

R. 11293

T 882



UNIVERSIDAD DE SEVILLA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

*Análisis de la Función de Onda
Basados en
Sucesos Colectivos Electrónicos*

Tesis Doctoral presentada por

D. Ramón Martín Parrondo

Sevilla, octubre 1995

Trabajo para optar al grado
de Doctor en Ciencias Químicas

UNIVERSIDAD DE SEVILLA (Química Física)

Depositado en Dpto Química Física
la Facultad de Química
esta Universidad desde el día 20 de Octubre
hasta el día 7 de Noviembre
Sevilla 20 de Octubre de 1995
EL DIRECTOR DE

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
SECRETARÍA GENERAL

Queda registrada esta Tesis Doctoral
al folio 56 tomo II número 12 del libro
correspondiente.

Sevilla, 20 OCT. 1995

El Jefe del Negociado de Teles,



A large, handwritten signature in cursive script, which reads "Ramón Martín Parrondo".

Fdo.: Ramón Martín Parrondo

Director

A handwritten signature in cursive script, which reads "Enrique Sánchez Marcos".

Fdo.: Dr. Enrique Sánchez Marcos
Profesor Titular de Química Física
de la Universidad de Sevilla

JOSÉ HIDALGO TOLEDO, Profesor Titular y Director del Departamento de
Química Física de la Universidad de Sevilla,

INFORMA: que el trabajo presentado como Tesis Doctoral por D. Ramón
Martín Parrondo titulado: *Análisis de la Función de Onda Basados en Sucesos
Colectivos Electrónicos*, ha sido realizado en los laboratorios de este Departamento
y reúne las condiciones exigidas según la legislación vigente.

Y para que conste, firmo el presente informe en Sevilla a 16 de octubre de
1995.



Fdo.: José Hidalgo Toledo

ENRIQUE SÁNCHEZ MARCOS, Profesor Titular de Química Física de la
Universidad de Sevilla,

INFORMA: que el trabajo presentado como Tesis Doctoral por D. Ramón
Martín Parrondo titulado: *Análisis de la Función de Onda Basados en Sucesos
Colectivos Electrónicos*, ha sido realizado bajo su dirección y reúne las condiciones
exigidas según la legislación vigente.

Y para que conste, firmo el presente informe en Sevilla a 16 de octubre de
1995.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'E. Sánchez M.', written in a cursive style.

Fdo.: Enrique Sánchez Marcos

Como hecho original e inédito en ninguna tesis, se la dedico a las personas siguiente:

A Ana, a mis padres, a mis hermanos

A mis padres, a mis hermanos, a Ana

A mis hermanos, a Ana, A mis padres

Mi mayor agradecimiento a todas aquellas personas que me han ayudado con sinceridad (que no han sido pocas) y todas saben que no las olvido.

Muchas Gracias

ÍNDICE GENERAL

PRÓLOGO

CAPÍTULO I: EL ANÁLISIS DE POBLACIÓN Y LA FUNCIÓN DE ONDA

1.1 INTRODUCCIÓN	I - 2
1.2 TEORÍA DE LA PROBABILIDAD Y LA MEDIDA CLÁSICA Y GENERALIZADA	I - 3
1.3 EL PROBLEMA DE LA POBLACIÓN	I - 7
1.4 ANÁLISIS DE POBLACIÓN COMÚN	I - 9
1.4.1 El Esquema Químico de una Distribución	I - 10
1.4.2 Las Distribuciones: Definiciones Básicas	I - 15
1.4.3 Propiedades de las distribuciones de Población	I - 23
1.4.4 Independencia de las Distribuciones	I - 28
1.4.4.1 Sistemas independientes.	I - 31
1.4.5 Interpretación de las probabilidades condicionales. Hueco de Fermi y de Coulomb.	I - 31
1.4.5.1 Un intento de análisis energético	I - 36
1.5 CONCLUSIONES	I - 40
1.6 APÉNDICE I.A: Cambio de Base en la Función de Onda de Orbitales Moleculares $\Psi(\text{MO})$	I - 41
1.7 BIBLIOGRAFÍA	I - 45

CAPÍTULO II: EXAMINANDO LA REGLA DE HUND EN SISTEMAS A CAPA CERRADA: INVESTIGACIÓN DE LOS EFECTOS DE CORRELACIÓN DE ESPÍN

2.1 INTRODUCCIÓN	II - 3
2.2 MÉTODO DE CÁLCULO	II - 3
2.2.1 Preferencia por Espines Paralelos o Antiparalelos de Dos Electrones Como Información Extraída del Análisis de Población Polielectrónico.	II - 6
2.2.2 Análisis de Población Polielectrónico en la Base de Orbitales Atómicos Híbridos.	II - 7
2.2.3 La Función de Onda de Orbitales Moleculares Inicial y la Base de Orbitales Atómicos Híbridos.	II - 8

2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	II - 9
2.3.1 Polarización de Espín en los Átomos de Carbono de Moléculas a Capa Cerrada.	II - 10
2.3.1.1 Polarización de espín en orbitales atómicos puros. .	II - 10
2.3.1.2 Polarización de espín en orbitales atómicos híbridos. II	- 16
2.3.2 Efectos de la Correlación de Espín en los Orbitales Atómicos del Átomo de Carbono	II - 19
2.3.2.1 Efectos de la correlación de espín en las distribuciones de pares de electrones: Comparación de las poblaciones monoeléctricas y bielectrónicas.	II - 20
2.3.2.2 Efectos de la correlación de espín electrónico en estructuras covalentes.	II - 22
2.3.3 Polarizaciones de Espín en los Átomos de Hidrógeno	II - 24
2.3.3.1 Polarizaciones de espín σ - π	II - 25
2.3.3.2 Polarizaciones de espín σ - σ	II - 27
2.4 CONCLUSIONES	II - 28
2.5 APÉNDICE II.A: Cálculo de Orbitales Híbridos Estrictamente Ortonormales y Adaptados a la Geometría.	II - 33
2.6 BIBLIOGRAFÍA	II - 36

CAPÍTULO III: ANÁLISIS DE POBLACIÓN POLIELECTRÓNICO NATURAL

3.1 INTRODUCCIÓN	III - 1
3.2 MÉTODO DE CÁLCULO	III - 3
3.2.1 Cálculo de las Contribuciones de las Estructuras Resonantes en la base de Orbitales Atómicos Naturales (NAOs).	III - 7
3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	III - 8
3.3.1 Distribuciones Alternadas de Espín y Correlaciones de Espín α y β	III - 10
3.3.1.1 Correlación de dos electrones	III - 13
3.3.2 Contribuciones de Estructuras Resonantes Iónicas y Covalentes.	III - 15
3.3.2.1 Probabilidad condicional iónica y "desplazamiento" de pares de electrones	III - 19
3.3.3 Deslocalización de Enlaces Dobles	III - 21
3.4 CONCLUSIONES	III - 24
3.5 BIBLIOGRAFÍA	III - 28

CAPÍTULO IV: CÁLCULO DE LAS POBLACIONES DE LAS ESTRUCTURAS RESONANTES DE MOLÉCULAS EN DISOLUCIÓN

4.1 INTRODUCCIÓN	IV - 2
4.2 MÉTODO DE CÁLCULO	IV - 3
4.2.1 Modelo de Solvatación	IV - 4
4.2.2 Cálculo de las Poblaciones de Estructuras Polielectrónicas ..	IV - 6
4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	IV - 8
4.3.1 Formaldehido	IV - 8
4.3.2 1,3-Dipolos	IV - 11
4.3.3 2-Nitroetenamina	IV - 15
4.4 CONCLUSIONES	IV - 20
4.5 BIBLIOGRAFÍA	IV - 22

PRÓLOGO

Las funciones de onda para moléculas y sistemas químicos son hasta el momento de una gran complejidad, y conforme las técnicas de cálculo y la potencia computacional mejoran, se vuelven aún más complicadas. Estas funciones dependen de las coordenadas y espines de todas las partículas involucradas. Esto supone para la mayor parte de los sistemas químicos de interés un número bastante elevado. Además las funciones de onda suelen expresarse como combinación lineal de un gran número de determinantes contruídos a partir de funciones monoeléctricas (orbitales) que a su vez son combinaciones lineales de funciones de base que incluyen varios parámetros numéricos de ajuste. Esta complicada situación es conocida y aceptada, en general, por los científicos cuánticos debido, sobre todo, a los buenos resultados de carácter energético y estructural que proporciona. Ahora bien, presenta como contrapartida, que la función de onda, en sí misma, no proporciona en absoluto una imagen simple y clara de la situación física del sistema. En particular, no refleja fácilmente la distribución electrónica y de cómo ésta puede determinar las propiedades físicas y químicas que tiene asociada la función de onda.

Las funciones de onda permiten *comprender* cualquier característica de la estructura electrónica y relacionar diferentes propiedades con aquélla. Por lo tanto, una tarea de interés inmediato es encontrar métodos que nos permitan extraer *información* sobre los aspectos físicos esenciales de la distribución electrónica. Ahora bien, el análisis de estas funciones de onda puede realizarse desde diferentes puntos de vista. Así, podemos tener una visión estrictamente física. Desde ella puede argüirse que la información necesaria está de hecho contenida en un pequeño número de funciones densidad que son relativamente fáciles de visualizar. Por ejemplo, la densidad electrónica depende exclusivamente de las coordenadas de un punto simple en el espacio. Por el contrario, la función de onda, Ψ , depende de $3N$ coordenadas espaciales y N de espín, en un espacio configuracional multidimensional. En general, los electrones interaccionan por

pares. Es decir, no están contemplados específicamente efectos a muchos cuerpos, por lo tanto no es necesario considerar funciones de distribución electrónica más allá de las funciones de pares. De esta forma, una visión física del problema limita su rango de trabajo al de las funciones densidad mono y bielectrónicas.

Por el contrario, una perspectiva de origen químico, puede demandar un cambio en el enfoque. La interpretación, transcripción o modelado de leyes químicas pueden obligar, en ocasiones, a manejar un número de partículas superior a dos. También se puede hacer necesaria la definición de conceptos complementarios o alternativos a los de densidad de carga y distribuciones electrónicas tridimensionales. Muchos son los ejemplos ilustrativos de lo expuesto. Podemos citar la aromaticidad, la regla de Hund, el uso de cargas formales positivas o la ausencia de densidad electrónica en la descripción de las estructuras moleculares.

El análisis de la matriz densidad de primer orden, $\Gamma^{(1)}$, en el espacio de orbitales atómicos (AO) de la función de onda de orbitales moleculares usual (MO), se utiliza ampliamente debido a que proporciona información útil tales como *poblaciones orbitales* y *cargas atómicas*. Estos análisis que investigan las distribuciones monoeléctricas en el espacio de AO, es una de las herramientas más profusamente empleadas para la interpretación de las funciones de onda moleculares.

El análisis de las matrices densidad de segundo orden¹, $\Gamma^{(2)}$, o, en general de orden F, $\Gamma^{(F)}$, puede proporcionar información de sucesos colectivos bielectrónicos² o en general F-electrónicos. La expresión general de los elementos diagonales de la matriz densidad de orden F en el espacio de coordenadas espaciales y de espín \mathbf{x} es:

$$\Gamma^{(F)}(\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_F | \mathbf{x}_1\mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_F) = \sum_{\mathbf{k}_1 < \mathbf{k}_2 < \dots < \mathbf{k}_F} \sum_{\mathbf{l}_1 < \mathbf{l}_2 < \dots < \mathbf{l}_F} \dots \sum_{\mathbf{l}_F} ||\mathbf{k}_1(\mathbf{x}_1) \mathbf{k}_2(\mathbf{x}_2) \dots \mathbf{k}_F(\mathbf{x}_F)|| \cdot ||\mathbf{l}_1(\mathbf{x}_1) \mathbf{l}_2(\mathbf{x}_2) \dots \mathbf{l}_F(\mathbf{x}_F)|| \Gamma^{(F)}(\mathbf{l}_1\mathbf{l}_2 \dots \mathbf{l}_F | \mathbf{k}_1\mathbf{k}_2 \dots \mathbf{k}_F) \quad (1)$$

Donde $\Gamma^{(P)}(l_1 l_2 \dots l_P | k_1 k_2 \dots k_P)$ es la matriz densidad correspondiente en el espacio de orbitales-espín (k,l) y el sumatorio se extiende sobre todas las funciones de espín monoeléctricas consideradas. El análisis bielectrónico y en general el polielectrónico es preferible realizarlo en el espacio de orbitales atómicos de espín (ASO) en lugar de realizarlo en el de coordenadas espaciales, igual que sucede con el monoeléctrico clásico. Esto se debe a que el espacio de ASO parece ser más apropiado para relacionar la distribución electrónica con la intuición química.

Los trabajos que tratan sobre los análisis de poblaciones polielectricas son escasos en la literatura; además, se limitan a investigar las matrices densidad de segundo orden. Olvidan que son bien conocidos los conceptos básicos y la teoría general sobre matrices densidad de cualquier orden^{3,4}. Esto es debido en parte, como se ha señalado antes, a que no hay operadores mecano-cuánticos asociados a observables, que sean más allá de bielectrónicos, así como a la complejidad creciente que conlleva manipular las matrices densidad generales cuando se obtienen a partir de la función de onda de MO usual. Karafiloglou y col⁵. han mostrado, empleando el teorema de Moffitt⁶, que se puede evitar tal dificultad. La funciones de onda de MO se descomponen en otras totalmente localizadas⁷. Después, se puede realizar un análisis de población polielectrónico con cierta facilidad en el espacio de AOS.

El objetivo de esta Tesis es profundizar en el análisis de la función de onda interpretándola en términos de fenómenos colectivos polielectrónicos. Es decir, de como los electrones se comportan como un conjunto indivisible en el cual interactúan los unos con los otros. El estudio de estas interacciones a dos, tres o más cuerpos nos proporciona la información necesaria para comprender un poco mejor los sistemas químicos. En primer lugar, se examina mediante la Teoría de la Probabilidad y la Medida la interrelación global entre todos los posibles sucesos electrónicos, y se extraen fórmulas generales del cálculo de probabilidades en base a orbitales atómicos. A continuación, se presentan tres aplicaciones químicas. En éstas, se ilustran en que problemas físico-químicos es de particular relevancia el análisis polielectrónico, y se desarrollan expresiones del método de cálculo de Karafiloglou⁵ necesarias para los estudios propuestos.

BIBLIOGRAFÍA

1. D. Maynau, M. Said, y J.P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5244 (1983).
2. (a) A. D. Becke y K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **92**, 5397 (1990).
(b) A. Sarin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, y H. G. von Schnering, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30**, 409 (1991).
3. P. O. Löwdin, *Phys. Rev.* **97**, 1474 (1955).
4. (a) R. McWeeny, *Proc. R. Soc. Ser. A (Lond.)* **253**, 242 (1959).
(b) R. McWeeny, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 335 (1960).
(c) R. McWeeny y B. T. Sutcliffe, *Methods of Molecular Quantum Mechanics* (Academic Press, Londres, 1976).
(d) E. R. Davidson, *Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry* (Academic Press, Nueva York, 1976).
5. P. Karafiloglou, *Chem. Phys.* **128**, 373 (1988).
6. (a) W. Moffitt, *Proc. R. Soc. Ser. A (Lond.)* **218**, 486 (1953).
(b) P. Karafiloglou y G. Ohanessian, *J. Chem. Ed.* **68**, 583 (1991).
(c) P. Karafiloglou, *J. Solid State Chem.* **99**, 29 (1992).
7. (a) P. Karafiloglou y J. P. Malrieu, *Chem. Phys.* **104**, 383 (1986).
(b) P. Karafiloglou y P. Akrivos, *Chem. Phys.* **127**, 41 (1988).
(c) P. Karafiloglou y G. Kapsomenos, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **184**, 213 (1989).
(d) P. Karafiloglou, G. Theodorakopoulos, I. D. Petsalakis, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **180**, 31 (1988).

CAPÍTULO I

EL ANÁLISIS DE POBLACIÓN Y LA FUNCIÓN DE ONDA

1.1 INTRODUCCIÓN	I - 2
1.2 TEORÍA DE LA PROBABILIDAD Y LA MEDIDA CLÁSICA Y GENERALIZADA	I - 3
1.3 EL PROBLEMA DE LA POBLACIÓN	I - 7
1.4 ANÁLISIS DE POBLACIÓN COMÚN	I - 9
1.4.1 El Esquema Químico de una Distribución	I - 10
1.4.2 Las Distribuciones: Definiciones Básicas	I - 15
1.4.3 Propiedades de las distribuciones de Población	I - 23
1.4.4 Independencia de las Distribuciones	I - 28
1.4.4.1 Sistemas independientes.	I - 31
1.4.5 Interpretación de las probabilidades condicionales. Hueco de Fermi y de Coulomb.	I - 31
1.4.5.1 Un intento de análisis energético	I - 36
1.5 CONCLUSIONES	I - 40
1.6 APÉNDICE I.A: Cambio de Base en la Función de Onda de Orbitales Moleculares $\Psi(\text{MO})$	I - 41
1.7 BIBLIOGRAFÍA	I - 45

1.1 INTRODUCCIÓN

La Mecánica Cuántica es en su naturaleza básicamente estadística. Conocido un *estado* de un sistema no podemos predecir la posición exacta de ninguna partícula. Por el contrario, sí que podemos reconocer determinados comportamientos *probabilísticos* que podríamos usar para describir el movimiento de las partículas. Estas últimas, según la idea generalmente aceptada, se muestran también como ondas. Tales sistemas en general están descritos por una función de onda. A partir de esta última se puede, al menos en teoría, calcular todas las magnitudes físicas relevantes. De entre la multitud de estas magnitudes que podemos calcular centraremos nuestro objetivo tan sólo en una, quizás la más elemental: la posición de las partículas del sistema. En Mecánica Clásica a esto se le denomina cinética y es tan relevante que el conocimiento de las posiciones junto con la cantidad de movimiento de las partículas forman la Dinámica. En la Dinámica Clásica el estado presente, pasado y futuro es perfectamente determinable si se conoce al menos uno de ellos. Con la entrada en escena de la Mecánica Cuántica desaparece la certidumbre total y aparece la incertidumbre parcial en cuanto a la información que podemos extraer. Aplicaremos como herramienta fundamental la Teoría de la Probabilidad y la Medida^{1,2,3,4}. Con ella se sistematizarán todos los resultados relativos a las posiciones de las partículas del sistema y sus dependencias mutuas.

En lo que sigue suponemos que el lector está familiarizado con las teorías citadas, aunque reproducimos las definiciones y los resultados básicos allí donde sean necesarios. Determinados conceptos pueden dar lugar a ambigüedad, bien por ser muy usuales, bien por usarse en otros campos afines (probabilidad cuántica, matrices densidad, ...). Por tanto, consideramos oportuno volver a definirlos, aún a riesgo de parecer triviales.

1.2 TEORÍA DE LA PROBABILIDAD Y LA MEDIDA CLÁSICA Y GENERALIZADA

Sea Ω un *espacio muestral*, el conjunto no vacío de todos los resultados individuales de un experimento probabilístico. Sea Λ una colección de subconjuntos de Ω . Sea $\Sigma(\Omega)$, o abreviado Σ , el conjunto de todos los subconjuntos de Ω . Por tanto, Σ es un caso particular de Λ .

Sea A un conjunto tal que $A \subset \Omega$, llamamos *complementario de A* con respecto a Ω y lo designamos por $\mathbf{C}_{\Omega}A$, al conjunto de los elementos de Ω excepto los que pertenecen al conjunto A . También se representa $\mathbf{C}_{\Omega}A$ por $\Omega - A$. En nuestro caso elegimos^a A^+ para representar de forma abreviada al complementario de A si no hay ninguna duda sobre la naturaleza de Ω .

Λ recibe distintos nombres de acuerdo con las propiedades algebraicas que pueda tener. En la Tabla I.1, de nuestro interés, se exponen las condiciones que puede cumplir Λ y los nombres que recibe por ello. Los signos matemáticos empleados son los usuales, tales como la intersección, \cap , y la unión, \cup , de conjuntos, el del conjunto vacío, \emptyset , o el signo de implicación, \Rightarrow .

^a Usamos A^+ en lugar del más conocido \bar{A} con objeto de no crear conflictos con la notación, usualmente empleada, para representar funciones de espín α o β que se abordará a lo largo del trabajo.

Axioma	Clase Aditiva	Clase σ -aditiva	σ -álgebra
1	$\Omega \in \Lambda$	$\Omega \in \Lambda$	$\Omega \in \Lambda$
2	$\forall A \in \Lambda \Rightarrow \mathbf{C}_{\Omega} A \in \Lambda$	$\forall A \in \Lambda \Rightarrow \mathbf{C}_{\Omega} A \in \Lambda$	$\forall A \in \Lambda \Rightarrow \mathbf{C}_{\Omega} A \in \Lambda$
3	$\forall A, B \in \Lambda$ con $A \cap B = \emptyset$ $\Rightarrow A \cup B \in \Lambda$	$\forall A_i \in \Lambda, i=1,2,\dots,$ con $A_i \cap A_j = \emptyset, i \neq j$ $\Rightarrow \cup A_i \in \Lambda$	$\forall A, B \in \Lambda \Rightarrow A \cup B \in \Lambda$

Tabla I.1 Definiciones conjuntistas básicas empleadas en el trabajo.

Es evidente, a la vista de la Tabla I.1, que las condiciones que cumple Λ son más exigentes conforme nos movemos por la tabla de izquierda a derecha.

Se demuestra en la Teoría de la Probabilidad clásica^{2, 5} que Σ es un σ -álgebra (léase sigma álgebra).

Sea Δ un σ -álgebra^b, entonces el par (Ω, Δ) es un espacio medible. En general, el par (Ω, Λ) es un espacio medible generalizado¹.

Se pueden realizar distintas aplicaciones de los conjuntos Δ y Λ en otros conjuntos (por ejemplo en \mathbf{R}^+ , \mathbf{R} , . . .). Tales aplicaciones reciben su nombre según sea el conjunto origen, conjunto imagen y las propiedades que cumplan. En la Tabla I.2 siguiente se exponen las distintas aplicaciones con los axiomas que las definen.

^b Emplearemos la letra Δ para simbolizar un σ -álgebra cualquiera, mientras que Λ simbolizará cualquiera de los tres tipos de conjuntos genéricos de la Tabla I:1, es decir clase aditiva, clase σ -aditiva o σ -álgebra

Nombre Aplicación	Notación Empleada	Conjunto Origen	Conjunto Imagen	Axiomas de Definición
Probabilidad ^{2, 5}	$p(A)$	$\Delta \subset \Sigma(\Omega)$	$[0,1]$	1.- $\forall A \in \Delta \Rightarrow p(A) \geq 0$. 2.- $\forall A, B \in \Delta$ con $A \cap B = \emptyset \Rightarrow p(A \cup B) = p(A) + p(B)$. 3.- $p(\Omega) = 1$.
Medida con Signo ¹	$\mu(A)$	$\Delta \subset \Sigma(\Omega)$	\mathbf{R}^+	1.- $\forall A \in \Delta \Rightarrow \mu(A) \geq 0$. 2.- $\forall A, B \in \Delta$ con $A \cap B = \emptyset \Rightarrow \mu(A \cup B) = \mu(A) + \mu(B)$.
Medida ³	$\mu(A)$	$\Delta \subset \Sigma(\Omega)$	\mathbf{R}	1.- $\forall A, B \in \Delta$ con $A \cap B = \emptyset \Rightarrow \mu(A \cup B) = \mu(A) + \mu(B)$.
Probabilidad Generalizada ¹	$p(A)$	$\Lambda \subset \Sigma(\Omega)$	$[0,1]$	1.- $\forall A \in \Lambda \Rightarrow p(A) \geq 0$. 2.- $\forall A, B \in \Lambda$ con $A \cap B = \emptyset \Rightarrow p(A \cup B) = p(A) + p(B)$. 3.- $p(\Omega) = 1$.
Medida con Signo Generalizada ¹	$\mu(A)$	$\Lambda \subset \Sigma(\Omega)$	\mathbf{R}^+	1.- $\forall A \in \Lambda \Rightarrow \mu(A) \geq 0$. 2.- $\forall A, B \in \Lambda$ con $A \cap B = \emptyset \Rightarrow \mu(A \cup B) = \mu(A) + \mu(B)$.
Medida Generalizada	$\mu(A)$	$\Lambda \subset \Sigma(\Omega)$	\mathbf{R}	1.- $\forall A, B \in \Lambda$ con $A \cap B = \emptyset \Rightarrow \mu(A \cup B) = \mu(A) + \mu(B)$.

Tabla I.2 Definiciones axiomáticas de las aplicaciones empleadas en el trabajo.

Las posibles ternas formadas por Ω , Δ ó Λ y p ó μ reciben los nombres indicados en la siguiente Tabla I.3

Terna	Nombre (abreviatura)
(Ω, Δ, p)	Espacio de Probabilidades (ep)
(Ω, Δ, μ)	Espacio de medidas (em)
(Ω, Λ, p)	Espacio de Probabilidades Generalizado (epg)
(Ω, Λ, μ)	Espacio de Medidas Generalizado (emg)

Tabla I.3 Denominación que reciben los distintos espacios empleados en este trabajo.

En cualquier caso, a un elemento de Ω se le llama suceso simple y a los elementos de Λ , sucesos compuestos. Si $A \in \Lambda$ entonces $p(A)$ es la probabilidad del suceso A y $\mu(A)$ es la medida del suceso A . Una probabilidad no es más que un caso particular de medida.

Podemos emplear estos conceptos aquí definidos para el estudio de sistemas físicos. En cierto sentido, podemos pensar en Ω como en un espacio de fase que describe nuestro sistema, y en los elementos de Λ como conjuntos medibles que representan a las posibles situaciones que se pueden dar en el sistema.

Las clases aditivas y σ -aditivas son mucho más generales que los σ -álgebras empleados en la Teoría de la Probabilidad clásica. La razón principal por la que se introducen σ -álgebras, Δ , sobre Ω es para proporcionar los conjuntos sobre los cuales definir la medida μ .

Una cualidad deseable de la medida clásica, μ , es la llamada aditividad numerable. Esta propiedad implica que $\forall A, B \in \Delta$ con $A \cap B = \emptyset$ se cumple:

$$\mu(A \cup B) = \mu(A) + \mu(B) \quad (1)$$

como esta propiedad requiere tan sólo ser cerrada bajo las uniones numerables de conjuntos disjuntos, no hay razón para exigir también que sea cerrada para las

uniones numerables de conjuntos cualesquiera (axioma 3 de la Tabla I.2 para σ -álgebras). Por esto parece apropiado decir que los axiomas que definen una clase σ -aditiva son el conjunto mínimo de axiomas más razonables para definir una medida, sin necesidad de emplear el axioma 3 de un σ -álgebra.

Ahora bien, la Teoría de la Probabilidad y de la Medida clásica disponen de un formidable compendio de propiedades y teoremas de gran utilidad. Por el contrario los espacios de medida generalizados no han sido tan extensamente estudiados. De ahí que surja la necesidad de relacionarlos.

Sea (Ω, Λ, μ) un emg y sea $\Delta(\Lambda)$ el σ -álgebra generado por Λ . Si μ puede extenderse a una nueva medida μ' sobre $\Delta(\Lambda)$, podemos entonces decir que (Ω, Λ, μ) se puede encajar en el espacio de medida $(\Omega, \Delta(\Lambda), \mu')$. En efecto, si un emg se puede encajar en un em, nuestro trabajo puede simplificarse considerablemente. Supongamos que deseamos probar un resultado en (Ω, Λ, μ) , no tenemos más que trabajar con $(\Omega, \Delta(\Lambda), \mu')$ y una vez resuelto el problema trasladar el resultado al espacio original (Ω, Λ, μ) . Por desgracia, la operación de "encajar" un espacio generalizado en un espacio clásico no siempre es posible.

1.3 EL PROBLEMA DE LA POBLACIÓN

Consideremos el sistema de N partículas (fermiones o bosones) idénticas con coordenadas espaciales y de espín $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$ moviéndose, sin pérdida de generalidad, bajo la influencia de un conjunto de partículas fijas (núcleos) y de sus interacciones mutuas. En este tipo de sistemas es natural preguntar cuál es la posición en que se encuentran todas y cada una de las partículas. En otras palabras, ¿cuál es la "población" de cada región del espacio considerado?; más aún, ¿a qué le llamamos "población"? Cuando se estudia tal sistema desde el punto de vista de la Mecánica Cuántica, la respuesta en general, aunque no necesariamente, es un resultado estadístico, un valor promedio. Además su representación no es única. Depende del espacio de coordenadas que se emplee (espacial o de funciones) y también de cómo dividamos tales espacios.

Consideremos un conjunto

$$\mathbf{R} = \{\Psi_\ell(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N), \ell = 1, 2, \dots, L\} \quad (2)$$

de funciones de onda exactas o aproximadas de nuestro sistema de N partículas. Donde Ψ_ℓ puede representar cualquier solución posible de un estado dado (solución SCF-HF con base mínima, o con base extendida o una Interacción de Configuraciones, etc.). Tales funciones de onda son la base más usual del cálculo mecanocuántico de cualquier propiedad del sistema. En realidad, estas propiedades pueden determinarse empleando el formalismo de las matrices densidad⁵ de orden 1, 2 y superiores. Sin embargo, por el momento, no estamos interesados en los detalles más minuciosos de este tipo de cálculos. Tan sólo buscamos propiedades generales.

En los cálculos usuales, Ψ_ℓ puede expresarse como una función de onda de orbitales moleculares (MO). Estas funciones de ondas pueden desarrollarse en términos de M funciones de coordenadas $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$ separadas (damos por supuesto que el número total de partículas es constante, es decir, no hay creación ni aniquilación de partículas)

$$\Psi_\ell(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_I C_I^\ell |I^\ell\rangle, \quad \ell = 1, 2, \dots, L \quad (3)$$

donde

$$|I^\ell\rangle = ||\psi_{i_1}^\ell \psi_{i_2}^\ell \dots \psi_{i_N}^\ell|| \quad (4)$$

y

$$\psi_i^\ell = \sum_\mu c_{\mu i}^\ell \phi_\mu^\ell \quad (5)$$

Los determinantes $|I^\ell\rangle$ son determinantes de Slater de orden N contruidos sobre diferentes conjuntos completos y discretos de funciones de espín de una sola partícula, ψ_i^ℓ , que a su vez son combinaciones lineales de orbitales de espín ϕ_μ^ℓ . Aparece de esta manera, para nuestros propósitos, un nuevo tipo de espacio, denominado espacio de Hilbert⁶. En realidad encontramos dos espacios de Hilbert de dimensión M que son los conjuntos $\{\psi_i^\ell\}$ y $\{\phi_\mu^\ell\}$ caracterizados por su forma funcional y su espín. Usualmente ψ_i^ℓ y ϕ_μ^ℓ representan orbitales moleculares de

espín (MSO) y orbitales atómicos de espín (ASO), respectivamente.

En este marco, consideremos la elección de un espacio muestral para nuestro sistema. Esta elección rara vez es única, excepto en determinados casos muy sencillos. En la práctica se escoge por razones de comodidad, claridad o sencillez matemática, o para destacar ciertos aspectos particulares del sistema.

Decimos que una división, Ω^E , es un conjunto finito^c, no vacío, de subconjuntos del espacio físico del sistema, E. Este espacio físico puede ser, por ejemplo, el espacio de coordenadas espaciales y de espín, X, o de Hilbert, K. Ω^E es una partición de E si se cumple:

- i) $\forall A_i, A_j \in \Omega^E : A_i \cap A_j = \emptyset \quad (i \neq j)$
- ii) $\forall A_i \in \Omega^E : \cup A_i = E$

Si Λ es una clase aditiva de Ω^E , llamamos población de $B \in \Lambda$, $p(B)$, a una medida sobre Λ cuyo significado físico representa las posibilidades que tienen las partículas de encontrarse en la parte del espacio E representada por B. La terna (Ω^E, Λ, p) es un espacio medible al que denominamos espacio poblacional. Llamamos análisis de población a extraer conclusiones de carácter matemático o físico (postulados, teoremas o interpretaciones) de los espacios poblacionales.

