líneas
- (d) posición de las líneas
- (e) ancho de las líneas

El ancho de un espectro ESR, debido a núcleos de espín nuclear $I = 1/2$, es igual a $\sum_i n_i a_i$, donde n_i es el número de núcleos con constante de acoplamiento a_i .

La obtención del ancho del espectro, y por consiguiente, la posición de la primera línea, es importante porque: la separación entre las dos líneas más externas da la constante de acoplamiento más pequeña. Por otra parte el ancho del espectro acota el resto de las constantes.

La intensidad relativa de las líneas en espectros cuyas líneas tienen todas el mismo ancho, y no están excesivamente superpuestas, da información sobre las degeneraciones. Por ejemplo, una relación de intensidades de 1:2:1 podría corresponder a un triplete, proveniente de dos núcleos equivalentes de $I_i = 1/2$.

Aún en espectros con excesiva superposición de líneas, la posición de las líneas de mayor intensidad da una primera base para obtener las constantes de acoplamiento.

Los espectros de ESR de radicales libres en solución tienen en general anchos de línea constantes en cada línea del espectro ESR. El valor del ancho de línea en soluciones diluídas (10^{-3} - 10^{-4} M) es alrededor de 0.1 gauss.

En el catión radical derivado del 1,4 DMA se obtuvo el ancho del espectro y las primeras líneas ocupando soluciones concentradas del compuesto padre y barridos de campo magnético de 5 y 10 gauss.

La observación de las líneas de mayor intensidad y la medición de las distancias permitieron encontrar la constante del septeto, debido a los seis protones de los grupos metilo. Estas mediciones se facilitan ocupando soluciones diluídas con barridos de 10 gauss en el campo magnético.

Considerando lo anterior falta determinar tres constantes. Estas se buscan seleccionando las líneas de mayor intensidad en el espectro.

El procedimiento en este punto fue construir un espectro de barras con las constantes tentativas; a continuación se simuló el espectro y un dibujo del

espectro simulado se comparó con el experimental. Para conseguir las constantes que se informan en este trabajo se hicieron unas veinte simulaciones.

2.4 CALCULOS COMPUTACIONALES

(a) Simulación del espectro.

Se diseñó un programa de computación: RAYITAS (Apéndice A) que calcula la posición, intensidad, degeneración y combinación de números cuánticos M_{I_L} para cada línea espectral.

Para la simulación de los espectros se usaron dos programas: VARYLI [12] y PLOTTER [13]. El programa VARYLI calcula el espectro ESR y el programa PLOTTER dibuja el espectro en un CALCOMP PLOTTER de ENAP.

En la secuencia seguida para simular el espectro del 1,4 DMA, detallada en la sección 2.3, se hizo notar la necesidad de comparar espectros experimentales con espectros de barras, realizados con conjuntos tentativos de constantes de acoplamiento.

El espectro del 1,4 DMA es de gran complejidad: el número de líneas teóricas es de 284 en un ancho de aproximadamente 25 gauss, superposición de líneas, una relación de intensidades teórica de 1:320 entre la primera línea y la línea central. Las características anteriores dificultan el dibujo de este espectro de barras.

Esta dificultad se solucionó diseñando un programa de computación, RAYITAS, que calcula: la posición de cada línea respecto de la línea central, la degeneración de

cada línea, la intensidad de cada línea referida a la línea central experimental. El programa determina además, la combinación de números cuánticos M_{11} , M_{12} , ..., M_{15} , para cada línea.

El programa VARYLI simula el espectro ocupando como datos de entrada: altura de la línea central y ancho de línea. Para cada grupo de protones equivalentes es necesario introducir los siguientes datos:

- (a) número de núcleos
- (2) espín nuclear de un núcleo del conjunto
- (3) constante de acoplamiento

El espectro simulado con el programa VARYLI es un conjunto de valores (x_i, y_i) donde y_i es la altura calculada en la posición x_i ; la variable x_i está medida en gauss. Este conjunto de puntos, (el espectro del 1,4 DMA se simuló con 6700 puntos), es entrada para el programa PLOTTER.

- (b) Cálculo de densidades de espín y constantes de acoplamiento.

Las densidades de spin y las constantes de acoplamiento hiperfino se calcularon con un programa CNINDO [14].

3. ASPECTOS TEORICOS

3.1 EL HAMILTONIANO ELECTRONICO DEL SISTEMA

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un sistema formado por un conjunto de N núcleos y n electrones es

$$\hat{H}^{TOTAL}(1, 2, \dots, N, 1, 2, \dots, m) \Psi(1, 2, \dots, N, 1, 2, \dots, m) = E_{TOTAL} \Psi(1, \dots, m) \quad (3.1)$$

donde Ψ es la función de onda completa para todas las partículas en la molécula, E_{TOTAL} es la energía total del sistema y \hat{H}^{TOTAL} es

$$\hat{H}^{TOTAL} = -\frac{\hbar}{2} \sum_A M_A^{-1} \nabla_A^2 + \sum_{A < B} e^2 Z_A Z_B r_{AB}^{-1} - \frac{\hbar}{2m_e} \sum_{\eta} \nabla_{\eta}^2 - \quad (3.2)$$

$$\sum_A \sum_{\eta} e^2 Z_A r_{A\eta}^{-1} + \sum_{\eta < \zeta} e^2 r_{\eta\zeta}^{-1}$$

M_A : masa del núcleo A

Z_A : carga del núcleo A

e, m_e : carga y masa del electrón

$r_{\eta\zeta}$: distancia entre los electrones η y ζ

Los términos del hamiltoniano son: energía cinética de los núcleos, energía de interacción entre los núcleos, energía

cinética de los electrones, energía de interacción entre núcleos y electrones, energía de interacción entre los electrones.

Interesan las soluciones estacionarias correspondientes a estados ligados, ellas cumplen con

$$\hat{H}^{\text{TOTAL}} \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (3.3)$$

donde E_i son los valores propios de los estados ligados del operador \hat{H}^{TOTAL} y Ψ_i son las autofunciones correspondientes.

Utilizando la aproximación de Born-Oppenheimer [15], la cual separa la energía cinética de los núcleos y repulsión entre los núcleos, se tiene que el hamiltoniano electrónico es:

$$\mathcal{H}^e = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m^2} \sum_{\eta} \nabla_{\eta}^2 - \sum_A \sum_{\eta} \frac{e^2 Z_A}{r_{A\eta}} + \sum_{\eta < \xi} \sum \frac{e^2}{r_{\eta\xi}} \quad (3.4)$$

La ecuación de Schrödinger para el movimiento de los electrones en el campo de los núcleos considerados fijos es entonces

$$\mathcal{H}^e \Psi^e = E^e \Psi^e \quad (3.5)$$

Las soluciones Ψ^e son funciones de onda que dependen de las coordenadas de los electrones.

En unidades atómicas, el hamiltoniano electrónico queda

$$\hat{H} = - \sum_{\eta} \frac{1}{2} \nabla_{\eta}^2 - \sum_A \sum_{\eta} \frac{z_A}{r_{A\eta}} + \sum_{\eta < \zeta} \frac{1}{r_{\eta\zeta}} \quad (3.6)$$

Los sistemas a estudiar son moléculas con un número impar de electrones, así η, ζ van de 1 a $2n+1$, el índice A recorre todos los núcleos.

3.2 FUNCION DE ONDA ELECTRONICA

Los sistemas a estudiar son radicales orgánicos (aniones y cationes) derivados de moléculas aromáticas planas. Estas moléculas están en estado fundamental electrónico y presentan un doblete de espín.

Si Ψ es la función que describe el estado fundamental electrónico del sistema, entonces debe ser función propia de los operadores \hat{S}^2 (cuadrado del operador momento angular total de espín electrónico), y \hat{S}_z (componente z del momento angular total de espín electrónico) con valores propios de acuerdo con un estado doblete. Para un sistema de electrones, los operadores \hat{S}^2 y \hat{S}_z son

$$\hat{S}^2 = \left(\sum_{\eta} \hat{s}_{\eta} \right)^2, \quad (3.7)$$

$$\hat{S}_z = \sum_{\eta} \hat{s}_{z\eta} \quad (3.8)$$

Las ecuaciones de valores propios para la función de onda son

$$\hat{S}^2 \Psi = S(S+1) \Psi \quad (3.9a)$$

$$\hat{S}_z \Psi = M_S \Psi \quad (3.9b)$$

con $S = 1/2$ y $M_S = 1/2$, el valor $M_S = 1/2$ corresponde a un estado $|\alpha\rangle$.

La función que se propone para un sistema electrónico es un determinante de Slater [16], que para $2n+1$ electrones se escribe

$$\Psi = \mathcal{N} \sum_P (-1)^P P[\lambda_1(1) \lambda_2(2) \lambda_3(3) \dots \lambda_{2m+1}(2m+1)] \quad (3.10)$$

se escribe como producto de dos funciones: una función espacial $\psi_L(L)$, que depende de las coordenadas espaciales del electrón L , y otra función $\langle \alpha(L) \text{ o } \beta(L) \rangle$ que especifica el espín electrónico del electrón L . A las funciones $\langle \psi(L) \rangle$ se les llama orbitales moleculares.

Si dos electrones comparten un orbital molecular están restringidos a un mismo orbital espacial. Como difieren en la función de espín, la expresión (3.10) queda [17]

$$\Psi = \mathcal{N} \sum_P P[\lambda_1(1) \bar{\lambda}_1(2) \dots \bar{\lambda}_m(2m) \lambda_{m+1}(2m+1)] \quad (3.11)$$

con

$$\begin{aligned}\lambda_1(1) &= \psi_1 \alpha(1) \\ \lambda_1(2) &= \psi_2 \alpha(2)\end{aligned}\quad (3.12)$$

Esta función de onda, conocida como Hartree-Fock restringida (RHF), cumple con las exigencias anteriores (estado basal, función propia de \hat{S}^2 y \hat{S}_z), sin embargo predice todas las constantes isotrópicas hiperfinas nulas para núcleos de hidrógeno en radicales aromáticos planos [7]. Estas constantes, medidas con espectroscopía ESR, no son nulas.

Si se desea conservar un solo determinante de Slater y predecir constantes de acoplamiento no nulas para núcleos magnéticos en el plano de la molécula, es necesario levantar la restricción de orbitales doblemente ocupados y ocupar orbitales moleculares distintos para distintos electrones. Esta aproximación se conoce como Hartree-Fock no restringida (UHF). [18]

Para moléculas en estado doblete de espín con p electrones α y q electrones β , con $p+q=2n+1$ y $p-q=1$, la función de onda es del tipo (2.10), sin restricciones. La suma de productos se puede escribir como un determinante [16], entonces

$$\psi = \mathcal{N} \begin{vmatrix} \lambda_1(1) & \lambda_2(1) & \dots & \lambda_p(1) & \lambda_{p+1}(1) & \dots & \lambda_{p+q}(1) \\ \lambda_1(2) & \lambda_2(2) & \dots & \lambda_p(2) & \lambda_{p+1}(2) & \dots & \lambda_{p+q}(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \lambda_1(N) & \lambda_2(2) & \dots & \lambda_p(N) & \dots & \dots & \lambda_{p+q}(N) \end{vmatrix} \quad (3.13)$$

La ecuación (3.13) se acostumbra a escribir en las siguientes dos formas abreviadas en las que sólo aparece la diagonal principal:

$$\Psi = | \lambda_1(1) \lambda_2(2) \dots \lambda_p(p) \dots \lambda_{p+q}(p+q) | \quad (3.14a)$$

$$\Psi = | \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_p \dots \lambda_{p+q} | \quad (3.14b)$$

La función de onda propuesta (UHF) no es función propia de \hat{S}^2 [19], contiene componentes de estados con multiplicidad de espín más alta.

$$\Psi = \sum_{m=0}^q c_{s'+m} \Psi_{s'+m} \quad (3.15)$$

$s' = 1/2$ para un estado doblete y $\Psi_{s'+m}$ es función propia de \hat{S}^2 con multiplicidad $2(s' + m) + 1$.

Comparaciones con cálculos donde se aniquila la mayor contaminante, permiten concluir que el ocupar la función de onda con contaminantes no introduce un error serio en el cálculo de las densidades de espín [20].

La función de onda Ψ está normalizada con la suposición que los espín-orbitales son ortonormales; en el Apéndice B.1 se llega a que \mathcal{N}^0 , constante de normalización es

$$\mathcal{N} = [(2m+1)!]^{-1/2} \quad (3.16)$$

Es también necesario tener expresiones compactas para los valores medios de operadores (Apéndice B.2). Los valores medios de operadores mono y bielectrónicos se desarrollan en el Apéndice B.3.

3.3 METODO HARTREE-FOCK PARA UNA FUNCION DE ONDA NO RESTRINGIDA.

El método variacional permite obtener soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger; consiste en ajustar una función de onda electrónica para que la energía sea un mínimo. Para esto se varían las contribuciones de las funciones de onda monoeléctricas (ψ_i). Se necesita entonces una expresión adecuada para el valor esperado de la energía electrónica; se necesita encontrar

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (3.17)$$

con \hat{H} hamiltoniano electrónico y Ψ función de onda no restringida para el estado doblete del estado fundamental de un radical libre.

El hamiltoniano (3.6) se puede separar en una parte monoeléctrica (\hat{H}_1) y otra bielectrónica (\hat{H}_2):

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (3.18)$$

donde, en unidades atómicas,

$$\hat{H}_1 = \sum_{\eta} \hat{H}(\eta) \quad (3.19a)$$

$$\hat{H}(\eta) = -\frac{1}{2} \nabla_{\eta}^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{\eta A}} \quad (3.19b)$$

y el hamiltoniano dielectrónico

$$\hat{H}_2 = \sum_{m < s} \sum_{\eta \eta'} r_{\eta \eta'}^{-1} \hat{H}_{\eta \eta'} \times \hat{H}_2 \quad (3.20)$$

Sustituyendo $\hat{H}_{\eta \eta'}$ y \hat{H}_2 en (3.17), se llega a una

expresión para la energía en función de integrales entre

orbitales moleculares. En el Apéndice C.1 se llega a

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_p \frac{1}{2} H_{JJ}^\alpha + \frac{1}{2} H_{JJ}^\beta + \frac{1}{2} \left\{ \sum_p \frac{1}{2} J_{JK}^\alpha + \sum_q \frac{1}{2} J_{JK}^\beta + \sum_p \frac{1}{2} J_{JK}^\alpha - \sum_q \frac{1}{2} J_{JK}^\beta - \sum_p \frac{1}{2} K_{JK}^{\alpha\alpha} - \sum_q \frac{1}{2} K_{JK}^{\beta\beta} \right\} \quad (3.21)$$

$$H_{JJ}^{\text{con}} = \int \psi_J^\alpha(\eta) \hat{H}(\eta) \psi_J^\alpha(\eta) d\tau(\eta)$$

(3.22)

$$J_{JK}^{\alpha\alpha} = \iint \psi_J^\alpha(\eta) \psi_K^\alpha(\zeta) r_{\eta\zeta}^{-1} \psi_J^\alpha(\eta) \psi_K^\alpha(\zeta) d\tau(\eta) d\tau(\zeta)$$

(3.23)

$$K_{JK}^{\alpha\alpha} = \iint \psi_J^{\alpha*}(\eta) \psi_K^\alpha(\zeta) r_{\eta\zeta}^{-1} \psi_J^\alpha(\eta) \psi_K^\alpha(\zeta) d\tau(\eta) d\tau(\zeta) \quad (3.24)$$

$$J_{JK}^{\alpha\beta} = \alpha\beta$$

H_{JJ}^α es una integral monoeléctrica, representa la

energía cinética de un electrón en un orbital molecular ψ_J^α

de tipo J , y además la energía de interacción con el

conjunto de núcleos.

Las integrales $J_{JK}^{\alpha\alpha}$ (integrales de Coulomb)

representan la interacción entre dos distribuciones $\psi_J^{\alpha*} \psi_J^\alpha$

$\psi_J^{\alpha*} \psi_{J'}^{\alpha'}$ y $\psi_{J'}^{\alpha'} \psi_J^\alpha$. Las integrales de intercambio $K_{JK}^{\alpha\alpha}$ no tienen

analogía clásica.

Los orbitales moleculares (ψ_J^γ) se van a expresar como una combinación lineal de orbitales atómicos [17]:

$$\psi_J^\gamma = \sum_{\mu} c_{\mu J}^\gamma \phi_{\mu} \quad ; \quad \gamma = \alpha, \beta \quad (3.25)$$

Las letras I, J, K se usarán para indicar orbitales moleculares; las letras griegas μ, ν , se usarán para orbitales atómicos. La base que se usará será formada por orbitales atómicos reales.

Para aplicar el método variacional ocupando la aproximación lineal de orbitales atómicos es preciso expresar la energía electrónica en la base de orbitales atómicos. En el Apéndice C.2 se llega a que la energía electrónica en una base de orbitales atómicos se escribe

[21] :

$$E = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} \sum_{\lambda, \sigma} (P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} - P_{\mu\lambda}^{\alpha} P_{\nu\sigma}^{\alpha} - P_{\mu\lambda}^{\beta} P_{\nu\sigma}^{\beta}) (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (3.26)$$

con

$$P_{\mu\nu}^{\alpha} = \sum_J c_{\mu J}^{\alpha} c_{\nu J}^{\alpha} \quad (3.27)$$

$$P_{\mu\nu}^{\beta} = \sum_J c_{\mu J}^{\beta} c_{\nu J}^{\beta} \quad (3.28)$$

$$P_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^{\alpha} + P_{\mu\nu}^{\beta} \quad (3.29)$$

las integrales se establecen entre orbitales atómicos y son

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(\eta) \hat{H}(\eta) \phi_{\nu}(\eta) d\omega(\eta) \quad (3.30)$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_{\mu}(\eta) \phi_{\lambda}(\xi) n_{\eta\xi}^{-1} \phi_{\nu}(\eta) \phi_{\sigma}(\xi) d\nu(\eta) d\nu(\xi) \quad (3.31)$$

La energía encontrada debe ser minimizada con respecto a variaciones de los coeficientes $\{c_{\mu J}^{\alpha}\}$ y $\{c_{\mu J}^{\beta}\}$, con la condición de ortonormalidad de los orbitales moleculares. En el Apendice C.3 se llega a [7]

$$\sum_{\nu} (H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} [P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\sigma|\nu\lambda) - \epsilon_J^{\alpha} S_{\mu\nu}]) c_{\nu J}^{\alpha} = 0 \quad J=1,2,\dots,P \quad (3.32)$$

$$\sum_{\nu} (H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} [P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\beta}(\mu\sigma|\nu\lambda) - \epsilon_J^{\beta} S_{\mu\nu}]) c_{\nu J}^{\beta} = 0 \quad J=1,2,\dots,q \quad (3.33)$$

Se acostumbra a definir los operadores de Fock $F_{\mu\nu}^{\alpha}$ y $F_{\mu\nu}^{\beta}$ como:

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} [P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\sigma|\nu\lambda)] \quad (3.34)$$

$$F_{\mu\nu}^{\beta} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} [P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\beta}(\mu\sigma|\nu\lambda)] \quad (3.35)$$

En forma más condensada las ecuaciones algebraicas para los coeficientes de los orbitales atómicos $\{c_{\nu J}^{\alpha}\}$ y $\{c_{\nu J}^{\beta}\}$

se escriben ocupando los operadores de Fock, como

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu}^{\alpha} - \epsilon_J^{\alpha} S_{\mu\nu}) C_{\nu J}^{\alpha} = 0 \quad (3.36a)$$

$J = 1, 2, \dots, P$

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu}^{\beta} - \epsilon_J^{\beta} S_{\mu\nu}) C_{\nu J}^{\beta} = 0 \quad (3.36b)$$

$J = 1, 2, \dots, q$

Estas ecuaciones, que son una generalización de las ecuaciones de Roothan [17]; son ecuaciones acopladas en el sentido que para construir los operadores se necesita tener los coeficientes de los orbitales atómicos. El método para resolverlas es el método de campo autoconsistente de Hartree-Fock.

Aunque al ocupar la aproximación de combinación lineal de orbitales atómicos el problema se hace más accesible, los sistemas a estudiar, derivados metilados de antraceno, cuentan con un número grande de núcleos (30) y si se ocupa una base de orbitales atómicos que incluya orbitales atómicos de valencia el número de integrales por calcular es grande. Se ocupan, entonces, teorías aproximadas que eviten la evaluación de demasiadas integrales y que hagan uso de datos experimentales para evaluar otras.

3.4 APROXIMACION INDO

En 1967 Pople [7] formula un método aproximado de campo autoconsistente para la determinación de orbitales moleculares. En este método, la base atómica usada (ϕ_{μ}) es un conjunto de orbitales atómicos reales de valencia (1s para el hidrógeno; 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z para los elementos desde el litio al fluor).

La base atómica usada son funciones del tipo (Apendice D.1):

$$\phi_{\nu}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.37)$$

donde $\phi(r, \theta, \phi)$ son coordenadas esféricas centradas en el átomo. $R_{nl}(r)$ son orbitales tipo Slater normalizados [22]; $Y_{lm}(\theta, \phi)$ son los armónicos esféricos reales normalizados.

Las aproximaciones que caracterizan este método son el despreciar el recubrimiento entre orbitales atómicos distintos en las integrales bielectrónicas a más de un centro, pero reteniendo todas las integrales bielectrónicas a un centro donde aparezca el recubrimiento entre orbitales atómicos diferentes; por esta razón este método se conoce como INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap).

Las aproximaciones introducidas por Pople en el método INDO son [7]

Aproximación 1

Las integrales de recubrimiento entre orbitales atómicos se desprecian a menos que $\mu = \nu$

Con esta aproximación las ecuaciones (3.36) quedan

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu}^{\alpha} c_{\nu J}^{\alpha} = \epsilon_J^{\alpha} c_{\mu J}^{\alpha} \quad (3.38a)$$

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu}^{\beta} c_{\nu J}^{\beta} = \epsilon_J^{\beta} c_{\mu J}^{\beta} \quad (3.38b)$$

Aproximación 2

Las integrales bielectrónicas del tipo $(\mu\lambda | \nu\sigma)$, a dos, tres y cuatro centros, se anulan a menos que $\mu = \lambda$ y $\nu = \sigma$. El cálculo de las que quedan se hace más sencillo con la aproximación adicional:

$$(\mu\mu | \nu\nu) = \Gamma_{AB} (\mu \text{ en } A, \nu \text{ en } B) \quad (3.39)$$

donde Γ_{AB} se calcula con la integral de Coulomb entre los orbitales atómicos de valencia del tipo s de los átomos A y B donde están centrados μ y ν ; Γ_{AB} se calcula con

$$\Gamma_{AB} = (s_A s_A | s_B s_B) \quad (3.40)$$

Se deben especificar también las integrales que aparecen en la parte monoeléctrica del operador $F_{\mu\nu}$; o sea, los elementos de la matriz $H_{\mu\nu}$. El operador

monoelectrónico es

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_B V_B \quad (3.41)$$

donde $-V_B$ es el potencial debido al núcleo y los electrones de capas internas del átomo B (potencial de "core").

Los elementos de matriz de \hat{H} ($H_{\mu\nu}$) pueden ser diagonales, no diagonales a un centro, no diagonales a dos centros.

(a) elementos diagonales; son de la forma dada por

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} \langle \mu | V_B | \mu \rangle \quad (3.42a)$$

donde ϕ_μ está centrado en A; $U_{\mu\mu}$ es una integral que sólo depende de propiedades atómicas y se evalúa empíricamente. La expresión para $U_{\mu\mu}$ es

$$U_{\mu\mu} = \langle \mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A | \mu \rangle \quad (3.42b)$$

Los términos de la suma en (3.42a) dan la interacción electrostática entre un electrón en ϕ_μ (centrado en A) con los potenciales de "core" de otros núcleos B. Estos términos se considerarán en la aproximación 3.

(b) no diagonales a un centro, son del tipo

$$H_{\mu\nu} = U_{\mu\nu} - \sum_{B \neq A} \langle \mu | V_B | \nu \rangle \quad (3.43a)$$

donde ϕ_μ, ϕ_ν están en A, y

$$U_{\mu\nu} = \langle \mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A | \nu \rangle \quad (3.43b)$$

Las integrales $U_{\mu\nu}$ son cero por simetría. Los términos en la suma representan la interacción de la distribución $\phi_\mu\phi_\nu$ con el potencial de "core" de un átomo B. Estos términos se anularán en la aproximación 3. (c) no diagonales a dos centros, son de la forma

$$H_{\mu\nu} = \langle \mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A - V_B | \nu \rangle - \sum_{C(\neq B, A)} \langle \mu | V_C | \nu \rangle \quad (3.44)$$

ϕ_μ en A, ϕ_ν en B

Las integrales de la suma se tomarán iguales a cero; entonces $H_{\mu\nu}$ queda

$$H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} \quad (3.45)$$

Las cantidades $\beta_{\mu\nu}$ se conocen como integrales de resonancia y se manejan de manera semiempírica.

Aproximación 3

Esta aproximación se refiere a los términos diagonales y no diagonales a un centro del hamiltoniano de "core". Si ϕ_μ, ϕ_ν están centrados en A entonces

$$\langle \mu | V_B | \nu \rangle = \delta_{\mu\nu} V_{AB} \quad (3.46)$$

V_{AB} es la interacción de cualquier electrón de valencia en el átomo A con el "core" de B. Esta interacción no se

evalúa en este método sino que se relaciona con las integrales de repulsión electrónica:

$$V_{AB} = Z_B \Gamma_{AB} \quad (3.47)$$

Z_B es la carga de "core" del átomo B

De acuerdo con esta aproximación para ϕ_μ, ϕ_ν en A

$$H_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} (U_{\mu\nu} - \sum_{B \neq A} Z_B \Gamma_{AB}) \quad (3.48)$$

Aproximación 4

Las integrales a dos centros monoeléctricas, ecuación (3.45), se aproximan por

$$H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} = \frac{1}{2} (\beta_A^\circ + \beta_B^\circ) S_{\mu\nu} \quad (3.49)$$

ϕ_μ en A, ϕ_ν en B; $S_{\mu\nu}$ es la integral de recubrimiento entre los orbitales atómicos ϕ_μ y ϕ_ν . Las cantidades β_A° , β_B° son parámetros empíricos de enlace [5]. Se dan en la en la Tabla 1.

Con estas aproximaciones se demuestra que (Apéndice D.2) los elementos de matriz de $F_{\mu\nu}^\alpha$, $F_{\mu\nu}^\beta$ son

$$\begin{aligned} \text{Para } \mu \text{ en A} \\ F_{\mu\mu}^\alpha = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda} [P_{\lambda\lambda}(\mu\mu|\lambda\lambda) - P_{\lambda\lambda}^\alpha(\mu\lambda|\mu\lambda)] \\ + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \Gamma_{AB} \end{aligned} \quad (3.50a)$$

$$\begin{aligned} F_{\mu\mu}^\beta = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda} [P_{\lambda\lambda}(\mu\mu|\lambda\lambda) - P_{\lambda\lambda}^\beta(\mu\lambda|\mu\lambda)] \\ + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \Gamma_{AB} \end{aligned} \quad (3.50b)$$

Para $\mu \neq \nu$, ambos en A

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = (2 P_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha})(\mu\nu | \mu\nu) - P_{\mu\nu}(\mu\mu | \nu\nu) \quad (3.51a)$$

$$F_{\mu\nu}^{\beta} = (2 P_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\beta})(\mu\nu | \mu\nu) - P_{\mu\nu}(\mu\mu | \nu\nu) \quad (3.51b)$$

Para μ en A, ν en B

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = \frac{1}{2} (\beta_A^{\circ} + \beta_B^{\circ}) S_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha} \Gamma_{AB} \quad (3.52a)$$

$$F_{\mu\nu}^{\beta} = \frac{1}{2} (\beta_A^{\circ} + \beta_B^{\circ}) S_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\beta} \Gamma_{AB} \quad (3.52b)$$

Se ha usado el símbolo P_{BB} para la densidad electrónica total asociada con el átomo B:

$$P_{BB} = \sum_{\lambda}^B P_{\lambda\lambda} \quad (3.53)$$

A continuación se van a especificar las integrales a un centro.

Las integrales a un centro bielectrónicas se escriben usando la notación de Slater. Se utilizan orbitales 2s, 2p con la misma parte radial. Las integrales bielectrónicas a un centro no nulas son:

$$\begin{aligned} (ss | ss) &= (ss | xx) = F^{\circ} \\ (sx | sx) &= \frac{1}{3} G^1 \\ (xy | xy) &= \frac{3}{25} F^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (xx|xx) &= F^0 + \frac{4}{25} F^2 \\ (xx|yy) &= F^0 - \frac{2}{25} F^2 \end{aligned} \quad (3.54)$$

Los parámetros de Slater-Condon F^0 , G^1 , F^2 , son integrales bielectrónicas que involucran la parte radial de los orbitales atómicos. F^0 se toma igual a Γ_{AA} , y se calcula con orbitales atómicos de tipo s. Los valores para G^1 y F^2 se escogen semiempíricamente para obtener buenos ajustes con datos experimentales atómicos [23]. Los valores ocupados están en la Tabla 2.

Las integrales a un centro monoeléctricas $U_{\mu\mu}$ se encuentran semiempíricamente promediando valores medios de potenciales de ionización (I_{μ}) y electroafinidad (A_{μ}) de estados atómicos apropiados:

Hidrógeno:

$$-\frac{1}{2} (I_s + A_s) = U_{ss} + \frac{1}{2} \Gamma_{HH} \quad (3.55)$$

Litio:

$$-\frac{1}{2} (I_s + A_s) = U_{ss} + \frac{1}{2} F^0 \quad (3.56a)$$

$$-\frac{1}{2} (I_p + A_p) = U_{pp} + \frac{1}{2} F^0 - \frac{1}{12} G^1 \quad (3.56b)$$

Berilio:

$$-\frac{1}{2} (I_s + A_s) = U_{ss} + \frac{3}{2} F^0 - \frac{1}{12} G^1 \quad 43$$

(3.57a)

$$-\frac{1}{2} (I_p + A_p) = U_{pp} + \frac{3}{2} F^0 - \frac{1}{4} G^1$$

(3.57b)

Boro a fluor:

$$-\frac{1}{2} (I_s + A_s) = U_{ss} + (Z_A - \frac{1}{2}) F^0 - \frac{1}{6} (Z_A - \frac{3}{2}) G^1 \quad (3.57a)$$

$$-\frac{1}{2} (I_p + A_p) = U_{pp} + (Z_A - \frac{1}{2}) F^0 - \frac{1}{3} G^1 - \frac{2}{25} (Z_A - \frac{5}{2}) F^2 \quad (3.57b)$$

Z_A es la carga de "core" del átomo A.

Los valores de $1/2(I_\mu + A_\mu)$ para átomos desde hidrogeno a fluor, [6] están en la Tabla 3.

La energía total de la molécula se calcula como la suma de la energía electrónica calculada con INDO más la energía entre los núcleos considerados como cargas puntuales:

$$E^T = E + \sum_{A < B} \sum_B \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (3.59)$$

TABLA 1

Parámetros de enlace, β_A^0 , (ev)

Atomo	$-\beta_A^0$
H	9
Li	9
Be	13
B	17
C	21
N	25
O	31
F	39

TABLA 2Valores empíricos de G^1 y F^2 (ua de energía)

Elemento	G^1	F^2
Li	0.92012	0.049865
Be	0.1407	0.089125
B	0.1992265	0.13041
C	0.267708	0.17372
N	0.346029	0.219055
O	0.43423	0.266415
F	0.532305	0.31580

TABLA 3

 $1/2(I_{\mu} + A_{\mu})$, electrón-volts

Atomo	$1/2(I_s + I_s)$	$1/2(I_p + I_p)$
H	7.176	
Li	3.106	1.258
Be	5.946	2.563
B	9.594	4.001
C	14.051	5.572
N	19.316	7.275
O	25.390	9.111
F	32.272	11.080

3.5 DENSIDADES DE ESPIN Y CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO

La constante de acoplamiento isotrópico hiperfino del núcleo magnético A se calcula con la función de onda electrónica $\langle \Psi \rangle$ del sistema (1.14) calculada con el método INDO. La constante de acoplamiento se calcula con

$$a_A = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_c g_A \beta_A \langle \Psi | \hat{f}^s(\vec{r}_A) | \Psi \rangle \quad (3.60)$$

La constante a_A es proporcional al valor medio del operador de espín, evaluado en el núcleo A (1.15) :

$$\hat{f}^s(\vec{r}_A) = \sum_{\eta} 2 \hat{S}_{z\eta} \delta(\vec{r}_\eta - \vec{r}_A) \quad (3.61)$$

donde la suma, en un cálculo INDO, es sobre todos los electrones de valencia.

El valor medio del operador $\hat{f}^s(\vec{r}_A)$ es

$$\langle \hat{f}^s(\vec{r}_A) \rangle = \langle \Psi | \hat{f}^s(\vec{r}_A) | \Psi \rangle \quad (3.62)$$

$\hat{f}^s(\vec{r}_A)$ es una suma de operadores monoelectrónicos. Ocupando la expresión B.16 para el valor medio de un operador monoelectrónico, se llega a

$$\langle \hat{f}^s(\vec{r}_A) \rangle = \sum_{L=1}^{2m+1} \langle \lambda_L(\eta) | 2 \hat{S}_{z\eta} \delta(\vec{r}_\eta - \vec{r}_A) | \lambda_L(\eta) \rangle \quad (3.63)$$

la suma es sobre L espín-orbitales (λ_L); hay p espín-orbitales α y q espín-orbitales β ; integrando sobre la función de espín se llega a:

$$\hat{J}^S(\vec{n}_A) = \sum_J^p \langle \Psi_J^\alpha | \delta(\vec{n}_\eta - \vec{n}_A) | \Psi_J^\alpha \rangle - \sum_J^q \langle \Psi_J^\beta | \delta(\vec{n}_\eta - \vec{n}_A) | \Psi_J^\beta \rangle \quad (3.64)$$

La primera sumatoria es sobre los p orbitales moleculares α y la segunda sumatoria es sobre los q orbitales moleculares β .

Expresando los orbitales moleculares como combinación lineal de orbitales atómicos (3.25) se llega a:

$$J^S(\vec{n}_A) = \sum_\mu \sum_\nu (P_{\mu\nu}^\alpha - P_{\mu\nu}^\beta) \phi_\mu(\vec{n}_A) \phi_\nu(\vec{n}_A) \quad (3.65)$$

Se define la matriz $J_{\mu\nu}^S$ como

$$J_{\mu\nu}^S = (P_{\mu\nu}^\alpha - P_{\mu\nu}^\beta) \quad (3.66)$$

Los elementos diagonales de esta matriz ($J_{\mu\mu}^S$) son las densidades de espín en el orbital de valencia ϕ_μ

Para evaluar (3.65) en un nivel de aproximación compatible con la determinación de la función de onda se supone que todas las contribuciones a la suma son nulas a menos que ϕ_μ y ϕ_ν estén centradas en A. De las funciones centradas en A sólo las funciones de tipo s tienen densidad no nula en el núcleo y contribuyen al acoplamiento hiperfino. De acuerdo con lo anterior el valor esperado del operador de espín en el núcleo A queda [8]

$$\langle \Psi | \hat{J} | \Psi \rangle = \rho_{S_A S_A}^S | \phi_{S_A}(\vec{n}_A) |^2 \quad (3.67)$$

donde $\rho_{SA,SA}^S$ es la densidad de espín en el orbital de valencia s del átomo A [4]; $|\phi_{SA}(\vec{r}_A)|^2$ es la densidad del orbital de valencia s del átomo A evaluado en el núcleo.

Con (3.67) la constante de acoplamiento isotrópico hiperfino queda

$$a_A = \left\{ \frac{8}{3} \pi g_e \beta_e g_A \beta_A |\phi_{SA}(\vec{r}_A)|^2 \right\} \rho_{SA,SA}^S \quad (3.68)$$

$\rho_{SA,SA}^S$ se obtiene de la matriz $\rho_{\mu\nu}^S$

La cantidad entre paréntesis en la expresión (3.68) es una constante para cada tipo de núcleo.

En este trabajo se calculan densidades de espín y constantes de acoplamiento en hidrógenos; sea K_H

$$K_H = \frac{8}{3} \pi g_e \beta_e g_A \beta_A |\phi_{SH}(\vec{r}_H)|^2 \quad (3.69)$$

Las cantidades que aparecen en (3.69) son constantes fundamentales excepto $|\phi_{SH}(\vec{r}_H)|^2$. El procedimiento adoptado para determinar $|\phi_{SH}(\vec{r}_H)|^2$ consiste en encontrar la constante K_H que ajuste la mejor recta entre constantes de acoplamiento experimentales (a_H) y densidades de espín en los orbitales $1s$ de los hidrógenos.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 ESTUDIO ESR DEL RADICAL CATIONICO 1,4 DIMETILANTRACENO

El catión radical derivado de 1,4 dimetilantraceno (Figura 2) se obtuvo por oxidación del compuesto padre.

La simulación se efectua con los programas VARYLI y PLOTTER ocupando como datos constantes de acoplamiento, ancho de línea e intensidad de la línea central.

El espectro ESR de este catión fué simulado en base a un septeto proveniente de seis hidrógenos; cuatro tripletes provenientes de cuatro grupos de 2 hidrógenos equivalentes. El espectro experimental y el simulado se muestran en la Figura 5.

La simulación se hizo con una constante de acoplamiento de 4.63 gauss para el septeto y constantes de 5.54, 2.22, 1.78, 1.13 gauss para los cuatro tripletes. El ancho de línea fue de 0.14 gauss.

Las constantes de tripletes: 2.22 gauss y 1.13 gauss presentan una relación accidental de aproximadamente 2:1. Los efectos de esta duplicación accidental afectan las

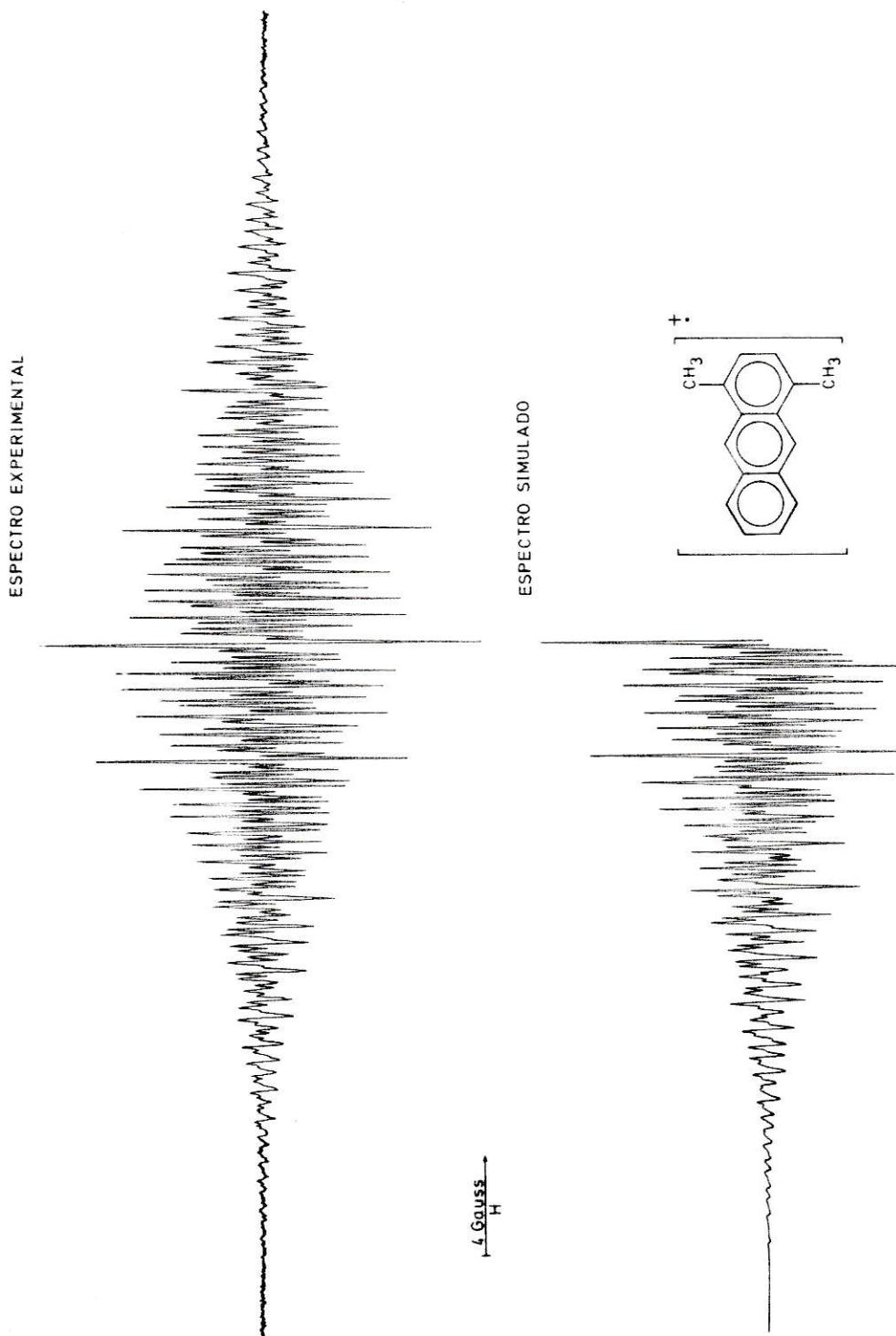


FIGURA 5 : (a) Espectro experimental del catión radical 1,4 dimetil antraceno.
(b) Espectro simulado con las constantes de la Tabla 4.

intensidades de las líneas. Este efecto es notorio en las primeras líneas del espectro, ya que estas no siguen la relación de intensidades de un espectro normal. También la parte central del espectro muestra este mismo efecto.