Desafortunadamente, existen tantos espacios poblacionales como científicos estudiosos del tema de la población. Cada uno de ellos intenta dar respuestas a necesidades idénticas o distintas, y en cierta forma todas las respuestas son válidas en uno u otro sentido.

1.4 ANÁLISIS DE POBLACIÓN COMÚN

A pesar de la gran diversidad de espacios poblacionales, es posible extraer conclusiones generales que son comunes a cualquier espacio poblacional. A un

^c En principio no habría mayores inconvenientes teóricos en que el conjunto Ω^E tuviera infinitos elementos diferenciales. Omitimos tales generalizaciones por claridad. Por otra parte, podemos tener también el caso particular de una división con un sólo elemento $\Omega^E = E$.

análisis de población de este tipo, tan general, lo denominamos análisis de población común. Con objeto de no complicar en exceso los desarrollos, y sin pérdida de generalidad, emplearemos en lo que sigue, salvo que se indique lo contrario, como medida del espacio poblacional, la probabilidad tal como ha sido definida axiomáticamente en 1.2.

Sea (Ω^E, Λ, p) un espacio poblacional, llamamos distribución elemental a un elemento de Ω^E y distribución a un elemento de Λ . Si E es un espacio de Hilbert, K, de funciones localizadas (en el sentido usualmente empleado en química) y las partículas del sistema son electrones, entonces denominamos estructura resonante elemental a una distribución elemental y estructura resonante a una distribución del espacio poblacional (Ω^E, Λ, p) . Por simplicidad, los elementos de Ω^E los representamos por números:

$$\Omega^E = \{1, 2, \dots, M\} \quad (6)$$

Si a los elementos de Ω^E , se les puede asignar, en el sentido formal, una sola partícula o ninguna, decimos que Ω^E cumple el principio de exclusión y que es un espacio excluyente. Si las partículas representadas por Ω^E poseen espín, entonces decimos que Ω^E es un espacio de espín. A los elementos de un espacio excluyente de espín que poseen el mismo componente espacial pero distintos espines los denominamos elementos análogos espaciales.

Por tanto, los conjuntos Ω^E cuyos elementos admiten la asignación formal de más de una partícula no cumplen el principio de exclusión. Podemos encontrar espacios de este tipo, no excluyentes, cuando realizamos el análisis de población de orbitales atómicos (AO) sin tener en cuenta el espín de los electrones (dos electrones por AO). Tampoco cumplen el principio de exclusión ciertos análisis de población sobre el espacio X, como el proporcionado por las celdas de Daudel y col.⁷ donde a cada celda podemos asignarle una pareja de electrones, o algunos análisis basados en la densidad de carga del tipo realizado por Bader y col.⁸

1.4.1 El Esquema Químico de una Distribución

Con objeto de visualizar claramente una distribución de un espacio

poblacional localizado correspondiente a un sistema químico, hemos adoptado lo que denominamos un *esquema químico*. En un esquema químico, los electrones se simbolizan dibujando sobre la representación esquemática usual del sistema químico, una flecha hacia arriba, \uparrow , si es alfa y hacia abajo, \downarrow , si es beta. De esta manera, sea Ω^E un espacio muestral excluyente que represente nuestro sistema, y un elemento de este espacio posee espín α . Si queremos indicar que está ocupado, lo representamos como \uparrow . Análogamente para β , lo representamos por \downarrow . Si un elemento de este Ω^E , α , está ocupado y lo está también su análogo espacial, β , a este par de electrones los representamos por $\uparrow\downarrow$. Si del par de elementos análogos queremos representar al α ocupado y al β desocupado, entonces escribimos (\uparrow), análogamente (\downarrow) para el β . Finalmente, si ninguno de los elementos análogos espaciales está ocupado, lo representamos por ($$).

Por otra parte, además de esta representación pictórica, una distribución se representa por el número de las distribuciones elementales. Por ejemplo 1, 2, . . ., para los elementos α y una barra sobre el número, $\bar{1}, \bar{2}, \dots$, para los elementos β . La NO ocupación del elemento, i , se representa por i^+ .

Podemos adoptar dos espacios muestrales diferentes pero íntimamente relacionados. Precisamente la posibilidad de definir estos dos espacios produce cierta confusión en la literatura química y en la forma de representar las estructuras electrónicas resonantes de forma esquemática. A modo de ejemplo, sin pérdida de generalidad, vamos a realizar las dos definiciones de Ω^K más frecuentemente empleadas. Elegimos para ello el sistema π del radical ciclopropenilo, empleando su representación en cualquier base mínima localizada sobre los núcleos de carbono. La numeración de las posiciones de los núcleos (y por tanto de los AOs localizados) se da en la Fig. I.1

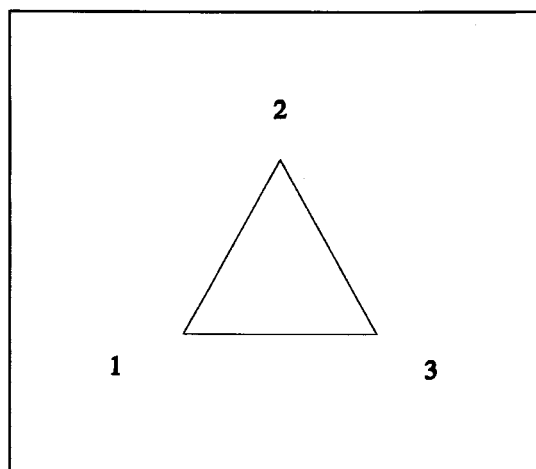


Figura I.1 Numeración de las posiciones de los AOs para los ejemplos seguidos con el radical ciclopropenilo.

La Fig. I.2 muestra los casos posibles de distribuciones para la posición 2 y sus esquemas químicos relacionados.

Evidentemente el caso de las estructuras que aparecen en la Fig. I.2 como cargas (-) y (+) sobre la posición 2, no son más que representaciones formales. Si el sistema molecular tuviera ya una carga real, positiva o negativa, habría que sumársela a estas cargas formales. Pero esta posibilidad hay que tratarla en cada caso particular ya que hacerlo de forma general tan sólo nos conduciría a complicar más aún la notación.

En la citada Fig. I.2 hemos definido ya, de forma implícita, uno de los dos posibles espacios muestrales para estudiar nuestro sistema. Consiste en hacer que

$\Omega^k = \{1, \bar{1}, 2, \bar{2}, 3, \bar{3}\}$ sea el conjunto de los ASOs localizados sobre los núcleos del radical ciclopropenilo. Por tanto, los elementos de Σ serán por ejemplo del tipo $(\bar{1}\bar{2})$ que significa "localizar un electrón sobre el ASO alfa 1 y simultáneamente otro

Distribución

Esquema Químico

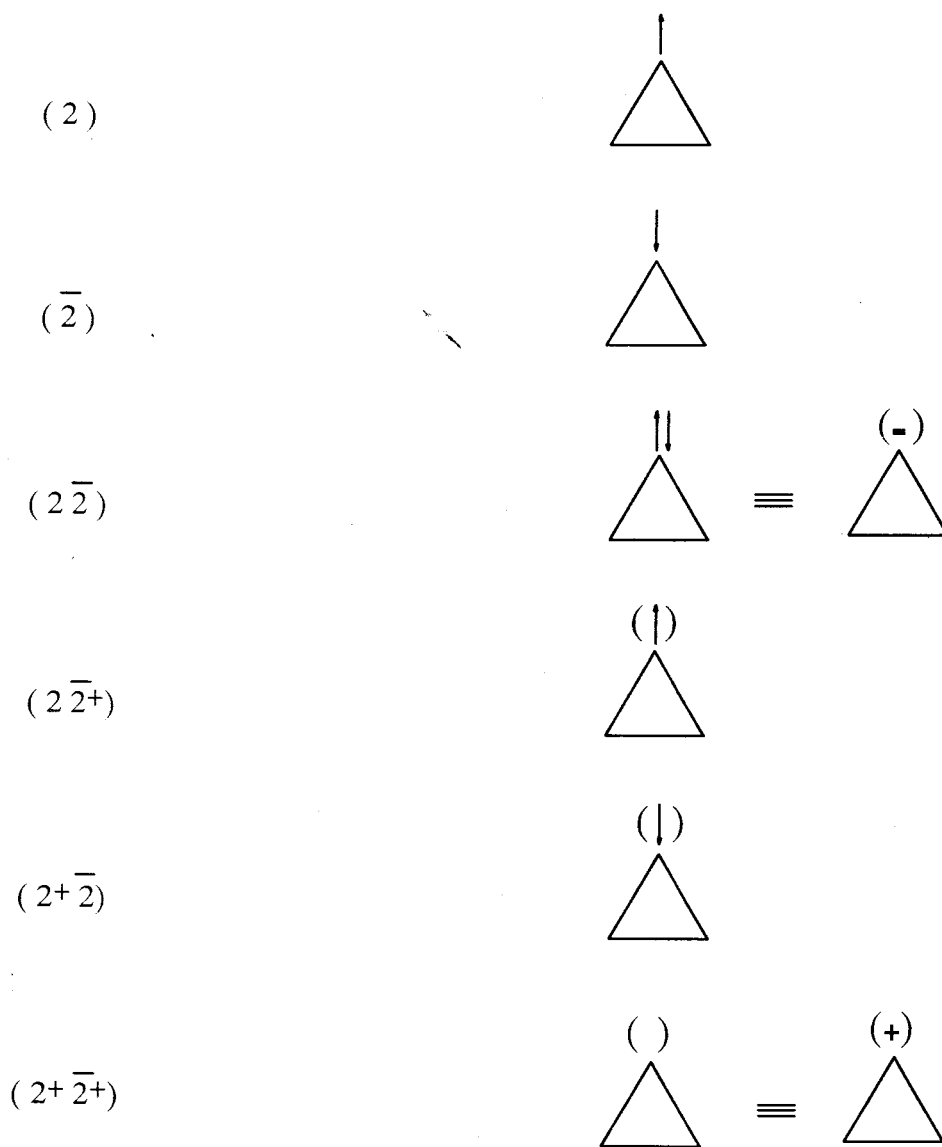


Figura I.2 Ejemplos de notación para algunos esquemas químicos del radical ciclopropenilo

electrón sobre el ASO beta 2", o bien $(1\bar{2}\bar{2})$, que representa "localizar simultáneamente un electrón en el ASO alfa 1, un segundo electrón sobre el ASO alfa 2 y un tercer electrón sobre el ASO beta 2".

La otra posibilidad consiste en definir un nuevo espacio muestral Ω^K que sea el conjunto de todas las posibles distribuciones de 3 electrones (2 alfa y 1 beta) entre los seis posibles ASOs (3 alfa y 3 beta) del radical ciclopropenilo. Todos los casos posibles se muestran en la Fig. I.3

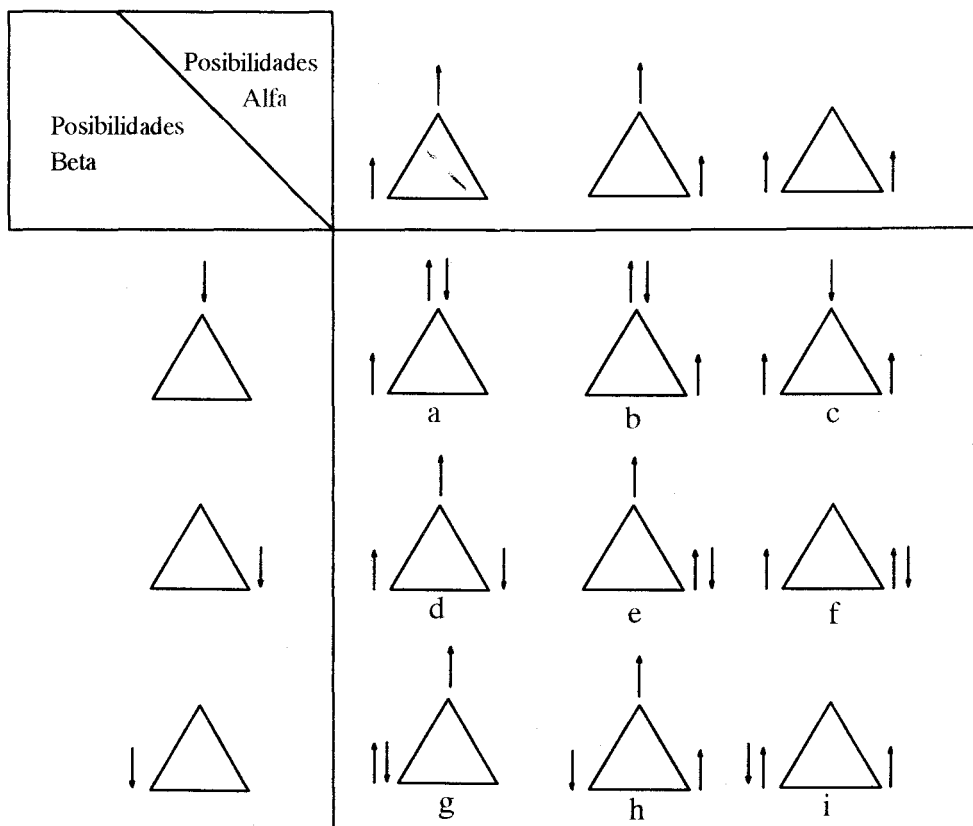


Figura I.3 Esquemas químicos de las distribuciones tomadas como ejemplo para el radical ciclopropenilo.

Por lo tanto a la vista de la Fig. I.3 tenemos que $\Omega^K = \{a, b, c, d, e, f, g, h, i\}$. En realidad, las distribuciones elementales de Ω^K no son más que las estructuras resonantes de VB clásicas⁹. A cada uno de los elementos de Ω^K , los denominamos tríadas. En general si el número de electrones

fuera F tendríamos como distribuciones elementales de $\Omega^{K'}$ las F -adas correspondientes (esto es para $F = 3$ tríadas, para $F = 4$ tétradas, . . ., etc.).

Evidentemente hay una relación clara entre los espacios muestrales Ω^K y $\Omega^{K'}$. Esta se pondrá de manifiesto en el próximo apartado, donde se establecerá una notación adecuada para tal relación y que ya hemos avanzado con las expresiones del tipo (1 $\bar{2}$) y (12 $\bar{2}$).

1.4.2 Las Distribuciones: Definiciones Básicas

En este punto se hacen necesarias determinadas definiciones básicas que nos permiten continuar nuestro desarrollo en la sistematización de los análisis de población. Salvo que se indique lo contrario, ilustraremos los ejemplos con los espacios muestrales del apartado 1.4.1:

$$\Omega^K = \{1, \bar{1}, 2, \bar{2}, 3, \bar{3}\} \quad \text{y} \quad \Omega^{K'} = \{a, b, c, d, e, f, g, h, i\}$$

a) Distribución Imposible y Distribución Segura: La distribución \emptyset representa una distribución imposible, que no se puede realizar jamás. Mientras que Ω^E representa una distribución segura, que siempre se realiza.

b) Distribución que implica a otra: Sean $A \subset B$ y $B \subset \Omega^E$ dos distribuciones posibles A y B . La realización de la distribución $A \subset B$ significa que de darse la distribución A entonces necesariamente se da también la distribución B .

Ejemplo: Sea $A, B \subset \Omega^{K'}$ tal que $A = \{\text{"localizar un electrón en el ASO 1 alfa, simultáneamente otro electrón en el ASO 2 alfa y simultáneamente otro electrón en el ASO 3 beta"}\}$ y $B = \{\text{"localizar un electrón en el ASO 2 alfa y simultáneamente ningún electrón en el ASO 2 beta, mientras el resto de los electrones están en cualquier parte del sistema"}\}$. Por lo tanto $A = \{d\}$ y $B = \{d, e, g, h\}$ es evidente que $A \subset B$. Esto es, si los electrones se encuentran en A (en la región "d" del espacio muestral $\Omega^{K'}$) implica que también se encuentran en B (en las regiones "d" ó en "e" ó en "g" ó en "h" del referido espacio muestral) que evidentemente es más general.

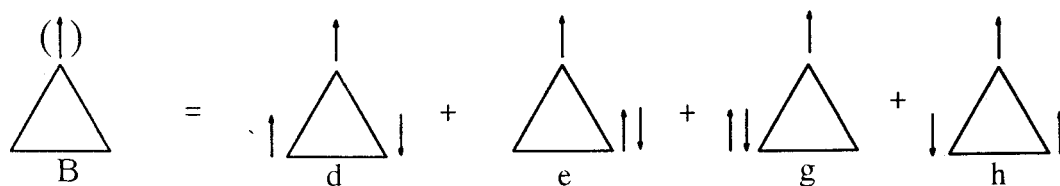


Figura I.4

c) Distribución Contraria: La distribución $\mathbf{C}_{\Omega^E} \mathbf{A}$ ó $\Omega^E\text{-A}$ (con $A \subset \Omega^E$) es la distribución contraria de A. La representamos por A^+ (ver nota a pie de página en 1.2) e implica que de darse A^+ no puede darse A y viceversa. Con objeto de adecuarnos a una notación que resulte lo más familiar posible en términos químicos, también emplearemos, más frecuentemente que otros, el símbolo A^+ para representar la distribución contraria de A. Esta última notación es especialmente útil cuando A es una distribución elemental, es decir $A \in \Omega^E$.

Ejemplo: Sea $A \subset \Omega^K$ tal que $A = \{ \text{"localizar un electrón en el ASO 2 alfa y el resto en cualquier parte del sistema"} \}$. Esto implica que la distribución A puede representarse por el conjunto de distribuciones elementales $A = \{a, b, d, e, g, h\}$. Por tanto la distribución A^+ es pues $A^+ = \{c, f, i\}$.

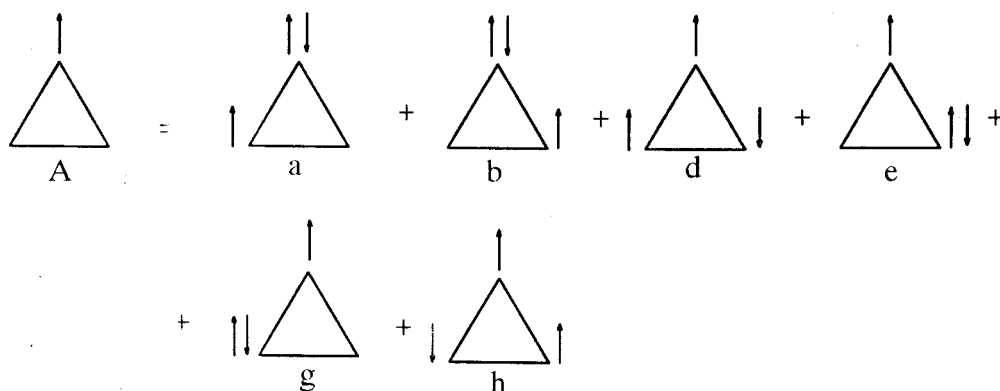


Figura I.5

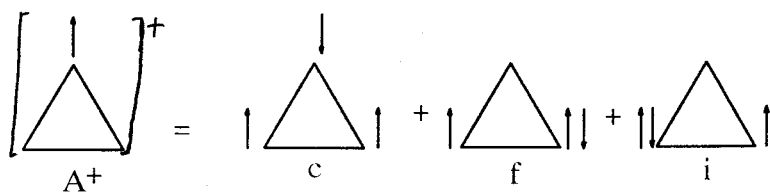


Figura I.6

d) Distribuciones simultáneas: Dos distribuciones $A, B \subset \Omega^E$ que pueden darse simultáneamente se representan por $A \cap B$.

Ejemplo: Sea $A, B \subset \Omega^K$ tales que $A = \{\text{"localizar un electrón en el ASO 2 alfa y el resto de los electrones en cualquier parte del sistema"}\}$ y $B = \{\text{"localizar un electrón en el ASO 2 beta y el resto de los electrones en cualquier parte del sistema"}\}$, es decir que $A = \{a, b, d, e, g, h\}$ y $B = \{a, b, c\}$ por tanto $A \cap B = \{b, c\}$ que representa la distribución "localizar un electrón en el ASO 2 alfa y simultáneamente otro electrón en el ASO 2 beta estando el tercer electrón en cualquier otra parte del sistema".

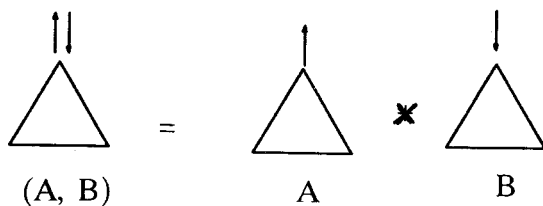


Figura I.7

Como este caso es especialmente interesante lo representamos de manera abreviada mediante la siguiente notación:

$$\forall A, B \subset \Omega^E: \quad A \cap B = (AB) \quad (7)$$

$$\forall A, B, C \subset \Omega^E: \quad A \cap B \cap C = (ABC) \quad (8)$$

y en general

$$\forall A_i \subset \Omega^E \ (i = 1, 2, \dots, m): \quad A_1 \cap A_2 \cap \dots \cap A_m = (A_1 A_2 \dots A_m) \quad (9)$$

Si las distribuciones A_i son elementos de un Ω^E que cumple el principio de exclusión entonces $(A_1 A_2 \dots A_m)$ representa la ocupación simultánea por m partículas de entre las N del sistema (con $m \leq N$) de A_1, A_2, \dots, A_m mientras que las restantes partículas, de haberlas, están en cualquier otra parte del sistema. Además si $m > N$ entonces $(A_1 A_2 \dots A_m)$ representa una distribución imposible. Esto se hace evidente ya que representa una distribución con más partículas que las que tiene el sistema.

e) Distribuciones incompatibles: Si $A, B \subset \Omega^E$ tales que $A \cap B = \emptyset$, entonces las distribuciones A y B no pueden darse simultáneamente y decimos que son distribuciones incompatibles.

Ejemplo: Sean $A, B \subset \Omega^K$ tal que $A = \{\text{"localizar un electrón en el ASO 2 alfa y simultáneamente no localizar ningún electrón en el ASO 2 beta"}\}$ y $B = \{\text{"localizar un electrón en el ASO 2 beta y simultáneamente no localizar ningún electrón en el ASO 2 alfa"}\}$, esto podemos traducirlo como $A = \{d, e, g, h\}$ y $B = \{c\}$, con lo cual obtenemos que $A \cap B = \emptyset$ que implica que son distribuciones incompatibles, como era de esperar.

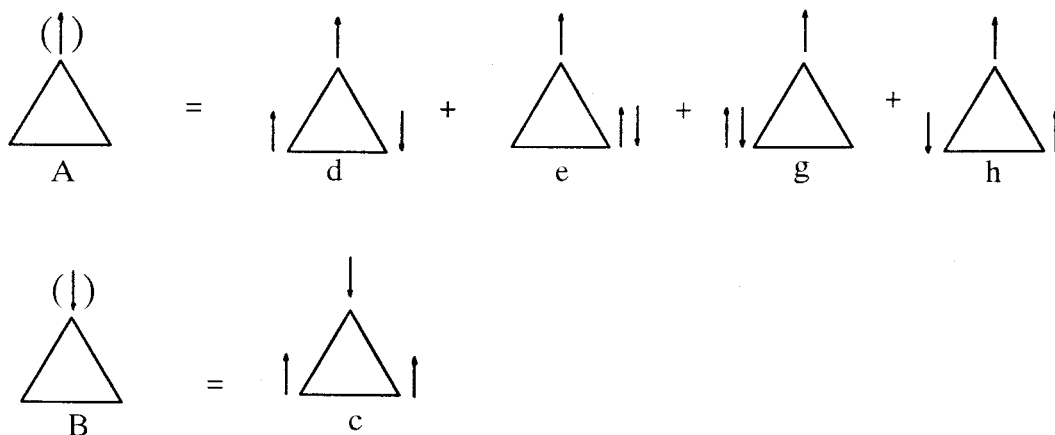


Figura I.8

f) Realización de al menos una distribución: Sean $A, B \subset \Omega^E$ entonces $A \cup B$ representa la realización de, al menos, una de las dos distribuciones^d A y/o B.

Ejemplo: Sean $A, B \subset \Omega^K$, tal que $A = \{a\}$ y $B = \{b\}$, entonces $A \cup B = \{a, b\}$. Esto representa a la distribución "localizar un electrón en el ASO 2 alfa y simultáneamente otro electrón en el ASO 2 beta".

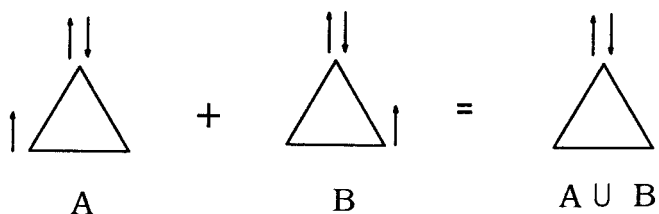


Figura I.9

^d En este trabajo es preciso aclarar que emplearemos la "o" como "o disyuntiva" y la "y b" para la "o conjuntiva". No obstante, en determinadas frases que usemos a modo de lenguaje coloquial, no distinguiremos entre ambas.

Al igual que para las distribuciones simultáneas, emplearemos una notación simplificada para $A \cup B$:

$$\forall A, B \subset \Omega^E: \quad A \cup B = \{A, B\} \quad (10)$$

$$\forall A, B, C \subset \Omega^E: \quad A \cup B \cup C = \{A, B, C\} \quad (11)$$

y en general

$$\forall A_i \subset \Omega^E \ (i = 1, 2, \dots, m): \quad A_1 \cup A_2 \cup \dots \cup A_m = \{A_1, A_2, \dots, A_m\} \quad (12)$$

Como $A^+ \subset \Omega^E$ es el complementario de A , entonces se cumple:

$$A \cup A^+ = \{A, A^+\} = \Omega^E \quad (13)$$

A esta última relación la denominamos complementaridad.

g) Distribuciones Alternativas: Sean $A, B \subset \Omega^E$ entonces $A \oplus B$ la definimos como $A \oplus B = (A \cap B^+) \cup (A^+ \cap B)$ o en notación abreviada $A \oplus B = \{(AB^+), (A^+B)\}$. Esta distribución representa la realización de las distribuciones A ó B , es decir una excluyendo a la otra.

Ejemplo: Sea $A = \{a, b, d, e, g, h\}$ y $B = \{a, b, c\}$ las distribuciones del ejemplo de la definición d). En este caso $A^+ = \{c, f, i\}$ y $B^+ = \{d, e, f, g, h, i\}$ por tanto $A \oplus B = \{c, d, e, g, h\}$.

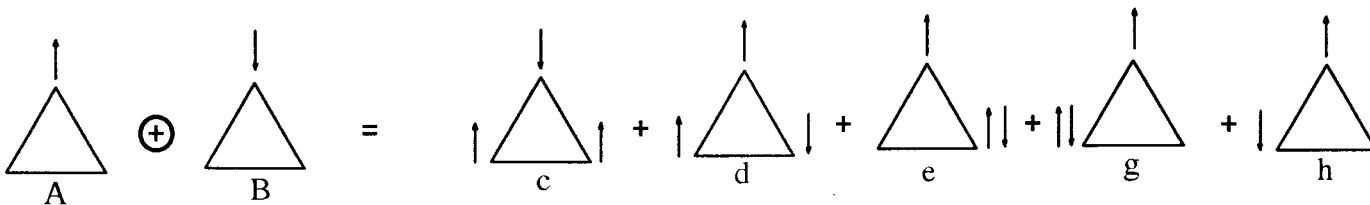


Figura I.10

h) Diferencia entre Distribuciones: Sean $A, B \subset \Omega^E$ entonces $A - B$ la definimos como $A - B = A \cap B^+$ y representa la realización de A y la no realización de B . A esta distribución la denominamos la diferencia entre A y B . La diferencia entre distribuciones no es evidentemente conmutativa y en general

$$A - B = A \cap B^+ \neq A^+ \cap B = B - A$$

por lo que $A - B \neq B - A$.

Teniendo en cuenta esta definición, podemos expresar las distribuciones alternadas como: $A \oplus B = \{(A - B), (B - A)\}$.

Ejemplo: Sea $A, B \subset \Omega^K$ tal que $A = \{d, e, g, h\}$ y $B = \{a, c\}$, entonces, $A^+ = \{a, b, c, f, i\}$ y $B^+ = \{b, d, e, f, g, h, i\}$ de aquí que $A - B = \{d, e, g, h\}$ y $B - A = \{a, c\}$.

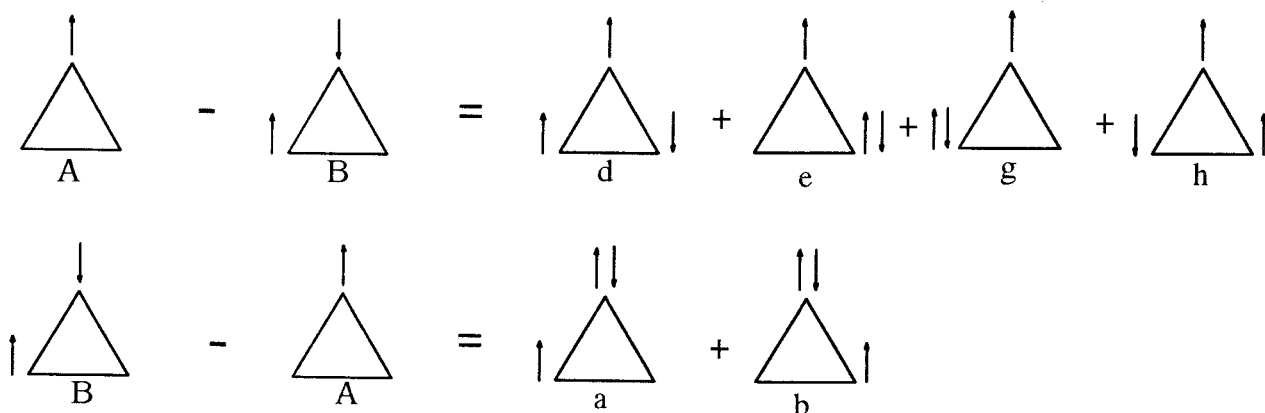


Figura I.11

i) Familia de distribuciones: Sea $\mathcal{F} \subset \Lambda$, al conjunto de distribuciones \mathcal{F} lo denominamos familia. Diremos que \mathcal{F} es una familia de medida si cumple:

- 1) $\forall A \in \mathcal{F}: A^+ \in \mathcal{F}$
- 2) $\forall A, B \in \mathcal{F}: A \cup B \in \mathcal{F}$

En determinados casos puede ser factible, incluso conveniente por simplicidad o claridad, el empleo de una familia de medida, \mathcal{F} , en lugar del

conjunto completo Λ .

Ejemplo: Sean las distribuciones $A, B, C, D \subset \Omega^K$ tales que $A = \{a, b\}$, $B = \{c\}$, $C = \{d, e, g, h\}$ y $D = \{f, i\}$ entonces si consideramos un nuevo espacio muestral $\Omega = \{A, B, C, D\}$, el sigma álgebra, \mathcal{F} , generado mediante la unión y la intersección por este espacio Ω , es una familia de medida del espacio inicial Ω^K .