La asignación de las constantes (Tabla 4) se realizó apoyándose en lo siguiente: ocupando las tendencias obtenidas con cálculos INDO, comparación con espectros de otros derivados metilados de antraceno, deuteración de los grupos metilo (sustitución de ^1H por ^2D).

TABLA 4

Constantes de acoplamiento experimentales
del catión radical 1,4 dimetilantraceno

Posición del hidrógeno	Constante de acoplamiento
2	1.78
5	2.22
6	1.13
9	5.54
1	4.63 *

* indica desdoblamiento de hidrógenos en un grupo metilo

4.2 DENSIDADES DE ESPIN Y CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO EN RADICALES AROMATICOS PLANOS

Las densidades de espín se calcularon con un programa CNINDO basado en el método semiempírico de cálculo conocido como INDO. Se consideró necesario probarlo y afinarlo antes de hacer cálculos en los radicales derivados de metilantracenos. Por este motivo se calcularon densidades de espín en los aniones derivados de benceno y naftaleno, y en el anión y en el catión derivados de antraceno. La estructura de estas moléculas y la numeración usada para designar los hidrógenos se muestra en la Figura 6.

El programa CNINDO ocupa como datos: la posición de los centros, la carga del radical y la multiplicidad de espín. Para estas moléculas se ocuparon las distancias interatómicas de 1.40 Å para el enlace C-C y 1.08 Å para la distancia C-H. Se utilizó 120° para los ángulos de enlace C-C-C y H-C-C [8].

El cálculo de las constantes de acoplamiento se llevó a cabo usando la expresión (3.68). El valor ocupado para K_H es de 539.86 gauss [8]. Las constantes de acoplamiento calculadas se indican en la primera columna de la Tabla 5. El acuerdo con cálculos INDO informados en la literatura [8] resulta bastante bueno. La comparación entre ambos

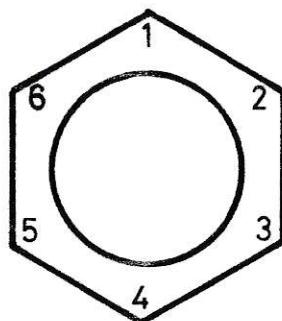
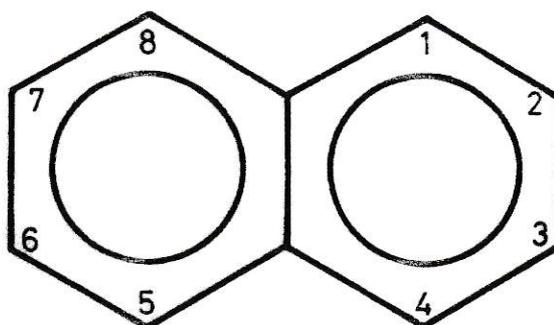
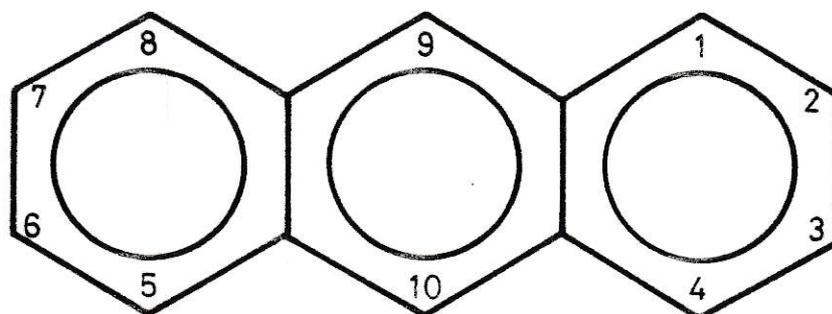
BencenoNaftalenoAntraceno

FIGURA 6 : Benceno, naftaleno y antraceno

TABLA 5

Constantes de acoplamiento teóricas en radicales orgánicos planos: (1) este trabajo (2) literatura

		--- a. (gauss) ---	
Posición del hidrogeno		Cálculo (1)	Cálculo (2)
Radical			
Benceno (-)	1	-3.64	-3.6
Naftaleno (-)	1	-5.32	-5.3
	2	-0.88	-0.9
Antraceno (-)	1	-2.69	-2.7
	2	-0.57	-0.6
	9	-6.82	-6.8
Antraceno (+)	1	-2.92	-2.9
	2	-0.66	-0.7
	9	-6.55	-6.6

cálculos se puede establecer en la primera y segunda columna de la Tabla 5. La comparación de constantes calculadas con las constantes experimentales en estos radicales (Tabla 6) muestra que el método INDO da una base útil para asignar constantes de acoplamiento en ESR.

En naftaleno, el método discrimina entre las dos constantes de acoplamiento, pero entrega la constante más pequeña con un error relativamente grande. Este mismo problema se evidencia en el anión y cation derivados de antraceno. En ambos, la constante calculada para la posición dos se aleja bastante de la experimental.

TABLA 6

Constantes de acoplamiento de radicales aromáticos planos: calculadas con INDO y experimentales

Radical	Posición del hidrógeno	a_H (gauss)	
		Cálculo (2) INDO	Experimental
Benceno (-)	1	-3.6	3.75 (a)
Naftaleno (-)	1	-5.3	4.90 (b)
	2	-0.9	1.83
Antraceno (-)	1	-2.7	2.74 (c)
	2	-0.6	1.51
	9	-6.8	5.34
Antraceno (+)	1	-2.9	3.08 (d)
	2	-0.7	1.38
	9	-6.6	6.49

(a) ref. [33]

(b) ref. [34]

(c) ref. [35]

4.3 DENSIDADES DE ESPIN Y CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO EN RADICALES CON GRUPOS METILO

Se hizo un estudio de las constantes de acoplamiento en radicales con uno y dos grupos metilo. El objetivo es encontrar un método que permita calcular densidades de espín y constantes de acoplamiento en radicales con grupos que roten libremente. Las densidades de espín, calculadas con INDO, varían ante rotaciones de grupos [7], [24].

Se calcularon densidades de espín en radicales con un grupo metilo: el etilo, y el catión derivado del tolueno. Para el caso de dos grupos metilo se consideró el catión derivado del 1.4 dimetilnaftaleno.

El cálculo de densidades de espín se hizo ocupando el programa CNINDO. Las constantes de acoplamiento hiperfino se determinan utilizando la expresión (3.68). El valor empleado para K_H fué de 539.86 gauss [8].

Etilo (-C₂H₅)

El radical etilo (Figura 7) presenta dos tipos de protones: dos protones α (H) que están en un mismo plano con los dos carbonos de la molécula y tres protones β (H) unidos al carbono C₁. El carbono C₁ con los tres protones enlazados a él forman un grupo metilo.

Todos los ángulos de enlace en el plano xy (C₁-C₂-H₁ ^{α} ,

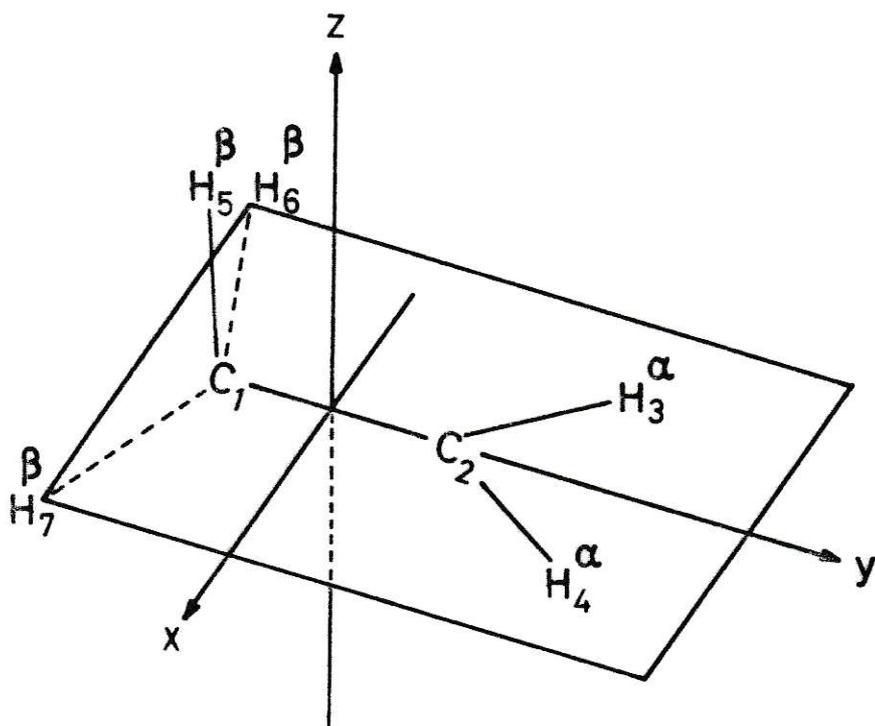


FIGURA 7 : Etilo

$H^{\alpha}-C_2-H^{\alpha}$) son de 120° . Los ángulos de enlace $H^{\beta}-C_1-H^{\beta}$ y $H^{\beta}-C_1-C_2$ son tetraédricos (109.47°); ver ref. [7].

El grupo metilo rota libremente a temperatura ambiente. La rotación de este grupo se define por el ángulo Θ (Figura 8). El ángulo Θ es el ángulo entre el eje perpendicular (eje z) al enlace carbono-carbono y la proyección del enlace C_1-H^{β} en el plano que contiene este eje y que es perpendicular al enlace C_1-C_2 (plano xz). El hidrógeno que se toma como referencia para definir Θ es llamado H_5^{β} en la Figura 7.

No se variaron las distancias carbono-hidrógeno en este cálculo y se tomaron igual a 1.08 \AA [7].

Se calcularon constantes de acoplamiento promediando los resultados obtenidos para dos conformaciones $\Theta = 0^{\circ}$ y $\Theta = 90^{\circ}$.

Las constantes de acoplamiento obtenidas para protones α y protones β , para distintas distancias del enlace carbono-carbono (1.40 \AA a 1.54 \AA) se muestran en la Figura 9.

La constante de acoplamiento de los protones β es muy sensible a variaciones en la distancia C_1-C_2 ; disminuye en un 40% para un aumento de 10% en la distancia, entre los valores indicados. La constante de los protones α disminuye en un 4% para la misma variación en la distancia C_1-C_2 .

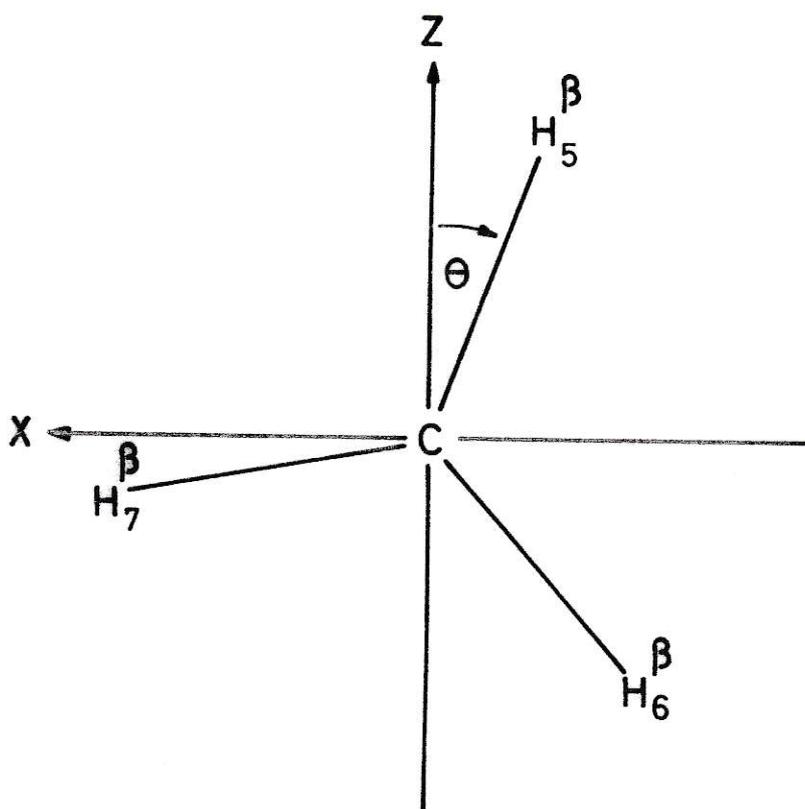


FIGURA 8 : Definición del ángulo θ , de rotación de un grupo metilo.

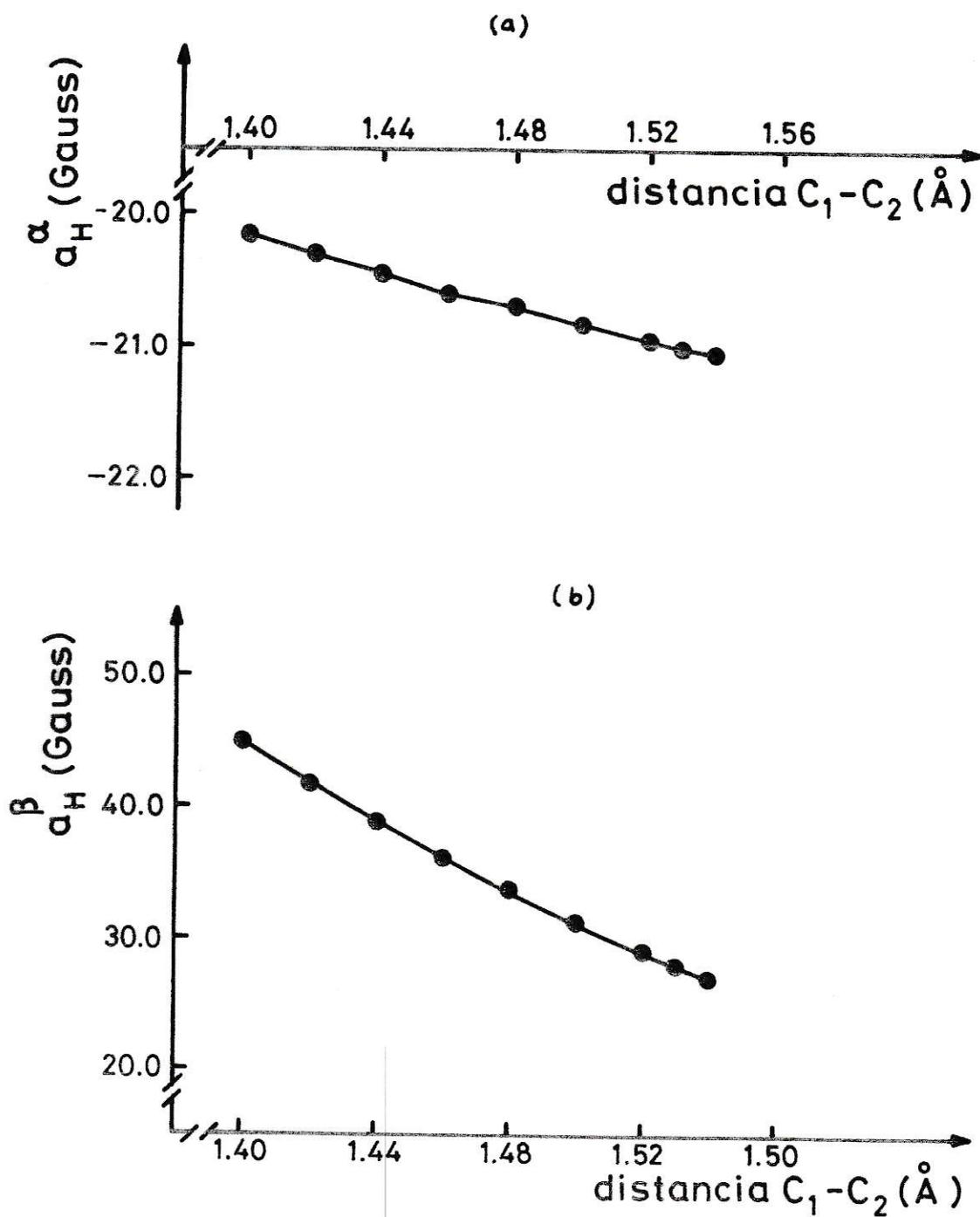


FIGURA 9 : Constantes de acoplamiento hiperfino en etilo vs distancia: C_1-C_2 (a) hidrógenos α ; (b) hidrogenos β .

Las constantes calculadas con una distancia de 1.52 \AA para C_1-C_2 están en buen acuerdo con cálculos previos efectuados con INDO [8] y experimentales [25], (Tabla 7). Las diferencias entre este cálculo y el de literatura se atribuyen a que no se ha ocupado la misma geometría.

Se calcularon densidades de espín y constantes de acoplamiento ocupando otros dos métodos: un promedio sobre conformaciones entre $\Theta = 0^\circ$ y $\Theta = 120^\circ$ y el cálculo en la conformación de mínima energía respecto a Θ .

Al variar la conformación del radical etilo entre $\Theta = 0^\circ$ y $\Theta = 120^\circ$ cambian las constantes de acoplamiento de los protones α (Figura 10) y las constantes de los protones β (Figura 11). Para ambos tipos de protones las variaciones son de tipo sinusoidal.

Las variaciones de las constantes de hidrógenos α , en el plano de la molécula, son de un 2% (Figura 10). Los protones α están alejados del grupo que está rotando y no son sensibles a la rotación del grupo metilo.

Los protones β (H_5^β, H_6^β y H_7^β) muestran grandes variaciones. Es interesante notar que cuando el protón H_5^β está en el plano de la molécula ($\Theta = 90^\circ$), la constante calculada es prácticamente nula y es máxima para $\Theta = 0^\circ$. Esto mismo ocurre en el hidrógeno H_7^α , cuando está en el plano de la molécula.

Un promedio de las constantes, considerando ángulos

TABLA 7

Constantes de acoplamiento de hidrógenos de etilo
calculadas con INDO ($C_1-C_2=1.52 \text{ \AA}$), literatura y
experimentales

Pos del hidrógeno	a_H (gauss)		
	Cálculo INDO	Literatura	Experimental
α	-20.95	-20.4	22.38
β	29.03	-27.6	29.13

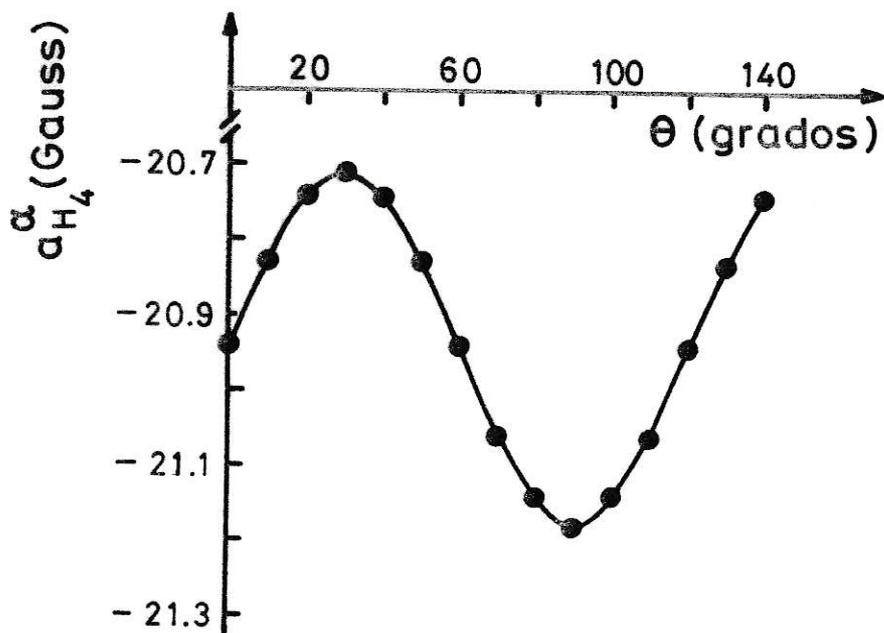
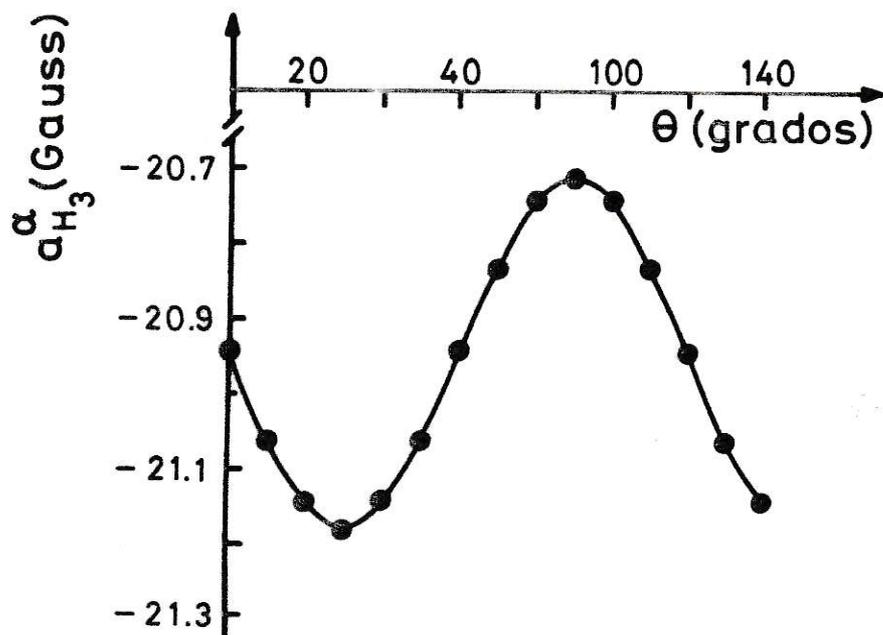


FIGURA 10 : Constantes de acoplamiento hiperfino de hidrógenos α en etilo vs conformación.

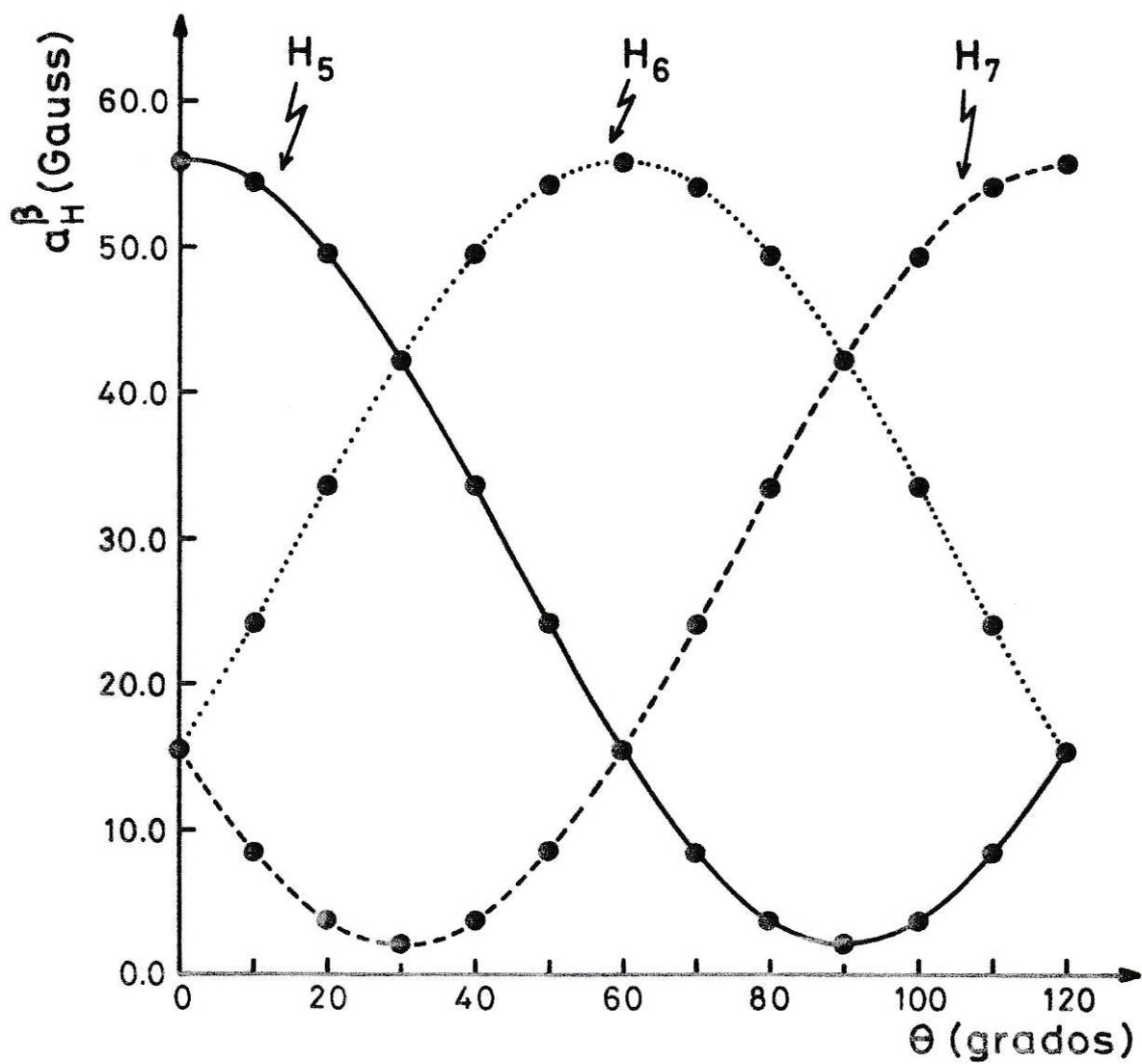


FIGURA 11 : Constantes de acoplamiento hiperfino de hidrógenos β en etilos vs conformación

entre $\Theta = 0^\circ$ y $\Theta = 120^\circ$, se muestra en la Tabla 8 (método A).

La energía total del radical se encuentra sumando la energía electrónica más las interacciones entre los núcleos (3.59) La variación de la energía total con el ángulo Θ (Figura 12) muestra mínimos para $\Theta=0^\circ$ y $\Theta=60^\circ$

Se pueden comparar los tres métodos en la Tabla 8. La columna dos muestra los cálculos en la conformación de mínima energía (método B); en la tercera columna se muestra el cálculo realizado como promedio de dos conformaciones $\Theta=0$ y $\Theta=90$ (método C). Estos tres cálculos se han realizado con una distancia C_1-C_2 de 1.52 \AA .

Comparando los resultados de las tres columnas se evidencia que las tres formas son equivalentes.

Catión tolueno

La molécula de tolueno es un benceno monosustituido con un grupo metilo. La molécula neutra con la numeración usada se muestra en la Figura 13. El grupo metilo rota libremente y la rotación se define por el ángulo Θ . La definición del ángulo Θ es la misma que en el etilo.

En los cálculos en el catión tolueno se mantuvo la geometría (distancias y ángulos) del benceno.

Se hicieron cálculos de constantes de acoplamiento variando parámetros geométricos en el grupo metilo. Los cálculos se efectuaron promediando dos conformaciones: $\Theta =$

TABLA 8

Constantes de acoplamiento de hidrógenos en etilo calculadas como: promedios sobre conformaciones (métodos A y C) y en la conformación de mínima energía (método B)

Pos. del hidrógeno	a_H (gauss)		
	A	Método B	C
α	-20.95	-20.94	-20.95
β	29.13	29.05	29.03

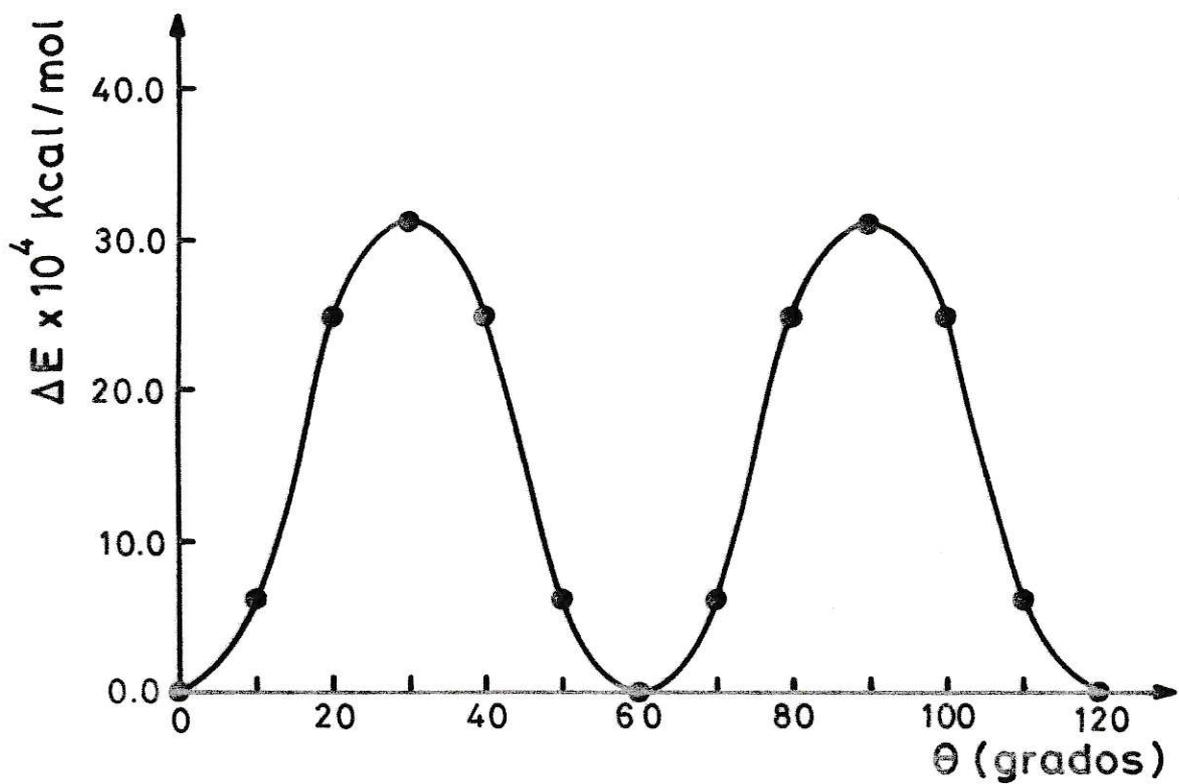


FIGURA 12 : Variación de la energía total de etilo como función de la conformación.

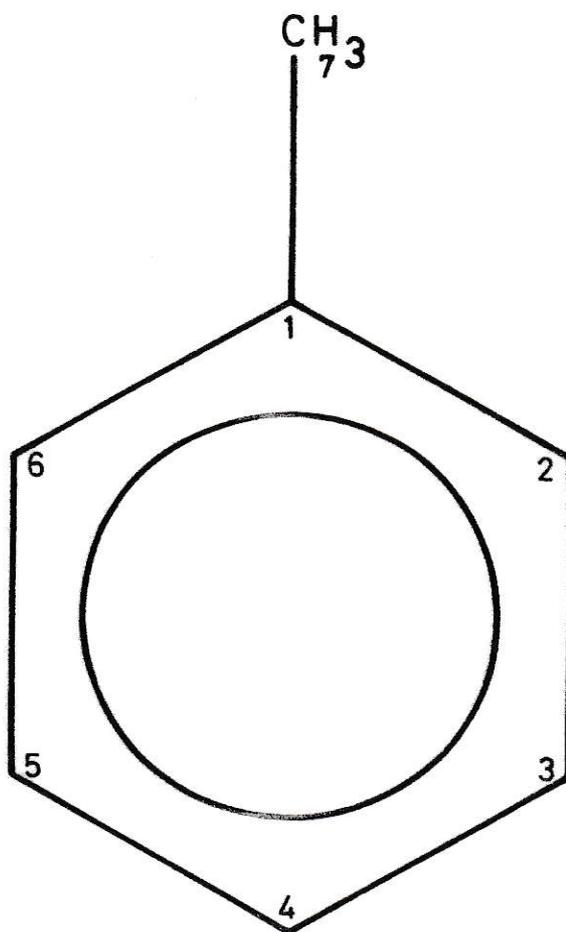


FIGURA 13 : Tolueno

0° y $\Theta = 90^\circ$ (Tabla 9). Se calcularon constantes de acoplamiento considerando todas las distancias carbono-carbono igual a 1.40 \AA (geometría I). Se aumentó la distancia entre carbono 1, aromático, y carbono 7, carbono del metilo, a 1.52 \AA (geometría II). Se hicieron cálculos con la misma distancia C_1-C_7 que en la geometría II y tomando las distancias entre C_7 y los protones unidos a él igual a 1.09 \AA (geometría III).

La constante de acoplamiento para protones del grupo metilo es sensible a variaciones de la distancia carbono-carbono. Las constantes de los hidrógenos en posición meta (unidos a los carbonos 3 y 5) muestran un cambio de signo con la variación de la distancia. La constante de acoplamiento del hidrógeno en posición para (hidrógeno unido al carbono 4) muestra una variación del 4%.

Las constantes calculadas con la geometría III son semejantes a las calculadas con la geometría II. Solo varían las constantes de los hidrógenos 3 y 5.

Utilizando la geometría II se calcularon constantes de acoplamiento ocupando otros dos métodos: un promedio sobre conformaciones entre $\Theta = 0^\circ$ y $\Theta = 120^\circ$ (método A), y el cálculo en la conformación de mínima energía respecto a variaciones del ángulo Θ (método B). Estos resultados se indican en la primera y segunda columna de la Tabla 10. La

TABLA 9

Constantes de acoplamiento en catión tolueno
ocupando distintas geometrías

Pos. del hidrógeno	a _H (gauss)		
	I	Geometría II	III
2	-3.4	-2.9	-2.9
3	-0.7	0.2	0.3
4	-8.4	-8.6	8.6
7	31.2 *	21.8 *	22.4 *

* indica desdoblamiento de hidrógeno en un grupo metilo

TABLA 10

Constantes de acoplamiento en catión tolueno calculadas como promedio sobre conformaciones (método A y C) y en la conformación de mínima energía (método B)

Pos. del hidrógeno	a _H (gauss)			Exper.
	Método			
	A	B	C	
2	-2.9	-2.9	-2.9	-
3	0.4	0.2	0.2	-
4	-8.6	-8.6	-8.6	11.8
7	22.1*	21.8*	21.8*	18.0*

* indica desdoblamiento de hidrógeno unido a grupo metilo

conformación de mínima energía ocurre para $\Theta = 30^\circ$. Se agregan además en esta tabla dos conjuntos de datos. La tercera columna muestra constantes encontradas como promedio simple de las constantes calculadas con $\Theta = 0^\circ$ y $\Phi = 90^\circ$ (método C); la cuarta columna contiene valores experimentales para el catión tolueno [26].

Los tres métodos muestran resultados semejantes, excepto para las constantes de los hidrógenos 3 y 5. No hay datos experimentales informados para este hidrógeno. Los cálculos efectuados con etilo y el catión tolueno muestran que una distancia carbono-carbono de 1.52 \AA del carbono del metilo al carbono del anillo es adecuada. Los tres métodos propuestos para calcular constantes de acoplamiento en un radical son equivalentes.

Catión 1,4 dimetilnaftaleno

La molécula de 1,4 dimetilnaftaleno (1,4 DMN) es un naftaleno bisustituido con grupos metilo. La estructura de esta molécula se muestra en la Figura 14. Las distancias carbono-carbono en los anillos se tomaron iguales a 1.40 \AA . Las distancias carbono hidrógeno del anillo se consideraron 1.08 \AA . La posición de los grupos metilo se define con ángulo Θ_1 para el grupo metilo unido al carbono 1, ángulo Θ_2 para el grupo metilo unido al carbono 4. Un esquema con la proyección de los hidrógenos tetraédricos en el plano del naftaleno y los sentidos de

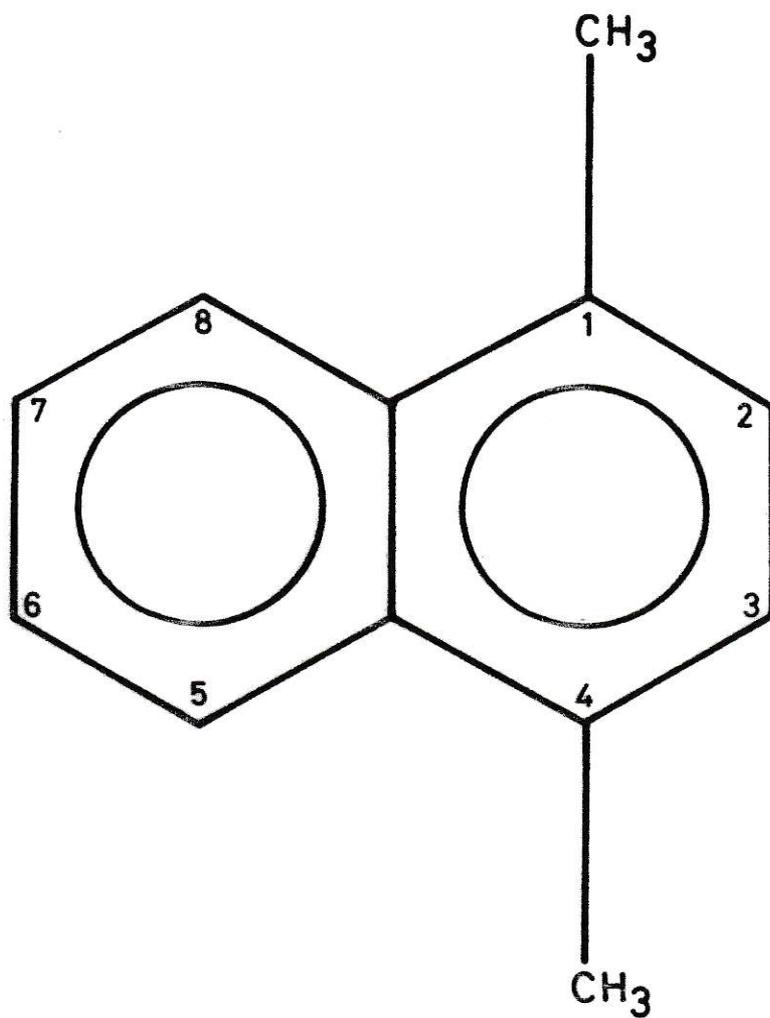


FIGURA 14 : 1,4 DMN

rotación positivos para ambos ángulos se muestra en la Figura 15. El sistema cartesiano definido por los ejes x'' , y'' , z'' (z'' hacia afuera) es análogo al ocupado en el etilo.