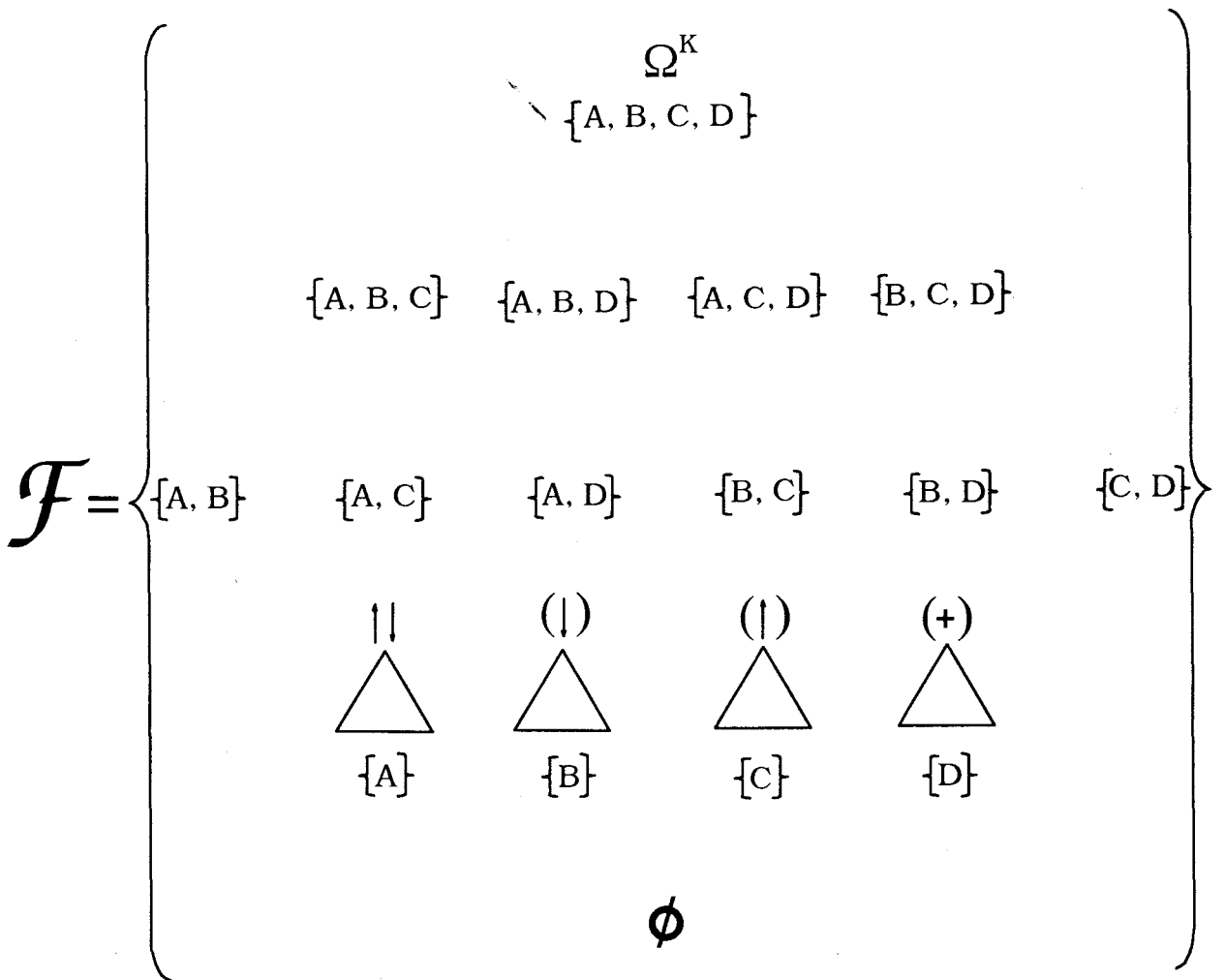


Figura I.12 Familia generada por el conjunto $\Omega = \{A, B, C, D\}$

1.4.3 Propiedades de las distribuciones de Población

Las distribuciones de población y sus probabilidades poseen propiedades factibles de ser demostradas. Estas propiedades surgen de la Teoría de la Probabilidad y del Álgebra ordinario. Por esta razón las más elementales se expondrán sin demostración (aunque pueden encontrarse en cualquier referencia apropiada sobre el tema¹) y las menos obvias se demostrarán.

Sean $A, B, C \in \Lambda$ entonces se cumple:

i)

$$p(\emptyset) = 0 \quad (14)$$

ii)

$$p(A^c) = 1 - p(A) \quad (15)$$

iii)

$$p(A) + p(B) = p(A \cap B) + p(A \cup B) \quad (16)$$

de donde

$$p(A \cap B) = p(A) + p(B) - p(A \cup B) \quad (17)$$

ó bien

$$p(A \cup B) = p(A) + p(B) - p(A \cap B) \quad (18)$$

Aplicando el principio de inclusión-exclusión¹⁰ podemos obtener una expresión general para las poblaciones de las uniones de distribuciones arbitrarias.

Sean $A_1, A_2, \dots, A_r \in \Lambda$, la probabilidad, p_r , de la unión de exactamente las r distribuciones viene dada por la expresión:

$$p_r = \sum_{i=1}^r (-1)^{i+1} s_i \quad (19)$$

donde $s_k = \sum p(A_{i_1} \dots A_{i_k})$ y el sumatorio se extiende sobre todos los k-uples ordenados (i_1, \dots, i_k) tales que $i_1 \neq \dots \neq i_k, k = 1, \dots, r$. Es decir:

$$s_1 = \sum_1 p(A_1), s_2 = \sum_{\substack{i, m \\ 1 < m}} p(A_i, A_m), \dots, s_r = p(A_1, \dots, A_r) \quad (20)$$

El número de sumandos de cada s_k es de $\frac{r!}{(r-k)!}$.

Además, $p(A_{i_1}, \dots, A_{i_k})$ es la probabilidad de que se den las distribuciones simultáneas A_{i_1}, \dots, A_{i_k} .

iv) $\forall B \subset A \in \Lambda$ se cumple:

$$p(B) \leq p(A) \quad (21)$$

v) Reunión de distribuciones mutuamente excluyente.

Sea $\{D_1, D_2, \dots, D_n\}$ una partición de Ω^E , tenemos:

$$A = (A \cap D_1) \cup (A \cap D_2) \cup \dots \cup (A \cap D_n) \quad (22)$$

por lo tanto

$$p(A) = p(AD_1) + p(AD_2) + \dots + p(AD_n) \quad (23)$$

Las propiedades vi) y vii) que se relacionan a continuación han sido previamente establecidas aplicando relaciones de anticonmutación¹¹ menos generales. Nosotros las demostraremos empleando el marco de la Teoría de Probabilidad.

vi) Sea $\Omega^E = \{1, 2, \dots, M\}$. A partir de la relación de complementaridad:

$$\begin{aligned} 1 \cup 1^+ &= \Omega^E \\ 2 \cup 2^+ &= \Omega^E \end{aligned} \quad (24)$$

Aplicando la intersección miembro a miembro:

$$\begin{aligned} (1 \cup 1^+) \cap (2 \cup 2^+) &= \Omega^E \Rightarrow \\ (1 \cap 2) \cup (1 \cap 2^+) \cup (1^+ \cap 2) \cup (1^+ \cap 2^+) &= \Omega^E \end{aligned}$$

Finalmente se obtiene:

$$\{(12), (12^+), (1^+2), (1^+2^+)\} = \Omega^E \quad (25)$$

Calculando las probabilidades, dado que todos los elementos de la izquierda son incompatibles (propiedad v):

$$p(12) + p(12^+) + p(1^+2) + p(1^+2^+) = 1 \quad (26)$$

Aplicando las relaciones de complementaridad para 3, 4, ..., M puede generalizarse este resultado fácilmente.

vii) Sean $A_1, A_2, \dots, A_r \in \Lambda$, a partir de la relación vi) aplicando la intersección miembro a miembro:

$$\begin{aligned} (A_1 A_2 \dots A_r) \cap \{(12), (12^+), (1^+2), (1^+2^+)\} &= (A_1 A_2 \dots A_r) \Rightarrow \\ \{(A_1 A_2 \dots A_r 12), (A_1 A_2 \dots A_r 12^+), (A_1 A_2 \dots A_r 1^+2), (A_1 A_2 \dots A_r 1^+2^+)\} &= \\ (A_1 A_2 \dots A_r) & \end{aligned}$$

Todos los pares del primer miembro son incompatibles. Por tanto reordenando y calculando probabilidades:

$$p(A_1 A_2 \dots A_r) = p(A_1 A_2 \dots A_r 12) + p(A_1 A_2 \dots A_r 12^+) + p(A_1 A_2 \dots A_r 1^+2) + p(A_1 A_2 \dots A_r 1^+2^+).$$

En general aplicando este método con $j_1, j_2, \dots, j_G \in \Omega^E$ obtenemos:

$$\begin{aligned} p(i_1 i_2 \dots i_F) &= p(i_1 i_2 \dots i_F j_1 j_2 \dots j_G) + \\ & p(i_1 i_2 \dots i_F j_1^+ j_2 \dots j_G) + \dots + \\ & p(i_1 i_2 \dots i_F j_1 j_2^+ \dots j_G) \end{aligned} \quad (27)$$

El número de sumandos en la Ec. (27) es de 2^G .

Esta propiedad puede expresarse gráficamente mediante los esquemas químicos.

Supongamos que podemos asignar un significado físico a los elementos de Ω^E , (de no ser así, no estaríamos ante un análisis de población) que puede ser, por ejemplo los ASOs de la molécula de benceno. Representemos $i_1 = p_1$, $i_2 = \bar{p}_1$, $j_1 = p_2$, y $j_2 = \bar{p}_2$ donde p_1 y p_2 son los AOs p_z de los átomos de carbono 1 y 2 respectivamente. Aplicando la Ec. (27)

$$p(i_1 i_2) = p(i_1 i_2 j_1 j_2) + p(i_1 i_2 j_1 j_2^+) + p(i_1 i_2 j_1^+ j_2) + p(i_1 i_2 j_1^+ j_2^+) \quad (28)$$

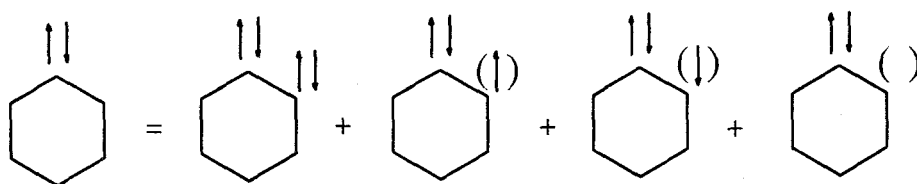


Figura I.13 Esquemas químicos del ejemplo para la propiedad vii.

viii) Relación entre carga (+) y (-).

Si $1, 2 \in \Omega^E$ son análogos espaciales, entonces la Ec.(28) puede interpretarse como la ocupación simultánea de dos funciones de espín α y β . Si esta ocupación se interpreta como una carga formal^e entonces $(1^+ 2^+)$ vendría a representar una carga formal opuesta (positiva si nos encontramos en el caso de que la anterior sea negativa y viceversa). Estas dos cargas están relacionadas:

^e En el caso de que las partículas sean electrones entonces estamos ante una carga negativa

$$p(1^+2^+) = p(1^+ \cap 2^+) = p(\{1, 2\}^+) \quad (29)$$

por la propiedad ii)

$$p(\{1, 2\}^+) = 1 - p(1 \cup 2) \quad (30)$$

y por la iii)

$$p(1 \cup 2) = p(1) + p(2) - p(1 \cap 2) = p(1) + p(2) - p(12) \quad (31)$$

sustituyendo en Ec. (30) y reordenando, obtenemos finalmente:

$$p(1^+2^+) - p(12) = 1 - p(1) - p(2) \quad (32)$$

Sea $\delta(12)$ la diferencia entre la carga la positiva y la negativa:

$$\delta(12) = p(1^+2^+) - p(12) = 1 - p(1) - p(2) \quad (33)$$

Esta relación es extremadamente útil. Nos permite determinar si es más probable la carga positiva o la negativa en una determinada parte del sistema (por ejemplo en un átomo de una molécula) a priori conociendo tan sólo las probabilidades monopartículas. En un sistema molecular estas probabilidades monopartículas son por ejemplo las cargas de Mulliken¹² (aunque como es bien sabido sólo bajo determinadas condiciones de ortogonalidad).

- si $\delta > 0$ la carga (+) es más probable.
- si $\delta = 0$ igualdad de posibilidades.
- si $\delta < 0$ la carga (-) o *hueco* es más probable.

Ejemplo: Supongamos que hemos realizado un análisis monoeléctrico del formaldehído mediante algún método que nos ha permitido asignar como probabilidades monoeléctricas las siguientes:

$$p(1) = p(2) = 0.353$$

donde 1 y 2 representan los orbitales p_z α y β respectivamente del átomo de C. Se tiene:

$$\delta(12) = 1 - 0.353 - 0.353 = +0.294$$

Este resultado arroja una mayor probabilidad de existencia de $C^+ - O$ frente a $C^- - O$, lo que entra dentro de la lógica química más elemental. De hecho este resultado ha sido obtenido mediante los cálculos empleados en el Capítulo II con una base 6-31G*. Los valores $p(12) = 0.079$ y $p(1^+2^+) = 0.373$ confirman el resultado y la interpretación.

El resultado puede generalizarse fácilmente a cualquier par de distribuciones $A, B \subset \Omega^E$:

$$\delta(AB) = p(A^+B^+) - p(AB) = 1 - p(A) - p(B) \quad (34)$$

Esta última expresión representa una relación entre las distribuciones compuestas de (AB) y las distribuciones individuales A y B.

1.4.4 Independencia de las Distribuciones

La independencia de sucesos es una de las nociones más importantes en la Teoría de la Medida y la Probabilidad^{1-4, 10}. En nuestro campo de investigación tiene especial interés a la hora de interpretar los resultados. Por esta razón se desarrollan a continuación las definiciones y resultados necesarios.

Sean $A, B \in \Lambda$ y $p(A), p(B)$ sus probabilidades. Definimos la probabilidad condicional de B dado que ha sucedido A, $p(B|A)$ por:

$$p(B|A) = \frac{p(A \cap B)}{p(A)} = \frac{p(AB)}{p(A)} \quad (35)$$

Decimos que las distribuciones A y B son independientes si:

$$p(AB) = p(A) p(B) \quad (36)$$

Si $p(A) > 0$ esta definición es equivalente a:

$$p(B|A) = p(B) \quad (37)$$

La definición de independencia para n distribuciones ($n > 2$) A_1, A_2, \dots, A_n , podemos expresarla de la siguiente forma: decimos que las n distribuciones son mutuamente independientes si, para cualquier m , $2 \leq m \leq n$, y para cualquier combinación de números naturales distintos $j_1, \dots, j_m \leq n$, la probabilidad de intersección de las distribuciones $A_{j_1}, A_{j_2}, \dots, A_{j_m}$ es igual al producto de sus probabilidades:

$$p(A_{j_1} A_{j_2} \dots A_{j_m}) = p(A_{j_1}) p(A_{j_2}) \dots p(A_{j_m}) \quad (38)$$

Generalizando el concepto de probabilidad condicional obtenemos para cualquier conjunto de distribuciones (independientes o no):

$$p(A_{j_1} A_{j_2} \dots A_{j_m}) = p(A_{j_1} | A_{j_2} \dots A_{j_m}) p(A_{j_2} | A_{j_3} \dots A_{j_m}) \dots p(A_{j_m}) \quad (39)$$

Por tanto, si m distribuciones son mutuamente independientes, la probabilidad condicional de cada distribución, dado que ha ocurrido cualquier combinación de las otras distribuciones, es en realidad una probabilidad "incondicional".

Por otra parte, podemos dar otra definición de independencia menos restrictiva que en ocasiones es útil. Decimos que las distribuciones A_1, A_2, \dots, A_n , son independientes dos a dos si cualquier par de estas distribuciones A_i, A_j , $i \neq j$, son independientes. Lógicamente, las distribuciones mutuamente independientes lo son también dos a dos, pero no a la inversa.

En el contexto de una teoría axiomática del análisis de población, una definición más apropiada de independencia puede ser la siguiente: sea (Ω^E, Λ, p) un espacio poblacional. Primero definimos la independencia de las familias de distribuciones. Las familias $\mathcal{F}_1, \dots, \mathcal{F}_n$ decimos que son independientes (relativos a p) si cualesquiera n distribuciones $A_1 \in \mathcal{F}_1, \dots, A_n \in \mathcal{F}_n$ son mutuamente independientes (en el sentido dado anteriormente). Las familias \mathcal{F}_s ($s \in S$, donde

S es un conjunto arbitrario de índices) decimos que son independientes si, para cualquier entero $n \geq 2$ y cualquier combinación distinta $s_1, \dots, s_n \in S$, las familias $\mathcal{F}_{s_1} \dots \mathcal{F}_{s_n}$ son independientes. La independencia de las distribuciones $A_k, 1 \leq k \leq n$ es equivalente a la independencia de las familias:

$$\mathcal{F}_k = \{\emptyset, A_k, A_k^+, \Omega^E\}$$

Sobre estas definiciones de independencia se pueden establecer modelos ideales de sistemas cuyo comportamiento se prevea independiente o próximo a serlo. También podemos tener como objetivo tan sólo el realizar comparaciones entre los sistemas reales y sistemas ideales independientes.

En el caso de que las distribuciones $A, B \in \Lambda$ sean independientes, hemos visto que sus probabilidades $p(A), p(B)$ no se ven afectadas por la ocurrencia de alguna de ellas. No obstante, en el caso de ser distribuciones no independientes, es decir *dependientes*, decimos que la dependencia es *positiva* de B respecto de A, si la ocurrencia de la distribución A implica un aumento de $p(B|A)$. En caso contrario decimos que la dependencia de B respecto de A es *negativa*.

Como ejemplo de dependencia positiva de B respecto de A podemos citar dos distribuciones $A, B \in \Lambda$ tales que $A \subset B$. En tal caso se da:

$$p(B|A) = \frac{p(AB)}{p(A)} = \frac{p(A)}{p(A)} = 1 \quad (40)$$

que evidentemente es el máximo valor que puede tener $p(B|A)$ en virtud de los axiomas de definición de p.

Por el contrario, como ejemplo de dependencia negativa de B con respecto a A tenemos dos distribuciones $A, B \in \Lambda$ tales que $A = B^+$. Se cumple entonces:

$$p(B|A) = \frac{p(AB)}{p(A)} = \frac{p(B^+B)}{p(B^+)} = \frac{p(\emptyset)}{p(B^+)} = 0 \quad (41)$$

Este resultado es el menor de los posibles para $p(B|A)$.

1.4.4.1 Sistemas independientes.

La noción de independencia de dos o más distribuciones entre sí ha quedado claramente establecida. Si en un espacio poblacional, (Ω^E, Λ, π) , todas sus distribuciones son mutuamente independientes, entonces la probabilidad de la intersección de las distribuciones i_1, i_2, \dots, i_F y $j_1^+, j_2^+, \dots, j_G^+$, es obviamente:

$$\pi(i_1 i_2 \dots i_F j_1^+ j_2^+ \dots j_G^+) = \pi(i_1) \pi(i_2) \dots \pi(i_F) \pi(j_1^+) \pi(j_2^+) \dots \pi(j_G^+) \quad (42)$$

dado que $\pi(j_k^+) = 1 - \pi(j_k)$ entonces la probabilidad de las intersecciones queda perfectamente determinada a partir de las probabilidades de las distribuciones i_1, i_2, \dots, i_F y j_1, j_2, \dots, j_G .

Si Ω^E cumple el principio de exclusión, entonces todas las distribuciones de Λ pueden determinarse sin ambigüedad a partir de las poblaciones monopartículas de los elementos de Ω^E (distribuciones elementales). Esta propiedad implicaría en un sistema molecular, descrito a partir de una función de onda de orbitales localizados, que la probabilidad de cualquier estructura resonante, dependerá exclusivamente de las probabilidades de las poblaciones monoeléctricas (ocupación de los AOs) y su forma funcional será la dada por la Ec. (42).

1.4.5 Interpretación de las probabilidades condicionales. Hueco de Fermi y de Coulomb.

Las probabilidades condicionales definidas en 1.4.4 no han sido interpretadas. De hecho la interpretación depende de cada sistema y del espacio poblacional que se defina. Vamos a centrar nuestra interpretación en el sistema definido en 1.3 siendo las partículas electrones con un espacio poblacional (Ω^K, Σ, p) . Donde $\Omega^K = \{\phi_\mu^t\}$ representa un conjunto de ASOs localizados usuales y Σ es el conjunto de todos los posibles subconjuntos de Ω^K . Además imponemos como

condición que la suma de todas las probabilidades de las distribuciones elementales sea N (el número de electrones del sistema) con objeto de garantizar un paralelismo entre nuestras conclusiones y los análisis de población más frecuentemente empleados (por ejemplo tipo Mulliken¹²). Al imponer esta condición obtenemos así, formalmente no una *probabilidad* sino una *medida*. En realidad las razones por las que surge esta *medida* en lugar de la *probabilidad* son más profundas. Aunque no entraremos en todos los detalles, sí diremos que tienen su origen en que realmente estamos tratando los elementos del espacio Ω^K como "simples" cuando realmente son distribuciones compuestas de otro espacio poblacional cuyas distribuciones elementales son todos los subconjuntos de orden N de Ω^K . De cualquier modo y debido a esta ligadura tan estrecha entre medida y probabilidad en el caso que nos ocupa, emplearemos indistintamente ambos términos.

La función $p_s(k_i)$ o más brevemente $p_s(i)$, es la probabilidad de encontrar un electrón de espín "s" ($s = \alpha$ ó β) en el orbital atómico de espín $k_i \in \Omega^K$ (con $i = 1, 2, \dots, M/2$). Siendo M el número total de orbitales atómicos. La función $p_1(i)$ es la probabilidad de encontrar un electrón en el AO "i" sin tener en cuenta su espín. Esta probabilidad está dada por:

$$p_1(i) = p_\alpha(i) + p_\beta(i) \quad (43)$$

La función $p_{st}(i j)$ especifica la probabilidad de encontrar simultáneamente un electrón de espín "s" en el AO "i" y otro electrón de espín "t" en el AO "j". Por otra parte, la probabilidad, $p_2(i j)$, de encontrar un electrón en el AO "i" y otro en el AO "j", sin tener en cuenta cuales son sus espines, está dada por:

$$p_2(i j) = \sum_{s = \alpha, \beta} \sum_{t = \alpha, \beta} p_{st}(i j) \quad (44)$$

La influencia que ejerce un electrón con espín "t" en el AO "j" sobre la probabilidad de encontrar un electrón con espín "s" en el AO "i" está dada por la probabilidad condicional:

La probabilidad condicional para encontrar un electrón en "i" con cualquier

$$p_{st}(i|j) = \frac{p_{st}(i, j)}{p_t(j)} \quad (45)$$

espín, dada la presencia de un electron en "j" que también tenga cualquier espín, está dada por:

$$p_2(i|j) = \frac{p_2(i, j)}{p_1(j)} \quad (46)$$

Debido a las repulsiones coulombicas entre pares de electrones, las probabilidades condicionales $p_2(i|j)$ y $p_{st}(i|j)$ tienden a ser menores que las probabilidades monoeléctricas $p_1(i)$ y $p_s(i)$ cuando "i" y "j" se encuentran en promedio próximos entre sí. La disminución resultante de la probabilidad de encontrar un electrón en las proximidades del AO "j" decimos que es un agujero de correlación^{13,14,15}. La magnitud de este agujero de correlación para un electrón de espín "s" en el AO "i" ante la presencia de un electrón de espín "t" en el AO "j" viene dada por:

$$\Delta_{st}(i|j) = p_s(i) - p_{st}(i|j) \quad (47)$$

De la misma forma, la magnitud del hueco de correlación para un electrón con cualquier espín en el AO "i" ante la presencia de un segundo electrón también con cualquier espín en "j" esta dada por:

$$\Delta_2(i|j) = p_1(i) - p_2(i|j) \quad (48)$$

La Ec. (48) especifica el hueco de correlación para pares de electrones tanto con espines paralelos como antiparalelos. EL efecto de intercambio, sin embargo, actúa sólo sobre parejas de electrones del mismo espín. En consecuencia, los efectos de correlación representados por $\Delta_{\alpha\beta}$ y $\Delta_{\beta\alpha}$ son enteramente el resultado de interacciones coulombicas, y estas funciones pueden ser identificadas como huecos de Coulomb.¹³⁻¹⁶

Los huecos de correlación $\Delta_{\alpha\alpha}$ y $\Delta_{\beta\beta}$ representan la interacción entre pares de electrones del mismo espín e incluyen tanto la influencia de la correlación de intercambio como de la interacción coulombica. Estas funciones las podemos definir

como los huecos de Fermi^{8,12,13-17} para el estado cuántico representado por la función de onda Ψ . El hueco de correlación sin espines definido por la Ec. (48) representa una mezcla entre el hueco de Coulomb y el de Fermi. Los efectos del intercambio electrónico, sin embargo, son generalmente mayores que los de las repulsiones coulombicas. Por lo tanto, este hueco de correlación sin espines tiende a ser dominado por el hueco de Fermi.

En el caso de las funciones de onda Hartree-Fock, o de cualquier otra función de onda compuesta de un sólo determinante de Slater, el hueco de Coulomb $\Delta_{\alpha\beta}$ o $\Delta_{\beta\alpha}$ desaparece para todos los valores de "i" y de "j", indicando la independencia de los conjuntos de funciones de base α y β . En estos casos, el hueco de correlación sin espines, es un promedio de los huecos de Fermi $\Delta_{\alpha\alpha}$ y $\Delta_{\beta\beta}$, que representan sólo los efectos de la correlación de intercambio.

En el caso de un estado electrónico singulete, o cualquier otro estado electrónico con $M_S = 0$, las distribuciones de electrones con espines α son idénticas a aquellas de electrones con espines β y por lo tanto también lo son sus probabilidades. Consecuentemente, $p_\alpha(i) = p_\beta(i)$. Igualmente $\Delta_{\alpha\beta} = \Delta_{\beta\alpha}$, y $\Delta_{\alpha\beta} = \Delta_{\beta\alpha}$. En este caso, el hueco de correlación sin espines es simplemente la suma de los huecos de Coulomb y de Fermi:

$$\Delta_2(i|j) = \Delta_{\alpha\alpha}(i|j) + \Delta_{\alpha\beta}(i|j) \quad (49)$$

Además, si este estado está representado por una función de onda de un sólo determinante tales como cualquier función de onda SCF a capa cerrada, entonces el hueco de correlación sin espines puede ser identificado como el hueco de Fermi correspondiente.

Los huecos de Fermi y de Coulomb tal como los hemos definido son funciones de un sólo electrón en un sólo AO "i" que dependen paraméricamente de la localización de un segundo electrón en un segundo AO "j". A este segundo electrón lo llamaremos electrón de prueba¹³⁻¹⁵, y al segundo AO lo llamaremos orbital atómico de prueba o simplemente AO de prueba.

Si sumamos sobre todos los valores de "i", los huecos de Coulomb dan como resultado cero. Esto es una consecuencia evidente de imponer como condición que la suma de todas las probabilidades (más correctamente *medidas*) de las

distribuciones elementales sea N (el número de electrones) y de las propiedades de las matrices densidad establecidas por Löwdin^{2, 5(a)}.

$$\sum_i \Delta_{\alpha\beta}(i|j) = \sum_i p_{\alpha}(i) - \sum_i p_{\alpha\beta}(i|j) = N - N = 0 \quad (50)$$

Este resultado refleja una cancelación entre regiones donde el hueco de Coulomb es positivo, usualmente para "i" próximos a "j", y las regiones donde el hueco de Coulomb es negativo.

Esto corresponde a las regiones donde la probabilidad condicional se ve disminuida o aumentada comparada con $p_{\alpha}(i)$ o $p_{\beta}(i)$ y representa la extensión en que el primer electrón en "i" es empujado lejos del electrón de prueba en el AO de prueba.

La suma de todos los huecos de Fermi por un lado o de los huecos de correlación compuestos $\Delta_2(i|j)$ por otro lado, da como resultado un valor de uno. Nuevamente este resultado se demuestra a partir de las propiedades de las matrices densidad. Puesto que todas las probabilidades p_{α} suman N y las $p_{\alpha\alpha}$ suman $N - 1$ por las mismas razones expuestas para la suma de los huecos de Coulomb.

$$\sum_i \Delta_{\alpha\alpha}(i|j) = \sum_i p_{\alpha}(i) - \sum_i p_{\alpha\alpha}(i|j) = N - (N - 1) = 1 \quad (51)$$

El resultado es completamente análogo para los huecos $\Delta_{\beta\beta}$. Por lo tanto, en lugar de empujar lejos simplemente a los otros electrones, como sucede con los huecos de Coulomb, los huecos de Fermi parecen eliminar por completo las probabilidades de existencia de uno de los electrones del sistema. Esta pérdida de probabilidad representa la contribución del electrón de prueba en el orbital de prueba. El hueco de Fermi toma una forma especialmente simple para una función de onda de dos electrones de un estado singulete, tal como pudiera ser el estado fundamental del catión de litio o la molécula de hidrógeno. Las funciones de probabilidad bielectrónica $p_{\alpha\alpha}(i|j)$ y $p_{\beta\beta}(i|j)$ para estas funciones de onda desaparecen, ya que no hay más que un electrón de cada espín. Si el AO de un electrón se especifica, la probabilidad de encontrar cualquier otro del mismo espín

en cualquier parte es cero. En este caso, el hueco de Fermi viene dado por:

$$\Delta_{\alpha\alpha}(\mathbf{i}|\mathbf{j}) = \Delta_{\beta\beta}(\mathbf{i}|\mathbf{j}) = \mathbf{p}_{\alpha}(\mathbf{i}) \quad (52)$$

que es independiente de "j". Este resultado es válido para las funciones de onda correlacionadas así como para las funciones de onda SCF a capa cerrada para estos estados.

Este es un caso límite del comportamiento encontrado en grandes sistemas atómicos y moleculares. Para un par de electrones totalmente aislados, el hueco de Fermi debe ser completamente independiente de la posición del electrón de prueba. Esto sugiere que si el hueco de Fermi en un sistema grande es casi independiente de la posición del electrón de prueba cuando el orbital de prueba se encuentra centrado en una determinada región del sistema, entonces, tal región debe ser ocupada por un electrón que está relativamente aislado del resto de los electrones.

1.4.5.1 Un intento de análisis energético

Es posible definir una representación natural de los huecos de correlación en el espacio $X^{13-15,18}$:

$$\Delta_{\alpha}(\vec{\mathbf{r}}_1|\vec{\mathbf{r}}_2) = \sum_{\mu} n_{\mu}^{(st)}(\vec{\mathbf{r}}_2) |g_{\mu}^{(st)}(\vec{\mathbf{r}}_1; \vec{\mathbf{r}}_2)|^2 \quad (53)$$

donde $\vec{\mathbf{r}}_1$ y $\vec{\mathbf{r}}_2$ son los vectores de posición del primer y segundo electrón respectivamente. Las funciones $g_{\mu}^{(st)}$ son los orbitales naturales (en el sentido de Löwdin) del hueco de correlación, y las cantidades $n_{\mu}^{(st)}$ son los números de ocupación correspondientes de dichos orbitales.

Igualmente podemos expresar en el espacio X el hueco de correlación sin espines:

$$\Delta_2(\vec{\mathbf{r}}_1|\vec{\mathbf{r}}_2) = \sum_{\mu} n_{\mu}^{(c)}(\vec{\mathbf{r}}_2) |g_{\mu}^{(c)}(\vec{\mathbf{r}}_1; \vec{\mathbf{r}}_2)|^2 \quad (54)$$

donde las funciones $g_\mu^{(c)}$ y $n_\mu^{(c)}$ tienen un significado totalmente análogo relativas al hueco de correlación sin espines.

Los números de ocupación para los huecos de Fermi, $\Delta_{\alpha\alpha}$ y $\Delta_{\beta\beta}$ y los correspondientes al hueco de correlación compuesto suman uno, mientras que los de los huecos de Coulomb, $\Delta_{\alpha\beta}$ y $\Delta_{\beta\alpha}$, suman cero.

Los números de ocupación del hueco de Fermi y del hueco de correlación compuesto para una función SCF a capa cerrada son todos nulos excepto uno que vale la unidad. En este caso, la representación natural del hueco de Fermi es el cuadrado del valor absoluto del orbital de Fermi¹³⁻¹⁵:

$$\Delta_2(\vec{r}_1 | \vec{r}_2) = |f(\vec{r}_1; \vec{r}_2)|^2 \quad (55)$$

y los orbitales de Fermi vienen dados por:

$$f(\vec{r}_1; \vec{r}_2) = \sqrt{\frac{2}{\rho(\vec{r}_2)}} \sum_i g_i(\vec{r}_1) g_i(\vec{r}_2) \quad (56)$$

donde $\rho(\vec{r}_2)$ es la matriz densidad de primer orden para el electrón dos y los orbitales $g_i(\vec{r})$ son los orbitales moleculares SCF canónicos o cualquier conjunto relacionado con ellos mediante una transformación unitaria (evidentemente en este caso corregidos por un factor de escala que estaría incluido dentro del orbital). El orbital de Fermi $f(\vec{r}_1; \vec{r}_2)$ es una función de \vec{r}_1 que depende paramétricamente de la posición del electrón de prueba localizado por \vec{r}_2 .