Se realizaron cálculos de constantes de acoplamiento variando ambos ángulos, Θ_1 y Θ_2 , entre 0° y 180° , en intervalos de 30 grados. En estos cálculos las distancias C-H son iguales a 1.08 \AA y carbono del metilo-hidrógeno, 1.52 \AA .

La variación de las constantes de acoplamiento para hidrógenos unidos al anillo aromático se muestran en la Figura 16. Los gráficos muestran los valores de las constantes de acoplamiento para $\Theta_2 = 0^\circ$ y para Θ_1 , variando entre 0° y 180° para los hidrógenos unidos a los carbonos 2 y 3; los hidrógenos unidos a los carbonos 5 y 8, y los hidrógenos unidos a los carbonos 6 y 7.

La variación de las constantes de acoplamiento para hidrógenos de los grupos metilo, unidos a los carbonos 1 y 4, se muestra en la Figura 17. Los gráficos muestran los valores de las constantes de estos protones para $\Theta_2 = 0^\circ$ y Θ_1 cambiando entre 0° y 180° para (a) hidrógenos del grupo metilo enlazado al carbono 1 (H_{11}, H_{10}, H_{11}) y (b) hidrógenos del grupo metilo enlazado al carbono 4 (H_{12}, H_{13}, H_{14}).

El conjunto completo de la variación de las constantes para Θ_1 y Θ_2 , entre 0° y 180° , consiste en un

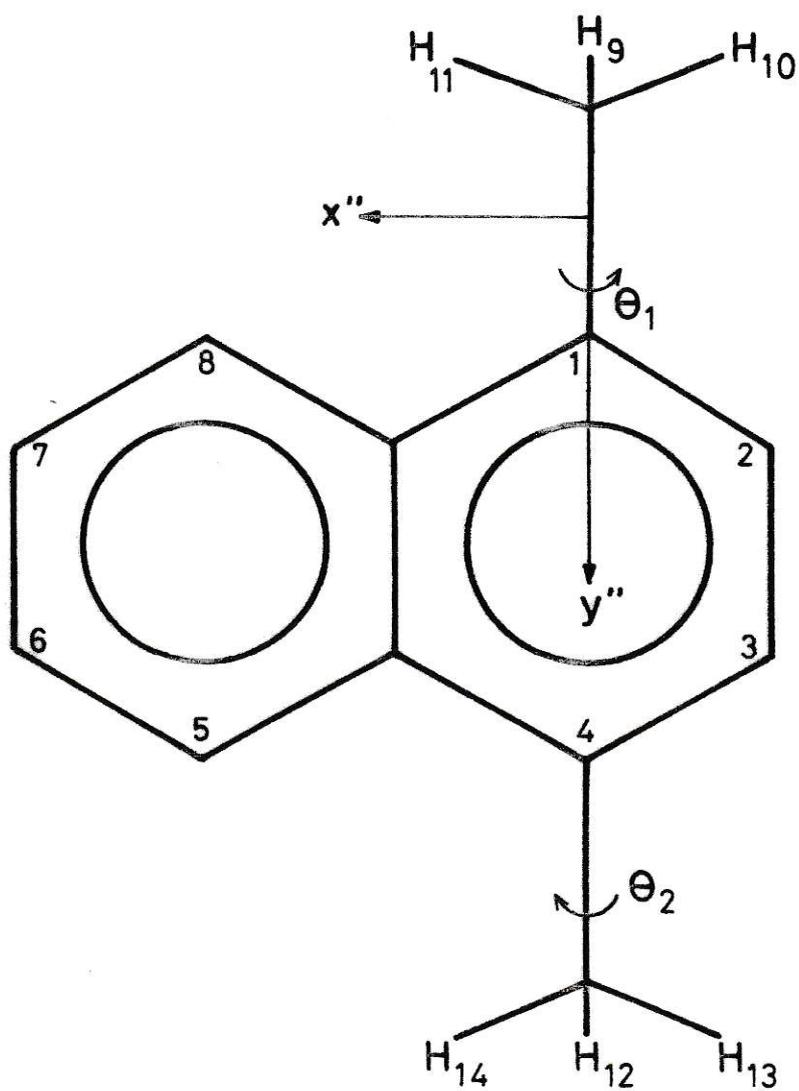


FIGURA 15 : Definición de los ángulos θ_1 y θ_2 .

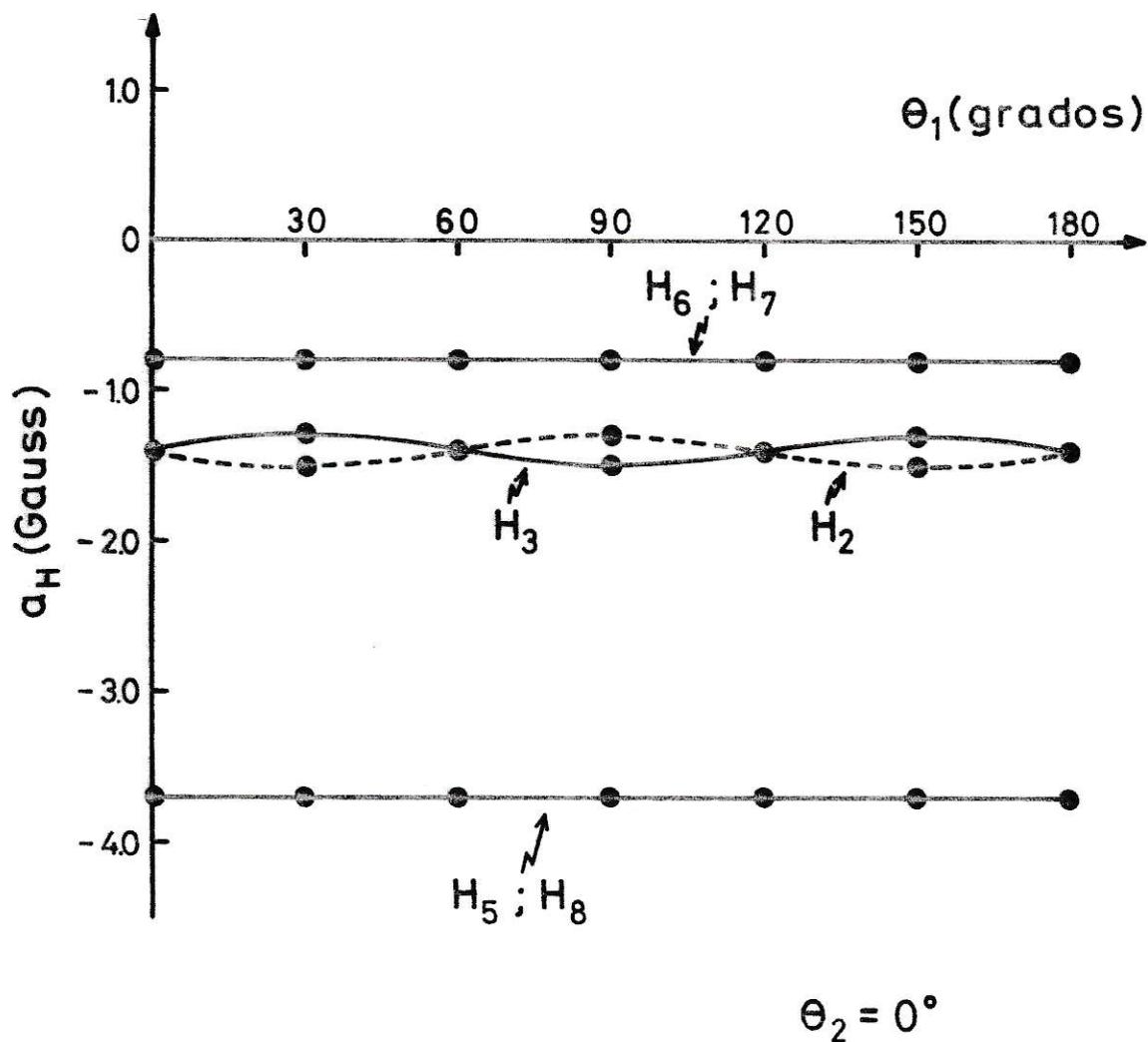


FIGURA 16 : Constantes de acoplamiento hiperfino de hidrógenos unidos al anillo en el catión 1,4 DMN.

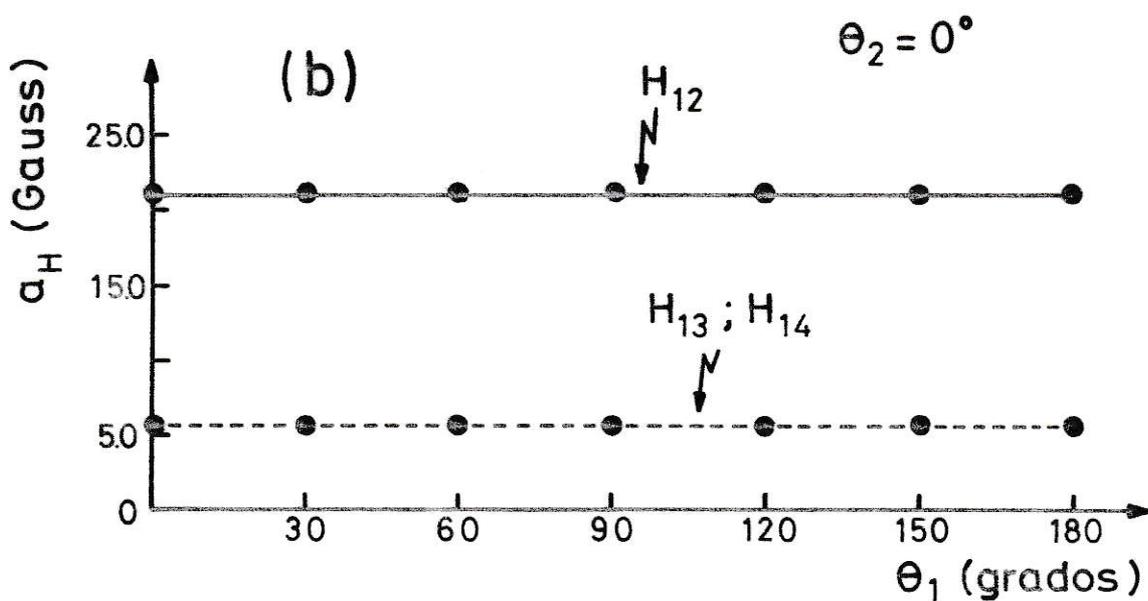
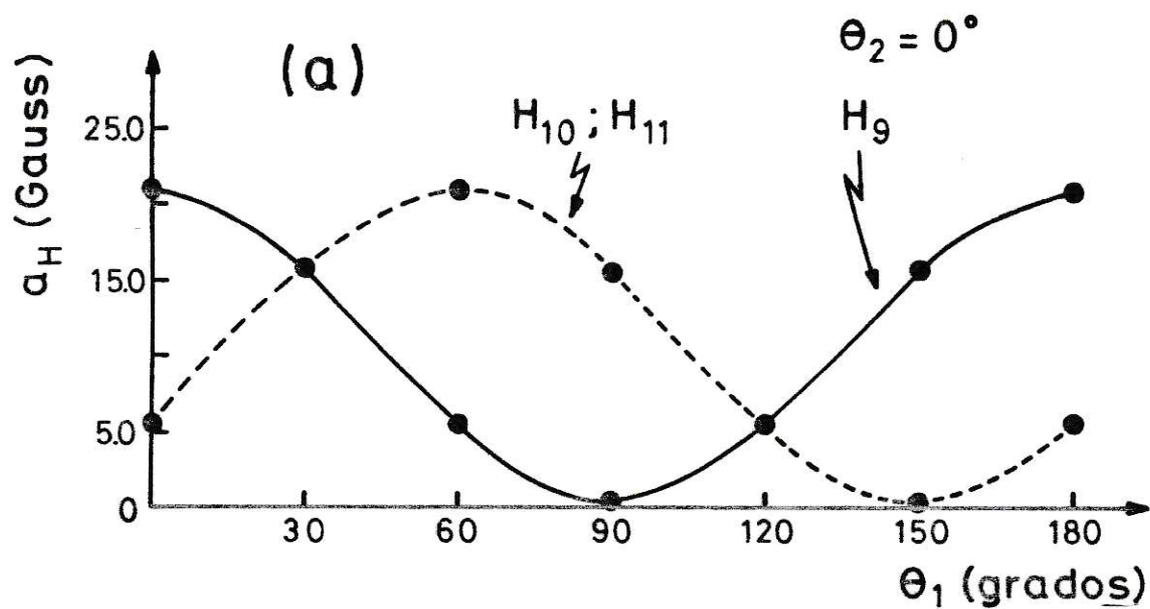


FIGURA 17 : Constantes de acoplamiento hiperfino de hidrógenos de grupos metilo del catión 1,4 DMN.

conjunto de siete gráficos para cada hidrógeno. Sin embargo, el comportamiento de las constantes de acoplamiento frente a los posibles valores de θ_1 y θ_2 , hace que las Figuras 16 y 17 sean representativas.

Las constantes de acoplamiento de los hidrógenos unidos a los anillos del naftaleno varían poco ante rotaciones de los grupos metilo. Para los protones unidos a los carbonos 2 y 3, el rango Δa (Δa es el módulo de la diferencia entre el valor máximo y el valor mínimo de una constante de acoplamiento) es del orden de 0.2 gauss. Esta variación representa un 14% respecto al valor medio de estas constantes. Para los protones unidos a los carbonos 5 y 8 el valor de Δa es 0.07 gauss, esta variación es un 2% respecto al valor medio de estas constantes. Las constantes de acoplamiento de los protones unidos a los carbonos 6,7 muestran variaciones de un 3% respecto al valor medio.

Para un ángulo fijo θ_2 , las constantes de los protones del grupo metilo unido al carbono 1, varían entre 0.4 gauss y 21.8 gauss (Figura 17 a).

Las constantes de los protones del grupo metilo unidas al carbono 4 son prácticamente constantes (Δa del orden de 0.08 gauss) para θ_2 fijo y θ_1 variando entre 0° y 180° . El valor que toman las constantes de acoplamiento de los protones H_{12} , H_{13} , H_{14} para cada θ_2 varía con θ_2 ,

manteniéndose entre 0.4 y 21.8 gauss.

Los resultados muestran que los hidrógenos 2,3 vecinos a grupos metilo son más sensibles a rotaciones de los grupos metilo. La rotación de un grupo metilo no afecta las constantes de acoplamiento del otro grupo.

Se calcularon las constantes de acoplamiento como promedio de conformaciones; las conformaciones están dadas por parejas de valores de los ángulos θ_1 y θ_2 . Las conformaciones ocupadas son $(0^\circ, 0^\circ)$; $(0^\circ, 90^\circ)$; $(90^\circ, 0^\circ)$; $(90^\circ, 90^\circ)$. Se calcularon constantes de acoplamiento ocupando dos geometrías: (a) geometría II, se ocuparon todas las distancias C-H igual a 1.08 \AA ; distancias C-C en el anillo igual a 1.40 \AA y la distancia carbono del anillo al carbono del metilo 1.52 \AA ; (b) geometría III, se varía la distancia carbono de los grupos metilo a los hidrógenos a 1.09 \AA .

Las constantes calculadas con estas dos geometrías se muestran en la columna uno (geometría II) y columna dos (geometría III) de la Tabla 11. En la columna tres de esta tabla se muestran valores experimentales para las constantes de acoplamiento ESR en el catión 1.4 dimetilnaftaleno [27].

El efecto de aumentar la distancia carbono metilo-hidrogeno es pequeño. En los protones de los metilos las constantes cambian un 2%.

TABLA 11

Constantes de acoplamiento en catión 1,4 DMN: teóricas (calculadas con distintas geometrías) y experimentales

Pos. del hidrógeno	a _H (gauss)		Exper.
	II	III	
1	11.2 *	11.5 *	9.63 *
2	-1.4	-1.4	3.75
5	-3.7	-3.7	3.84
6	-0.8	-0.8	2.36

* indica desdoblamiento de hidrógenos en un grupo metilo

Se ocuparon otras dos formas de calcular constantes: (a) ocupando promedios sobre las conformaciones dadas por valores de θ_1 y θ_2 entre 0° y 180° (método A) y (b) en la conformación de mínima energía (método B); la conformación de mínima energía ocurre para θ_1 igual a 90° y θ_2 igual a 30° . Estos cálculos se hicieron ocupando la llamada geometría II. Las constantes calculadas se muestran en la columna uno (método A) y columna dos (método B) de la Tabla 12.

Se agrega además en la columna tres de esta tabla constantes de acoplamiento calculadas como promedio de cuatro conformaciones (método C), cálculos efectuados con la llamada geometría II.

Las constantes calculadas con los tres métodos son semejantes.

Se han ocupado distintas formas de promediar constantes para simular la rotación de grupos metilo, y éstas son equivalentes. Una explicación posible de la equivalencia de los métodos de promediar es la siguiente: la espectroscopía ESR puede distinguir entre dos fenómenos cuya diferencia temporal sea mayor o igual que 10^{-7} seg. Las rotaciones libres en torno a enlaces ocurren en una escala de tiempo mucho menor ($\sim 10^{-12}$ seg).

En las moléculas metilderivadas de antraceno se usarán promedios simples entre conformaciones; estas

TABLA 12

Constantes de acoplamiento teóricas en catión radical
1,4 DMN calculadas con distintos métodos

	aH (gauss)		
	Método		
	A	B	C
Pos. del hidrógeno			
1	11.2 *	11.3 *	11.2 *
2	-1.4	-1.4	-1.4
5	-3.7	-3.6	-3.7
6	-0.8	-0.8	-0.8

* indica desdoblamiento de hidrógeno en un grupo metilo

conformaciones consideren: un protón en el plano de la molécula (mínima densidad de espín), un protón en un plano perpendicular al plano de la molécula (máxima densidad de espín). La distancia 1.52 Å para el enlace carbono del metilo-carbono del anillo, [28], es conveniente en estos cálculos y se usará para determinar constantes de acoplamiento en metil derivados de antraceno.

4.4 DENSIDADES DE ESPIN Y CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO EN ANIONES Y CATIONES DERIVADOS DE METILANTRACENOS

Se calcularon densidades de espín en aniones y cationes derivados de 1,4 DMA, 2,3 DMA, 2,6 DMA, 2,7 DMA, 9,10 DMA y 9 MA. La estructura del 1,4 DMA se muestra en la Figura 2 y la de los otros metilantracenos, en la Figura 3. Las densidades de espín se calcularon con el programa CNINDO.

La geometría usada en estos cálculos es la siguiente: distancia carbono-carbono en los anillos igual a 1.40 \AA ; distancia carbono del anillo-carbono de grupo metilo, 1.52 \AA y distancias carbono-hidrógeno igual a 1.08 \AA . Todos los ángulos de enlace en el plano de los anillos son de 120° . El grupo metilo sale fuera del plano de la molécula. Se llama C al carbono del anillo, al cual está unido un grupo metilo, y C' al carbono del grupo metilo. El ángulo de enlace H-C'-H es tetraédrico (109.47°) para hidrógenos enlazados a C'. La distancia 1.52 \AA para el enlace C-C' está de acuerdo con datos de distancias de enlace [28] y ha sido ocupado en cálculos de constantes de acoplamiento en los cationes derivados de tolueno (pag. 68) y 1,4 dimetilnaftaleno (pag. 75).