El hueco de Fermi en un gas de electrones libres de densidad uniforme se supone que sigue el movimiento del electrón de prueba. Este se expresa en el espacio X como¹⁴:

$$\Delta_2(\vec{r}_1 | \vec{r}_2 + \vec{s}) = \Delta_2(\vec{r}_1 - \vec{s} | \vec{r}_2) \quad (57)$$

Si el hueco de Fermi en una molécula siguiera al electrón de prueba de la misma manera, entonces podríamos definir una función llamada función de movilidad del hueco de Fermi que vendría dada en el espacio X por:

$$\mathbf{T}(\mathbf{r}) = T_x(\mathbf{r}) + T_y(\mathbf{r}) + T_z(\mathbf{r}) \quad (58)$$

donde

$$T_v(\mathbf{r}) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left[1 - \frac{\langle f(\vec{t}; \mathbf{r}) | f(\vec{t} - \epsilon \vec{s}; \mathbf{r}) \rangle_t}{\epsilon^2} \right] \quad v = x, y, z \quad (59)$$

y el vector \vec{s} es un vector unitario definido por la coordenada "v".

Cuando se evalúa este límite, se encuentra que $\mathbf{T}(\mathbf{r})$ es la energía cinética del hueco de Fermi.

$$\mathbf{T}(\mathbf{r}) = \langle f(\vec{t}; \mathbf{r}) | -\frac{1}{2}\nabla^2 | f(\vec{t}; \mathbf{r}) \rangle_t \quad (60)$$

La energía cinética del hueco de Fermi puede expresarse en términos de un conjunto de SCF MOs por combinación de la Ec. (56) y (60). El resultado en el espacio X es:

$$\mathbf{T}(\mathbf{r}) = \left[\frac{2}{\rho(\mathbf{r})} \right] \sum_i \sum_j g_i(\mathbf{r}) g_j(\mathbf{r}) T_{ij} \quad (61)$$

Para obtener la expresión de T en el espacio K es necesario integrar sobre todos los valores de \mathbf{r} , entonces $\mathbf{T}(\mathbf{r})$ proporciona la energía cinética total de los electrones dentro de la molécula:

$$\int \mathbf{T}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 2 \sum_i T_{ii} = T \quad (62)$$

Si expandimos g_i en términos de una combinación lineal de AOs:

$$g_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (63)$$

entonces usando las Ec. (62) y (63)

$$2 \sum_i T_{ii} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} 2 \sum_i c_{\mu i}^* c_{\nu i} \langle \phi_{\nu} | (-\frac{1}{2}\nabla^2) | \phi_{\mu} \rangle = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \tau_{\mu\nu} \quad (64)$$

donde

$$\tau_{\mu\nu} = 2 \sum_i c_{\mu i}^* c_{\nu i} \langle \phi_\mu | (-\frac{1}{2} \nabla^2) | \phi_\nu \rangle \quad (65)$$

ahora podemos hacer una partición tipo "Mulliken" de la energía cinética electrónica. Así al AO "k" podemos asociarle la energía cinética siguiente:

$$T(\mathbf{k}) = \tau_{\mathbf{k}\mathbf{k}} + \sum_{\mu > \nu} \sum \tau_{\mu\nu} \quad (66)$$

Por lo tanto $T(\mathbf{k})$ es la representación en el espacio K de T .

Por otra parte, la sensibilidad del hueco de Fermi a la posición del electrón de prueba dada por una función de onda SCF a capa cerrada, se mide por la siguiente función de movilidad del hueco de Fermi¹⁴:

$$\mathbf{F}(\vec{\mathbf{r}}) = \mathbf{F}_x(\vec{\mathbf{r}}) + \mathbf{F}_y(\vec{\mathbf{r}}) + \mathbf{F}_z(\vec{\mathbf{r}}) \quad (67)$$

donde

$$F_v(\vec{\mathbf{r}}) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left[1 - \frac{\langle f(\vec{\mathbf{t}}; \vec{\mathbf{r}}) | f(\vec{\mathbf{t}}; \vec{\mathbf{r}} + \epsilon \mathbf{S}) \rangle_{\vec{\mathbf{t}}}}{\epsilon^2} \right] \quad \mathbf{v} = \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z} \quad (68)$$

Esta función de movilidad del hueco de Fermi puede expresarse en términos de SCF MOs por combinación de las Ec. (56) y (68). El resultado es:

$$F_v(\vec{\mathbf{r}}) = \left(\frac{2}{\rho(\vec{\mathbf{r}})} \right) \sum_{i > j} \left[\mathbf{g}_i \frac{\partial \mathbf{g}_j}{\partial \mathbf{v}} - \mathbf{g}_j \frac{\partial \mathbf{g}_i}{\partial \mathbf{v}} \right]^2 \quad (69)$$

Si fuéramos capaces de expandir $\mathbf{F}(\vec{\mathbf{r}})$ en términos de AOs localizados como hemos hecho con $\mathbf{T}(\vec{\mathbf{r}})$ entonces podríamos realizar análisis energéticos de extraordinario interés. Lo cierto es que esta expansión no la hemos desarrollado y dejamos la cuestión abierta. Sin embargo, supongamos que se ha conseguido el valor de $F(\mathbf{k})$ para el orbital "k", entonces podemos calcular la diferencia entre $F(\mathbf{k})$ y $T(\mathbf{k})$.

$$D_T(\mathbf{k}) = F(\mathbf{k}) - T(\mathbf{k}) \quad (70)$$

Las regiones donde k está localizado y sea $D_T(k) < 0$ representan regiones donde los electrones están tan aislados como negativo sea el valor de $D_T(k)$. Las regiones donde sea $D_T(k) > 0$ separan a dos regiones donde $F(k) < T(k)$ e implica que estas dos últimas están fuertemente aisladas. Estos resultados pueden potenciar el valor de un análisis de población dándole un respaldo energético.

1.5 CONCLUSIONES

Como resultado final de lo expuesto hasta aquí podemos extraer las conclusiones siguientes:

- La aplicación de una sólida teoría matemática como la de la Probabilidad y la Medida proporciona un marco riguroso al desarrollo de los análisis de población.
- Todos los análisis de población actuales pueden expresarse en términos de espacios poblacionales (Ω, Λ, μ) .
- Determinadas propiedades particulares demostradas a partir de los operadores de segunda cuantización pueden generalizarse y demostrarse de manera alternativa a partir del principio de inclusión-exclusión.
- Relaciones relevantes entre los elementos de los espacios poblacionales pueden representarse mediante esquemas químicos que formalizan la idea intuitiva química de los sistemas moleculares y sistemas asociados.

1.6 APÉNDICE I.A: Cambio de Base en la Función de Onda de Orbitales Moleculares $\Psi(\text{MO})$

Sea $\Psi(\text{MO})$, la función de onda de MO usual:

$$|\Psi(\text{MO})\rangle = \sum_{\text{I}} \text{D}_{\text{I}} |\text{I}\rangle \quad (\text{I.A.1})$$

donde I son los determinantes de Slater contruidos sobre los MOs iniciales ψ_i :

$$\psi_i = \sum_{\text{m}} a_{mi} \chi_{\text{m}} \quad (\text{I.A.2})$$

donde χ_{m} son los AOs del SCF (o cualquier otra función monoeléctronica)^f. Supongamos que se desea expresar $\Psi(\text{MO})$ en términos de otra nueva base de AOs, $\{\phi_n\}$ en lugar de $\{\chi_{\text{m}}\}$ que están relacionadas entre sí por la siguiente expresión:

$$\phi_n = \sum_{\text{m}} b_{mn} \chi_{\text{m}} \quad (\text{I.A.3})$$

Sea $\Psi'(\text{MO})$ la nueva función de onda deslocalizada en la nueva base:

$$|\Psi'(\text{MO})\rangle = \sum_{\text{I}'} \text{D}_{\text{I}'} |\text{I}'\rangle \quad (\text{I.A.4})$$

que es una combinación lineal de determinantes de Slater, I' , contruidos sobre la base de las funciones monoeléctronicas, ψ_i' :

$$\psi_i' = \sum_{\text{n}} c_{ni} \phi_n \quad (\text{I.A.5})$$

^f En este apéndice emplearemos la abreviatura AO para representar tanto a los orbitales atómicos del SCF como cualquier otro conjunto de funciones que den lugar a una expansión de los ψ_i en forma de combinación lineal.

Si no se desea afectar al nivel de aproximación de la función de onda inicial, $\Psi(\text{MO})$, debemos imponer la siguiente condición:

$$\Psi_i = \Psi_i' \quad (\text{I.A.6})$$

Bajo esta condición, los coeficientes de expansión, c_{ni} , se calculan de forma directa resolviendo el sistema de ecuaciones lineales $M \times M$ (donde M es el número total de funciones monoeléctricas χ_m o ϕ_n):

$$\begin{pmatrix} a_{1,1} \\ \dots \\ a_{m,1} \\ \dots \\ a_{M,1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_{1,1} & \dots & b_{1,n} & \dots & b_{1,M} \\ \dots & & \dots & & \dots \\ b_{m,1} & \dots & b_{m,n} & \dots & b_{m,M} \\ \dots & & \dots & & \dots \\ b_{M,1} & \dots & b_{M,n} & \dots & b_{M,M} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} c_{1,1} \\ \dots \\ c_{m,1} \\ \dots \\ c_{M,1} \end{pmatrix} \quad (\text{I.A.7})$$

Ampliando el sistema para todos los orbitales ψ_i , ψ_i' :

$$\begin{pmatrix} a_{1,1} & \dots & a_{1,n} & \dots & a_{1,M} \\ \dots & & \dots & & \dots \\ a_{m,1} & \dots & a_{m,n} & \dots & a_{m,M} \\ \dots & & \dots & & \dots \\ a_{M,1} & \dots & a_{M,n} & \dots & a_{M,M} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_{1,1} & \dots & b_{1,n} & \dots & b_{1,M} \\ \dots & & \dots & & \dots \\ b_{m,1} & \dots & b_{m,n} & \dots & b_{m,M} \\ \dots & & \dots & & \dots \\ b_{M,1} & \dots & b_{M,n} & \dots & b_{M,M} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} c_{1,1} & \dots & c_{1,n} & \dots & c_{1,M} \\ \dots & & \dots & & \dots \\ c_{m,1} & \dots & c_{m,n} & \dots & c_{m,M} \\ \dots & & \dots & & \dots \\ c_{M,1} & \dots & c_{M,n} & \dots & c_{M,M} \end{pmatrix} \quad (\text{I.A.8})$$

donde las filas representan los MOs ψ_i o ψ_i' y las columnas los AOs (en general, funciones monoeléctricas) χ_m o ϕ_n según la matriz.

Este sistema se puede expresar de forma abreviada empleando la ecuación matricial siguiente:

$$\mathbf{A} = \mathbf{B} \mathbf{C} \quad (\text{I.A.9})$$

donde $\mathbf{A} = (a_{m,n})$, $\mathbf{B} = (b_{m,n})$ y $\mathbf{C} = (c_{m,n})$ son respectivamente las matrices de la Ec.(9), (79).

Despejando la matriz de los coeficientes C:

$$\mathbf{C} = \mathbf{B}^{-1} \mathbf{A} \quad (\text{LA.10})$$

Esta expresión es válida cuando se desea una transformación de todos los AOs. Esto sucede, por ejemplo, en el estudio de $\Psi(\text{MO})$ con orbitales atómicos naturales, NAOs, (ver Cap. III para más información). No obstante, puede ser deseable realizar una *transformación parcial* de $\Psi(\text{MO})$ donde sólo transformemos un determinado subconjunto de $\{\chi_m\}$. Este es el caso que se produce cuando estudiamos, por ejemplo, $\Psi(\text{MO})$ sustituyendo los AOs de valencia de átomos pesados en el SCF por AOs híbridos (ver Cap. II para más información). El procedimiento de cambio de base es idéntico salvo que en la matriz B determinados coeficientes serán nulos con objeto de mantener invariantes los elementos de $\{\chi_m\}$ que no se deseen transformar.

Finalmente, también puede ser necesario, con objeto de mejorar la interpretación de $\Psi(\text{MO})$, una *transformación múltiple*. Es decir, realizar un primer cambio de base (completo o parcial) y seguidamente un segundo cambio de base (completo o parcial). Este caso puede presentarse cuando deseamos interpretar $\Psi(\text{MO})$ empleamos como *analizadores* (funciones para representar nuestro sistema) los NAOs pero la geometría del sistema aconseja una segunda transformación de los NAOs en AOs híbridos. En este caso si se realizan \tilde{n} transformaciones seguidas representadas por las matrices $B_1, B_2, \dots, B_{\tilde{n}}$, la expresión general para la matriz de los coeficientes C es:

$$\mathbf{C} = \mathbf{B}_1^{-1} \mathbf{B}_2^{-1} \dots \mathbf{B}_{\tilde{n}}^{-1} \mathbf{A} \quad (\text{LA.11})$$

que abreviadamente queda como:

$$\mathbf{C} = \prod_{k=1}^{\tilde{n}} \mathbf{B}_k^{-1} \mathbf{A} \quad (\text{LA.12})$$

Naturalmente, cada elemento de $\langle \mathbf{I}_r | \hat{H} | \mathbf{I}_r \rangle$ de la matriz de interacción de configuraciones, CI, expresada en términos de la base determinantal, $\{\mathbf{I}\}$, es igual a la correspondiente $\langle \mathbf{I}'_r | \hat{H} | \mathbf{I}'_r \rangle$, en la nueva base determinantal, $\{\mathbf{I}'\}$, y por tanto

se mantiene la igualdad siguiente:

$$\mathbf{D}_R = \mathbf{D}_I \quad (\text{I.A.13})$$

Ejemplo:

Cambio de base de AOs puros a híbridos.-

Queremos transformar algunos de los AOs χ_m en AOs híbridos h_v . Por ejemplo, en el caso de que h_v represente a unos híbridos sp^3 :

$$h_v = c_{s,v}s + c_{x,v}p_x + c_{y,v}p_y + c_{z,v}p_z \quad (\text{I.A.14})$$

Esta transformación implica que los orbitales moleculares vendrán dados finalmente por la siguiente expresión:

$$\psi'_i = \sum_{\mu} a_{\mu,i} \chi_{\mu} + \sum_v b_{v,i} h_v \quad (\text{I.A.15})$$

Por tanto, los coeficientes que desconocemos $b_{v,i}$ se obtienen directamente resolviendo el siguiente sistema de ecuaciones lineales 4 x 4:

$$\begin{aligned} a_{s,i} &= \sum_{v=1}^4 b_{v,i} c_{s,v} \\ &\dots\dots\dots \\ &\dots\dots\dots \\ a_{z,i} &= \sum_{v=1}^4 b_{v,i} c_{z,v} \end{aligned} \quad (\text{I.A.16})$$

1.7 BIBLIOGRAFÍA

1. (a) S. P. Gudder, *Quantum probability* (Academic Press, Nueva York, 1988).
2. (b) A. Kauffman, *Cours Moderne de Calculs des Probabilités* (Albin Michel, París, 1966).
3. (c) D. L. Cohn, *Measure Theory* (Birkhäuser, Boston, 1980).
4. (d) V. E. Gmurman, *Teoría de las Probabilidades y Estadística Matemática* (Editorial Mir, Moscú, 1974). Traducido del ruso.
5. (a) P. O. Löwdin, *Phys. Rev.* **97**, 1474 (1955).
(b) K. Husimi, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan* **22**, 264 (1940).
(c) R. McWeeny, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 335 (1960).
(d) R. McWeeny y B. T. Sutcliffe, *Methods of Molecular Quantum Mechanics* (Academic Press, Londres, 1976).
(e) E. R. Davidson, *Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry* (Academic Press, Nueva York, 1976).
6. R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, 2ª Ed. (Academic Press, Londres, 1992).
7. (a) R. Daudel, *C. R. Acad. Sci., París* **237**, 601 (1953).
(b) R. Daudel, H. Brion y S. Odier, *J. Chem. Phys.* **23**, 2080 (1955).
(c) R. Daudel, *The Fundamentals of Theoretical Chemistry* (Pergamon Press, Oxford, 1968).
(d) R. Aslangul, R. Constanciel, R. Daudel y P. Kottis, *Adv. Quantum Chem.* **6**, 93 (1972).
8. (a) R. F. W. Bader, M. E. Stephens, *Chem. Phys. Lett.* **26**, 445 (1974).
(b) R. F. W. Bader, M. E. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 7391 (1975).
(c) R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory* (Clarendon Press, Oxford, 1994).
9. D. L. Cooper, J. Gerratt, M. Raimondi, *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry* Parte II p. 319 (K. P. Lawley; Wiley: Chichester, 1987).
10. M. Hazewinkel, *Encyclopaedia of Mathematics* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990).
11. (a) P. Karafiloglou, *Chemical Physics* **140**, 373 (1990).
(b) J. Avery, *Creation and Annihilation Operators* (McGraw-Hill, Nueva

- York, 1976).
- (c) R. D. Mattuck, *A Guide to Feynman Diagrams in the Many-Body Problem* (McGraw-Hill, Nueva York, 1976).
12. (a) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
(b) A. C. Hurley, *Electron Correlation in Small Molecules* (Academic Press, Nueva York, 1977).
13. (a) W. L. Luken, *Properties of The Fermi Hole and Electronic Localization, en Theoretical Models of Chemical Bonding. Parte 2*, editado por Z. B. Makzić (Springer Verlag, Berlín, 1990).
14. (b) W. L. Luken y D. Beratan, *Theoret. Chim. Acta* **61**, 265 (1982).
15. (c) W. L. Luken, *Croatica Chemica Acta* **57**, 1283 (1984).
16. (a) C. A. Coulson y H. Neilson, *Proc. Phys. Soc. London* **78**, 831 (1961).
(b) R. J. Boyd y J. Katriel, *Int. J. Quantum Chem.* **8**, 255 (1974).
(c) K. E. Banyard y M. Mashat, *J. Chem. Phys.* **67**, 1405 (1977).
(d) K. E. Banyard y R. J. Mobbs, *J. Chem. Phys.* **75**, 3433 (1981).
(e) K. E. Banyard y P.K. Youngman, *J. Phys. B*, **15**, 853 (1982).
(f) R. J. Boyd y M. C. Yee, *J. Chem. Phys.* **77**, 3578 (1982).
17. (a) E. P. Wigner y F. Seitz, *Phys. Rev.* **43**, 804 (1933); idem **46**, 509 (1934).
(b) J. C. Slater, *Rev. Mod. Phys.* **6**, 209 (1934).
(c) J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
(d) G. Sperber, *Int. J. Quantum Chem.* **5**, 177, 189 (1971); idem **6**, 881 (1972).
(e) R. J. Boyd y C. A. Coulson, *J. Phys. B* **7**, 1805 (1974).
(f) I. L. Cooper y N. M. Pounder, *Int. J. Quantum Chem.* **17**, 759 (1980).
18. W. L. Luken, *Int. J. Quantum Chem.* **22**, 889 (1982).

CAPÍTULO II

EXAMINANDO LA REGLA DE HUND EN SISTEMAS A CAPA CERRADA: INVESTIGACIÓN DE LOS EFECTOS DE CORRELACIÓN DE ESPÍN

2.1 INTRODUCCIÓN	II - 3
2.2 MÉTODO DE CÁLCULO	II - 3
2.2.1 Preferencia por Espines Paralelos o Antiparalelos de Dos Electrones Como Información Extraída del Análisis de Población Polielectrónico.	II - 6
2.2.2 Análisis de Población Polielectrónico en la Base de Orbitales Atómicos Híbridos.	II - 7
2.2.3 La Función de Onda de Orbitales Moleculares Inicial y la Base de Orbitales Atómicos Híbridos.	II - 8
2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	II - 9
2.3.1 Polarización de Espín en los Átomos de Carbono de Moléculas a Capa Cerrada.	II - 10
2.3.1.1 Polarización de espín en orbitales atómicos puros. .	II - 10
2.3.1.2 Polarización de espín en orbitales atómicos híbridos.	II - 16
2.3.2 Efectos de la Correlación de Espín en los Orbitales Atómicos del Átomo de Carbono	II - 19
2.3.2.1 Efectos de la correlación de espín en las distribuciones de pares de electrones: Comparación de las poblaciones monoelectrónicas y bielectrónicas.	II - 20

2.3.2.2	Efectos de la correlación de espín electrónico en estructuras covalentes.	II - 22
2.3.3	Polarizaciones de Espín en los Átomos de Hidrógeno	II - 24
2.3.3.1	Polarizaciones de espín σ - π	II - 25
2.3.3.2	Polarizaciones de espín σ - σ	II - 27
2.4	CONCLUSIONES	II - 28
2.5	APÉNDICE II.A: Cálculo de Orbitales Híbridos Estrictamente Ortonormales y Adaptados a la Geometría.	II - 33
2.6	BIBLIOGRAFÍA	II - 36

2.1 INTRODUCCIÓN

Se expone a continuación una aplicación de un análisis de población particular que ilustra las técnicas de análisis de población común expuestas en el Capítulo I.

La regla de Hund ilustra la preferencia de dos electrones por tener el mismo espín cuando se encuentran en orbitales ortogonales. Esta regla es una de las leyes fundamentales de la química estructural. Esta preferencia por ser paralelos de los espines electrónicos se denomina a menudo efecto de polarización de espín y han sido puestos de manifiesto en sistemas a capa abierta como (di)-radicales¹ o estados excitados². Tal preferencia es responsable, por ejemplo, de la transmisión de la densidad de espín desde los enlaces π hasta los enlaces σ en cualquier radical poliénico plano y también de la densidad de espín negativa sobre átomo de carbono central del radical alilo, etc. En sistemas dirradicalarios^{3,4}, el problema de la preferencia del estado fundamental por ser singlete o triplete se ha racionalizado en términos de polarización de espín doble o dinámica (DSP). Esto es, a menudo, suficiente para predecir la preferencia del estado fundamental correctamente⁵: las dos polarizaciones de espín (que pueden darse a partir de dos electrones) pueden ser aditivas o competitivas, favoreciendo bien al estado singlete o bien al triplete⁶.

En sistemas a capa cerrada no hay una orientación de espín preferida por cada uno de los pares de electrones. Esto es debido a la ausencia de electrones desapareados que polaricen los restantes electrones apareados. La cuestión, entonces, es determinar si la preferencia de (dos) o más electrones en dos (o más) orbitales ortogonales continúa siendo válida incluso en estos sistemas. El propósito de este capítulo es pues examinar la regla de Hund en sistemas a capa cerrada tales como acetileno, etileno y etano e investigar el papel de la correlación interna junto con diversos efectos de la correlación de espín.

2.2 MÉTODO DE CÁLCULO

La investigación de los efectos de la polarización de espín en sistemas a capa cerrada se ha realizado usando como material de partida la función de onda usual

de orbitales moleculares (MO) deslocalizados, Ψ^{MO} :

$$|\Psi^{\text{MO}}\rangle = \sum_{\text{I}} D_{\text{I}} |\text{I}\rangle \quad (1)$$

donde I son determinantes de Slater que incluyen MOs deslocalizados y D_{I} son los coeficientes de la interacción de configuraciones (CI).

Estas funciones de onda se pueden descomponer en otras totalmente localizadas, Ψ^{TL} :

$$|\Psi^{\text{TL}}\rangle = \sum_{\text{K}} T_{\text{K}} |\text{K}\rangle \quad (2)$$

donde $|\text{K}\rangle$ son determinantes de Slater que incluyen sólo orbitales atómicos (AO) y T_{K} son los coeficientes de expansión correspondientes, de acuerdo con el teorema de Moffitt⁷, a partir de los coeficientes de la combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) y de la CI, D_{I} . Partiendo de estos datos, se puede realizar el análisis de población polielectrónico^{8,9,10} como ya se ha detallado en la bibliografía.

La preferencia de los electrones por tener espines iguales u opuestos en dos AOs, por ejemplo, ϕ_1 y ϕ_2 , puede, en principio, examinarse, por comparación de los coeficientes de expansión $\{T_{\text{K}^{\text{I}}}\}$ y $\{T_{\text{K}^{\text{II}}}\}$ de dos clases I e II, de distribuciones locales de n electrones (donde n es el número total de electrones del sistema):

(i) La clase I, incluye los determinantes de Slater $\{\text{K}\}_{\text{I}}$, en los cuales los AOs de interés ϕ_1 y ϕ_2 tienen espines paralelos:

$$\mathbf{K}_{\text{I}} = ||\phi_1\phi_2 \dots \uparrow\mathbf{R}_{\text{I}}\dots ||$$

(ii) La clase II, incluye los determinantes de Slater $\{\text{K}\}_{\text{II}}$, en los cuales los mismos AOs tienen espines opuestos:

$$\mathbf{K}_{\text{II}} = ||\phi_1\bar{\phi}_2 \dots \uparrow\mathbf{R}_{\text{II}}\dots ||$$

donde \mathbf{R}_{I} y \mathbf{R}_{II} representan las distintas distribuciones locales de (n-2) electrones en los restantes orbitales atómicos de espín (ASOs).

Este tipo de comparación, que se ha empleado por Karafiloglou y Malrieu en un trabajo previo¹¹, tiene las dificultades siguientes para la presente investigación: (i) hay un gran número de determinantes de Slater dentro de cada clase, cuyas contribuciones deben compararse con los de la otra clase. (ii) Las distribuciones locales restantes, \mathbf{R}_{I} y \mathbf{R}_{II} , de las dos clases no son todas iguales,

debido al número diferente de electrones con espines α y β que restan en cada clase. (iii) Los coeficientes de expansión T_K tienen valores extremadamente pequeños (debido a su gran número). Para superar estas dificultades, podemos realizar algún tipo de promedio para las clases I y II. Tal promedio puede hacerse dentro del marco del análisis de población polielectrónico⁸⁻¹⁰ por medio de:

(a) El cálculo de las poblaciones simultáneas de un conjunto de F electrones, $p_{F;0}$ (donde el subíndice F;0 indica "F" AOs ocupados simultáneamente):

$$p_{F;0}(k_1 \dots k_F) = \sum_I \sum_K^{(k_1 \dots k_F)} D_I T_K \langle K | I \rangle \quad (3)$$

donde $k_1 \dots k_F$ son los ASOs $\sum_K^{(k_1 \dots k_F)}$ objetivos y representa el sumatorio

sobre todos aquellos determinantes de Slater, K, que incluyen los ASOs $k_1 \dots k_F$, o

(b) El cálculo de las contribuciones de las diversas estructuras polielectrónicas, $p_{F;E}$ (donde el subíndice F;E indica "F" AOs ocupados y simultáneamente "E" AOs no ocupados)

$$p_{F;E}(k_1 \dots k_F; l_1 \dots l_E) = \sum_I \sum_{K^{(l_1 \dots l_E)}}^{(k_1 \dots k_F)} C_I T_K \langle K | I \rangle \quad (4)$$

donde $\sum_{K^{(l_1 \dots l_E)}}^{(k_1 \dots k_F)}$ representa el sumatorio sobre todos aquellos

determinantes, K, que incluyan los ASOs $k_1 \dots k_F$ y simultáneamente no incluyan a los ASOs $l_1 \dots l_E$.

De esta forma queda perfectamente establecido nuestro espacio poblacional inicial (Ω^K, Σ, p) . Donde $\Omega^K = \{ k_1, \dots, k_M \}$ es el conjunto de ASOs localizados, Σ es el conjunto de todos los subconjuntos de Ω^K y p es la medida determinada por las Ec. (2), (3) y (4). Si los ASOs localizados los representamos por ϕ_μ , entonces $\Omega^K = \{ \phi_\mu \}$.

2.2.1 Preferencia por Espines Paralelos o Antiparalelos de Dos Electrones Como Información Extraída del Análisis de Población Polielectrónico.

En el ejemplo previo de dos AOs objetivos, ϕ_1 y ϕ_2 , la preferencia por tener espines paralelos, díada ($\uparrow\uparrow$), o antiparalelos, díada ($\uparrow\downarrow$), puede investigarse de dos formas diferentes:

(i) examinando las poblaciones de los pares electrónicos con espines $\uparrow\uparrow$ y $\uparrow\downarrow$, es decir comparando las cantidades $p_{2,0}(\phi_1\phi_2)$ y $p_{2,0}(\phi_1\bar{\phi}_2)$, obtenidas a partir de la relación (2), (3) con $F=2$.

(ii) examinando las contribuciones de las estructuras covalentes bielectrónicas para electrones con espines $\uparrow\uparrow$ y $\uparrow\downarrow$, es decir, comparando las cantidades $p_{2,2}(\phi_1\phi_2\bar{\phi}_1^+\bar{\phi}_2^+)$ y $p_{2,2}(\phi_1\bar{\phi}_2\bar{\phi}_1^+\phi_2^+)$, obtenidas a partir de la relación (4) con $F=2$ y $E=2$. A las dos cantidades $p_{2,0}$ y $p_{2,2}$ podemos darle el siguiente significado físico⁸⁻¹⁰:

La cantidad $p_{2,0}(\phi_1\phi_2)$, en el caso de que los AOs sean ortogonales, nos da la probabilidad de encontrar simultáneamente dos electrones con espines paralelos en los ASOs, ϕ_1 y ϕ_2 , mientras al mismo tiempo los restantes $(n-2)$ electrones pueden encontrarse en cualquier lugar dentro de los restantes ASOs, es decir, incluyendo todas las distribuciones locales restantes, R_1 . En el caso más general de que las funciones de base de AOs sean o no ortogonales, podemos dar dos significados alternativos:

1.- $p_{2,0}(\phi_1\phi_2)$ da la suma^{7d,8} de los pesos de todas las distribuciones n-electrónicas que se muestran ocupadas, con espines α , los ASOs ϕ_1 y ϕ_2 , dado que por definición¹² el peso de una distribución n-electrónica da el porcentaje de su contribución; la cantidad $p_{2,0}(\phi_1\phi_2)$ también da el porcentaje con el cual esta distribución bielectrónica con espines $\uparrow\uparrow$ contribuye a la estructura electrónica de la molécula.

2.- así, $p_{2,0}(\phi_1\phi_2)$ también da la fracción de pares electrónicos, con espines $\uparrow\uparrow$, que pertenecen a los ASOs ϕ_1 y ϕ_2 ; donde el número de díadas totales es $N(N-1)/2$. $p_{2,0}(\phi_1\phi_2)$ puede verse como una generalización del bien conocido análisis de

población monoeléctrico, generalmente realizado mediante una partición de Mulliken. Así, $p_{1,0}(\phi_1)$ representa la fracción de electrones (mónadas electrónicas) que se pueden adscribir al ASO ϕ_1 , siendo el número total de mónadas en la molécula $\binom{N}{1} = N$. Un significado similar puede darse a la cantidad $p_{2,0}(\bar{\phi}_1\bar{\phi}_2)$.

La contribución de las estructuras covalentes, $p_{2,2}(\phi_1\phi_2\bar{\phi}_1^+\bar{\phi}_2^+)$ y $p_{2,2}(\bar{\phi}_1\bar{\phi}_2\phi_1^+\phi_2^+)$, pueden considerarse como un caso particular de las distribuciones de pares de electrones general arriba citadas, $p_{2,2}(\phi_1\phi_2\bar{\phi}_1^+\bar{\phi}_2^+)$ es decir, puede relacionarse con el caso $p_{2,0}(\phi_1\phi_2)$, en el cual se impide la ocupación de los ASOs $\bar{\phi}_1$ y $\bar{\phi}_2$. Pueden atribuirse tres significados físicos diferentes a $p_{2,2}(\phi_1\phi_2\bar{\phi}_1^+\bar{\phi}_2^+)$ en completa analogía con los de las distribuciones de pares de electrones sin restricción, $p_{2,0}(\phi_1\phi_2)$.

2.2.2 Análisis de Población Polieletrónico en la Base de Orbitales Atómicos Híbridos.

El análisis de población polieletrónico en la base de AO híbridos $\{h_i\}$ podría, en principio, realizarse si la función de onda de OM inicial se obtuviera a partir de cálculos que emplearan tal conjunto de funciones de base. Sin embargo, para evitar el cálculo de una CI con funciones de base de OM desarrollados en términos de AO híbridos, y por motivos de comparación (por ejemplo, para analizar cálculos de CI al mismo nivel), hemos preferido transformar la función de onda de MO inicial (expresada en la base de AOs puros) a la base de AOs híbridos. Esta transformación se realiza empleando el método del Apéndice A del Capítulo I. Es decir resolviendo los sistemas de ecuaciones lineales que surgen tras imponer las condiciones necesarias explicadas en dicho apéndice. Esta transformación se hace reescribiendo cada MO, ψ_i .

$$\psi_i = a_{s,i} s + \dots + a_{z,i} p_z + \sum_{\mu} ' a_{\mu,i} \phi_{\mu} \quad (5)$$

donde $\sum_{\mu} '$ representa el sumatorio sobre los restantes AOs no hibridados. En

términos que incluyen a los híbridos tenemos:

$$\psi_i = \sum_v b_{v,i} h_v + \sum_{\mu} ' a_{\mu,i} \phi_{\mu} \quad (6)$$

por ejemplo, en el caso donde h_v represente a los híbridos sp^3 :

$$h_v = c_{s,v} s + c_{x,v} p_x + c_{y,v} p_y + c_{z,v} p_z \quad (7)$$

Las incógnitas, $b_{v,i}$, se obtienen resolviendo el sistema de ecuaciones lineales (4 x 4), obtenido a partir de las Ec. (5), (16) y (6), (17) tal y como se establece en el Apéndice A del Capítulo I. En este instante disponemos de un nuevo espacio poblacional, $(\Omega^{K'}, \Sigma', p)$, con $\Omega^{K'} = \{h_v\} \cup \{\phi_{\mu}\}'$. Donde $\{h_v\}$ es el conjunto de AOs híbridos y $\{\phi_{\mu}\}'$ representa al conjunto de AOs iniciales excepto los que han sido hibridados. Σ' es como de costumbre, el conjunto de los subconjuntos de $\Omega^{K'}$.

2.2.3 La Función de Onda de Orbitales Moleculares Inicial y la Base de Orbitales Atómicos Híbridos.

La función de onda de MO inicial analizada se ha obtenido mediante cálculos ab initio usando los pseudopotenciales de Durand y Barthelat¹³ para los orbitales de core del átomo de carbono. Los orbitales de la capa de valencia han sido (4s4p/3s)/[1s1p/1s]. Se han usado geometrías optimizadas a nivel SCF-HF. Las funciones de onda CI-MO han sido obtenidas mediante el método multirreferencial CIPSI¹⁴, donde el espacio de CI ha sido seleccionado de forma iterativa a partir de un proceso perturbativo. El espacio de CI incluye todos los determinantes que poseen una contribución a la función de onda mayor que 10^{-3} . El espacio final de determinantes de Slater de MO se compone a partir del espacio multirreferencial

incrementado por los determinantes que son seleccionados en la última iteración. El autovector más bajo obtenido a partir de la diagonalización en este espacio final es la función de onda del estado fundamental, que es la que ha sido analizada.

Dado que la regla de Hund se refiere a orbitales ortogonales, los AOs híbridos deben también ser ortogonales. En el Apéndice II.A de este Capítulo, se dan los coeficientes de expansión para a los híbridos *estrictamente ortogonales* del tipo sp , sp^2 y sp^3 para los átomos de carbono, adaptados a las geometrías optimizadas del acetileno, etileno y etano.

2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura II.1 da la definición de ejes elegida de aquí en adelante. Esta sección incluye varias partes: en la primera de ellas, se examina la polarización de espín en los átomos de carbono dentro de una molécula dada empleando AOs puros e híbridos. En la segunda, se investigan los efectos de la correlación de espín en los AOs de los átomos de carbono. Y en la última parte, se considera la polarización de espín en los átomos de hidrógeno.

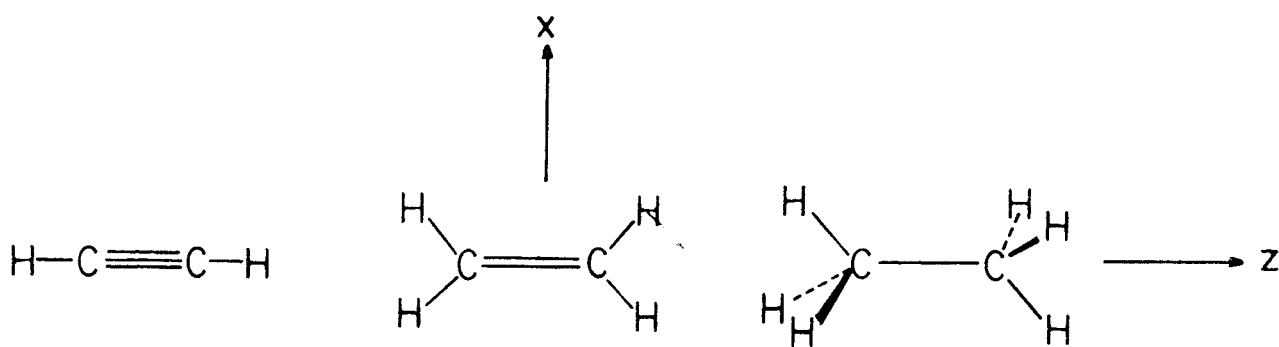


Figura II.1 Ejes de referencia usados en los cálculos

2.3.1 Polarización de Espín en los Átomos de Carbono de Moléculas a Capa Cerrada.

En este apartado, se examina la regla de Hund en átomos de carbono de las moléculas de acetileno, etileno y etano. Se investiga la polarización de espín mediante la comparación de las poblaciones de pares de electrones así como de las contribuciones de las estructuras covalentes de dos electrones, para electrones de espines $\uparrow\downarrow$ frente a aquellas de espines $\uparrow\uparrow$. Nuestro estudio incluye los efectos de polarización de espín tanto para AOs puros como híbridos de los átomos de carbono.

2.3.1.1 Polarización de espín en orbitales atómicos puros.

La Tabla II.1 da los resultados, a los niveles HF y CI, para las poblaciones de pares de electrones con espines $\uparrow\downarrow$, $p_{2,0}(\phi_1\bar{\phi}_2)$, y espines $\uparrow\uparrow$, $p_{2,0}(\phi_1\phi_2)$. Donde ϕ_1 , ϕ_2 son los AOs 2s, 2p_x, 2p_y y 2p_z del átomo de carbono.

El nivel HF muestra, incorrectamente, que la regla de Hund no es válida. Para una pareja dada de AOs, ϕ_1 y ϕ_2 , $p_{2,0}(\phi_1\bar{\phi}_2)$ es igual a $p_{2,0}(\phi_1\phi_2)$ o en ocasiones incluso $p_{2,0}(\phi_1\bar{\phi}_2)$ es mayor que $p_{2,0}(\phi_1\phi_2)$. La igualdad de $p_{2,0}(\phi_1\bar{\phi}_2)$ y $p_{2,0}(\phi_1\phi_2)$ aparece cuando ϕ_1 y ϕ_2 no pueden encontrarse juntos en ningún MO tal y como Karafiloglou y Malrieu¹¹ han encontrado y discutido previamente. En el caso de MOs degenerados, debemos considerar estos MOs después de una rotación apropiada. Para las moléculas tratadas en este capítulo, lo dicho se mantiene para las parejas de AOs (p_z,p_x), (p_z,p_y), (p_x,p_y), (s,p_x) y (s,p_y).

Cuando se incluye la correlación electrónica, a nivel de CI, resulta evidente que $p_{2,0}(\phi_1\phi_2) > p_{2,0}(\phi_1\bar{\phi}_2)$ para todas las parejas de AOs y para todas las moléculas consideradas.

Cuando dos electrones con espines $\uparrow\downarrow$ están localizados en el mismo AO, como era de esperar^{10a}, la CI disminuye estos pares iónicos drásticamente. Cuando los dos electrones están localizados en dos AOs p de dos átomos diferentes, se ha encontrado en un trabajo previo^{10a} que la CI incrementa la contribución de tal distribución alternada de espín. Sin embargo, cuando los dos AOs pertenecen al mismo átomo, la Tabla II.1 muestra que la CI tiene un efecto opuesto, es decir,

disminuye la correspondiente población, o sea $p_x\bar{p}_y$, $p_x\bar{p}_z$ y $p_y\bar{p}_z$. Este efecto será discutido más adelante.

	HC≡CH		HC ₂ =CH ₂		H ₃ C—CH ₃	
	SCF	CI	SCF	CI	SCF	CI
↑↓						
$(s\bar{s})$.329	.245	.379	.311	.403	.337
$(s\bar{p}_x)$.287	.244	.362	.301	.373	.320
$(s\bar{p}_y)$.287	.244	.308	.271	.373	.320
$(s\bar{p}_z)$.330	.255	.325	.273	.321	.274
$(p_x\bar{p}_x)$.250	.157	.346	.261	.346	.266
$(p_x\bar{p}_y)$.250	.199	.294	.277	.346	.315
$(p_x\bar{p}_z)$.288	.253	.310	.277	.298	.274
$(p_y\bar{p}_y)$.250	.157	.250	.126	.346	.266
$(p_y\bar{p}_z)$.288	.253	.264	.225	.298	.274
$(p_z\bar{p}_z)$.331	.247	.278	.211	.256	.174
↑↑						
(sp_x)	.287	.286	.362	.346	.373	.362
(sp_y)	.287	.286	.308	.310	.373	.362
(sp_z)	.326	.303	.321	.309	.319	.310
$(p_x p_y)$.250	.234	.294	.293	.346	.345
$(p_x p_z)$.288	.275	.310	.305	.298	.293
$(p_y p_z)$.288	.275	.264	.248	.298	.293

Tabla II.1 Poblaciones bielectrónicas para espines $\uparrow\downarrow$, s , ϕ_1 y ϕ_2 , $p_{2,0}(\phi_1\bar{\phi}_2)$ y espines $\uparrow\uparrow$ $p_{2,0}(\phi_1\phi_2)$ en la base de AOs puros ($\phi_1, \phi_2 \equiv s, p_x, p_y, p_z$).

La disminución de las poblaciones de espines $\uparrow\downarrow$ con la CI es importante, especialmente cuando se compara con aquellas de espines $\uparrow\uparrow$. Por lo tanto, las preferencia por los pares de electrones con espines $\uparrow\uparrow$ frente a los de espines $\uparrow\downarrow$ puede entenderse a partir de los efectos de correlación del siguiente modo: a nivel HF, ambos tienen las mismas poblaciones o casi las mismas; a nivel de CI, las poblaciones disminuyen en ambos, pero más aún en la de espines antiparalelos, que se convierte en la desfavorecida.

La Tabla II.2 recoge las contribuciones de las estructuras bielectrónicas covalentes, $p_{2,2}(\phi_1\bar{\phi}_2\bar{\phi}_1^+\phi_2^+)$ y $p_{2,2}(\phi_1\phi_2\bar{\phi}_1^+\bar{\phi}_2^+)$. Como las estructuras resonantes aquí estudiadas implican más condiciones a satisfacer que las de la Tabla II.1, es decir, formalmente están incluidas en estas últimas, entonces los valores de las poblaciones correspondientes son todos más pequeños (de acuerdo con la propiedad iv del apartado 1.4.3 del Capítulo I). En este caso, el nivel HF también muestra, incorrectamente, que la regla de Hund no es válida. Sin embargo, la CI incrementa ambas estructuras, puesto que son puramente covalentes. El incremento mayor se produce para la estructura con espines $\uparrow\uparrow$, que se transforman en las favorecidas. Este resultado es general para todas las parejas de AO y en todas las moléculas consideradas.

	HC≡CH		H ₂ C=CH ₂		H ₃ C—CH ₃	
	SCF	CI	SCF	CI	SCF	CI
$\uparrow\downarrow$						
$(s\bar{p}_x; \bar{s}p_x)$.061	.093	.057	.070	.056	.068
$(s\bar{p}_y; \bar{s}p_y)$.061	.093	.059	.098	.056	.068
$(s\bar{p}_z; \bar{s}p_z)$.062	.073	.061	.072	.059	.082
$(p_x\bar{p}_y; \bar{p}_x p_y)$.063	.108	.061	.113	.059	.084
$(p_x\bar{p}_z; \bar{p}_x p_z)$.061	.100	.060	.083	.061	.095
$(p_y\bar{p}_z; \bar{p}_y p_z)$.061	.100	.062	.110	.061	.095
$\uparrow\uparrow$						
$(sp_x; \bar{s}p_x)$.061	.136	.057	.115	.056	.110
$(sp_y; \bar{s}p_y)$.061	.136	.059	.137	.056	.110
$(sp_z; \bar{s}p_z)$.058	.121	.057	.108	.057	.117
$(p_x p_y; \bar{p}_x \bar{p}_y)$.063	.143	.061	.128	.059	.114
$(p_x p_z; \bar{p}_x \bar{p}_z)$.061	.122	.060	.111	.061	.114
$(p_y p_z; \bar{p}_y \bar{p}_z)$.061	.122	.062	.133	.061	.114

Tabla II.2 Contribución de las estructuras covalentes bielectrónicas de espines $\uparrow\downarrow$, $p_{2,2}(\phi_1\bar{\phi}_2\bar{\phi}_1^+\phi_2^+)$, y de espines $\uparrow\uparrow$, $p_{2,2}(\phi_1\phi_2\bar{\phi}_1^+\bar{\phi}_2^+)$, en la base de AOs puros ($\phi_1, \phi_2 \equiv s, p_x, p_y, p_z$).

La importancia de la polarización de espín en varias parejas de AOs ϕ_1, ϕ_2 puede estimarse a partir de la diferencia entre poblaciones de pares electrónicos

con espines $\uparrow\uparrow$ y $\uparrow\downarrow$:

$$p_{2,0}(\phi_1\phi_2) - p_{2,0}(\phi_1\bar{\phi}_2) \quad (8)$$

así como a partir de las correspondientes contribuciones de las estructuras bielectrónicas covalentes:

$$p_{2,2}(\phi_1\phi_2\bar{\phi}_1\bar{\phi}_2) - p_{2,2}(\phi_1\bar{\phi}_2\bar{\phi}_1\phi_2) \quad (9)$$

Las diferencias (8) y (9), como se muestra más abajo, son exactamente iguales para una pareja dada de AOs, ϕ_1 , ϕ_2 [por ejemplo, para $\phi_1 = s$ y $\phi_2 = p_x$, los valores de (8) y (9) calculados a partir de la Tabla II.1 y II.2, respectivamente, son 0.000 a nivel HF y 0.043 a nivel CI para el acetileno, 0.000(HF) y 0.035(CI) para etileno y 0.000(HF) y 0.042(CI) para el etano]. El examen de estas diferencias a partir de los datos de las Tablas II.1 y II.2 a nivel de CI conduce a la siguiente conclusión: cuando ϕ_1 y ϕ_2 pertenecen ambos al sistema σ , hay un incremento de las diferencias citadas (8) y (9) en el orden

etano < etileno < acetileno

esto ocurre, por ejemplo, para la pareja de AOs s , p_z en las tres moléculas consideradas y para la pareja p_x , p_z en el etano y el etileno (en el acetileno p_x pertenece al sistema π).

La igualdad de las dos diferencias, (8) y (9), y las tendencias observadas en los efectos de la CI pueden explicarse empleando las relaciones de anticonmutación de los operadores de densidad polieletrónicos. También pueden racionalizarse a través de las relaciones de inclusión-exclusión desarrolladas en el Capítulo I. Partiendo de la relación de anticonmutación de segundo orden^{8, 9, 10b}:

$${}^2A_{1,2} = \{ {}^1A_1 a_2^+, a_2 \} = 1$$

(donde 1A_1 es el anticonmutador de primer orden, ${}^1A_1 = \{ a_1^+, a_1 \} = 1$, referido al ASO 1, y ${}^2A_{1,2}$ es el anticonmutador de segundo orden, referido a los ASOs 1 y 2), podemos obtener relaciones entre las poblaciones de los pares electrónicos y las correspondientes contribuciones de estructuras covalentes^{8, 9, 10b}. Tal relación para

electrones con espines $\uparrow\uparrow$ en una pareja de AOs, s, p, se presenta esquemáticamente en la Figura II.2, y para los espines $\uparrow\downarrow$, en la Figura II.3. En estas figuras, una flecha entre paréntesis significa, como es usual, que el AO se encuentra ocupado por un electrón con el espín correspondiente a la vez que se evita la ocupación del mismo AO de espín opuesto.; por ejemplo, en la Figura II.2, el primer esquema del lado derecho presenta la estructura covalente con espines $\uparrow\uparrow$, $p_{2,2}(\phi_1\phi_2\bar{\phi}_1\bar{\phi}_2)$.

Dado que los dos últimos términos del lado derecho de la Figura II.2, para sistemas a capa cerrada son iguales a los de la Figura II.3, podemos obtener la relación mostrada esquemáticamente en la Figura II.4. La Figura II.4 representa la igualdad mencionada arriba entre las diferencias de poblaciones de pares electrónicos de espines $\uparrow\uparrow$ y $\uparrow\downarrow$, en la parte izquierda de la expresión (8), y las correspondientes contribuciones de estructuras covalentes bielectrónicas, en la parte derecha de la expresión (9).

Como es bien conocido^{10,11,15}, la CI incrementa las contribuciones de las situaciones covalentes y decrementa las de las iónicas; este decremento es más importante cuando hay varias distribuciones de pares electrónicos iónicas monocéntricas sobre un átomo. Consecuentemente, mientras las estructuras covalentes bielectrónicas (primer esquema del término derecho de las Figuras II.2 y 3) se incrementan* (como covalentes puras) con la CI, las otras tres estructuras (en el término derecho de las mismas figuras) disminuyen drásticamente (como las iónicas monocéntricas), y el efecto global es una disminución. Por el contrario, cuando los AOs pertenecen al sistema π y a dos átomos diferentes^{10b}, la menor disminución de estas estructuras iónicas desfavorecidas no son suficientes para sobrepasar el incremento de las covalentes. A partir de las Figuras II.2 y II.3 podemos racionalizar las tendencias opuestas en los efectos de la CI, mostrados en las Tablas II.1 y II.2. Dado que la disminución de las estructuras iónicas

* A partir de este punto y por claridad, en lo que sigue empleamos en ocasiones expresiones del tipo: "las estructuras aumentan con la CI" o "las estructuras disminuyen con la CI", cuando la expresión correcta sería "las estructuras aumentan su población con la CI" o "las estructuras disminuyen su población con la CI".

monocéntricas es la variación preponderante con la CI [por ejemplo, en la Tabla II.1, $p_{2,0}(\overline{ss})$, pasa de 0.329 (HF) a 0.245 (CI) para el acetileno] y que el incremento de las estructuras covalentes bielectrónicas con la CI, mostrados en la Tabla II.2, no es suficiente para compensarlo, hay una disminución de las poblaciones de los pares electrónicos. Además, debido a que la disminución de las estructuras iónicas monocéntricas es la misma en ambas relaciones presentadas en las Figuras II.2 y II.3, si el incremento en las estructuras covalentes con espines $\uparrow\uparrow$ es mayor que aquellas con espines $\uparrow\downarrow$ (como muestra la Tabla II.2), la disminución resultante en las poblaciones de pares electrónicos es mayor para los espines $\uparrow\downarrow$.

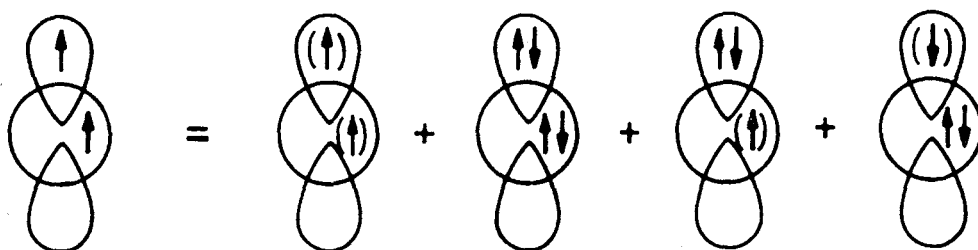


Figura II.2 Representación gráfica de las relaciones entre la población de un par de electrones con espines $\uparrow\uparrow$ y las correspondiente contribución de la estructura covalente.

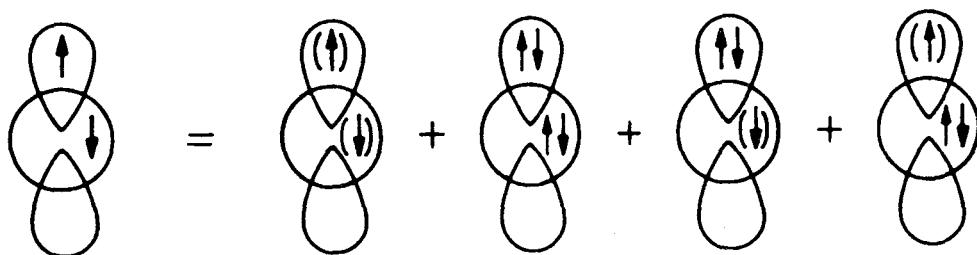


Figura II.3 Representación gráfica de las relaciones entre la población de un par de electrones con espines $\uparrow\downarrow$ y las correspondiente contribución de la estructura covalente.

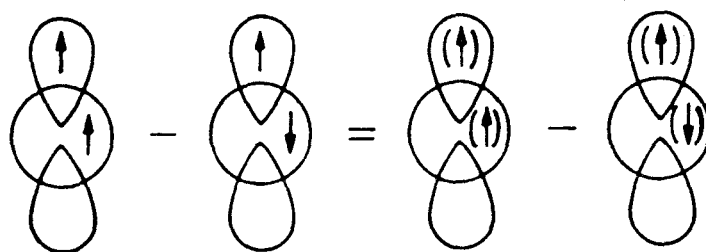


Figura II.4 Representación gráfica mostrando la igualdad entre las diferencias de las poblaciones de pares de electrones con espines $\uparrow\uparrow$ y $\uparrow\downarrow$, y las correspondientes contribuciones de las estructuras covalentes bielectrónicas.

2.3.1.2 Polarización de espín en orbitales atómicos híbridos.

En las Tablas II.3 y II.4 se dan las poblaciones de pares electrónicos $p_{2,0}(\bar{h}_i, \bar{h}_j)$ y $p_{2,0}(\bar{h}_i, \bar{h}_j)$ y las contribuciones de las estructuras covalentes bielectrónicas $p_{2,2}(\bar{h}_i, \bar{h}_j, \bar{h}_i^+, \bar{h}_j^+)$ y $p_{2,2}(\bar{h}_i, \bar{h}_j, \bar{h}_i^+, \bar{h}_j^+)$ respectivamente; h_i y h_j son AOs híbridos estrictamente ortogonales del átomo de carbono para el acetileno, etileno y etano, tal y como se ha definido en la Figura II.5 (ver también Apéndice II.A de este capítulo).

A nivel HF, como se ha observado también en el caso de AOs puros, no hay preferencia neta por las orientaciones de espines $\uparrow\uparrow$ o $\uparrow\downarrow$ en los tres compuestos considerados. Por el contrario, a nivel de CI, las preferencias por los espines $\uparrow\uparrow$ sobre los $\uparrow\downarrow$ es más pronunciada, especialmente cuando el grado de hibridación aumenta. En el acetileno, ambas estructuras tienen casi los mismos valores, pero en el etileno y especialmente en el etano, hay una preferencia neta por los espines $\uparrow\uparrow$.

	HC≡CH		H ₂ C=CH ₂		H ₃ C—CH ₃	
	SCF	CI	SCF	CI	SCF	CI
↑↓						
$(h_1\bar{h}_1)$.243	.102	.240	.125	.245	.131
$(h_3\bar{h}_3)$.430	.293	.385	.257	.369	.245
$(h_1\bar{h}_3)$.323	.304	.304	.281	.301	.277
$(h_3\bar{h}_5)$.385	.360	.369	.344
↑↑						
(h_1h_3)	.326	.303	.304	.295	.301	.293
(h_3h_5)			.384	.371	.368	.361

Tabla II.3 Poblaciones de pares electrónicos para espines $\uparrow\downarrow$, $p_{2,0}(h_1\bar{h}_j)$ y espines $\uparrow\uparrow$, $p_{2,0}(h_1h_j)$ en la base de AOs híbridos (para la numeración de los híbridos, ver Figura II.5).

Como en el caso de AOs puros, los efectos de la CI son de sentido opuesto en las poblaciones de pares electrónicos (Tabla II.3) y en las poblaciones de las estructuras covalentes bielectrónicas (Tabla II.4): mientras que las primeras disminuyen con la CI, las segundas aumentan. Todos estos efectos pueden ser racionalizados, como se ha mencionado previamente, mediante el uso tanto de las relaciones de anticonmutación como de las relaciones de inclusión-exclusión, ambas pueden esquematizarse de la misma manera en figuras similares a la II.2 y II.3. En resumen, las tendencias generales observadas son las mismas que se encontraron para los AOs puros con una sólo excepción: la preferencia de los espines $\uparrow\uparrow$ sobre los $\uparrow\downarrow$ en los sistemas σ , expresadas a partir de las distintas diferencias (8) y (9), disminuye (en lugar de aumentar como antes) en el orden: etano > etileno > acetileno

	HC≡CH		H ₂ C=CH ₂		H ₃ C—CH ₃	
	SCF	CI	SCF	CI	SCF	CI
$\uparrow\downarrow$						
$(h_1\bar{h}_3; \bar{h}_1h_3)$.055	.122	.059	.111	.060	.117
$(h_3\bar{h}_5; \bar{h}_3h_5)$.056	.110	.057	.106
$\uparrow\uparrow$						
$(h_1h_3; \bar{h}_1\bar{h}_3)$.058	.121	.059	.125	.060	.139
$(h_3h_5; \bar{h}_3\bar{h}_5)$.055	.120	.057	.123

Tabla II.4 Poblaciones de pares electrónicos para espines $\uparrow\downarrow$, $p_{2,2}(h_i\bar{h}_j\bar{h}_i^+h_j^+)$ y espines $\uparrow\uparrow$, $p_{2,2}(h_ih_j\bar{h}_i^+\bar{h}_j^+)$, en la base de AOs híbridos (para la numeración de los híbridos, ver Figura II.5).

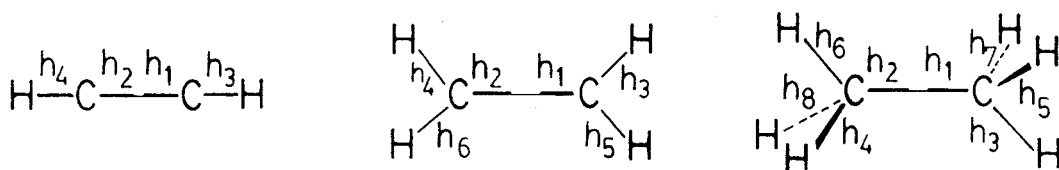


Figura II.5 Numeración empleada para los híbridos.

Esta excepción es probablemente debida a que las poblaciones de un par electrónico en un AO híbrido, tales como sp para el acetileno, contienen más distribuciones intrínsecas del tipo s^2 y p^2 que los híbridos sp^2 o sp^3 . De acuerdo con el principio de Pauli, estas distribuciones s^2 o p^2 pueden favorecer solamente a los espines $\uparrow\downarrow$, y por lo tanto, un incremento en el grado de hibridación debería favorecer la orientación de espines $\uparrow\uparrow$ en comparación con los espines $\uparrow\downarrow$.

2.3.2 Efectos de la Correlación de Espín en los Orbitales Atómicos del Átomo de Carbono

En la sección anterior, hemos comparado los resultados a partir de una función de onda monodeterminantal no correlacionada (en la cual, debido al principio de Pauli, sólo los electrones con espines $\uparrow\uparrow$ están parcialmente correlacionados) con aquellos extraídos de una función de onda MO multideterminantal obtenida a partir de cálculos de CI. Esta comparación ha arrojado efectos de correlación que están directamente relacionados con los niveles usuales (HF y CI) de aproximación y concierne a los procesos con los cuales se estima la función de onda del estado fundamental. Sin embargo, es interesante examinar la función de correlación real (o función de dependencia) de dos electrones dentro de un sistema dado, que no tiene relación con la comparación entre los dos niveles de aproximación. El análisis de población polielectrónico permite tal investigación mediante el cálculo de las funciones de correlación en el espacio de AO para un nivel de aproximación dado. Esta investigación se ha realizado para electrones pertenecientes a los AOs puros de los átomos de carbono (dado que los AOs híbridos no son adecuados para una buena racionalización de tales efectos complicados) a partir de las poblaciones de pares electrónicos y de las estructuras covalentes bielectrónicas.

2.3.2.1 Efectos de la correlación de espín en las distribuciones de pares de electrones: Comparación de las poblaciones monoeléctricas y bielectrónicas.

Si dos electrones de una molécula dada fueran mutuamente independientes, entonces bastaría el simple producto, $\pi_{2,0}(\phi_1\bar{\phi}_2)$, de las poblaciones monoeléctricas usuales, $p_{1,0}$, (ver Capítulo I apartado 1.4.4.1) para calcular las poblaciones de pares electrónicos:

$$\pi_{2,0}(\phi_1\bar{\phi}_2) = p_{1,0}(\phi_1) p_{1,0}(\bar{\phi}_2) = p_{1,0}(\phi_1) p_{1,0}(\phi_2) = \pi_{2,0}(\phi_1\phi_2)$$

Donde haremos uso de las siguientes funciones de correlación en el espacio

ASO:

$$p_{2,0}(\phi_1\bar{\phi}_2) - \pi_{2,0}(\phi_1\bar{\phi}_2)$$

$$p_{2,0}(\phi_1\phi_2) - \pi_{2,0}(\phi_1\phi_2)$$

Estas funciones nos dan la dependencia mutua o correlación de dos electrones con espines $\uparrow\downarrow$ y $\uparrow\uparrow$, respectivamente, cuando estos electrones están localizados en los AOs ϕ_1 y ϕ_2 . Las funciones de correlación positivas y negativas pueden interpretarse, respectivamente, como una dependencia mutua "*atractiva*" o "*repulsiva*" de los espines electrónicos. Por el término "*atractivo*" queremos decir que en una pareja dada de AOs las repulsiones electrónicas son menores que en el caso donde los espines electrónicos fueran independientes. A efectos de comparación, es conveniente considerar la "*función de dependencia*", $d_{2,0}(\phi_1\bar{\phi}_2)$, definida por ejemplo en el caso de espines $\uparrow\downarrow$, como:

$$d_{2,0}(\phi_1\bar{\phi}_2) = \frac{p_{2,0}(\phi_1\bar{\phi}_2) - \pi_{2,0}(\phi_1\bar{\phi}_2)}{p_{2,0}(\phi_1\bar{\phi}_2)} \quad (10)$$

Los valores positivos o negativos de las funciones de dependencia tienen el mismo significado que los correspondientes a las funciones de correlación.

En la Tabla II.5 se presentan los valores de la función de dependencia, $d_{2,0}$, para varias parejas de AOs del átomo de carbono en las moléculas estudiadas a los niveles HF y CI. Al nivel HF, todos los valores de $d_{2,0}$ son cero o próximos a cero. A nivel CI, todos los valores de $d_{2,0}$ para las distribuciones de pares de electrones con espines $\uparrow\downarrow$ son negativos con valores absolutos significativos. Este resultado muestra claramente el comportamiento repulsivo de los pares electrónicos con espines alternados. Además, son más importantes cuando los dos electrones ocupan un AO p perteneciente a un sistema π que a un sistema σ (p_x y p_y en acetileno, y p_y en etileno).

Los valores de la función de dependencia para el sistema σ muestra la siguiente tendencia: cuando vamos desde el etano al etileno y después al acetileno, el valor absoluto de $d_{2,0}(\phi_1\phi_2)$ (donde ambos ϕ_1 y ϕ_2 son pertenecientes al sistema

σ) aumenta. Por ejemplo, esto ocurre para $d_{2,0}(s \bar{p}_z)$ comparando en la serie de las tres moléculas o para $d_{2,0}(p_x \bar{p}_z)$ comparando en el etano y etileno, etc. Esta tendencia significa que la dependencia mutua (o correlación) es más importante y más repulsiva en el sistema σ de acuerdo con la serie etano < etileno < acetileno.