En los cálculos de constantes de acoplamiento realizados en los radicales etilo, catión tolueno y

cación 1,4 dimetilnaftaleno, se muestra que para calcular constantes de acoplamiento en radicales con grupos que rotan, son equivalentes tres métodos: (a) cálculo de constantes como promedio de conformaciones dadas por distintos valores de los ángulos que definen la posición de los grupos metilo, (b) cálculo de las constantes en la conformación de mínima energía, la energía total se encuentra como función de los ángulos que definen la posición de los grupos metilo y (c) promedio simple de las constantes encontradas en un conjunto reducido de conformaciones.

Este último se consideró adecuado para los derivados metilados de antraceno. Las conformaciones en estos radicales se definen con dos ángulos θ_1 y θ_2 ; cada uno de ellos representa la rotación de un grupo metilo en torno al enlace C-C'. Un esquema de θ_1 y θ_2 con los sentidos de rotación se muestra para 1,4 dimetilantraceno se muestra en la Figura 18.

Las densidades de espín calculadas para los radicales metil derivados de antraceno se muestran en la Tabla 13.

La expresión (3.59) permite establecer una relación lineal entre densidades de espín y constantes de acoplamiento experimentales. La regresión lineal entre las constantes de acoplamiento observadas y las densidades de espín se muestra en la Figura 19. La ecuación de la

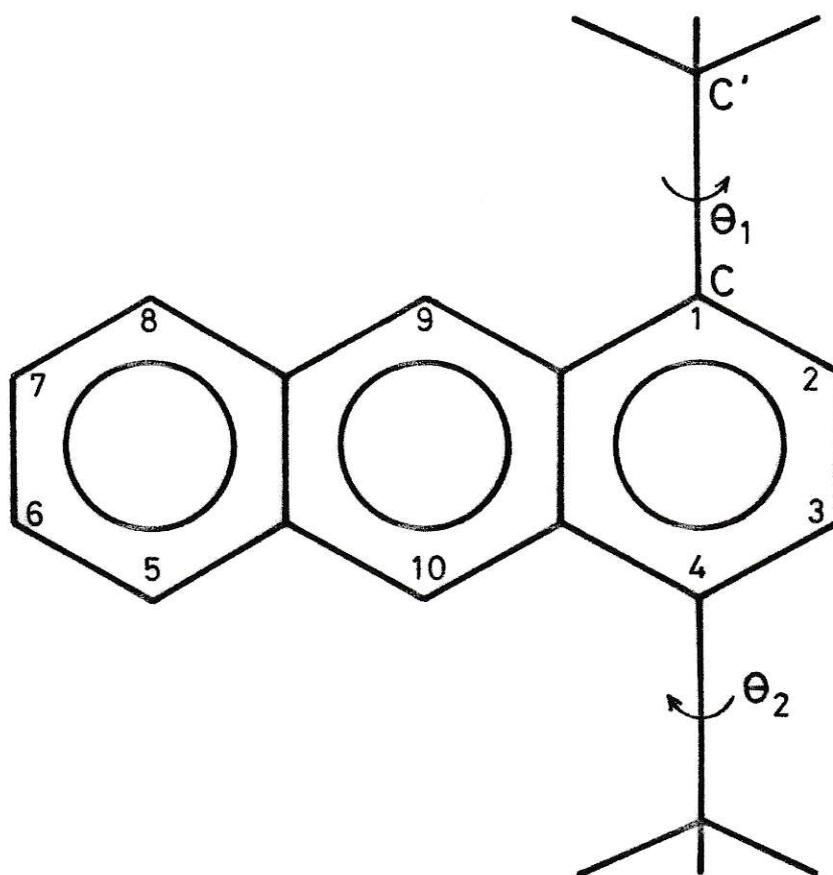


FIGURA 18 : Definición de los ángulos θ_1 y θ_2 en 1,4 DMA.

TABLA 13

Densidades de espín calculadas con INDO en aniones y cationes derivados de 1,4 DMA, 2,3 DMA, 2,6 DMA, 2,7 DMA, 9,10 DMA, 9MA

Radical	Pos. del hidrógeno	Densidad de espín
1,4 DMA	2	-0.0011
(-)	5	-0.0047
	6	-0.0010
	9	-0.0125
	1	0.0065 *
1,4 DMA	2	-0.0019
(+)	5	-0.0042
	6	-0.0010
	9	0.0099 *
2,3 DMA	1	-0.0055
(-)	5	-0.0047
	6	-0.0010
	9	-0.0125
	3	0.0016 *

2,3 DMA	1	-0.0063
(+)	5	-0.0050
	6	-0.0012
	9	-0.0122
	2	0.0018 *
2,6 DMA	1	-0.0051
(-)	3	-0.0009
	4	-0.0051
	9	-0.0125
	2	-0.0020 *
2,6 DMA	1	-0.0058
(+)	3	-0.0001
	4	-0.0055
	9	-0.0121
	2	0.0035 *
2,7 DMA	1	-0.0051
(-)	3	-0.0009
	4	-0.0052
	9	-0.0125
	10	-0.0126
	2	0.0020 *

2,7 DMA	1	-0.0069
(+)	3	-0.0009
	4	-0.0045
	9	-0.0138
	10	-0.0105
	2	0.0021 *
9,10 DMA	1	-0.0046
(-)	2	-0.0010
	9	0.0156 *
9,10 DMA	1	-0.0044
(+)	2	-0.0011
	9	0.0128 *
9 MA	1	-0.0045
(-)	2	-0.0013
	3	-0.0007
	4	-0.0051
	10	-0.0129
	9	0.0156 *

9	MA	1	-0.0042
(+)		2	-0.0019
		3	-0.0005
		4	-0.0057
		10	-0.0139
		9	0.0174 *

* indica desdoblamiento de un hidrógeno en un grupo metilo

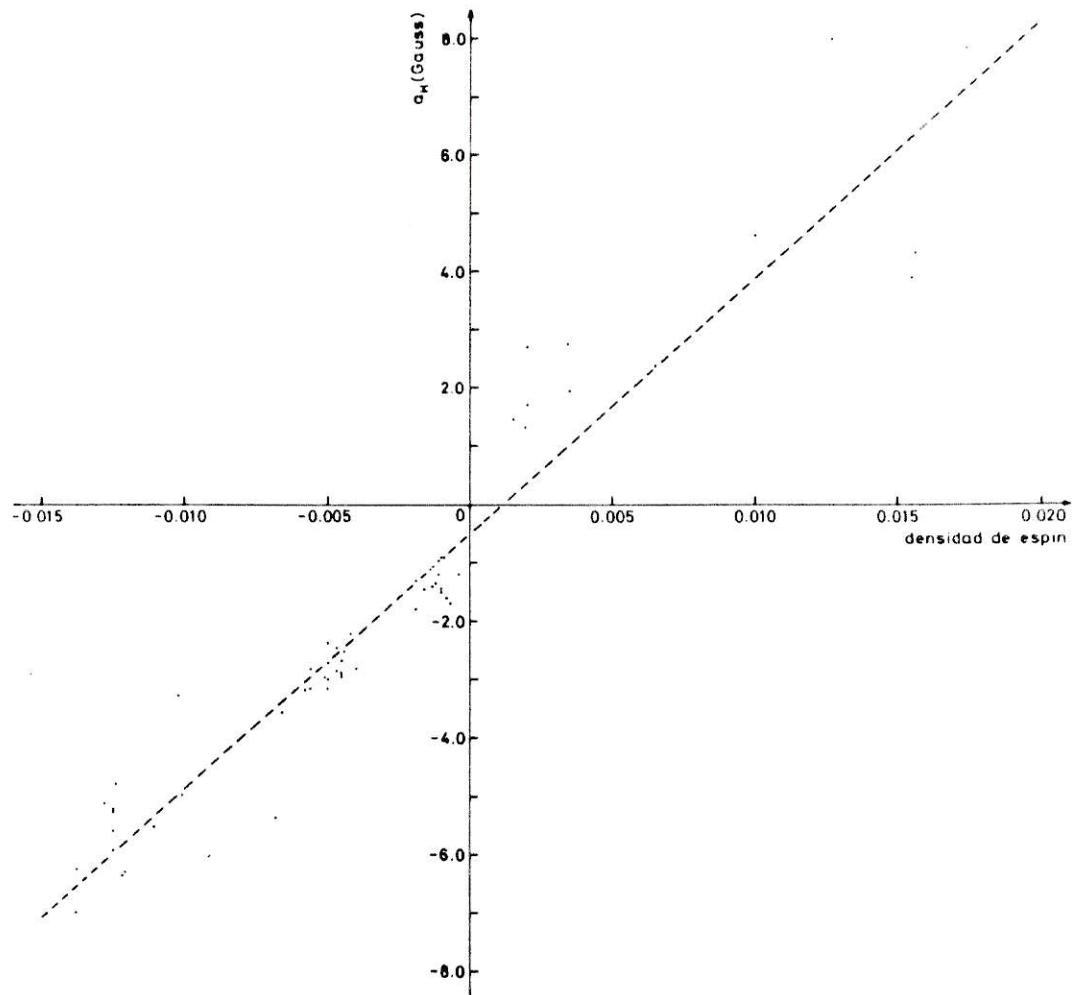


FIGURA 19 : Regresión lineal de constantes de acoplamiento hiperfino vs densidad de espin.

recta es

$$a_H = 434.54 \rho^s - 0.46 \quad (4.1)$$

donde a_H se da en gauss. El coeficiente de correlación es 0.96 gauss, la desviación estándar de 1.8 gauss. No se tiene explicación para el intercepto no nulo.

En la Tabla 14 se muestran las constantes de acoplamiento calculadas con la ecuación 4.1 y las constantes experimentales para hidrógenos de metil derivados de antraceno.

El valor de $K_H = 434.54$ gauss se ha obtenido considerando todos los hidrógenos de los metilantracenos. Los hidrógenos son de dos tipos: (a) enlazados a carbonos del anillo, (b) enlazados a carbonos de los grupos metilo.

Este resultado puede compararse con la parametrización original propuesta por los autores del método INDO [8]. En esta parametrización se considera una recta restringida al origen para la relación lineal entre constantes experimentales y densidades de espín calculadas. La pendiente informada para esta recta es 539.86 gauss.

La diferencia entre el valor informado de K_H y el valor encontrado en este trabajo puede atribuirse a dos causas: (a) los parámetros que definen la recta no son totalmente independientes del tipo de hidrógeno, (b) la recta informada en la parametrización original esta restringida al origen.

TABLA 14

Constantes de acoplamiento experimentales y teóricas
(1) INDO (2) Huckel

Radical	Pos. del hidrógeno	a_H (gauss)		
		Exper.	INDO	Huckel
1,4 DMA (-)	2	1.40 a	-1.0	1.30 a
	5	2.70	-2.5	2.66
	6	1.48	-0.9	1.33
	9	5.42	-5.6	5.29
	1	1.64 *	2.4 *	-
1,4 DMA (+)	2	1.78 b	-1.3	1.76 b
	5	2.22	-2.3	2.90
	6	1.13	-0.9	1.10
	9	5.54	-5.3	5.84
	1	4.63 *	3.9 *	-
2,3 DMA (-)	1	2.37 c	-2.9	2.65 c
	5	2.87	-2.5	2.73
	6	1.46	-0.9	1.40
	9	5.30	-5.9	5.67
	2	1.46 *	0.2 *	-

2,3 DMA	1	3.60 c	-3.2	3.35 c
(+)	5	2.76	-2.6	2.92
	6	1.35	-1.0	1.49
	9	6.38	-5.8	6.10
	2 *	1.95 *	0.3 *	-
2,6 DMA	1	2.67 c	-2.7	2.65
(-)	3	1.33	-0.9	1.39
	4	3.32	-2.7	2.73
	9	5.25	-5.9	5.46
	2	1.33 *	0.4 *	-
2,6 DMA	1	3.18 c	-3.0	3.27 c
(+)	3	0.54	-0.5	1.23
	4	3.18	-2.9	2.98
	9	6.33	-5.7	6.02
	2	2.76 *	1.0 *	-
2,7 DMA	1	2.40 c	-2.7	2.65 c
(-)	3	1.60	-0.8	1.35
	4	3.00	-2.7	2.68
	9	4.83	-5.9	5.32
	10	5.66	-5.9	5.36
	2	1.72 *	0.4 *	-

2,7 DMA	1	2.7 c	-3.4	3.37
(+)	3	0.9	-0.9	1.34
	4	2.7	-2.4	2.90
	9	6.3	-6.5 *	6.33
9,10 DMA	1	2.90 d	-2.5	2.59 d
(-)	2	1.52	-0.9	1.28
	9	3.88 *	6.3 *	-
9,10 DMA	1	2.54 d	-2.4 *	2.59 d
(+)	2	1.19	-0.9	1.28
	9	8.00 *	5.1 *	-
9 MA	1	2.94 d	-2.4	2.91 d
(-)	2	1.39	-1.0	1.43
	3	1.73	-0.8	1.69
	4	2.77	-2.7	2.71
	10	5.16	-6.1	5.05
	9	4.27 *	6.3 *	-

9 MA	1	2.81 d	-2.3	2.60 d
(-)	2	1.46	-1.3	1.54
	3	1.19	-0.7	1.16
	4	2.85	-2.9	2.97
	10	7.03	-6.5	7.31
	9	7.79 *	7.1 *	-

* indica desdoblamiento hiperfino de hidrógenos en un grupo metilo

- (a) ref. [36]
- (b) este trabajo
- (c) ref. [37]
- (d) ref. [38]

La influencia del tipo de hidrógeno en los parámetros de la recta se verificó haciendo un ajuste que considere sólo hidrógenos unidos a protones del anillo (48 puntos). La recta que se obtiene con un ajuste de mínimos cuadrados es:

$$a_H = 382.66 \rho^s - 0.91 \quad (4.2)$$

con un coeficiente de correlación de 0.98 y una desviación estándar de 1.72 gauss.

La comparación de las pendientes en (4.1) y (4.2) muestra que los parámetros de la recta son dependientes del tipo de hidrógeno que se considera.

Este efecto ha sido notado en un ajuste efectuado con protones de tres tipos [29]: (a) enlazados a carbonos de anillos aromáticos (b) enlazados a carbonos de grupos metilo y (c) enlazados a oxígenos formando un grupo hidroxilo. En este trabajo la ecuación encontrada es $a_H = 763 \rho^s - 0.42$. Si se consideran sólo los protones del anillo aromático la ecuación informada es $a_H = 1105 \rho^s + 0.47$.

Un cálculo efectuado imponiendo la restricción que la recta pase por el origen con los datos de metilantracenos, hace aumentar la pendiente.

El análisis de la Tabla 14 muestra que este tipo de cálculos da la tendencia correcta en las constantes de acoplamiento de metil derivados de antraceno. Se incluye

en esta tabla calculos Huckel para estas moléculas. Estos cálculos muestran un buen acuerdo con los datos experimentales, pero en el cálculo se ocupan demasiadas parametrizaciones.

Las constantes de acoplamiento en la posición dos son más pequeñas que las experimentales. Este resultado es semejante al encontrado en la constante de acoplamiento en la misma posición en el anión y catión derivados de antraceno.

5. CONCLUSIONES

La simulación del espectro ESR del catión radical 1,4 dimetilantraceno permite afirmar que se han obtenido las constantes de acoplamiento correctas para este espectro. El cálculo de constantes de acoplamiento realizado con método INDO da una base para la asignación de las constantes.

Los cálculos de constantes de acoplamiento de hidrógenos en etilo, catión tolueno, catión 1,4 dimetilnaftaleno en la conformación de mínima energía y ocupando promedios son equivalentes.

La influencia de la conformación, definida por la rotación de grupos metilo, es fuerte en los hidrógenos enlazados con carbonos del grupo metilo. Son sensibles a las conformaciones hidrógenos del anillo: hidrógenos meta en cation tolueno, hidrógenos 2,3 para rotaciones de Θ_1 en el catión derivado de 1,4 DMN. Estos resultados sugieren que en radicales con grupos con rotación restringida es útil realizar cálculos INDO para encontrar conformaciones de mínima energía.

Las constantes de acoplamiento hiperfino de

hidrógenos unidos a carbono de grupo metilo son dependientes de la distancia de enlace del carbono del grupo metilo a otro carbono. Este efecto es más pronunciado en radicales derivados de moléculas pequeñas (etilo, catión tolueno).

Las constantes de acoplamiento hiperfino son poco sensibles a variaciones de la distancia de enlace del carbono del grupo metilo a los hidrógenos unidos a él.

Las constantes calculadas para la posición dos en los cationes y aniones derivados metilados de antraceno son más pequeñas que las experimentales. Esta tendencia, que se da también en el anión y catión derivados de antraceno, sugiere que es la geometría inicial del antraceno la que influencia las constantes en sus metil derivados.

Las diferencias encontradas en las regresiones lineales entre constantes de acoplamiento experimentales y calculadas en este trabajo y en regresiones informadas en literatura muestran la conveniencia de hacer estudios en series de moléculas.

La influencia de los tipos de protones en la regresión lineal sugieren un estudio de distintos tipos de interacción entre el electrón desapareado y núcleos magnéticos. Este estudio realizado con INDO podría compararse con estudios realizados ocupando método Huckel.

APENDICES

APENDICE A

Programa RAYITAS

Este programa utiliza el hamiltoniano dado en la ecuación (1.5) para encontrar la posición y degeneración de cada línea en un espectro ESR.

Utiliza la altura de la línea central experimental y la altura teórica para encontrar la intensidad de cada línea en un espectro de barras.

```

1 DIMENSION AH(8),ZM(8,16),DEG(8,16),NRAYAS(8),X(600),D(600)
2 DIMENSION XI(600),INBI(8),ANCTA(8),I(8),DI(600)
3 FCFRMT(1:12) NESPEC
4 FCFRMT(3,2) NESPEC
5 FCFRMT(11H),NUMERO DE ESPECTROS A SIMULAR:.,12)
6 DO 100 NCA$OS=1,NESPEC
7 SE LEEN LOS DATOS GENERALES DEL ESPECTRO
8 READ(1,3)NUMBER,HEXP,HTED
9 FCFRMT(1:2),X,F5.2,F10.2)
10 WRITE(3,4)NUMBER,HEXP,HTED
11 FCFRMT(11H),SE SIMULA ESPECTRO DE 1,4 DMANT CON.,12,CONSTANTES 000
12 JACOPLAMITENTN.,2FIN.5)
13 WRITE(3,5)
14 FCFRMT(3,6)CONJ.,T8,NUCLEOS.,T16,SPIN.,T22,CCNST.,T29,MZ DE
15 FCFRMT(11H),Y DEGENERACION DE CADA LINEA.)
16 SE LEEN LOS DATOS DE CADA LINEA
17 DO 22 J=1,NUMBER
18 DC 22 J=1,NUMBER
19 READ(1,7)(ZM(J,K),K=1,NAUX)
20 FCFRMT(11H),X,2F5.2)
21 NAUX=NN*SPIN*2.+1
22 READ(1,7)(DEG(J,K),K=1,NAUX)
23 FCFRMT(11H),T3,12,T16,F3.1,T22,F5.2,T29,16F5.1)
24 WRITE(3,9)(DEG(J,K),K=1,NAUX)
25 FCFRMT(11H),T29,16F5.1)
26 NRAYAS(J)=NAUX
27 CONTROL
28 WRITE(3,16)(NRAYAS(IF),IF=1,NUMBER)
29 FCFRMT(11H),NUMERO DE LINEAS DE CADA GRUPO:.,T35,8110)
30 SE CALCULAN LAS LINEAS DE CADA MULTIPLETE
31 NI=NRAYAS(1)
32 K=1
33 DO 23 L=1,NI
34 XI(L)=AH(K)*ZM(K,L)
35 CI(L)=DEG(K,L)
36 K=K+1
37 IF(K=NUMBER)24,24,36
38 IULT=NPAYAS(1)
39 ITRAYA=1
40 J=1
41 IF(J=IULT)28,28,30
42 W=K
43 K=K+1
44 IF(K=NUMBER)34,34,37
45 N=NRAYAS(K)
46 IULT=IULT*NRAYAS(M)
47 DO 35 INDICE=1,IULT
48 XI(INDICE)=X(INDICE)
49 DI(INDICE)=D(INDICE)
50 J=1
51 ITRAYA=1
52 N=NRAYAS(K)
53 DO TC 27
54 DC 40 L=1,NI
55 X(L)=X1(L)
56 C(L)=D1(L)
57 NFIN=NRAYAS(1)

```

```

GO TO 46
37 NFIN=IULT*NRAYAS (M)
C.....
46 DO 47 L=1,NUMBER
   INDI(L)=1
47 I(L)=0
   DO 51 K=1,NUMBER
   IF(K=NUMBER)48,50,50
48 N1=K+1

   DO 49 L=N1,NUMBER
49 INDI(K)=INDI(K)*NRAYAS(L)
   GO TO 51
50 INCI(K)=1
51 CONTINUE
   IFIN=1
C.....
17 WRITE(3,17)((INDI(LL),LL=1,NUMBER)
   FORMAT(1H0,'INDICADOR DE CADA GRUPO',T35,8I10)
C.....
52 DO 52 L=1,NUMBER
   IFIN=IFIN*NRAYAS(L)
   FACT=HEXP/HTEO
   DO 82 M=1,IFIN
   X1(M)=X(M)-X(1)
   D1(M)=D(M)*FACT
82 CONTINUE
   ICCOUNT=1
53 DO 60 K=1,NUMBER
54 DO 55 L=1,IFIN
   M=INCI(K)*(L-1)+1
   IF(M-ICOUNT)55,56,58
55 CONTINUE
56 I(K)=I(K)+1
   IF(I(K)=NRAYAS(K))58,58,57
57 I(K)=1
58 IAYUDA=I(K)
   ANOTA(K)=ZM(K,IAYUDA)
60 CONTINUE
   WRITE(3,18)ICOUNT,X(ICOUNT),X1(ICOUNT),D(ICOUNT),D1(ICOUNT),(ANOT
1(K),K=1,NUMBER)
18 FORMAT(1H ,I4,2X,F10.2,2X,F10.2,2X,F10.2,2X,F10.2,2X,8F6.2)
   ICCOUNT=ICOUNT+1
   IF(ICOUNT=IFIN)53,53,63
63 READ(1,19)ICFAD
9 FORMAT(I2)
100 CONTINUE
STOP
END

```

APENDICE B

B.1 Cálculo de la constante de normalización de la función de onda electrónica.