	HC≡CH		H ₂ C=CH ₂		H ₃ C—CH ₃	
	SCF	CI	SCF	CI	SCF	CI
$\uparrow\downarrow$						
$(s\bar{s})$.000	-.330	.000	-.214	.000	-.190
$(s\bar{p}_x)$.000	-.170	.000	-.191	.000	-.156
$(s\bar{p}_y)$.000	-.170	.000	-.136	.000	-.160
$(s\bar{p}_z)$.000	-.272	.000	-.182	.000	-.165
$(p_x\bar{p}_x)$.000	-.597	.000	-.299	.000	-.286
$(p_x\bar{p}_y)$.000	-.259	.000	-.051	.000	-.087
$(p_x\bar{p}_z)$.000	-.124	.000	-.101	.000	-.077
$(p_y\bar{p}_y)$.000	-.597	.000	-.989	.000	-.287
$(p_y\bar{p}_z)$.000	-.124	.000	-.165	.000	-.077
$(p_z\bar{p}_z)$.000	-.304	.000	-.305	.000	-.461
$\uparrow\uparrow$						
(sp_x)	.000	*	.000	-.036	.000	-.024
(sp_y)	.000	*	.000	*	.000	-.024
(sp_z)	*	-.069	*	-.043	*	-.031
$(p_x p_y)$.000	-.071	.000	*	.000	*
$(p_x p_z)$.000	-.035	.000	*	.000	*
$(p_y p_z)$.000	-.035	.000	-.057	.000	*

Tabla II.5 Funciones de Dependencia $d_{2,0}(\phi_1 \bar{\phi}_2)$ y $d_{2,0}(\phi_1 \phi_2)$ en la base de AOs puros (el * representa cantidades menores que 0.005 en valor absoluto)

Por comparación entre los valores de $d_{2,0}$ para las distribuciones de pares de electrones con espines $\uparrow\downarrow$ y $\uparrow\uparrow$, podemos observar que los valores absolutos de $d_{2,0}$ son mucho mayores para los pares de electrones con espines $\uparrow\downarrow$ que para los de espines $\uparrow\uparrow$. Esto se cumple para todas las parejas de AOs en las tres moléculas

consideradas, lo cual significa que las repulsiones entre electrones con espines $\uparrow\uparrow$ son mucho menores que aquellas entre electrones con espines $\uparrow\downarrow$.

2.3.2.2 Efectos de la correlación de espín electrónico en estructuras covalentes.

Los efectos de correlación de los espines electrónicos en las estructuras covalentes bielectrónicas se han investigado mediante el cálculo de las cantidades

$p_{1,1}(\phi_1\bar{\phi}_1^+)$ y $p_{1,1}(\phi_2\bar{\phi}_2^+)$, así como el de las funciones de dependencia del tipo:

$$d_{2,2}(\phi_1\bar{\phi}_2\bar{\phi}_1^+\phi_2^+) = \frac{p_{2,2}(\phi_1\bar{\phi}_2\bar{\phi}_1^+\phi_2^+) - \pi_{2,2}(\phi_1\bar{\phi}_2\bar{\phi}_1^+\phi_2^+)}{p_{2,2}(\phi_1\bar{\phi}_2\bar{\phi}_1^+\phi_2^+)} \quad (11)$$

donde $\pi_{2,2}(\phi_1\bar{\phi}_2\bar{\phi}_1^+\phi_2^+)$ es simplemente el producto de las poblaciones monoeléctricas:

$$\pi_{2,2}(\phi_1\bar{\phi}_2\bar{\phi}_1^+\phi_2^+) = p_{1,1}(\phi_1\bar{\phi}_1^+)p_{1,1}(\bar{\phi}_2\phi_2^+)$$

que da la contribución de una estructura covalente. Cuando los electrones son independientes, este producto es también igual para las situaciones con espines paralelos y antiparalelos:

$$\pi_{2,2}(\phi_1\phi_2\bar{\phi}_1^+\bar{\phi}_2^+) = p_{1,1}(\phi_1\bar{\phi}_1^+)p_{1,1}(\phi_2\bar{\phi}_2^+) = \pi_{2,2}(\phi_1\bar{\phi}_2\bar{\phi}_1^+\phi_2^+)$$

Para entender las diferencias entre las funciones de dependencia (10) y (11), debemos aclarar las diferencias entre las poblaciones monoeléctricas usuales, $p_{1,0}(\phi_1)$ y $p_{1,1}(\phi_1\bar{\phi}_1^+)$: en el caso de una base ortogonal, $p_{1,0}(\phi_1)$ es el valor esperado del operador densidad monoeléctrico, $a_{\phi_1}^+a_{\phi_1}$, mientras que $p_{1,1}(\phi_1\bar{\phi}_1^+)$ es el valor esperado de $a_{\phi_1}^+a_{\bar{\phi}_1}^-a_{\bar{\phi}_1}^+a_{\phi_1}$, que nos da la probabilidad de encontrar un electrón en el ASO ϕ_1 cuando, simultáneamente, el ASO $\bar{\phi}_1$ está desocupado y los restantes

electrones están en cualquier otra parte del espacio. En el caso más general de cualquier base de AOs (ortogonal o no) $p_{1,0}(\phi_1)$, puede ser considerado como la suma de los pesos de todos los determinantes de Slater K, que incluyen el ASO ϕ_1 , es decir, incluyendo incluso aquellos que contienen las situaciones iónicas $\|\phi_1\bar{\phi}_1 \dots\|$. Más comúnmente, $p_{1,0}(\phi_1)$, se refiere al número de electrones pertenecientes al ASO ϕ_1 sin ninguna otra condición (restricción). Por el contrario, $p_{1,1}(\phi_1\bar{\phi}_1^+)$ nos da la suma de los pesos de los determinantes de Slater K que incluyen al ASO ϕ_1 pero no al $\bar{\phi}_1$, es decir excluyendo las situaciones iónicas $\|\phi_1\bar{\phi}_1 \dots\|$. En otras palabras, nos da el número de electrones pertenecientes al ASO ϕ_1 con la condición (restricción) de que $\bar{\phi}_1$ esté desocupado. En consecuencia, mientras la función definida por (10) mide la correlación de las distribuciones de pares de electrones, la definida por (11) mide la correlación de las estructuras covalentes bielectrónicas. El resultado para esta última función de dependencia en las tres moléculas consideradas a ambos niveles de cálculo, HF y CI, se dan en la Tabla II.6.

La Tabla II.6 muestra que las funciones de dependencia para espines paralelos son positivas, mientras que las de espines antiparalelos son negativas. Esto se da en todos los casos, indicando que la dependencia mutua entre espines paralelos es claramente "*atractiva*" y la de los espines antiparalelos es "*repulsiva*".

Las otras tendencias son paralelas a las observadas previamente en el caso de la correlación de pares de electrones, o sea, el incremento de la dependencia mutua (o correlación) dentro de los sistemas σ que sigue la serie etano < etileno < acetileno.

	HC≡CH		H ₂ C=CH ₂		H ₃ C—CH ₃	
	SCF	CI	SCF	CI	SCF	CI
↑↓						
$(s\bar{p}_x; \bar{s}p_x)$.000	-.200	.000	-.401	.000	-.384
$(s\bar{p}_y; \bar{s}p_y)$.000	-.200	.000	-.161	.000	-.384
$(s\bar{p}_z; \bar{s}p_z)$	*	-.441	*	-.317	*	-.195
$(p_x\bar{p}_y; \bar{p}_x p_y)$.000	-.091	.000	-.065	.000	-.208
$(p_x\bar{p}_z; \bar{p}_x p_z)$.000	-.098	.000	-.210	.000	-.109
$(p_y\bar{p}_z; \bar{p}_y p_z)$.000	-.098	.000	-.070	.000	-.109
↑↑						
$(sp_x; \bar{s}p_x)$.000	.174	.000	.148	.000	.138
$(sp_y; \bar{s}p_y)$.000	.174	.000	.171	.000	.138
$(sp_z; \bar{s}p_z)$	*	.136	*	.122	*	.167
$(p_x p_y; \bar{p}_x \bar{p}_y)$.000	.175	.000	.061	.000	.111
$(p_x p_z; \bar{p}_x \bar{p}_z)$.000	.098	.000	.096	.000	.073
$(p_y p_z; \bar{p}_y \bar{p}_z)$.000	.098	.000	.116	.000	.073

Tabla II.6 Funciones de Dependencia $d_{2,2}(\phi_1\bar{\phi}_2\bar{\phi}_1^+\phi_2^+)$ y $d_{2,2}(\phi_1\phi_2\bar{\phi}_1^+\bar{\phi}_2^+)$ en la base de AOs puros (el * representa cantidades menores que 0.005 en valor absoluto)

2.3.3 Polarizaciones de Espín en los Átomos de Hidrógeno

En esta sección, examinamos las preferencias de espines ↑↑ o ↑↓ de dos electrones cuando uno está situado en un AO 1s de un átomo de hidrógeno y el otro está en

- (i) un AO p del sistema π, o
- (ii) un AO 1s de otro átomo de hidrógeno.

Ambos casos se refieren a la polarización de espín a través de enlaces σ. El primero incluye la polarización σ-π, mientras el segundo incluye la polarización σ-σ. No intentamos tratar los diferentes mecanismos para los distintos tipos de polarización σ sino sólo considerar las preferencias finales ↑↑ o ↑↓ en los AOs considerados.

2.3.3.1 Polarizaciones de espín σ - π

En la Tabla II.7 se dan los resultados para las polarizaciones de espín σ - π de dos electrones; uno localizado en el AO $1s$ de un átomo de hidrógeno, s_i , y el otro en un AO p_y del sistema π del acetileno o etano. La numeración de los orbitales se da en la Figura II.6. Los resultados se han obtenido para las poblaciones de pares de electrones junto con las de las estructuras covalentes bielectrónicas a niveles HF y CI.

	HC \equiv CH		H ₂ C=CH ₂	
	SCF	CI	SCF	CI
$(s_1 p_y)$.176	.174	.192	.190
$(s_1 \bar{p}_y)$.176	.199	.192	.213
$(s_2 p_y)$.176	.186	.192	.198
$(s_2 \bar{p}_y)$.176	.161	.192	.177
$(s_1 p_y; \bar{s}_1 \bar{p}_y)$.057	.108	.059	.123
$(s_1 \bar{p}_y; \bar{s}_1 p_y)$.057	.133	.059	.145
$(s_2 p_y; \bar{s}_2 \bar{p}_y)$.057	.133	.059	.145
$(s_2 \bar{p}_y; \bar{s}_2 p_y)$.057	.108	.059	.124

Tabla II.7 Población de pares de electrones y contribución de estructuras bielectrónicas covalentes para el AO $1s$ del átomo de hidrógeno, s_i , y un AO p del sistema π , p_y (para la numeración ver Figura II.6).

A nivel de CI, las poblaciones de pares electrónicos de espines $\uparrow\downarrow$ se prefieren sobre las de espines $\uparrow\uparrow$ cuando los dos electrones se encuentran situados en los AOs p_y y s_1 . Este resultado se encuentra tanto para el acetileno como para el etileno. Esto está en concordancia con las constantes de acoplamiento negativas, α_H , observadas en la espectroscopía RSE para protones en la posición α de átomos de carbono de radicales¹ π , tales como los protones de los radicales aniónicos o catiónicos del benceno. Por el contrario, cuando los dos electrones se encuentran situados en los AOs p_y y s_2 , la orientación de espín $\uparrow\uparrow$ es la preferida. Por lo tanto,

podemos distinguir dos tipos de polarizaciones σ - π , dependiendo del número de enlaces σ que separan los dos AOs considerados:

- Un enlace sigma: la orientación de espín $\uparrow\downarrow$ es preferida frente a $\uparrow\uparrow$.
- Dos enlaces sigma: la orientación de espín $\uparrow\uparrow$ es preferida frente a $\uparrow\downarrow$.

Al nivel HF, no hay distinción entre las dos clases de orientaciones de los espines. La CI incrementa la orientación preferida de acuerdo con la clasificación de arriba y, simultáneamente disminuyen las otras.

En lo que respecta a las contribuciones de las estructuras bielectrónicas covalentes, a nivel HF, no hay preferencias por una de las dos posibles orientaciones de espín, pero la CI incrementa mucho ambas, con lo que conduce a una preferencia clara por una de las orientaciones de espín, de acuerdo con las mismas dos categorías antes mencionadas. Las diferencias entre las contribuciones de las orientaciones de espín $\uparrow\downarrow$ y $\uparrow\uparrow$ son las mismas (por razones similares a las expuestas en el apartado 2.3.1.1) tanto para las poblaciones de pares de electrones como para las estructuras covalentes bielectrónicas.

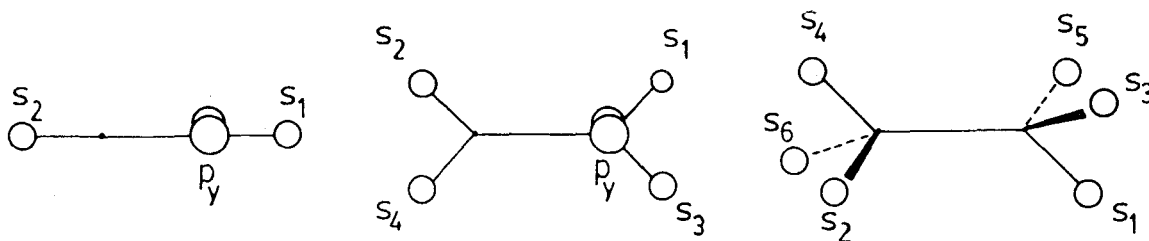


Figura II.6 Numeración usada para los AOs 1s de los átomos de hidrógeno.

2.3.3.2 Polarizaciones de espín σ - σ

La Tabla II.8 muestra los resultados para las polarizaciones de espín σ - σ de dos electrones localizados en los distintos AOs 1s de los átomos de hidrógeno, s_i y s_j (numeración de la Figura II.6).

A nivel de CI, tanto las poblaciones de pares de electrones como las de las estructuras covalentes bielectrónicas muestran que:

(i) cuando los átomos de hidrógeno pertenecen al mismo átomo de carbono la orientación de espín paralela es más favorable que la antiparalela. Esto sucede para las parejas de AOs s_1, s_3 (ver Figura II.6) del etileno y del etano.

(ii) cuando los átomos de hidrógeno pertenecen a dos átomos de carbono vecinales, la orientación de espín antiparalela es la más favorable. Esto sucede para las parejas de AOs s_1, s_2 para las tres moléculas consideradas así como para las parejas de AOs s_1, s_4 para el etileno y el etano. Por consiguiente, como sucedía en el apartado 2.3.3.1, la orientación de espín preferida también depende del número de enlaces σ que separan los dos átomos de hidrógeno:

- Dos enlaces sigma: la orientación de espín $\uparrow\uparrow$ es preferida frente a $\uparrow\downarrow$.
- Tres enlaces sigma: la orientación de espín $\uparrow\downarrow$ es preferida frente a $\uparrow\uparrow$.

Los efectos de la CI, son importantes para las estructuras covalentes bielectrónicas, aumentando fuertemente la contribución correspondiente como era de esperar, mientras que para las poblaciones de pares de electrones son poco importantes. En ambos casos, el nivel HF no distingue entre los dos tipos de orientaciones de espín.

Comparando las magnitudes de las distintas contribuciones de las orientaciones de espín preferidas para un número dado de enlaces σ incluidos entre los dos átomos de hidrógeno, podemos observar que dos electrones con espines antiparalelos en los AOs s_1, s_4 tienen mayor contribución que en los AOs s_1, s_2 . Esto es cierto para el etileno y el etano: para el etileno, dos electrones (con espines antiparalelos) en átomos de hidrógeno *trans* ($s_1\bar{s}_4$) tienen una contribución mayor que en *cis* ($s_1\bar{s}_2$); en el etano, cuando los hidrógenos están en *anti* ($s_1\bar{s}_4$), la orientación de espín antiparalela es más favorecida que cuando los hidrógenos están en *sin* ($s_1\bar{s}_2$). Por otro lado, es bien conocido que la constante de acoplamiento de H-H en RMN vecinales es siempre $(^3J_{HH})_{trans} > (^3J_{HH})_{cis}$ en etileno y $(^3J_{HH})_{\theta=180^\circ} > (^3J_{HH})_{\theta=60^\circ}$ en etano¹. Aunque las constantes de acoplamiento de RMN incluyen efectos mucho más complicados¹⁶, sus magnitudes relativas concuerdan con las poblaciones de pares de electrones observadas arriba así como con las poblaciones de las estructuras covalentes bielectrónicas.

	HC≡CH		H ₂ C=CH ₂		H ₃ C—CH ₃	
	SCF	CI	SCF	CI	SCF	CI
(s ₁ s ₂)	.123	.123	.147	.143	.155	.154
(s ₁ \bar{s} ₂)	.123	.127	.148	.146	.155	.154
(s ₁ s ₃)			.147	.145	.155	.156
(s ₁ \bar{s} ₃)			.148	.132	.155	.137
(s ₁ s ₄)			.146	.144	.154	.153
(s ₁ \bar{s} ₄)			.148	.150	.155	.158
(s ₁ s ₂ ; \bar{s} ₁ \bar{s} ₂)	.052	.113	.056	.113	.057	.114
(s ₁ \bar{s} ₂ ; \bar{s} ₁ s ₂)	.052	.118	.056	.116	.057	.113
(s ₁ s ₃ ; \bar{s} ₁ \bar{s} ₃)			.056	.120	.057	.122
(s ₁ \bar{s} ₃ ; \bar{s} ₁ s ₃)			.056	.107	.057	.104
(s ₁ s ₄ ; \bar{s} ₁ \bar{s} ₄)			.055	.112	.056	.113
(s ₁ \bar{s} ₄ ; \bar{s} ₁ s ₄)			.057	.118	.058	.117

Tabla II.8 Población de pares electrónicos y contribución de las estructuras covalentes bielectrónicas para dos AOs 1s de átomos de hidrógeno, s₁, s₂ (para la numeración ver Figura II.6).

2.4 CONCLUSIONES

El análisis de población polielectrónico permite una visualización "*bajo microscopio*" de los diferentes sucesos electrónicos que ocurren en determinados AOs de un sistema molecular. Esto nos ha permitido el examen de los sucesos relacionados con la regla de Hund en un sistema a capa cerrada. Se han examinado las preferencias de espín $\uparrow\uparrow$ o $\uparrow\downarrow$ en los AOs de los átomos de carbono dentro de moléculas simples a capa cerrada, tales como etano, etileno y acetileno empleando las poblaciones de pares de electrones y de estructuras covalentes bielectrónicas.

A nivel HF, parece que la regla de Hund no se cumple: no hay, en general, distinción entre situaciones de espín $\uparrow\uparrow$ o $\uparrow\downarrow$, y en ocasiones los espines $\uparrow\downarrow$ son preferidos (incorrectamente) frente a los espines $\uparrow\uparrow$. Sin embargo, cuando el método HF se corrige a nivel de CI, la regla de Hund ya sí se cumple: los espines

$\uparrow\uparrow$ son claramente preferidos a los espines $\uparrow\downarrow$.

La importancia de los efectos de polarización del espín pueden estimarse a partir tanto de las diferencias de las poblaciones de pares de electrones [para espines $\uparrow\uparrow$ y $\uparrow\downarrow$, ver expresión (8)], como de las diferencias entre las poblaciones de las estructuras covalentes bielectrónicas [para espines $\uparrow\uparrow$ y $\uparrow\downarrow$, ver expresión (9)]. Estas dos diferencias representadas por Δ en la Figura II.7, son iguales en ambos casos, aunque los efectos de la CI sobre sus magnitudes son completamente diferentes en los dos casos. El camino por el cual la CI conduce a preservar la regla de Hund se da esquemáticamente en la Figura II.7. Éste puede resumirse de la siguiente forma:

(i) La población de pares de electrones en un átomo dado [Figura II.7(a)] con espines $\uparrow\downarrow$ y $\uparrow\uparrow$ son inicialmente las mismas a nivel HF. La CI disminuye ambas, pero afecta más a los espines $\uparrow\downarrow$ que a los espines $\uparrow\uparrow$ dado que los efectos de correlación son más importantes en el primer caso que en este último (si los dos AOs considerados perteneciesen a átomos diferentes, la CI incrementaría las poblaciones de espines $\uparrow\downarrow$ ^{10a})

(ii) Las contribuciones de estructuras covalentes bielectrónicas [Figura II.7(b)] son también casi las mismas a nivel HF, pero aquí la CI incrementa ambas, sin embargo el incremento de los espines $\uparrow\uparrow$ se presenta más importante que el de los espines $\uparrow\downarrow$.

Estos resultados se racionalizan usando las relaciones presentadas esquemáticamente en las Figura II.2 y II.3, que son una consecuencia directa de las relaciones de anticonmutación de segundo orden o alternativamente del principio de inclusión-exclusión expuesto en el Capítulo I. La igualdad de las diferencias Δ de la Figura II.7 también procede de estas relaciones.

Comparando la importancia de los efectos de polarización de espín en los AOs (puros) que pertenecen a los sistemas σ de las moléculas consideradas, se encuentra que estos efectos son más importantes de acuerdo con la serie etano > etileno > acetileno. En otras palabras, la orientación de espines $\uparrow\uparrow$ es preferida a la de espines $\uparrow\downarrow$ dentro del sistema σ del acetileno que dentro del sistema σ del etileno o del etano.

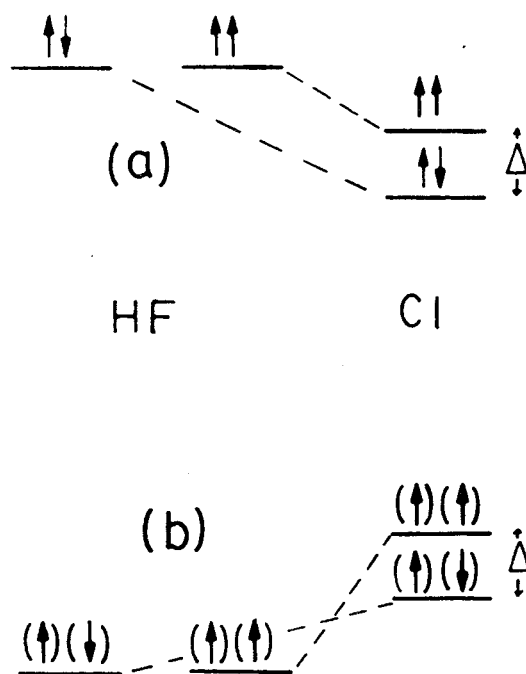


Figura II.7 Evolución de las poblaciones cuando vamos del nivel HF al CI.

El análisis de población polielectrónico sobre la base de orbitales híbridos (estrictamente ortogonales), h_v , ha mostrado que las tendencias observadas arriba sobre la base de AOs puros son esencialmente las mismas tanto para poblaciones de pares de electrones como de estructuras covalentes bielectrónicas, con una única excepción: la importancia de los efectos de polarización de espín decrece sobre la base de los orbitales híbridos (en lugar de aumentar como sucede con los AOs puros), de acuerdo con la serie arriba mencionada desde el etano hacia el acetileno.

Los efectos de correlación de espín se han investigado examinando la función de dependencia, d , para ambas situaciones de espín y las diversas parejas de AOs de los átomos de carbono dentro de las tres moléculas a capa cerrada. Como se ha definido, d no hace referencia al nivel de aproximación, es decir, a los efectos de correlación introducidos por los cálculos de CI, sino a la dependencia mutua (o correlación) de dos electrones dentro de una molécula dada: d es una función de correlación en el espacio de ASO y puede ser calculada a nivel HF y CI.

La función "d" a nivel HF es cero o próxima a cero, tanto para las

estructuras bielectrónicas como para las estructuras covalentes bielectrónicas. A nivel de CI, la función d de los pares de electrones se convierte en negativa para los espines $\uparrow\uparrow$ y $\uparrow\downarrow$, pero el valor absoluto de los primeros es menor que el de los últimos. Estos resultados, mostrados esquemáticamente en la Figura II.8(a), se pueden interpretar como sigue: para una pareja dada de AOs del átomo de carbono, el comportamiento repulsivo es más importante para pares de electrones con espines antiparalelos que para los de espines paralelos. En lo que concierne a los pares de electrones covalentes, d a nivel de CI es positiva para los espines antiparalelos y negativa para los espines paralelos [ver Figura II.8(b)]. Esto significa que para una pareja dada de AOs del átomo de carbono, para los pares de electrones covalentes con espines $\uparrow\downarrow$, hay un comportamiento repulsivo, mientras que para aquellos con espines $\uparrow\uparrow$, hay uno atractivo.

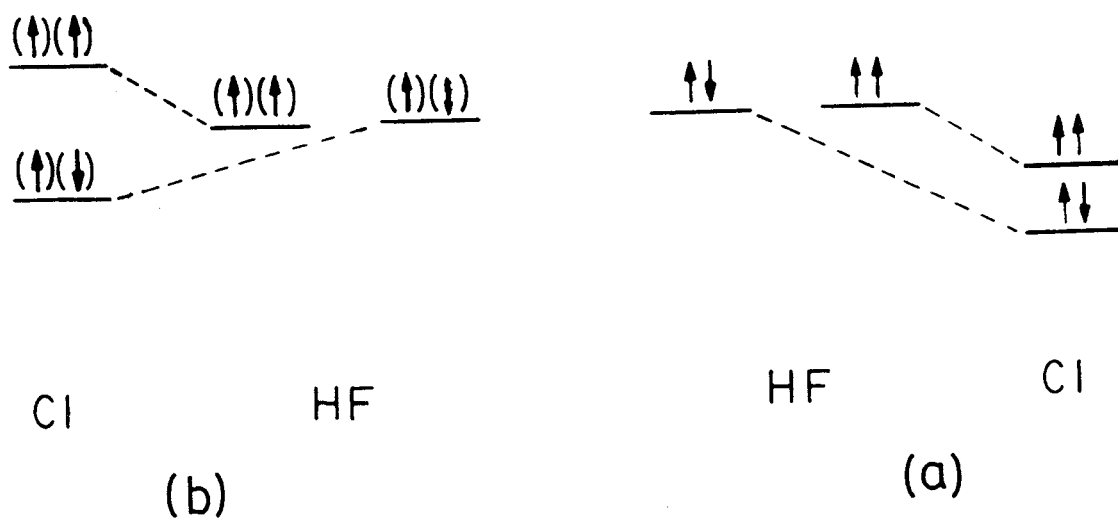


Figura II.8 Evolución de la función de dependencia ($d_{2,2}$ y $d_{2,0}$) cuando vamos del nivel HF al CI.

Las preferencias de espines paralelos o antiparalelos han sido examinadas también en el apartado 3 para las parejas de AOs, que no pertenecen al mismo átomo. Se ha encontrado que en los casos que incluyen polarizaciones π - σ , es decir, los AOs examinados son un 2p de un átomo de carbono y un 1s de un átomo de hidrógeno, la orientación de espín antiparalela es la preferida cuando hay un enlace sigma entre ellos. (por ejemplo, cuando un hidrógeno está enlazado a un

carbono, posición α). La preferencia de espín opuesta se cumple cuando hay dos enlaces σ incluidos entre los dos AOs considerados (cuando un hidrógeno está unido a un carbono vecinal en la posición β). En lo que se refiere a los casos que incluyen polarizaciones de espín σ - σ , las preferencias por espines paralelos o antiparalelos también dependen del número de enlaces σ que separan los dos AOs 1s investigados de los átomos de hidrógeno: cuando este número es dos, la orientación de espín paralela es la preferida; en cambio la orientación de espín antiparalela es la preferida cuando este número es tres.

2.5 APÉNDICE II.A: Cálculo de Orbitales Híbridos Estrictamente Ortonormales y Adaptados a la Geometría.

Para el cálculo de AOs híbridos del tipo sp , sp^2 y sp^3 adaptados a la geometría molecular y que cumplen la condición de ortonormalidad, procedemos del siguiente modo: tomamos como caso particular el más complicado, es decir el de los híbridos sp^3 . Sean h_m y h_n dos cualesquiera de los híbridos buscados sin normalizar:

$$\begin{aligned} h_m &= c_{s,m}s + c_{x,m}p_x + c_{y,m}p_y + c_{z,m}p_z \\ h_n &= c_{s,n}s + c_{x,n}p_x + c_{y,n}p_y + c_{z,n}p_z \end{aligned} \quad (\text{II.A.1})$$

Como los AOs híbridos han de ser ortogonales, entonces se ha de cumplir:

$$\langle h_m | h_n \rangle = c_{s,m}c_{s,n} + c_{x,m}c_{x,n} + c_{y,m}c_{y,n} + c_{z,m}c_{z,n} = \delta_{m,n} \quad (\text{II.A.2})$$

donde $\delta_{m,n}$ es la delta de Kronecker.

Sean \vec{r}_m y \vec{r}_n dos vectores unitarios de direcciones coincidentes con las de los híbridos h_m y h_n respectivamente (esta dirección es generalmente la línea que une los núcleos enlazados).

$$\begin{aligned} \vec{r}_m &= c_{x,m}\vec{i} + c_{y,m}\vec{j} + c_{z,m}\vec{k} \\ \vec{r}_n &= c_{x,n}\vec{i} + c_{y,n}\vec{j} + c_{z,n}\vec{k} \end{aligned} \quad (\text{II.A.3})$$

donde \vec{i} , \vec{j} y \vec{k} son los vectores espaciales unitarios de un sistema de referencia ortonormal.

El producto escalar de dos vectores cualesquiera es :

$$\vec{r}_m \cdot \vec{r}_n = c_{x,m}c_{x,n} + c_{y,m}c_{y,n} + c_{z,m}c_{z,n} \quad (\text{II.A.4})$$

entonces, debido a la condición de ortogonalidad (13) tenemos:

$$\begin{aligned}\vec{r}_m \cdot \vec{r}_n &= -c_{s,m}c_{s,n} \\ |\vec{r}_m| &= \sqrt{1 - c_{s,m}^2} \\ |\vec{r}_n| &= \sqrt{1 - c_{s,n}^2}\end{aligned}\tag{II.A.5}$$

Por otra parte, el producto escalar de dos vectores puede también expresarse como:

$$\vec{r}_m \cdot \vec{r}_n = |\vec{r}_m| |\vec{r}_n| \cos(\theta_{m,n})\tag{II.A.6}$$

donde $\theta_{m,n}$ es el ángulo que forman los vectores entre sí. Despejando el coseno de la Ec. (6), (17) y aplicando las igualdades (5), (16) obtenemos:

$$\cos(\theta_{m,n}) = -\frac{c_{s,m}c_{s,n}}{\sqrt{1 - c_{s,m}^2}\sqrt{1 - c_{s,n}^2}}\tag{II.A.7}$$

Esta última relación es válida para cualquier par de híbridos h_m y h_n . Multiplicando miembro a miembro por una relación similar que incluya a los híbridos h_m y h_l , tenemos una expresión:

$$\cos(\theta_{m,n}) \cos(\theta_{m,l}) = \frac{c_{s,m}^2}{1 - c_{s,m}^2} \frac{c_{s,n} c_{s,l}}{\sqrt{1 - c_{s,n}^2} \sqrt{1 - c_{s,l}^2}}\tag{II.A.8}$$

En la expresión (19) podemos reconocer que el segundo cociente del término de la derecha de la igualdad es $-\cos(\theta_{n,l})$. Reordenando (19):

$$\frac{c_{s,m}^2}{1 - c_{s,m}^2} = -\frac{\cos(\theta_{m,n}) \cos(\theta_{m,l})}{\cos(\theta_{n,l})}\tag{II.A.9}$$

Esta última expresión nos da la contribución, $c_{s,m}$, del AO s al híbrido h_m . Puesto que son conocidos los cocientes $c_{x,m}/c_{y,m}$, etc. de las contribuciones de los

AOs p_x , p_y , etc. al híbrido h_m (ya que suponemos conocidas las direcciones de los híbridos), entonces una simple normalización de cada h_m nos proporciona los híbridos buscados que son estrictamente ortogonales y adaptados a una geometría dada.

En la Tabla II.A.1 se dan los coeficientes de expansión de los híbridos estrictamente ortogonales empleados en este Capítulo II.

		Pure AOs			
	hybrid	s	p_x	p_y	p_z
HC≡CH	h_1	.707107			-.707107
	h_3	.707107			.707107
H ₂ C=CH ₂	h_1	.601025	.000000		-.799230
	h_3	.565142	.707107		.424988
	h_5	.565142	-.707107		.424988
H ₃ C-CH ₃	h_1	.515328	.000000	.000000	.856993
	h_3	.494785	-.816497	.000000	.297525
	h_5	.494785	.408249	.707107	.297525
	h_7	.494785	.408249	-.707107	.297525

Tabla II.A.1 Coeficientes de expansión para los híbridos estrictamente ortogonales de los átomos de carbono

2.6 BIBLIOGRAFÍA

- (a) A. Carrington y A. D. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance* (Harper y Row, Nueva York, 1969).
(b) J. E. Wertz y J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance. Elementary Theory and Practical Applications* (McGraw-Hill, New York, 1972).
- (a) R. J. Boyd, *Nature* **310**, 480 (1984).
(b) K. V. Darvesh y R. J. Boyd, *J. Chem. Phys.* **90**, 5638(1989).
(c) K. V. Darvesh y R. J. Boyd, *J. Chem. Phys.* **87**, 5329 (1981).
- (a) O. Kahn y M. F. Charlot en *Quantum Theory of Chemical Reactions*, R. Daudel, A. Pullman, L. Salem y A. Veillard, Eds. (Reidel, Dordrecht, 1981), Vol. 2, p. 215.
(b) W. T. Borden, Ed., *Diradicals* (Wiley, Nueva York, 1982).
(c) D. A. Dougherty, *Acc. Chem. Res.* **24**, 88 (1991).
- (a) P. M. Lahti, A. Rossi, y J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 2273 (1985); *Idem.* **107**, 4362 (1985). (b) N. N. Tyutyulkov, S. H. Karabunarliev y S. I. Tsonchev, *Synth. Met.* **32**, 51 (1989). (c) O. E. Polansky, P. Schuster, C. I. Ivanov y N. N. Tyutyulkov, *Int. J. Quantum Chem.* **32**, 491 (1987). (d) N. N. Tyutyulkov y S. H. Karabunarliev, *Int. J. Quantum Chem.* **29**, 1325 (1986). (e) D. J. Klein, C. J. Nelin, S. Alexander y F. A. Matsen, *J. Chem. Phys.* **77**, 3101 (1982). (f) S. Alexander y D. J. Klein, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 3401 (1988). (g) D. Dohnert y J. Koutecky, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1789 (1980). (h) Y. Teki, T. Takui, K. Itoh, H. Iwamura y K. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 3722 (1984); *Idem.* **108**, 2147 (1986).
- (a) H. Kollmar y V. Staemmler, *Theor. Chim. Acta* **48**, 223 (1978).
(b) W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5968 (1975).
(c) N. N. Tyutyulkov y S. H. Karabunarliev, *Chem. Phys.* **112**, 293 (1987).
(d) P. deLoth, P. Karafiloglou, J. P. Daudey y O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 5676 (1988).
- (a) P. Karafiloglou, *J. Chem. Ed.* **66**, 816 (1989).
(b) P. Karafiloglou, *J. Chem. Phys.* **82**, 3728 (1985).
(c) P. Karafiloglou, *Int. J. Quantum Chem.* **25**, 293 (1984).
- (a) W. Moffitt, *Proc. R. Soc. Ser. A (Londres)* **218**, 486 (1953).
(b) P. Karafiloglou y P. Akrivos, *Chem. Phys.* **127**, 41 (1988).
(c) P. Karafiloglou y G. Ohanessian, *J. Chem. Ed.* **68**, 583 (1991).
(d) P. Karafiloglou y G. Kapsomenos, *Theochem.* **184**, 213 (1989).
(e) P. Karafiloglou, *J. Solid State Chem.* **99**, 29 (1992).
- P. Karafiloglou, *Chem. Phys.* **128**, 373 (1988).
- P. Karafiloglou, *Chem. Phys.* **140**, 373 (1990).

10. (a) E. Sánchez Marcos, P. Karafiloglou y J. Fernández Sanz, *J. Phys. Chem.* **94**, 2763 (1990).
(b) P. Karafiloglou y E. Sánchez Marcos, *Int. J. Quantum Chem.* **44**, 337 (1992).
11. P. Karafiloglou y J. P. Malrieu, *Chem. Phys.* **104**, 383 (1986).
12. (a) A. C. Hurley, *J. Chem. Phys.* **28**, 532 (1958).
(b) A. C. Hurley, *Proc. R. Soc. Ser. A (Londres)* **248**, 119 (1958).
13. (a) Ph. Durand y J. C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta* **38**, 283 (1975).
(b) J. C. Barthelat, Ph. Durand y A. Serafini, *Mol. Phys. Lett.* **33**, 159 (1977).
14. B. Huron, J. P. Malrieu y P. Rancurel, *J. Chem. Phys.* **58**, 5745 (1973).
15. F. Spiegelmann, J.P. Malrieu, D. Maynau, y J.P. Zurru, *J. Chim. Phys.* **83**, 69 (1986).
16. J. D. Memory, *Quantum Theory of Magnetic Resonance Parameters* (McGraw-Hill, Nueva York, 1968).

CAPÍTULO III

ANÁLISIS DE POBLACIÓN POLIELECTRÓNICO NATURAL

3.1 INTRODUCCIÓN	III - 1
3.2 MÉTODO DE CÁLCULO	III - 3
3.2.1 Cálculo de las Contribuciones de las Estructuras Resonantes en la base de Orbitales Atómicos Naturales (NAOs).	III - 7
3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	III - 8
3.3.1 Distribuciones Alternadas de Espín y Correlaciones de Espín α y β	III - 10
3.3.1.1 Correlación de dos electrones	III - 13
3.3.2 Contribuciones de Estructuras Resonantes Iónicas y Covalentes.	III - 15
3.3.2.1 Probabilidad condicional iónica y "desplazamiento" de pares de electrones	III - 19
3.3.3 Deslocalización de Enlaces Dobles	III - 21
3.4 CONCLUSIONES	III - 24
3.5 BIBLIOGRAFÍA	III - 28

3.1 INTRODUCCIÓN

Los primeros análisis polielectrónicos^{1,2}, se realizaron sobre la base de los AOs empleados en el proceso SCF. Como una extensión del análisis monoeléctrico, se realiza entonces una partición clásica tipo Mulliken³ para el análisis polielectrónico. En estos primeros intentos de análisis polielectrónicos, se emplearon bases de AOs mínimas. En los casos en que se usaron las bases doble zeta, DZ, sólo se empleó la parte interna debido a la dificultad para interpretar otros resultados. Por otra parte, el uso del teorema de Moffitt como paso previo al análisis de población, ha demostrado ser de gran utilidad para el cálculo de las contribuciones de una estructura resonante de un enlace o grupo funcional^{4,5}.

Las deficiencias del análisis monoeléctrico tipo Mulliken⁶ se han eliminado, bien adoptando una partición alternativa de los solapamientos o bien trabajando con funciones de base atómicas ortogonalizadas⁷. La elección de un conjunto de orbitales atómicos naturales (NAOs), tipo Weinhold y col.⁸, es particularmente apropiada en el marco del análisis de población polielectrónico. Adoptando los NAOs podemos evitar el uso de los AOs del SCF elegidos "arbitrariamente". Además, es extremadamente útil cuando se necesitan funciones de base de polarización o difusas a nivel SCF. Los NAOs han sido elaborados de manera que son naturales (en el sentido de Löwdin)⁹, por tanto son particularmente productivos para el análisis de funciones de onda de OM correlacionadas a nivel de interacción de configuraciones (CI) o SCF multiconfiguracional (MCSCF). La propiedad de ocupación maximal de los NAOs de Weinhold proporciona una representación extremadamente compacta de las propiedades monoeléctricas (como densidad monoeléctrica) que distingue a los orbitales naturales de otras funciones de base. El conjunto de funciones de base de NAOs está compuesto de AOs ortogonales de Valencia y de Rydberg claramente diferenciados.

Es conveniente indicar que los NAOs se obtienen por diagonalización de la matriz densidad monoeléctrica que está dividida en bloques de acuerdo con la simetría angular de cada centro. Los orbitales así obtenidos, que son ortogonales sólo por bloques, son entonces ortogonalizados siguiendo un procedimiento de

ortogonalización simétrica y de ocupación ponderada. Esta transformación tiene la propiedad matemática de minimizar las desviaciones cuadráticas medias de las ocupaciones ponderadas de los orbitales finales (es decir los NAOs) a partir de los iniciales (es decir los no ortogonales por bloques). El procedimiento entero tiene una estabilidad numérica destacable y converge satisfactoriamente a medida que el conjunto de funciones de base tiende a ser completo.

El propósito de este capítulo es presentar otra nueva aplicación de un análisis de población polieletrónico particular en un espacio (Ω^K, Σ, p) haciendo uso de la técnica de transformaciones lineales explicada en el Apéndice C del Capítulo I. Así toma forma una faceta más de los infinitos análisis de población polieletrónicos que se pueden realizar. En concreto el método presente usa los NAOs como analizadores para constituir un Análisis de Población Polieletrónico Natural. Esta es otra forma de investigar procesos polieletrónicos colectivos. Pretendemos aprovechar el comportamiento natural de los NAOs y eliminar la posible arbitrariedad de las funciones de base de AOs del SCF.

Además de los NAOs (que incluyen los AOs de valencia y de Rydberg) se encuentran en la literatura varios tipos de orbitales ortogonales^{7,10,11}. Entre ellos, cabe destacar los AOs usados para construir funciones de onda de enlace-valencia ortogonales (OVB), propuestos por Malrieu y col¹². Estos orbitales, que sólo contienen a los de valencia, se obtienen esencialmente por el procedimiento de localización de Boys¹³ a partir de una función de onda de MOs inicial. Estos orbitales forman un conjunto de funciones de base de AOs de valencia de gran calidad, dado que la función de onda inicial es usualmente una MCSCF de precisión, y son usados posteriormente para construir los determinantes OVB de valencia. Finalmente, la función de onda de MOs inicial se proyecta sobre el conjunto de base de los determinantes OVB de valencia. El proceso completo permite a los autores realizar de forma elegante investigaciones energéticas y de enlace de valencia, VB, con notables resultados¹².

El método de análisis de población polieletrónico presentado a continuación, es general. Cualquier tipo de orbitales ortogonales se puede emplear como analizador sin más que tener en cuenta que tales orbitales deben expresarse como combinación lineal de AOs del SCF; además, la función de onda de OM inicial

puede ser la usual de CI o una MCSCF.

3.2 MÉTODO DE CÁLCULO

El método de análisis de población polielectrónico natural se ha diseñado de forma que cumpla las condiciones siguientes:

(i) Evitar el cálculo de la matriz densidad de cualquier orden, $\Gamma^{(F)}$ en la base de orbitales atómicos naturales de espín (NASO) *directamente* a partir de la función de onda de MOs deslocalizados inicial.

(ii) Todas las transformaciones realizadas en la función de onda de MOs inicial deben basarse en *relaciones de identidad*. De esta forma se preserva el nivel de aproximación empleado en el cálculo de la función de onda de OM. Además el análisis es así independiente del método de cálculo de la función de onda.

El método debe ser lo bastante general como para:

(a) Permitir fácilmente su extensión y así poder incluir huecos en cualquier NASO.

(b) Impedir que esté limitado el número de electrones y huecos que puedan considerarse en el análisis.

El proceso total de nuestro método incluye los tres pasos siguientes:

paso 1:

Primero, los NAOs, ϕ_{κ} , se obtienen por el método de Weinhold y col.⁸

$$\phi_{\kappa} = \sum_{\mu}^{\text{AO}} b_{\mu\kappa} \chi_{\mu} \quad (1)$$

(donde χ_μ son los AOs del SCF) a partir de la función de onda de OM inicial, $\Psi(\text{OM})$:

$$|\Psi(\text{MO})\rangle = \sum_I D_I |I\rangle \quad (2)$$

Donde I son los determinantes de Slater contruidos con los MO iniciales, ψ_i :

$$\psi_i = \sum_{\mu}^{AO} a_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (3)$$

$\Psi(\text{MO})$ se transforma entonces en otra función de onda deslocalizada $\Psi'(\text{MO})$:

$$|\Psi'(\text{MO})\rangle = \sum_{I'} D_{I'} |I'\rangle \quad (4)$$

que es una combinación lineal de determinantes de Slater, I' , contruidos con las funciones monoeléctricas, ψ' :

$$I' = || \dots \psi'_i \sigma_i \dots \psi'_j \sigma_j \dots || \quad (5)$$

donde σ_i y σ_j son funciones de espín (α o β) asociadas a ψ'_i y ψ'_j . Cada ψ'_i es una combinación lineal de NAOs:

$$\psi'_i = \sum_{\kappa}^{NAO} c_{\kappa i} \phi_{\kappa} \quad (6)$$

Imponemos la siguiente condición con objeto de no afectar al nivel de aproximación de la función de onda inicial, $\Psi(\text{MO})$:

$$\psi_i = \psi'_i \quad (7)$$

Bajo esta condición, los coeficientes de expansión $c_{\kappa i}$ en (6) se calculan directamente resolviendo el siguiente sistema de ecuaciones lineales $M \times M$ (donde

M es el número total de OA SCF o naturales):

$$\begin{pmatrix} a_{1,i} \\ \dots \\ a_{\mu,i} \\ \dots \\ a_{M,i} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_{1,1} & \dots & b_{1,\kappa} & \dots & b_{1,M} \\ \dots & & & & \dots \\ b_{\mu,1} & \dots & b_{\mu,\kappa} & \dots & b_{\mu,M} \\ \dots & & & & \dots \\ b_{M,1} & \dots & b_{M,\kappa} & \dots & b_{M,M} \end{pmatrix} \mathbf{X} \begin{pmatrix} c_{1,i} \\ \dots \\ c_{\mu,i} \\ \dots \\ c_{M,i} \end{pmatrix} \quad (8)$$

Obviamente, cada elemento $\langle \mathbf{I}' | \mathbf{H} | \mathbf{I}' \rangle$ de la matriz de CI expresada en términos del conjunto de funciones de base determinantal inicial, $\{\mathbf{I}\}$, es igual al correspondiente $\langle \mathbf{I}' | \mathbf{H} | \mathbf{I}' \rangle$, en el nuevo conjunto de funciones de base determinantal, por lo que la igualdad siguiente se cumple:

$$\mathbf{D}_{\mathbf{I}'} = \mathbf{D}_{\mathbf{I}}$$

paso 2:

La función de onda Ψ' (MO) se transforma en otra totalmente localizada, Ψ (TL), que tiene la forma de una combinación lineal de determinantes de Slater, Φ , cada uno de los cuales está construido sobre la base de NASO, ω (donde $\omega_p = \phi_p \sigma_i$, siendo σ_i una función de espín, α o β):

$$|\Psi(TL)\rangle = \sum_{\Phi} T_{\Phi} |\Phi\rangle \quad (9)$$

$$\Phi = \| \dots \omega_p \dots \omega_q \dots \| \quad (10)$$

Esta transformación puede realizarse también sin que afecte el nivel de aproximación de la función de onda (4); esto se hace descomponiendo cada determinante de MO de Slater \mathbf{I}' en otros totalmente localizados, Φ , en el marco del Teorema de Moffitt¹⁴, lo cual garantiza que esta transformación se realiza

sobre la base de relaciones de identidad. Puesto que T_Φ es función sólo de los coeficientes previamente determinados, c_{ki} , y de los coeficientes de la CI, D_I , su cálculo puede hacerse independiente de los restantes T_Φ . Por tanto en la práctica se evita generar la totalidad de la base determinantal $\{\Phi\}$ si no es necesario, sin pérdida de precisión^{1,15c}, pero con un enorme ahorro computacional.

paso 3:

En este paso, generamos los operadores de densidad polieletrónicos necesarios sobre la base de los NASOs, según nos lo imponga el problema físico que se investigue, y después calculamos sus valores esperados en la base de $\Psi(\text{TL})$. Este paso también define los determinantes de Slater totalmente localizados, Φ , que deben generarse en el paso 2. Por ejemplo, el valor esperado del operador densidad F-electrónico $\omega_1^+ \dots \omega_F^+ \omega_F \dots \omega_1$,

$$P_{F,0}(\omega_1 \dots \omega_F) = \langle \Psi(\text{TL}) | \omega_1^+ \dots \omega_F^+ \omega_F \dots \omega_1 | \Psi(\text{TL}) \rangle \quad (11)$$

sólo necesita la generación de aquellos Φ que incluyan los NASO de interés $\omega_1 \dots \omega_F$:

$$P_{F,0}(\omega_1 \dots \omega_F) = \sum_{\Phi}^{(\omega_1 \dots \omega_F)} T_\Phi^2 \quad (12)$$

donde $\sum_{\Phi}^{(\omega_1 \dots \omega_F)}$ representa el sumatorio sobre todos aquellos Φ que incluyan a los

NASO $\omega_1 \dots \omega_F$.

La cantidad en (11) da la probabilidad de encontrar *simultáneamente* F electrones en los NASOs $\omega_1 \dots \omega_F$ mientras que los restantes (N-F) electrones (N es el número total de electrones) pueden encontrarse en cualquiera de los restantes (2M-F) NASOs (M es el número total de NAOs).

Existe otra interpretación alternativa¹, que puede dársele dar a $p_{F,0}(\omega_1 \dots \omega_F)$ adoptando la normalización de Löwdin⁹ para una matriz densidad de orden F: nos da el número de F-adas electrónicas (esto es díadas para $F = 2$, tríadas para $F = 3$, etc.) que pertenecen al conjunto de orbitales de interés $\omega_1 \dots \omega_F$.

3.2.1 Cálculo de las Contribuciones de las Estructuras Resonantes en la base de Orbitales Atómicos Naturales (NAOs).

El proceso adoptado previamente, que evita el cálculo explícito de la matriz densidad de cualquier orden en la base de los NASOs, permite introducir de forma directa huecos electrónicos en cualquier NASO. De hecho en el Paso 3, podemos generar operadores de densidad basados en el método de la segunda cuantización de manera tal que excluya la ocupación de los NASO $\omega_1 \dots \omega_G$ (donde G es el número total de NASO excluidos). El valor esperado, $P_{F,E}(\omega_1 \dots \omega_F \omega_1^+ \dots \omega_G^+)$ del operador densidad $\omega_1^+ \dots \omega_f^+ \dots \omega_f^+ \omega_1 \dots \omega_g \dots \omega_g \omega_G^+ \dots \omega_g^+ \dots \omega_1^+ \omega_f \dots \omega_f \omega_1$

$$P_{F,E}(\omega_1 \dots \omega_F \omega_1^+ \dots \omega_G^+) = \langle \Psi(TL) | \omega_1^+ \dots \omega_f^+ \omega_1 \dots \omega_g \omega_G^+ \dots \omega_g^+ \omega_1^+ \omega_f \dots \omega_f \omega_1 | \Psi(TL) \rangle \quad (13)$$

puede calcularse como es usual⁴. Este valor nos da la probabilidad de encontrar F electrones en $\omega_1 \dots \omega_F$ y, simultáneamente, G huecos en $\omega_1^+ \dots \omega_G^+$, cuando los restantes (n - F) electrones se encuentran en cualquiera de los restantes (2M - F - G) NASOs.

Asumiendo $F = G = 2$, y realizando una elección adecuada de los subconjuntos $\{\omega_f\}$ y $\{\omega_g\}$ de NASOs, los valores esperados del tipo $p_{2,2}$ pueden darnos la contribución de las estructuras resonantes iónicas y covalentes (en un sentido probabilístico) de un enlace dentro de una molécula^{4,5}. En general, la contribución de una "estructura resonante local" de un grupo funcional o un enlace puede obtenerse con estrategias similares^{4,5}.

Más allá de las probabilidades simultáneas (13), se pueden calcular fácilmente probabilidades condicionales interesantes, como por ejemplo, en el caso de la contribución, $p_{2,2}(\phi_r \phi_r \phi_s^+ \phi_s^+)$, de una estructura iónica resonante $\phi_r^{(-)} \phi_s^{(+)}$, (donde ϕ_r y ϕ_s son dos NAOs de valencia que definen un enlace químico formal):

$$p_{2,2}(\phi_r \phi_r \phi_s^+ \phi_s^+ | \phi_s \phi_s) = \frac{p_{2,2}(\phi_r \phi_r \phi_s^+ \phi_s^+)}{p_{0,2}(\phi_s^+ \phi_s^+)} \quad (14)$$

Donde el numerador de (14) da la probabilidad de la intersección de los sucesos de dos electrones y dos huecos (dos electrones en ϕ_r y dos huecos en ϕ_s), y el denominador de (14) da la probabilidad de la intersección de los sucesos de dos huecos (dos huecos en ϕ_s). La cantidad $p_{2,2}(\phi_r\phi_r\phi_s^+\phi_s^+|\phi_s^+\phi_s^+)$ es una probabilidad condicional en el sentido de la teoría de la Probabilidad expuesta en el Capítulo I y sus referencias^{16*}: nos da la probabilidad de encontrar simultáneamente dos electrones en ϕ_r (es decir una carga negativa en ϕ_r) bajo la condición de que simultáneamente haya dos huecos en ϕ_s (es decir una carga positiva en ϕ_s), mientras los $(n - 2)$ electrones restantes pueden encontrarse en cualquiera de los $(M - 2)$ NAOs restantes.

3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las funciones de onda se obtuvieron por medio de cálculos ab initio usando funciones de base STO-4G, 4-31G y 6-31G*. Se emplearon esencialmente las geometrías experimentales, aunque con objeto de comparar, se realizaron algunos cálculos con geometrías optimizadas. Se encontró que las diferencias entre ellos no eran importantes, por lo tanto, con el fin de simplificar la presentación de resultados, reproducimos sólo los datos correspondientes a las geometrías experimentales. Las funciones de onda correlacionadas se obtuvieron por medio de cálculos CISD. La Fig. III.1 nos da la numeración de los átomos empleada de aquí en adelante.

En el caso del conjunto de funciones de base mínima, STO-4G, los cálculos de las poblaciones polielectrónicas se han realizado con NAOs ortogonales y con SCF-AOs no ortogonales; en este último caso, los analizadores de los electrones π son construídos a partir de los SCF-AOs mínimos, y se adopta la partición tipo

* Para evitar confusión en la terminología, debemos señalar que el término "probabilidad condicional" de la expresión (14) procede de la teoría de la probabilidad básica. Éste no debe confundirse con el valor esperado de un operador densidad polielectrónico que algunas veces se dice^{1,10}, que describe una "probabilidad condicional" con objeto de remarcar el hecho de que dos o más electrones o huecos no son independientes en una función de onda molecular correlacionada.

Mülliken¹. Cuando se consideran conjuntos de funciones de base multizeta, los análisis de población no se realizan en ningún tipo de AOs no ortogonales, dado que la parte interna de los SCF-AOs adoptados, tales como 4-31G y 6-31G*, no son apropiadas para ser usadas como analizadores de los electrones de valencia; por el contrario, los NAOs derivados de estas funciones de base, tipo Weinhold y col.⁸, pueden separarse claramente en NAOs de valencia (apropiados como analizadores) y NAOs de Rydberg, con poblaciones cero o cercanas a cero. Además, la base de los NAOs es ortogonal, por lo que se elimina cualquier necesidad de una partición arbitraria para realizar el análisis de población. Por lo tanto, las poblaciones polielectrónicas de las funciones de onda 4-31G y 6-31G* se refieren sólo a los analizadores construidos con los NAOs de valencia.

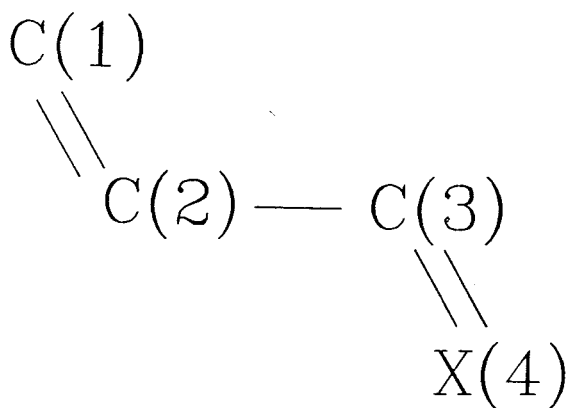
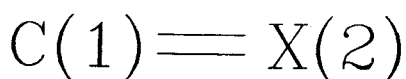


Figura III.1 Numeración de los átomos de las moléculas estudiadas

Los cálculos de análisis de población se han realizado empleando el programa PEPA¹⁷ (acrónimo del inglés Poly-Electron Population Analysis), que implementa la metodología descrita previamente. Para los cálculos en términos de NAOs, se han añadido al programa PEPA un conjunto adicional de nuevas rutinas.

3.3.1 Distribuciones Alternadas de Espín y Correlaciones de Espín α y β

Los operadores de densidad siguientes: $\phi_r^+ \phi_s^+ \phi_s \phi_r$, donde ϕ_r y ϕ_s son AOs (NAOs de valencia o SCF-AOs de base mínima) de un sistema π , se usan como analizadores de las distribuciones de pares de electrones de espín alternado (α , β) (SAD, del inglés Spin Alternant Distributions); sus valores esperados $p_{2,0}(\phi_r \phi_s)$, a varios niveles de conjuntos de funciones de base para el etileno y el formaldehído, se dan en la Tabla III.1 (primera fila) y para el butadieno y la acroleína en la Tabla III.2.

Por comparación entre los valores de la Tabla III.1 y III.2, se observa una buena transferibilidad de las SADs desde el etileno hasta el butadieno y desde el formaldehído hasta la acroleína: las diferencias

$$p_{2,0}(\phi_1 \phi_2)_{\text{etileno}} - p_{2,0}(\phi_3 \phi_4)_{\text{butadieno}} \quad \circ \quad p_{2,0}(\phi_1 \phi_2)_{\text{formaldehído}} - p_{2,0}(\phi_3 \phi_4)_{\text{acroleína}}$$

no sólo tienen el mismo signo (positivo como era de esperar) sino que además tienen la misma magnitud a todos los niveles de funciones de base considerados.

Base	STO-4G				4-31G		6-31G*	
	AO (Mulliken)		NAO		NAO		NAO	
Analizador	C ₂ H ₄	CH ₂ O	C ₂ H ₄	CH ₂ O	C ₂ H ₄	CH ₂ O	C ₂ H ₄	CH ₂ O
Molécula	C ₂ H ₄	CH ₂ O	C ₂ H ₄	CH ₂ O	C ₂ H ₄	CH ₂ O	C ₂ H ₄	CH ₂ O
$\uparrow \quad \downarrow$								
C ₁ —X ₂	0.348	0.344	0.337	0.335	0.314	0.290	0.314	0.272
(\uparrow) (\downarrow)								
C ₁ —X ₂	0.348	0.343	0.336	0.333	0.314	0.289	0.303	0.270
(+) (-)								
C ₁ —X ₂	0.149	0.184	0.161	0.199	0.180	0.328	0.188	0.364
(-) (+)								
C ₁ —X ₂	0.149	0.126	0.161	0.130	0.180	0.085	0.188	0.078

Tabla III.1 Distribuciones Alternadas de Espín (α, β), [C₁-X₂], y contribuciones de estructuras resonantes covalentes, [C₁-X₂], e iónicas en el sistema π del etileno y del formaldehído.

Comparando las SADs a varios niveles de funciones de base para una molécula dada, podemos encontrar desviaciones importantes desde el nivel de base mínima hasta el nivel de DZ-NAOs en las moléculas polares, tales como el formaldehído y la acroleína, pero menos importantes en las moléculas no polares de etileno y butadieno. En el caso de los conjuntos de funciones de base mínima, los valores de las SADs obtenidos a partir de una partición tipo Mülliken están muy próximos a los obtenidos con funciones de base NAOs mínimas (las desviaciones están entre 0.05 y 3%) para todas las moléculas consideradas. Las deficiencias de las bases mínimas aumentan cuando se examinan las posiciones de AOs vecinales, en particular, los enlaces C - X; ya que para la base mínima, las SADs son de la misma magnitud, para las bases extendidas, son más importantes para las moléculas no polares de etileno y butadieno que para las moléculas polares de formaldehído y acroleína, respectivamente.

Es bien conocido^{15a,2,18} que las mejoras al nivel de CI generalmente incrementan las SADs, particularmente cuando se refieren a posiciones de AOs vecinales. Sin embargo, a medida que se mejora el nivel de las funciones de base, las SADs para las posiciones de AOs vecinales decrecen; esto se mantiene tanto para moléculas polares como no polares. Estos efectos no esperados, pueden racionalizarse de la siguiente forma: comenzando por las relaciones de anticonmutación de segundo orden⁴:

$$\phi_r^+ \phi_s^+ \phi_s \phi_r^- + \phi_r^+ \phi_s \phi_s^+ \phi_r^- + \phi_r^- \phi_s^+ \phi_s \phi_r^+ + \phi_r^- \phi_s \phi_s^+ \phi_r^+ = 1$$

y multiplicando ambos lados por $\phi_r^+ \phi_s^+ \phi_s \phi_r^-$, podemos obtener de forma directa la siguiente expresión:

$$p_{2,0}(\phi_r^+ \phi_s^+) = p_{4,0}(\phi_r^+ \phi_r^+ \phi_s \phi_s) + p_{3,1}(\phi_r^+ \phi_r^+ \phi_s^+ \phi_s) + p_{3,1}(\phi_r^+ \phi_r^+ \phi_s \phi_s^+) + p_{2,2} \phi_r^+ \phi_r^+ \phi_s^+ \phi_s^+ \quad (15)$$

Este resultado, por otra parte, se obtiene de forma alternativa empleando el método de inclusión-exclusión del capítulo I (ver apartado 1.4.3).

Puesto que para las posiciones de AOs vecinales las estructuras iónicas $p_{4,0}$ y $p_{3,1}$ tienen probabilidades pequeñas [la estructura $p_{4,0}(\phi_r^+ \phi_r^+ \phi_s \phi_s)$, por ejemplo, muestra dos cargas negativas en posiciones vecinales], las variaciones de las SADs,

$p_{2,0}(\phi_r, \phi_s)$, causadas por la mejora del nivel de las funciones de base, están dominadas por las variaciones de las contribuciones de las estructuras covalentes

$p_{2,2}(\phi_r^+ \phi_s^-, \phi_r^- \phi_s^+)$, que disminuyen a medida que se mejoran las funciones de base (como se desarrolla en detalle en el apartado **3.3.2**). Para las posiciones de AOs no vecinales donde las estructuras iónicas antes mencionadas no son tan desfavorables como para las vecinales, la mejora de las funciones de base causa el mismo efecto en estas estructuras que sobre las cargas monoeléctricas, donde se conoce bien que la carga negativa se ve favorecida cuando las funciones de base se vuelven más difusas. Por lo tanto, para posiciones de AOs no vecinales, la mejora de las funciones de base puede también incrementar las SADs, como por ejemplo, en las posiciones de los AOs ϕ_2, ϕ_4 tanto para el butadieno como para la acroleína, o en ϕ_1, ϕ_4 para la acroleína, etc.

Base Analizador Molécula	STO-4G				4-31G		6-31G*	
	AO (Mulliken)		NAO		NAO		NAO	
	C ₄ H ₆	C ₃ H ₄ O	C ₄ H ₆	C ₃ H ₄ O	C ₄ H ₆	C ₃ H ₄ O	C ₄ H ₆	C ₃ H ₄ O
↑ ↓ C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	0.328	0.332	0.318	0.323	0.301	0.287	0.292	0.269
↑ ↓ C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	0.241	0.262	0.242	0.266	0.243	0.324	0.244	0.336
↑ ↓ C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	0.268	0.278	0.268	0.280	0.264	0.308	0.260	0.312
↑ ↓ C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	0.254	0.241	0.252	0.237	0.248	0.193	0.245	0.179
↑ ↓ C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	0.241	0.222	0.242	0.220	0.243	0.173	0.244	0.163
↑ ↓ C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	0.328	0.325	0.318	0.315	0.301	0.287	0.292	0.276

Tabla III.2 Distribuciones Alternadas de Espín (α, β) en el sistema π del butadieno y la acroleína.