Los determinantes de Slater son normalizables con la condición que los espin-orbitales sean ortonormales. La función de onda no restringida para N electrones es

$$\Psi = \mathcal{N} \sum_P (-1)^P P(\lambda_1(1) \lambda_2(2) \dots \lambda_N(N)) \quad (\text{B.1})$$

con

$$\langle \lambda_L | \lambda_M \rangle = \delta_{LM} \quad (\text{B.2a})$$

para λ_L y λ_M ambos α o β

$$\langle \lambda_L | \lambda_M \rangle = 0 \quad (\text{B.2b})$$

para $\lambda_L \alpha$ y $\lambda_M \beta$

La condición de normalización es

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad (\text{B.3a})$$

o, en forma equivalente,

$$\mathcal{N}^2 \left\langle \sum_P (-1)^P P(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \dots \lambda_N) \mid \sum_Q (-1)^Q Q(\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_N) \right\rangle = 1 \quad (\text{B.3b})$$

Hay $N!$ permutaciones dadas por P y $N!$ permutaciones

dadas por Q . Esto conduciría a $N! \cdot N!$ integrales. Como los espín-orbitales son ortonormales para cada permutación P , hay sólo una permutación Q que da un resultado no nulo: la permutación $Q=P$; así la expresión B.3 queda

$$N^2 \sum_P \langle \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N | \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N \rangle = 1 \quad (\text{B.4})$$

Como hay $N!$ permutaciones P se llega a

$$N = \frac{1}{\sqrt{N!}} \quad (\text{B.5})$$

Para $(2n+1)$ electrones la función de onda queda:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n+1)!}} \sum_P (-1)^P P(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N) \quad (\text{B.6})$$

B.2 Valor medio de un operador

La expresión para el valor medio de un operador es

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle \quad (\text{B.7})$$

Sea V un operador monoelectrónico o bielectrónico que no cambie al reenumerar los electrones, es decir, los electrones entran simétricamente; ocupando B.1 la expresión B.7 queda

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_P \sum_Q (-1)^P (-1)^Q \langle P(\lambda_1 \dots \lambda_N) | \hat{V} | Q(\lambda_1 \dots \lambda_N) \rangle \quad (\text{B.8})$$

Para cada una de las $N!$ permutaciones dadas por P en el bra, hay $N!$ términos en el ket. Si se aplica una permutación a cada una de las integrales, de tal manera que la permutación en el bra sea la permutación idéntica, el ket es el mismo aunque en distinto orden. Como hay $N!$ permutaciones de P se puede escribir B.8 como:

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \langle \lambda_1 \dots \lambda_N | \hat{V} | \sum_Q (-1)^Q Q(\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_N) \rangle \quad (\text{B.9})$$

Según la expresión B.9, para calcular el valor medio del operador \hat{V} entre determinantes de Slater basta considerar la permutación idéntica en el bra y la suma de las $N!$ permutaciones en el ket. Esto ha reducido las $N! \cdot N!$ en la ecuación B.8 a $N!$ integrales.

B.3 Valores medios de operadores mono y bielectrónicos

(a) Valor medio de un operador monoeléctrico.

Sea \hat{V} un operador suma de operadores monoeléctricos,

$$\hat{V} = \sum_{\eta=1}^N \hat{v}_{\eta} \quad (\text{B.10})$$

v. depende sólo de las coordenadas del electrón .

El valor medio de \hat{V} , ocupando B.9 es

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \langle \lambda_1, \dots, \lambda_N | \sum_{\eta=1}^N \hat{v}_{\eta} | \sum_{\mathcal{Q}} (-1)^{\mathcal{Q}} \mathcal{Q}(\lambda_1, \dots, \lambda_N) \rangle \quad (\text{B.11})$$

$$= \sum_{\eta=1}^N \langle \lambda_1, \dots, \lambda_N | \hat{v}_{\eta} | \sum_{\mathcal{Q}} (-1)^{\mathcal{Q}} \mathcal{Q}(\lambda_1, \dots, \lambda_N) \rangle \quad (\text{B.12})$$

De las $N!$ permutaciones generadas por \mathcal{Q} sólo la permutación idéntica tendrá resultado no nulo, entonces

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \sum_{\eta=1}^N \langle \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N | \hat{v}_{\eta} | \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N \rangle \quad (\text{B.13})$$

considerando que los electrones son indistinguibles

$$\langle \lambda_L(\eta) | \hat{v}_{\eta} | \lambda_L(\eta) \rangle = \langle \lambda_L(\xi) | \hat{v}_{\xi} | \lambda_L(\xi) \rangle \quad (\text{B.14})$$

entonces

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \sum_{L=1}^N \langle \lambda_L(1) | \hat{v}_1 | \lambda_L(1) \rangle \quad (\text{B.15})$$

o,

como los electrones son idénticos basta hacer una suma sobre los espín-orbitales:

$$\langle \Psi | \hat{U} | \Psi \rangle = \tag{B.21}$$

$$= \sum_{\substack{L=1 \\ M=1}}^N \sum_{M=1}^N \left[\langle \lambda_L(\eta) \lambda_M(\xi) | \hat{U}_{\eta\xi} | \lambda_L(\eta) \lambda_M(\xi) \rangle - \langle \lambda_L(\eta) \lambda_M(\xi) | \hat{U}_{\eta\xi} | \lambda_M(\eta) \lambda_L(\xi) \rangle \right]$$

APENDICE C

C.1 Energía electrónica para una función de onda no restringida.

Se va a calcular la energía electrónica del sistema. La función de onda que se ocupa es un determinante de Slater con p espín-orbitales, y q espín-orbitales, ; con $p+q = 1$.

El hamiltoniano se puede escribir como (ec. 3.18)

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (C.1)$$

donde \hat{H}_1 y \hat{H}_2 son

$$\hat{H}_1 = \sum_{\eta} -\frac{1}{2} \nabla_{\eta}^2 - \sum_{\eta} \sum_A Z_A r_{\eta A}^{-1} \quad (C.2)$$

$$\hat{H}_2 = \sum_{\eta} \sum_{\xi} \sum_{\zeta} r_{\eta \xi}^{-1} \quad (C.3)$$

\hat{H}_1 es un operador monoeléctrico, es decir

$$\hat{H}_1 = \sum_{\eta} \hat{H}(\eta) \quad (C.4)$$

con

$$\hat{H}(\eta) = -\frac{1}{2} \nabla_{\eta}^2 - \sum_A Z_A r_{\eta A}^{-1} \quad (C.5)$$

El valor esperado del operador monoeléctrico \hat{H}_1

(ec. B.16) es

$$\langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}_1 | \Psi \rangle = \sum_{L=1}^{p+q} \langle \lambda_L(\eta) | \mathcal{H}(\eta) | \lambda_L(\eta) \rangle \quad (C.6)$$

la suma es sobre los espín-orbitales.

Integrando sobre la coordenada de espín, la suma queda sobre los orbitales moleculares, índices J,K. Se llega a

$$\langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}_1 | \Psi \rangle = \sum_{J=1}^{p+q} H_{JJ} = \sum_{J=1}^p H_{JJ}^{\alpha} + \sum_{J=1}^q H_{JJ}^{\beta} \quad (C.7)$$

donde

$$H_{JJ}^{\gamma} = \langle \Psi_J^{\gamma}(\eta) | \hat{\mathcal{H}}(\eta) | \Psi_J^{\gamma} \rangle, \gamma = \alpha, \beta \quad (C.8)$$

Se encontrará ahora el valor esperado del operador bieletrónico $\hat{\mathcal{H}}_2$:

$$\langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}_2 | \Psi \rangle = \langle \Psi | \sum_{\eta < \xi} \sum_{\zeta} n_{\eta\zeta}^{-1} | \Psi \rangle \quad (C.9)$$

EL valor esperado de un operador bieletrónico es (ec. B.21)

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}_2 | \Psi \rangle = & \sum_{L=M+1}^{p+q} \sum_{M=1}^p \left[\langle \lambda_L(\eta) \lambda_M(\xi) | n_{\eta\xi}^{-1} | \lambda_L(\eta) \lambda_M(\xi) \rangle \right. \\ & \left. - \langle \lambda_L(\eta) \lambda_M(\xi) | n_{\eta\xi}^{-1} | \lambda_M(\eta) \lambda_L(\xi) \rangle \right] \quad (C.10) \end{aligned}$$

Las sumas sobre L,M son sobre espín-orbitales. Se va a separar la suma sobre M en: suma sobre p espín-orbitales

α y suma sobre q espín-orbitales β y se integrara' sobre la coordenada de espín.

Para el primer término en la expresión (C.10)

(a) cuando M recorre los p espín-orbitales α y L recorre los espín-orbitales α hay $p(p-1)$ integrales del tipo:

$$\langle \Psi_L^\alpha \Psi_M^\alpha | n_{\eta_S}^{-1} | \Psi_L^\alpha \Psi_M^\alpha \rangle \langle \alpha\alpha | \alpha\alpha \rangle \quad (\text{C.11a})$$

(b) si M recorre los p espín-orbitales α y L recorre los q espín-orbitales β , hay pq integrales del tipo:

$$\langle \Psi_L^\alpha \Psi_M^\beta | n_{\eta_S}^{-1} | \Psi_L^\alpha \Psi_M^\beta \rangle \langle \alpha\beta | \alpha\beta \rangle \quad (\text{C.11b})$$

(c) si M recorre los q espín-orbitales β todos los espín orbitales L son β , hay $q(q-1)$ integrales

$$\langle \Psi_L^\beta \Psi_M^\beta | n_{\eta_S}^{-1} | \Psi_L^\beta \Psi_M^\beta \rangle \langle \beta\beta | \beta\beta \rangle \quad (\text{C.11c})$$

De acuerdo con las integrales anteriores (C.11), el

primer término en C.10 queda

$$\sum_{J=p+1}^{p+q} \sum_{K=1}^p \langle \lambda_L(\eta) \lambda_M(\zeta) | n^{-1} | \lambda_L(\eta) \lambda_M(\zeta) \rangle = \sum_{J=K+1}^p \sum_{K=1}^p J_{JK}^{\alpha\alpha} + \sum_{J=p+1}^{p+q} \sum_{K=1}^p J_{JK}^{\beta\alpha} + \sum_{J=K+1}^{p+q} \sum_{K=p+1}^{p+q} J_{JK}^{\beta\beta} \quad (\text{C.12})$$

con

$$J_{JK}^{\delta\delta'} = \langle \Psi_J^\delta(\eta) \Psi_K^{\delta'}(\zeta) | n_{\eta_S}^{-1} | \Psi_J^\delta(\eta) \Psi_K^{\delta'}(\zeta) \rangle \quad (\text{C.13})$$

$$\gamma, \gamma' = \alpha, \beta$$

Al considerar el segundo término en C.10, sólo sobreviven las integrales en que L, M son ambos α o ambos β . El segundo término en C.10 queda

$$\sum_{L=M+1}^{P+q} \sum_{M=1}^{P+q} \langle \lambda_L(\eta) \lambda_M(\xi) | n_{\eta\xi}^{-1} | \lambda_M(\eta) \lambda_L(\xi) \rangle = \sum_{J=K+1}^P \sum_{K=1}^P K_{JK}^{\alpha\alpha} + \sum_{J=K+1}^{P+q} \sum_{K=p+1}^{P+q} K_{JK}^{\beta\beta} \quad (C.14)$$

con

$$K_{JK}^{\gamma\gamma'} = \langle \psi_J^{\gamma}(\eta) \psi_K^{\gamma'}(\xi) | n_{\eta\xi}^{-1} | \psi_K^{\gamma'}(\eta) \psi_J^{\gamma}(\xi) \rangle \quad \gamma = \alpha, \beta \quad (C.15)$$

El valor medio del operador bielectrónico $\hat{\mathcal{H}}_2$ queda, ocupando C.12 y C.14:

$$\langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}_2 | \Psi \rangle = \sum_{J=K+1}^P \sum_{K=1}^P J_{JK}^{\alpha\alpha} + \sum_{J=p+1}^{P+q} \sum_{K=1}^P J_{JK}^{\beta\alpha} + \sum_{J=K+1}^{P+q} \sum_{K=p+1}^{P+q} J_{JK}^{\beta\beta} - \sum_{J=K+1}^P \sum_{K=1}^P K_{JK}^{\alpha\alpha} - \sum_{J=K+1}^{P+q} \sum_{K=p+1}^{P+q} K_{JK}^{\beta\beta} \quad (C.16)$$

Cambiando convenientemente los límites de las sumatorias, el valor esperado de la energía electrónica queda

$$E = \sum_J^P H_{JJ}^{\alpha} + \sum_J^q H_{JJ}^{\beta} + \frac{1}{2} \left\{ \sum_J^P \sum_J^P J_{JK}^{\alpha\alpha} + \sum_J^q \sum_K^q J_{JK}^{\beta\beta} + \sum_J^P \sum_K^q J_{JK}^{\alpha\beta} + \sum_J^q \sum_K^P J_{JK}^{\beta\alpha} - \sum_J^P \sum_K^P K_{JK}^{\alpha\alpha} - \sum_J^q \sum_K^q K_{JK}^{\beta\beta} \right\} \quad (C.17)$$

C.2 Energía electrónica en la aproximación lineal de orbitales atómicos. Función de onda no restringida.

La energía electrónica (ec. 3.21) es

$$E = \sum_J^P H_{JJ}^\alpha + \sum_J^Q H_{JJ}^\beta + \frac{1}{2} \left\{ \sum_J^P \sum_K^P J_{JK}^{\alpha\alpha} + \sum_J^Q \sum_K^Q J_{JK}^{\beta\beta} + \sum_J^P \sum_K^Q J_{JK}^{\alpha\beta} \right. \\ \left. + \sum_J^Q \sum_K^P J_{JK}^{\beta\alpha} - \sum_J^P \sum_K^P K_{JK}^{\alpha\alpha} - \sum_J^Q \sum_K^Q K_{JK}^{\beta\beta} - \sum_J^P \sum_K^Q K_{JK}^{\alpha\beta} \right\} \quad (C.18)$$

En la aproximación de combinación lineal de orbitales atómicos cada orbital molecular ψ_J^γ se expresa como

$$\psi_J^\gamma = \sum_\mu C_{\mu J}^\alpha \phi_\mu; \quad \gamma = \alpha, \beta \quad (C.19)$$

J, índice asociado con orbitales moleculares. J va de 1 a p para $\gamma = \alpha$; J va de 1 a q para $\gamma = \beta$.

La suma de los dos primeros términos en la energía es

$$\sum_J^P H_{JJ}^\alpha + \sum_J^Q H_{JJ}^\beta = \sum_\mu \sum_\nu \left\{ \sum_J^P c_{\mu J}^\alpha c_{\nu J}^\alpha + \sum_J^Q c_{\mu J}^\beta c_{\nu J}^\beta \right\} H_{\mu\nu} \quad (C.20)$$

con

$$H_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \mathcal{H}(\eta) | \phi_\nu \rangle \quad (C.21)$$

Se definen los elementos de matriz $P_{\mu\nu}^\alpha$ y $P_{\mu\nu}^\beta$ como

$$P_{\mu\nu}^\alpha = \sum_J^P c_{\mu J}^\alpha c_{\nu J}^\alpha \quad (C.22a)$$

$$P_{\mu\nu}^\beta = \sum_J^Q c_{\mu J}^\beta c_{\nu J}^\beta \quad (C.22b)$$

con esto la expresión C.20 queda

$$\sum H_{JJ}^{\alpha} + \sum H_{JJ}^{\beta} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} \quad (\text{C.21})$$

con

$$P_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^{\alpha} + P_{\mu\nu}^{\beta} \quad (\text{C.22})$$

Conviene escribir un término genérico para $J_{JK}^{\delta\delta'}$ y $K_{JK}^{\delta\delta'}$

$$J_{JK}^{\delta\delta'} = \sum_{\mu,\nu} \sum_{\lambda,\sigma} C_{\mu J}^{\delta} C_{\lambda K}^{\delta'} C_{\nu J}^{\delta} C_{\sigma K}^{\delta'} (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (\text{C.23})$$

donde

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \langle \phi_{\mu}(\eta) \phi_{\nu}(\xi) | r_{\eta\xi}^{-1} | \phi_{\lambda}(\eta) \phi_{\sigma}(\xi) \rangle \quad (\text{C.24})$$

Ocupando las definiciones de $P_{\mu\nu}^{\delta}$ y $P_{\mu\nu}^{\delta'}$ se llega a

$$J_{JK}^{\delta\delta'} = \sum_{\mu,\nu} \sum_{\lambda,\sigma} P_{\mu\nu}^{\delta} P_{\lambda\sigma}^{\delta'} (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (\text{C.25})$$

análogamente para $K_{JK}^{\delta\delta'}$ se llega a

$$K_{JK}^{\delta\delta'} = \sum_{\mu,\nu} \sum_{\lambda,\sigma} P_{\mu\lambda}^{\delta} P_{\nu\sigma}^{\delta'} (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (\text{C.26})$$

La energía electrónica queda

$$E = \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} \sum_{\lambda,\sigma} (P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} - P_{\mu\lambda}^{\alpha} P_{\nu\sigma}^{\alpha} - P_{\mu\lambda}^{\beta} P_{\nu\sigma}^{\beta}) (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (\text{C.27})$$

C.3 Ecuaciones de Roothan para una función de onda no restringida.

Se debe buscar un extremo para la energía electrónica bajo la condición de ortonormalidad de los orbitales moleculares. Se busca $\delta(E) = 0$ con la condición

$$S_{JK} = \langle \Psi_J^\gamma | \Psi_K^\gamma \rangle = \delta_{JK} \quad (C.28a)$$

$\gamma = \alpha, \beta$

introduciendo los multiplicadores de Lagrange (ϵ_{JK}^α) y (ϵ_{JK}^β) la condición de extremo queda

$$\delta(E - \sum_J \sum_K (\epsilon_{JK}^\alpha S_{JK}^\alpha + \epsilon_{JK}^\beta S_{JK}^\beta)) = 0 \quad (C.28b)$$

La energía electrónica E está dada en 3.26. Las variaciones se hacen sobre los coeficientes $(c_{\mu J}^\alpha)$ y $(c_{\mu J}^\beta)$; estos coeficientes están implícitos en $P_{\mu\nu}^\alpha$, $P_{\mu\nu}^\beta$ y $P_{\mu\nu}$. Se necesita entonces $\delta P_{\mu\nu}$, $\delta P_{\mu\nu}^\alpha$ y $\delta P_{\mu\nu}^\beta$

$$\delta \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu}^\gamma = \delta \sum_\mu \sum_\nu \sum_J c_{\mu J}^\gamma c_{\nu J}^\gamma \quad (C.29a)$$

y se puede escribir como

$$\delta \sum_\mu \sum_\nu P = 2 \sum_\mu \sum_\nu \sum_J \delta c_{\mu J}^\gamma c_{\nu J}^\gamma \quad (C.29b)$$

de acuerdo con C.29 la variación en el primer término de la energía electrónica queda

$$\delta \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} = 2 \sum_\mu \sum_\nu \left[\sum_J \delta c_{\mu J}^\alpha c_{\nu J}^\alpha + \sum_J \delta c_{\mu J}^\beta c_{\nu J}^\beta \right] H_{\mu\nu} \quad (C.30)$$

La variación en el segundo término de la energía queda

$$\delta \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} \sum_{\lambda, \sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma) = \sum_{\mu, \nu} \sum_{\lambda, \sigma} \delta P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (\text{C.31a})$$

y se puede escribir

$$\delta \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} \sum_{\lambda, \sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma) = 2 \sum_{\mu, \nu} \sum_{\lambda, \sigma} \left\{ \sum_J^P \delta c_{\mu J}^\alpha c_{\nu J}^\alpha + \sum_K^q \delta c_{\mu K}^\beta c_{\nu K}^\beta \right\} (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (\text{C.31b})$$

Análogamente los otros dos términos ($\gamma = \alpha, \beta$) quedan

$$\delta \frac{1}{2} \sum \sum P^\gamma P^\delta (\mu\nu | \lambda\sigma) = 2 \sum_{\mu, \nu} \sum_{\lambda, \sigma} \sum_J \delta c_{\mu J}^\gamma c_{\nu J}^\gamma P_{\lambda\sigma}^\delta (\mu\sigma | \nu\lambda) \quad (\text{C.32})$$

La variación sobre las integrales $S_{\mu\nu}$:

$$\delta \sum \sum \epsilon_{JK}^\delta S_{JK}^\delta = 2 \sum_J^P \sum_K^P \sum_{\mu, \nu} \delta c_{\mu J}^\delta c_{\nu K}^\delta \epsilon_{JK}^\delta S_{\mu\nu} \quad (\text{C.33})$$

según referencia [19]

$$\epsilon_{JK} = \begin{cases} 1 & J=K \\ 0 & J \neq K \end{cases} \quad (\text{C.34})$$

Si se llama $\epsilon_{JJ}^\delta = \epsilon_J^\delta$ se llega a

$$\delta \sum_J \sum_K \epsilon_{JK}^\delta S_{JK}^\delta = 2 \sum_J \sum_{\mu, \nu} \delta c_{\mu J}^\delta c_{\nu J}^\delta \epsilon_J^\delta S_{\mu\nu} \quad (\text{C.35})$$

Considerando C.30, C.31, C.32, C.35, la expresión

para (C.28 b) queda:

$$\begin{aligned} & \sum_J \sum_{\mu \nu} \left[H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) - \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\sigma|\nu\lambda) - \epsilon_J^{\alpha} S_{\mu\nu} \right] c_{\nu J}^{\alpha} \delta c_{\nu J}^{\alpha} \\ & + \sum_K \sum_{\mu \nu} \left[H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) - \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}^{\beta}(\mu\sigma|\nu\lambda) - \epsilon_K^{\beta} S_{\mu\nu} \right] c_{\nu K}^{\beta} \delta c_{\mu K}^{\beta} = 0 \end{aligned} \quad (C.36)$$

Como las variaciones en los coeficientes son independientes entre sí, se llega a p ecuaciones para los coeficientes $\{ c_{\nu J}^{\alpha} \}$ y q ecuaciones para $\{ c_{\nu J}^{\beta} \}$. Los dos conjuntos de ecuaciones son

$$\sum_{\nu} \left(H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda, \sigma} \left[P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\sigma|\nu\lambda) - \epsilon_J^{\alpha} S_{\mu\nu} \right] \right) c_{\nu J}^{\alpha} = 0 \quad (C.37a)$$

$$J = 1, 2, \dots, p$$

$$\sum_{\nu} \left(H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda, \sigma} \left[P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\beta}(\mu\sigma|\nu\lambda) - \epsilon_J^{\beta} S_{\mu\nu} \right] \right) c_{\nu J}^{\beta} = 0 \quad (C.37b)$$

$$J = 1, 2, \dots, q$$

Apendice D

D.1 Base atómica

La base atómica usada consiste en los orbitales atómicos de valencia para cada átomo en la molécula.

Los orbitales atómicos usados se construyen como productos entre funciones radiales de Slater [1] y los armónicos esféricos. Las funciones son del tipo

$$\phi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (D.1)$$

donde r, θ, ϕ coordenadas esféricas centradas en cada átomo.

La forma analítica de las funciones radiales de Slater es, en unidades atómicas:

$$R_{nl}(r) = (2\xi)^{n+1/2} [(2n)!]^{-1/2} r^{n-1} \exp(-\xi r) \quad (D.2)$$

Los exponentes orbitales ξ se definen como el cociente entre Z^* (carga nuclear efectiva) y n^* (número cuántico efectivo):

$$\xi = \frac{Z^*}{n^*} \quad (D.3)$$

Para el átomo de hidrógeno se ha usado $\xi = 1.2$. Los valores de Z^* y n^* para átomos desde litio a fluor calculados con las reglas de Slater están en la Tabla D-1.

Los orbitales de Slater que se usan ($Z \ll 9$) son

$$R_{1s}(r) = 2 \zeta^{3/2} \exp(-\zeta r) \quad (D.4)$$

$$R_{2s}(r) = R_{2p}(r) = (4 \zeta^{5/3})^{1/2} r \exp(-\zeta r) \quad (D.5)$$

Los armónicos esféricos son

$$Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \Theta_{\ell m}(\theta) \Phi_m(\phi) \quad (D.6)$$

donde

$$\Theta_{\ell m}(\theta) = \left[\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{2(\ell+|m|)!} \right]^{1/2} P_{\ell}^{|m|}(\cos \theta) \quad (D.7)$$

$$\Phi_m(\phi) = \begin{cases} (2\pi)^{-1/2} & m=0 \\ (\pi)^{-1/2} \cos m\phi & m>0 \\ (\pi)^{-1/2} \sin |m|\phi & m<0 \end{cases} \quad (D.8)$$

$P_{\ell}^{|m|}(\cos \theta)$ son los polinomios asociados de Legendre.

Las funciones $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ que se usan en la construcción de los orbitales atómicos de valencia se encuentran en la Tabla D.2.

TABLA D-1

Valores de la carga nuclear efectiva

Z	Atomo	z^*	
		1s	2s, 2p
2	He	1.70	
3	Li	2.70	1.30
4	Be	3.70	1.95
5	B	4.70	2.60
6	C	5.70	3.25
7	N	6.70	3.90
8	O	7.70	4.55
9	F	8.70	5.20

TABLA D-2

Funciones angulares Y_{lm} en coordenadas esféricas

l	m	Y_{lm}	Nombre
0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	s
1	1	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\phi$	p_x
	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$	p_z
	-1	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \sin\phi$	p_y

D.2 Operadores de Fock en la aproximación del método INDO

Se tenía (ecuaciones 3.36) la siguiente expresión para los elementos matriciales del operador de Fock

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} \left[P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha} (\mu\sigma | \nu\lambda) \right] \quad (D.9b)$$

$$\text{y} \quad F_{\mu\nu}^{\beta} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} \left[P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\beta} (\mu\sigma | \nu\lambda) \right] \quad (D.9a)$$

con

$$P_{\mu\nu}^{\alpha} = \sum_{J}^P C_{\mu J}^{\alpha} C_{\nu J}^{\alpha} \quad (D.10b)$$

$$P_{\mu\nu}^{\beta} = \sum_{J}^{\neq} C_{\mu J}^{\beta} C_{\nu J}^{\beta} \quad (D.10a)$$

Consideremos las tres relaciones posibles entre ϕ_{μ} y ϕ_{ν}

(a) $\phi_{\mu} = \phi_{\nu}$ y están centrados en A

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \sum_{\lambda\sigma} \left[P_{\lambda\sigma} (\mu\mu | \lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha} (\mu\sigma | \mu\lambda) \right] \quad (D.11)$$

De acuerdo con la aproximación 3 (ecuación 3.48)

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} Z_B \Gamma_{AB} \quad (D.12)$$

Separando en orbitales atómicos centrados en A y en $B \neq A$ se llega a

$$\sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} (\mu\mu | \lambda\sigma) = \sum_{\lambda}^A \sum_{\sigma}^A P_{\lambda\sigma} (\mu\mu | \lambda\sigma) + \sum_{B \neq A} \sum_{\lambda}^B \sum_{\sigma}^B P_{\lambda\sigma} (\mu\mu | \lambda\sigma) \quad (D.13)$$

como μ está en A y λ, σ en B se puede ocupar la aproximación 2 (ecuación 3.39) y se llega a

$$\sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}(\mu\mu|\lambda\sigma) = \sum_{\lambda} \sum_{\sigma}^A P_{\lambda\sigma}(\mu\mu|\lambda\sigma) + \sum_{B \neq A} \sum_{\lambda}^B P_{\lambda\sigma} \Gamma_{AB} \quad (D.14)$$

ocupando la definición dada en la ecuación 3.53 se tiene

$$\sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}(\mu\mu|\lambda\sigma) = \sum_{\lambda\sigma}^A P_{\lambda\sigma}(\mu\mu|\lambda\sigma) + \sum_{B \neq A} P_{BB} \Gamma_{AB} \quad (D.15)$$

el último término de $F_{\mu\mu}$ (ecuación D.11) se puede también escribir separando las contribuciones de A de los demás centros B

$$\sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\sigma|\mu\lambda) = \sum_{\lambda} \sum_{\sigma}^A P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\sigma|\mu\lambda) + \sum_{B \neq A} \sum_{\lambda}^B \sum_{\sigma}^B P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\sigma|\mu\lambda) \quad (D.16)$$

al ocupar la aproximación 2 (ec. 3.39) todas las integrales del segundo término son nulas en D.16, ya que ϕ_{ν} en A y $\phi_{\lambda}, \phi_{\sigma}$ en B y $\int \mu\sigma = \int \mu\lambda = 0$; con esto la ecuación D.16 queda

$$\sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\sigma|\mu\lambda) = \sum_{\lambda} \sum_{\sigma}^A P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\sigma|\mu\lambda) \quad (D.17)$$

De acuerdo con D.12, D.15 y D.17, las componentes diagonales del operador $F_{\mu\mu}^{\alpha}$ quedan

$$F_{\mu\mu}^{\alpha} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma}^A (P_{\lambda\sigma}(\mu\mu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\sigma|\mu\lambda)) \quad (D.18)$$

$$+ \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \Gamma_{AB}$$

Como la base usada en este trabajo son orbitales atómicos s,p, hay una simplificación adicional en las integrales bielectrónicas a un centro en D.18. Las únicas no nulas son: $(\mu\mu | \mu\mu)$, $(\mu\mu | \lambda\lambda)$, $(\mu\lambda | \mu\lambda)$. Los elementos diagonales del operador $F_{\mu\mu}^{\alpha}$ (y análogamente los del operador $F_{\mu\mu}^{\beta}$) quedan

$$F_{\mu\mu}^{\alpha} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda}^A [P_{\lambda\lambda}(\mu\mu | \lambda\lambda) - P_{\lambda\lambda}^{\alpha}(\mu\lambda | \mu\lambda)] + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \Gamma_{AB} \quad (D.19a)$$

$$F_{\mu\mu}^{\beta} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda}^A [P_{\lambda\lambda}(\mu\mu | \lambda\lambda) - P_{\lambda\lambda}^{\beta}(\mu\lambda | \mu\lambda)] + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \Gamma_{AB} \quad (D.19b)$$

(b) Para $\phi_{\mu} \neq \phi_{\nu}$ y ambos centrados en A, los elementos no diagonales a un centro del operador de Fock son

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} [P_{\lambda\sigma}(\mu\nu | \lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\sigma | \nu\lambda)] \quad (D.20)$$

De acuerdo con la aproximación 3 (ec. 3.48), los elementos no diagonales a un centro del operador monolectrónico (op. de "core") son nulos; separando en la sumatoria los orbitales atómicos centrados en A se tiene

$$\sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu | \lambda\sigma) = \sum_{\lambda}^A \sum_{\sigma}^A P_{\lambda\sigma}(\mu\nu | \lambda\sigma) + \sum_{B \neq A} \sum_{\lambda}^B \sum_{\sigma}^B P_{\lambda\sigma}(\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (D.21)$$

en el segundo término de esta expresión aparece la integral bielectrónica $(\mu\nu | \lambda\sigma)$ que es a más de un centro. Haciendo uso de la aproximación 2 (ec. 3.39) todas las integrales de esta suma se anulan pues $\mu \neq \nu$.

Con un análisis similar (μ en A y σ en B $\Rightarrow \mu \neq \sigma$) se tiene que

$$\sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}^{\alpha} (\mu\sigma | \nu\lambda) = \sum_{\lambda}^A \sum_{\sigma}^A P_{\lambda\sigma}^{\alpha} (\mu\sigma | \nu\lambda) \quad (D.22)$$

Con las aproximaciones de la teoría los elementos no diagonales a un centro de operador de Fock $F_{\mu\nu}^{\alpha}$ y $F_{\mu\nu}^{\beta}$ (μ, ν en A) quedan

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = \sum_{\lambda}^A \sum_{\sigma}^A [P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha} (\mu\sigma | \nu\lambda)] \quad (D.23)$$

$$F_{\mu\nu}^{\beta} = \sum_{\lambda}^A \sum_{\sigma}^A [P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\beta} (\mu\sigma | \nu\lambda)] \quad (D.24)$$

Como la base ocupada son orbitales s,p sólo quedan las integrales $(\mu\mu | \mu\mu)$, $(\mu\mu | \nu\nu)$, $(\mu\nu | \mu\nu)$; las ecuaciones (D.23) y (D.24) quedan

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = (2 P_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha}) (\mu\nu | \mu\nu) - P_{\mu\nu}^{\alpha} (\mu\mu | \nu\nu) \quad (D.25)$$

$$F_{\mu\nu}^{\beta} = (2 P_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\beta}) (\mu\nu | \mu\nu) - P_{\mu\nu}^{\beta} (\mu\mu | \nu\nu) \quad (D.26)$$

(c) ϕ_{μ} en A, ϕ_{ν} en B

En las ecuaciones D.9 se tiene que: ocupando la aproximación 4 (ec. 3.49), considerando que no hay

integrales bielectrónicas a un centro y se anulan (ec. 3.39) las integrales $(\mu\nu | \lambda\sigma)$ se llega a

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = \frac{1}{2}(\beta_A^{\circ} + \beta_B^{\circ})S_{\mu\nu} - \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}^{\alpha} (\mu\sigma | \nu\lambda) \quad (D.27)$$

con la aproximación 2 (ec. 3.39) y la propiedad $P_{\mu\nu} = P_{\nu\mu}$ se llega a

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = \frac{1}{2}(\beta_A^{\circ} + \beta_B^{\circ})S_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha} \Gamma_{AB} \quad (D.28a)$$

y análogamente

$$F_{\mu\nu}^{\beta} = \frac{1}{2}(\beta_A^{\circ} + \beta_B^{\circ})S_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\beta} \Gamma_{AB} \quad (D.28b)$$

Bibliografía.

- [1] A. Carrington, A.D. Mc Lachlan; "Introduction to magnetic resonance", Harper & Row, New York, (1967).
- [2] S.I. Weissman; J. Chem. Phys. 22, 1378 (1954).
- [3] E. Huckel; Physik 70, 204 (1931).
- [4] A.D. McLachlan; Mol. Phys. 3, 233 (1960).
- [5] J.A. Pople, D.P. Santry, G.A. Segal; J. Chem. Phys. 43, S129 (1965).
- [6] J.A. Pople, G.A. Segal; J. Chem. Phys. 44, 3289 (1966)
- [7] J.A. Pople, D.L. Beveridge, P.A. Dobosh; J. Chem. Phys. 47, 2026 (1967).
- [8] J.A. Pople, D.L. Beveridge, P.A. Dobosh; J. Am. Chem. Soc. 90, 4201 (1968).
- [9] A. Hudson; Electron Spin Resonance, Vol. 6. The Royal Society of Chemistry, Burlington House, London, 1981.
- [10] I. Ando, T. Asakura; J. Mol. Struct. 76, 93 (1981).
- [11] P.W. Rabidean J.W. Pashal; J. Am. Chem. Soc. 94, 5801 (1972).
- [12] T.V. Atkinson; Thesis, The University of Texas, Austin (1970).
- [13] O. Reyes; Tesis, Universidad de Chile (1984).
- [14] Quantum Chemistry Program Exchange.
- [15] M. Born, J.R. Oppenheimer; Ann. Physik 84, 457 (1927)
- [16] J.C. Slater; Phys. Rev. 35, 509 (1930).
- [17] C.C. Roothan; Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951).

- |18| J.A. Pople, R.K. Nesbet; J. Chem. Phys. 22, 571 (1954)
- |19| P.O. Lowdin; Adv. Chem. Phys. 2, 207 (1959).
- |20| P.L. Beveridge, Dobosh; J. Chem. Phys. 48, 5532 (1967)
- |21| J.A. Pople; "Approximate molecular orbital theory",
Mc Graw Hill (1970).
- |22| J.C. Slater; Phys. Rev. 36, 57 (1930).
- |23| J.C. Slater; "Quantum Theory of Atomic Structure",
Mc Graw-Hill Book Company, vol 1, (1960).
- |24| M. Barzaghi, A. Gamba, G. Morosi, M. Simonetta; J.
Phys. Chem, 78, 49 (1973).
- |25| R.W. Fessenden; J. Chem. Phys, 43, 2704 (1965).
- |26| M. Tabala, A. Lund; Z. Naturforsch, Sect A, 38, 428
(1983).
- |27| H. Howarth, G.F. Fraenkel; J. Chem. Phys. 52, 6258
(1970).
- |28| "Tables of Interatomic distances and configuration
in molecules and Ions". London: The Chemical Society,
Burlington House (1958).
- |29| J. Spanget-Larsen,
Theor. Chim. Acta (Berl) 47, 315 (1978)
- |30| "Electron Spin Resonance", J.E. Wertz, J.R. Bolton,
McGraw Hill Company, 1972.
- |31| "Electron Paramagnetic Resonance", R.S. Alger, Inter-
science Publishers; 1968.
- |32| Mario Volpone, Tesis, Universidad de Chile.

- |33| T.R. Tuttle, Jr., S.I. Weissman; J. Am. Chem. Soc. 80, 5432 (1958).
- |34| E. De Boer, S.I. Weissman; J. Am. Chem. Soc. 80, 4549 (1958).
- |35| J.R. Bolton, G.F. Fraenkel; J. Chem. Phys. 40, 3307 (1964).
- |36| B. Weiss; Tesis, U. de Chile (1980).
- |37| J.A. Valenzuela, A.J. Bard; J. Phys. Chem. 73,779 (1969).
- |38| J.R. Bolton, A. Carrington, A.D. McLadilan; Mol. Phys. 5, 31 (1962).