3.3.1.1 Correlación de dos electrones

El análisis de población polielectrónico permite investigar los efectos de correlación de dos (o más) electrones dentro de una molécula dada. La función de correlación definida por Karafiloglou y col.⁵ en el espacio de orbitales espín,

$$P_{2,0}(\phi_r\phi_s) - P_{1,0}(\phi_r)P_{1,0}(\phi_s)$$

(donde $p_{1,0}$ son las poblaciones monoeléctricas usuales), es una medida** de la correlación de dos electrones con espines opuestos en las posiciones de AOs ϕ_r y ϕ_s ; esta medida no se refiere sólo al nivel Hartree-Fock (no correlacionado) o al CI (correlacionado) sino a una estimación *a posteriori* de la correlación electrónica dentro de una molécula dada. También nos da la relación existente entre una SAD y las poblaciones monoeléctricas usuales y, en este sentido, puede ser considerada una medida de los efectos cooperativos de dos electrones con espines opuestos en distintas regiones del espacio de la molécula dada. Partiendo de esta función de correlación, Karafiloglou y col. introducen la función de dependencia⁵, $d_{2,0}$, siguiente:

$$d_{2,0}(\phi_r\phi_s) = \frac{P_{2,0}(\phi_r\phi_s) - P_{1,0}(\phi_r)P_{1,0}(\phi_s)}{P_{2,0}(\phi_r\phi_s)} \quad (16)$$

Tal y como se ha definido anteriormente, $100 \times d_{2,0}$, nos da el porcentaje de la correlación de dos electrones con espines opuestos en dos posiciones de AOs investigadas, ϕ_r y ϕ_s ; $d_{2,0}$ puede tomar valores positivos, nulos o negativos y es una medida** *a posteriori* de la dependencia mutua de dos electrones¹⁹.

La Tabla III.3 da los valores de $d_{2,0}$ para el butadieno y la acroleína calculada para varios niveles de funciones de base. Para explicar estos resultados, debemos tener en mente que en los sistemas π lineales como el butadieno o la

** *En el sentido coloquial de la palabra y no en el sentido estrictamente matemático que se le da en el capítulo I. Es decir, durante este párrafo, "medida" representa "una cierta estimación", una magnitud que nos proporciona una idea del fenómeno a estudiar.*

acroleína, debido a las distribuciones de espín electrónicas más favorables α , β , α , β , las posiciones de AOs consideradas por pares pueden clasificarse en dos tipos:

(i) Posiciones donde la alternancia de espín α , β es favorable, tales como (1,2), (2,3), (3,4), y (1,4).

(ii) Posiciones donde la alternancia de espín α , β es desfavorable, tales como (1,3) y (2,4).

Base	STO-4G				4-31G		6-31G*	
	AO (Mulliken)		NAO		NAO		NAO	
Molécula	C ₄ H ₆	C ₃ H ₄ O	C ₄ H ₆	C ₃ H ₄ O	C ₄ H ₆	C ₃ H ₄ O	C ₄ H ₆	C ₃ H ₄ O
$\uparrow \downarrow$ C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	0.237	0.232	0.214	0.213	0.172	0.151	0.150	0.124
$\uparrow \downarrow$ C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	-0.038	-0.031	-0.035	-0.028	-0.023	-0.012	-0.015	-0.006
$\uparrow \downarrow$ C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	0.054	0.046	0.054	0.044	0.039	0.022	0.027	0.012
$\uparrow \downarrow$ C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	0.029	0.025	0.022	0.020	0.014	0.009	0.009	0.001
$\uparrow \downarrow$ C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	-0.038	-0.037	-0.035	-0.033	-0.023	-0.017	-0.015	-0.004
$\uparrow \downarrow$ C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	0.237	0.250	0.214	0.226	0.172	0.215	0.150	0.150

Tabla III.3 Función de Dependencia, $d_{2,0}$, de dos electrones con espines antiparalelos (α, β) en el sistema π del butadieno y la acroleína.

Como puede verse en la Tabla III.3, $d_{2,0}$ tiene valores positivos para las posiciones de AOs pertenecientes al primer tipo (i), y no tiene valores despreciables, especialmente para las posiciones de AOs vecinales, que definen un doble enlace formal como (1,2) y (3,4). Esto significa que la dependencia mutua de dos electrones α , β es importante y que los efectos cooperativos son tales que la probabilidad de encontrarlos simultáneamente llega a ser mayor que la probabilidad esperada si fueran independientes el uno del otro. Este resultado se

mantiene para todas las funciones de base consideradas tanto para el butadieno como para la acroleína y para todas las posiciones de AOs consideradas del tipo (i). Por el contrario, para las posiciones de AOs del segundo tipo (ii), donde la alternancia de espín α , β no es favorable, $d_{2,0}$ decrece tanto que llega a ser, en general, negativa.

Los resultados observados sobre el efecto que las funciones de base causan sobre la $d_{2,0}$, es una disminución a medida que se mejora el nivel de la base, en particular, para las posiciones de AOs vecinales que definen un doble enlace formal. Esto se debe al hecho de que a medida que las funciones de base se hacen más flexibles, los electrones pueden evitarse mejor el uno al otro, disminuyendo su dependencia mutua. La partición tipo Mulliken sobrestima ligeramente la dependencia mutua con respecto a una base mínima de NAOs (ver las columnas para STO-4G).

Comparando los valores de la $d_{2,0}$ para el butadieno y la acroleína, se encuentra que los del butadieno son mayores (en valor absoluto) que los de la acroleína cuando una de las posiciones de AOs (ϕ_r o ϕ_s) es el orbital p_z del oxígeno; esto significa que en el butadieno, no polar, hay una mayor cooperación entre los dos electrones α , β que en la acroleína, polar. Este efecto es tanto más importante cuanto mayor sea la mejora de las funciones de base.

3.3.2 Contribuciones de Estructuras Resonantes Iónicas y Covalentes.

La Tabla III.4 muestra las contribuciones de las estructuras resonantes iónicas para el butadieno y la acroleína, calculadas como el valor esperado,

$P_{2,2}(\phi_r\phi_r\phi_s^+\phi_s^+)$, de los operadores de densidad α , β



y en la Tabla III.5, los de las estructuras covalentes calculadas como el valor esperado, $P_{2,2}(\phi_r\phi_s\phi_r^+\phi_s^+)$, de los operadores de densidad



Las mismas cantidades para el etileno y el formaldehído se dan en la Tabla III.1 (filas 2-4).

Para un nivel dado de aproximación de la base, podemos encontrar, comparando las estructuras de arriba a dos electrones y dos huecos para el enlace $C = C$ desde el etileno hasta el butadieno y para el enlace $C = O$ desde el formaldehído hasta la acroleína, una buena transferibilidad para las contribuciones de las estructuras iónicas, $C^+ - C^-$ (por ejemplo a nivel 6-31G*, los valores son 0.188 para el etileno y 0.187 para el butadieno), $C^+ - O^-$ (por ejemplo a nivel 6-31G*, los valores son 0.364 para el formaldehído y 0.366 para la acroleína), y $C^- - O^+$ (por ejemplo a nivel 6-31G*, los valores son 0.078 para el formaldehído y 0.068 para la acroleína), pero no para las covalentes (por ejemplo a nivel 6-31G*, el valor de $C(\uparrow) - C(\downarrow)$ es 0.303 para el etileno y 0.270 para el butadieno, y el de $C(\uparrow) - O(\downarrow)$ es de 0.270 para el formaldehído y 0.235 para la acroleína). Esto significa que la deslocalización del enlace $C = C$ ó $C = O$ dentro de las moléculas de butadieno o de acroleína proceden esencialmente de las estructuras resonantes covalentes más que de las iónicas.

En el etileno y en el butadieno, a medida que se mejora el nivel de la base, las contribuciones de las estructuras resonantes iónicas aumentan. Esto está en oposición al efecto observado con la mejora del nivel de CI (cuando se mejora la calidad del nivel de CI, decrecen las contribuciones de las estructuras iónicas resonantes)^{15a,5,18}; esto puede racionalizarse partiendo del hecho de que a medida que los conjuntos de funciones de base de AOs se hacen más flexibles y difusos hay más electrones (o huecos) a los cuales se les permite encontrarse en diversas posiciones de AOs. Los efectos de la base en moléculas polares, como el formaldehído o la acroleína, son importantes: hay un incremento considerable para las contribuciones iónicas que son más favorables, es decir, aquellas estructuras que poseen una carga (-) sobre el átomo de oxígeno y una carga (+) sobre un átomo de carbono; paralelamente, las estructuras restantes, menos favorecidas, decrecen considerablemente. Estos resultados concuerdan con la gran contribución observada para las estructuras VB iónicas con funciones de base grandes¹² (explicadas en términos de repolarización instantánea y respiración de orbitales); la importancia de este tipo de correlaciones también ha sido observada dentro del

marco de los cálculos VB no ortogonales²⁰.

Base	STO-4G				4-31G		6-31G*	
	AO (Mulliken)		NAO		NAO		NAO	
	C ₄ H ₆	C ₃ H ₄ O	C ₄ H ₆	C ₃ H ₄ O	C ₄ H ₆	C ₃ H ₄ O	C ₄ H ₆	C ₃ H ₄ O
(+) (-)								
C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	0.155	0.193	0.165	0.207	0.179	0.332	0.187	0.366
(-) (+)								
C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	0.149	0.122	0.158	0.124	0.170	0.074	0.178	0.068
(+) (-)								
C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	0.026	0.033	0.031	0.040	0.039	0.072	0.043	0.083
(-) (+)								
C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	0.024	0.018	0.029	0.022	0.036	0.016	0.039	0.016
(+) (-)								
C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	0.032	0.040	0.036	0.046	0.046	0.096	0.051	0.111
(-) (+)								
C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	0.032	0.021	0.036	0.023	0.046	0.016	0.051	0.016
(+) (-)								
C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	0.039	0.039	0.045	0.047	0.053	0.084	0.056	0.097
(-) (+)								
C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	0.039	0.033	0.045	0.037	0.053	0.030	0.056	0.028
(-) (+)								
C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	0.026	0.027	0.031	0.033	0.039	0.055	0.043	0.097
(+) (-)								
C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	0.024	0.024	0.029	0.027	0.036	0.025	0.039	0.024
(+) (-)								
C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	0.149	0.158	0.158	0.168	0.170	0.198	0.178	0.208
(-) (+)								
C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	0.155	0.146	0.165	0.154	0.179	0.154	0.187	0.163

Tabla III.4 Contribuciones de las estructuras resonantes iónicas (-,+) en el sistema π del butadieno y la acroleína.

Por comparación entre las poblaciones de las estructuras iónicas más favorables del etileno y del formaldehído, así como las del butadieno y la acroleína, se ponen claramente de manifiesto las deficiencias de los conjuntos de funciones de base mínima. Cuando para las bases difusas sus contribuciones para el formaldehído y la acroleína (polares) son aproximadamente el doble que para el etileno o el butadieno (no polares), para las bases mínimas sólo son mayores, aproximadamente, en un 20- 30%.

Considerando las estructuras covalentes, sus contribuciones decrecen con la mejora del nivel de las funciones de base; este efecto se mantiene para todas las moléculas consideradas, y también se opone a los efectos producidos por una

mejora a nivel de CI . Sin embargo, es bien sabido que el decremento que sufren las contribuciones de las estructuras covalentes es menos importante que el incremento que tienen las estructuras iónicas con la mejora del conjunto de funciones de base.

Base	STO-4G				4-31G		6-31G*	
	AO (Mulliken)		NAO		NAO		NAO	
	C ₄ H ₆	C ₃ H ₄ O	C ₄ H ₆	C ₃ H ₄ O	C ₄ H ₆	C ₃ H ₄ O	C ₄ H ₆	C ₃ H ₄ O
(↑)(↓)								
C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	0.311	0.311	0.300	0.301	0.279	0.253	0.270	0.235
(↑) (↓)								
C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	0.096	0.098	0.092	0.094	0.085	0.077	0.082	0.072
(↑) (↓)								
C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	0.130	0.126	0.125	0.121	0.113	0.097	0.105	0.086
(↑)(↓)								
C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	0.123	0.120	0.117	0.114	0.106	0.095	0.100	0.087
(↑) (↓)								
C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	0.096	0.098	0.092	0.094	0.085	0.081	0.082	0.076
(↑)(↓)								
C ₁ -C ₂ -C ₃ -X ₄	0.311	0.316	0.300	0.305	0.279	0.279	0.270	0.268

Tabla III.5 Contribuciones de las estructuras resonantes covalentes en el sistema π del butadieno y la acroleína.

Como era de esperar, las estructuras covalentes tienen contribuciones mayores en el etileno que en formaldehído y en el butadieno que en la acroleína. Las deficiencias de una base mínima se ponen claramente de relieve a partir del hecho de que a este nivel las estructuras covalentes son de la misma magnitud para el etileno que para el formaldehído y para el butadieno y la acroleína, pero con bases que no son mínimas, estas estructuras muestran diferencias significativas.

3.3.2.1 Probabilidad condicional iónica y "desplazamiento" de pares de electrones

Un químico experimental, dentro del marco de la llamada "Teoría de la Resonancia" o "Mesomérica", considera los "desplazamientos" de pares electrónicos desde un enlace a otro con objeto de describir estructuras resonantes o determinar las posiciones de AOs más favorables para las cargas (+) y (-). Siguiendo a los químicos experimentales las "flechas curvadas" describen tales "desplazamientos", como se muestra en la Figura III.2: podemos encontrar una carga (-) en ϕ_4 mientras una carga (+) está localizada en ϕ_3 (estructura resonante I) o en ϕ_1 (estructura resonante II), pero no en ϕ_2 .

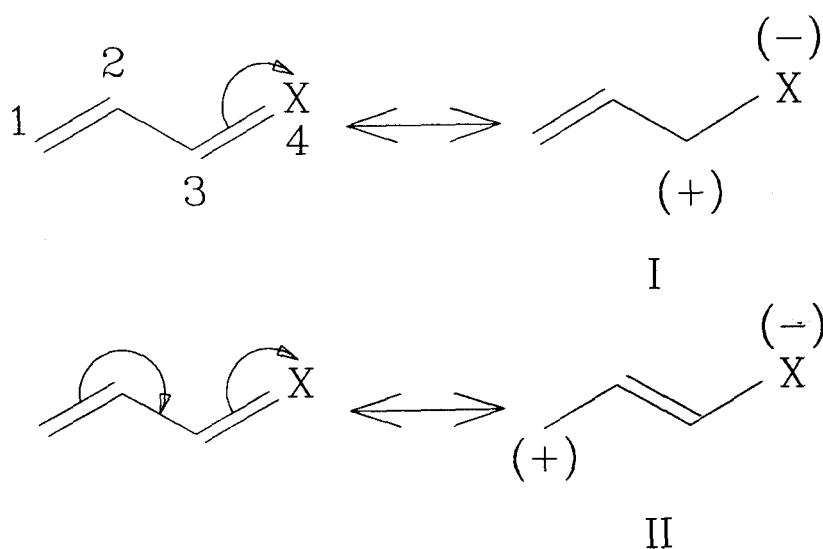


Figura III.2 "Desplazamientos" de pares electrónicos a través de los enlaces π que dan lugar a estructuras resonantes diferentes

Para comprobar este formalismo de "desplazamiento" de pares de electrones, hemos calculado las siguientes probabilidades condicionales iónicas, mediante la expresión (14):

- a) $P_{2,2}(\phi_4\phi_4\phi_3^+\phi_3^+ | \phi_3^+\phi_3^+) \equiv$ una carga (-) en ϕ_4 bajo la condición de que una carga (+) esté localizada en ϕ_3 ; por simplicidad, la podemos representar como $p[\phi_4^{(-)}\phi_3^{(+)} | \phi_3^{(+)}]$.

- b) $p_{2,2}(\phi_4\phi_4\phi_2^+\phi_2^+|\phi_2^+\phi_2^+) \equiv$ una carga (-) en ϕ_4 bajo la condición de que una carga (+) esté localizada en ϕ_2 ; la representamos como $p[\phi_4^{(-)}\phi_2^{(+)}|\phi_2^{(+)}]$.

- c) $p_{2,2}(\phi_4\phi_4\phi_1^+\phi_1^+|\phi_1^+\phi_1^+) \equiv$ una carga (-) en ϕ_4 bajo la condición de que una carga (+) esté localizada en ϕ_1 ; la representamos como $p[\phi_4^{(-)}\phi_1^{(+)}|\phi_1^{(+)}]$.

Los resultados para el butadieno y la acroleína se dan en la Tabla III.6. Esta tabla muestra que no hay variaciones cualitativas a medida que se mejora el nivel de las funciones de base, y las probabilidades condicionales $p[\phi_4^{(-)}\phi_2^{(+)}|\phi_2^{(+)}]$ son las menores en todos los niveles considerados. El hecho de que esta última probabilidad condicional sea menor que $p[\phi_4^{(-)}\phi_1^{(+)}|\phi_1^{(+)}]$ contrasta con el hecho de que la carga (+) y (-) están más próximas en las posiciones de los AOs (ϕ_4, ϕ_2) que en los (ϕ_4, ϕ_1).

Base	STO-4G				4-31G		6-31G*	
	AO (Mulliken)		NAO		NAO		NAO	
Molécula	C ₄ H ₆	C ₃ H ₄ O	C ₄ H ₆	C ₃ H ₄ O	C ₄ H ₆	C ₃ H ₄ O	C ₄ H ₆	C ₃ H ₄ O
$P[\phi_4^{(-)}\phi_3^{(+)} \phi_3^{(+)}]$	0.880	0.941	0.878	0.937	0.865	0.957	0.867	0.951
$P[\phi_4^{(-)}\phi_2^{(+)} \phi_2^{(+)}]$	0.148	0.195	0.167	0.218	0.191	0.370	0.199	0.410
$P[\phi_4^{(-)}\phi_1^{(+)} \phi_1^{(+)}]$	0.195	0.228	0.210	0.249	0.243	0.416	0.254	0.453

Tabla III.6 Probabilidad condicional iónica de la distribución que posee una carga (-) en ϕ_4 cuando una carga (+) se encuentra ya localizada en otro AO dentro del sistema π del butadieno y la acroleína.

Los resultados de las probabilidades condicionales antes descritas están de acuerdo con los desplazamientos de pares de electrones de la Figura III.2; sin embargo, debemos subrayar que tales desplazamientos en realidad no existen. Es sólo un formalismo. Puede ser de gran ayuda a los experimentalistas para determinar de una manera simple las localizaciones más probables de un par electrón-hueco dentro de un sistema π dado, tal y como lo impone la topología de

la molécula. Para el butadieno y la acroleína, los "desplazamientos" de la Figura III.2 reflejan la *topología* (alternancia de enlaces simples y dobles) de un *sistema* π *lineal*: $p[\phi_4^{(-)}\phi_2^{(+)}|\phi_2^{(+)}]$ tiene el menor valor a pesar de la *electronegatividad* de la posición del AO ϕ_4 o de la distancia entre las dos cargas.

3.3.3 Deslocalización de Enlaces Dobles

Consideremos la suma, S , de las contribuciones de las dos estructuras iónicas (+, -) (-, +) y las dos covalentes (α , β) y (β , α) del enlace doble existente entre las posiciones de AOs ϕ_r y ϕ_s ⁵ correspondientes a dos átomos adyacentes:

$$S = p_{2,2}(\phi_r\phi_r\phi_s^+\phi_s^+) + p_{2,2}(\phi_r^+\phi_r^+\phi_s\phi_s) + 2 p_{2,2}(\phi_r\phi_r^+\phi_s^+\phi_s) \quad (17)$$

El factor 2 en la contribución de la estructura covalente procede de la equivalencia entre las estructuras alternadas (α , β) y (β , α) para los sistemas a capa cerrada. Si el enlace π está totalmente aislado del resto de la molécula, es decir, *completamente localizado*, la suma S es igual a 1. Es decir, hay una certeza total de encontrar un par electrónico en las posibles distribuciones de pares de AOs adscritos a dos átomos que son adyacentes (ϕ_r , ϕ_s). En el caso que nos ocupa de un enlace π dentro de una molécula dada, partiendo del caso general de las relaciones de anticonmutación de cuarto orden^{4,5} adaptadas para un sistema a capa cerrada:, o de las relaciones de inclusión-exclusión del apartado 1.4.3 se obtiene:

$$\begin{aligned} & p_{4,0}(\phi_r\phi_r\phi_s\phi_s) + 2p_{3,1}(\phi_r\phi_r\phi_s\phi_s^+) + 2p_{3,1}(\phi_r\phi_r^+\phi_s\phi_s) + \\ & p_{2,2}(\phi_r\phi_r\phi_s^+\phi_s^+) + p_{2,2}(\phi_r^+\phi_r^+\phi_s\phi_s) + 2 p_{2,2}(\phi_r\phi_r^+\phi_s^+\phi_s) + \\ & 2p_{2,2}(\phi_r\phi_r^+\phi_s\phi_s^+) + 2p_{1,3}(\phi_r\phi_r^+\phi_s^+\phi_s^+) + 2p_{1,3}(\phi_r^+\phi_r^+\phi_s\phi_s^+) + \\ & p_{0,4}(\phi_r^+\phi_r^+\phi_s^+\phi_s^+) = 1 \end{aligned}$$

de igual forma podemos obtener de manera directa la siguiente expresión general:

El término $p_{2,2}(\phi_r\phi_r^+\phi_s\phi_s^+)$ de la parte izquierda de la primera igualdad, representa la probabilidad de encontrar dos electrones de espines paralelos en el enlace de interés ϕ_r - ϕ_s . Los otros términos de la parte izquierda de la expresión

$$\begin{aligned}
& p_{4;0}(\phi_r\phi_r\phi_s\phi_s) + 2p_{3;1}(\phi_r\phi_r\phi_s\phi_s^+) + 2p_{3;1}(\phi_r\phi_r^+\phi_s\phi_s) + \\
& 2p_{2;2}(\phi_r\phi_r^+\phi_s\phi_s^+) + 2p_{1;3}(\phi_r\phi_r^+\phi_s^+\phi_s^+) + 2p_{1;3}(\phi_r^+\phi_r^+\phi_s\phi_s^+) + \quad (18) \\
& p_{0;4}(\phi_r^+\phi_r^+\phi_s^+\phi_s^+) =
\end{aligned}$$

$$1 - p_{2;2}(\phi_r\phi_r\phi_s^+\phi_s^+) - p_{2;2}(\phi_r^+\phi_r^+\phi_s\phi_s) - 2 p_{2;2}(\phi_r\phi_r^+\phi_s\phi_s^+) = 1 - S$$

(18), tales como $p_{4;0}(\phi_r\phi_r\phi_s\phi_s)$, $p_{3;1}(\phi_r\phi_r\phi_s\phi_s^+)$ o $p_{3;1}(\phi_r\phi_r^+\phi_s\phi_s)$, representan la probabilidad de encontrar cuatro electrones o tres electrones más un hueco en el mismo enlace $\phi_r - \phi_s$; recíprocamente, los términos tales como $p_{0;4}(\phi_r^+\phi_r^+\phi_s^+\phi_s^+)$, $p_{1;3}(\phi_r^+\phi_r^+\phi_s\phi_s^+)$ o $p_{1;3}(\phi_r\phi_r^+\phi_s^+\phi_s^+)$ representan las probabilidades de encontrar cuatro huecos, o tres huecos más un electrón en este enlace. En general, todos estos términos representan las probabilidades de encontrar *estructuras de transferencia electrónica*: $p_{0;4}$ y $p_{1;3}$ hacen referencia a las transferencias electrónicas desde el enlace $\phi_r - \phi_s$ hacia el resto de la molécula, mientras que $p_{4;0}$ y $p_{3;1}$ se refieren a la transferencia electrónica hacia el enlace $\phi_r - \phi_s$. En todas las estructuras incluídas en la parte izquierda de la expresión (18), los pares de electrones (iónicos o covalentes) del doble enlace $\phi_r - \phi_s$ están rotos. Además, de acuerdo con el pensamiento actual, donde la deslocalización es "una medida** del grado en el cual los electrones π no pueden ser asignados por pares a enlaces dobles individuales"²¹. La suma de las contribuciones de las estructuras de espines paralelos más las de varias de transferencia electrónica, es decir, la cantidad $1 - S$, es una *medida** de la deslocalización* del doble enlace $\phi_r - \phi_s$ dentro de la molécula.

En la Tabla III.7, la deslocalización, $1 - S$, se da para varias parejas de posiciones de AOs en el butadieno y en la acroleína. Como se ha mencionado, la buena transferibilidad de las estructuras iónicas desde los sistemas π de dos electrones hasta los de cuatro electrones tiene, como una consecuencia, que la deslocalización de un doble enlace dado, $C = C$ en el butadieno o $C = O$ en la acroleína, proviene esencialmente de las estructuras covalentes. Usando conjuntos de funciones de base que no son mínimas, la deslocalización es próxima al 9% para las posiciones de AOs que definen los enlaces dobles formales ($\phi_1 - \phi_2$) y ($\phi_3 - \phi_4$) y 70-75% para las demás posiciones. Como era de esperar, la tendencia observada es que a medida que se aumenta el nivel de las funciones de base, la

deslocalización para las posiciones de AOs vecinales se incrementa.

Comparando diversos tipos de dobles enlaces entre ellos, podemos encontrar sorprendentemente, que la deslocalización del enlace altamente polar $C = O$ ($\phi_3 - \phi_4$) en la acroleína es de la misma magnitud que la del enlace $C = C$ ($\phi_1 - \phi_2$) tanto en el butadieno como en la acroleína, en particular, para las funciones de base mejores; sus desviaciones son sólo 1 - 2% para el conjunto de funciones de base dado. Esto llega a ser tanto más sorprendente si tenemos en cuenta que las componentes iónicas y covalentes de S [ver expresión (17)] son completamente diferentes para los tres tipos de enlaces dobles; por tanto al nivel 6-31G*, S tiene los siguientes componentes:

$$C = C \text{ en butadieno: } S = 0.187 + 0.178 + 2 \times 0.270 = 0.905.$$

$$C = C \text{ en acroleína: } S = 0.163 + 0.208 + 2 \times 0.268 = 0.907.$$

$$C = O \text{ en acroleína: } S = 0.366 + 0.068 + 2 \times 0.235 = 0.904.$$

Además, la deslocalización para las posiciones de AOs ($\phi_2 - \phi_3$) es también de la misma magnitud tanto para el butadieno como para la acroleína.

Base	STO-4G				4-31G		6-31G*	
Analizador	AO (Mulliken)		NAO		NAO		NAO	
Molécula	C ₄ H ₆	C ₃ H ₄ O	C ₄ H ₆	C ₃ H ₄ O	C ₄ H ₆	C ₃ H ₄ O	C ₄ H ₆	C ₃ H ₄ O
$\phi_1 - \phi_2$	0.074	0.064	0.077	0.067	0.093	0.090	0.095	0.093
$\phi_3 - \phi_4$	0.074	0.063	0.077	0.067	0.093	0.088	0.095	0.095
$\phi_2 - \phi_3$	0.676	0.688	0.677	0.689	0.681	0.695	0.687	0.702
$\phi_2 - \phi_4$	0.758	0.753	0.755	0.752	0.755	0.758	0.755	0.756
$\phi_1 - \phi_3$	0.758	0.753	0.755	0.752	0.755	0.758	0.755	0.727
$\phi_1 - \phi_4$	0.676	0.688	0.678	0.689	0.682	0.695	0.688	0.702

Tabla III.7 Deslocalización, $1 - S$, para varios pares de posiciones de AOs en el sistema π del butadieno y la acroleína.

A partir de esta casi-invarianza de $1 - S$ en ($\phi_1 - \phi_2$), ($\phi_3 - \phi_4$) y ($\phi_2 - \phi_3$), podemos concluir que la deslocalización de un doble enlace está *controlada por la topología de la alternancia de los enlaces simples y dobles*; mientras que, la

electronegatividad del oxígeno sólo tiene efecto en la *redistribución* de los pares electrónicos iónicos/covalentes dentro de un doble enlace formal, pero no en su deslocalización.

3.4 CONCLUSIONES

El análisis de población polielectrónico natural permite el cálculo de las probabilidades de que ocurran varios tipos de sucesos electrónicos en el mismo conjunto de NAOs de valencia dentro de un sistema molecular. El análisis se realiza sobre las funciones de onda de OM correlacionadas usuales, y debido al teorema de Moffitt, se evita el cálculo directo de la matriz densidad de orden F , $\Gamma^{(F)}$, en el espacio de los NASOs, a partir de esta función de onda deslocalizada. En el método desarrollado, no se introduce ningún criterio de localización o aproximación nuevo. Todas las transformaciones que se realizan en la función de onda de MO correlacionada analizada, se basan exclusivamente en *relaciones de identidad*, y por tanto el nivel de aproximación de la función de onda no se ve afectado. Debido a la naturaleza ortogonal de los NAOs, el bien conocido *dilema de la partición* (tipo Mulliken u otros) que se realiza en los análisis de población con funciones de base no ortogonales, se evita definitivamente. Puesto que los operadores densidad polielectrónicos empleados se construyen sobre la base de los NAOs, las poblaciones polielectrónicas así calculadas se benefician del comportamiento natural de estos orbitales. El método de análisis de población propuesto es general en el sentido de que no está restringido a un número pequeño o particular de electrones o de huecos ni desde el punto de vista teórico ni desde el práctico.

A partir de los cálculos numéricos de la molécula de etileno, formaldehído, butadieno y acroleína, se han encontrado las siguientes tendencias a medida que se mejora el nivel de las funciones de base:

(i) Las contribuciones de las estructuras resonantes iónicas que están favorecidas topológicamente se incrementan mientras que las de aquellas estructuras iónicas no favorecidas topológicamente y las covalentes disminuyen. Esta tendencia es contraria a la observada con la mejora del tratamiento de la

correlación electrónica; la desviación de estas contribuciones en las moléculas polares, formaldehído y acroleína, son más importantes que en las moléculas no polares, etileno y butadieno. Es preciso además destacar que las variaciones en las estructuras iónicas favorecidas topológicamente con las funciones de base son más importantes que en las iónicas no favorecidas o en las covalentes.

(ii) Las distribuciones de espín alternadas disminuyen, especialmente cuando las posiciones de los AOs de interés son vecinales; esta tendencia puede ser racionalizada sobre la base de las relaciones de anticonmutación de segundo orden referente a los dos NASOs estudiados. También sobre la base del principio de inclusión-exclusión abordado en el Capítulo I (apartado 1.4.3).

(iii) La dependencia mutua de dos electrones con espines antiparalelos, medida a partir de las funciones de dependencia ($d_{2,0}$) (o funciones de correlación en el espacio de los NASOs) disminuye.

Para un conjunto dado de funciones de base, la comparación de un sistema π de dos electrones (etileno o formaldehído) con un sistema π de cuatro electrones (butadieno o acroleína) muestra una *buena transferibilidad de varias estructuras resonantes iónicas*, tales como $C^+ - C^-$, $C^+ - O^-$ y $C^- - O^+$, entre posiciones de AOs que definen los enlaces dobles formales $C = C$ y $C = O$; sin embargo, tal transferibilidad no existe para las estructuras covalentes correspondientes. Por lo tanto, la *deslocalización* de estos enlaces dentro de un sistema π de cuatro electrones, siendo del orden del 9% para las funciones de base, *procede esencialmente de las estructuras resonantes covalentes*. Comparando ahora el butadieno y la acroleína, se encuentra, sorprendentemente, que la deslocalización de diferentes enlaces dobles formales, tales como $C = C$ en el butadieno y la acroleína y $C = O$ en la acroleína, es casi la misma, independientemente de la polaridad del enlace considerado. Por lo tanto, la *electronegatividad* del átomo de oxígeno, a pesar de que introduce fuertes variaciones en las contribuciones de las estructuras resonantes de estos enlaces (principalmente en las iónicas) dentro de la acroleína, *no tiene efecto en la deslocalización de los dobles enlaces $C = C$ y $C = O$* . Esto se ha mostrado previamente, la suma S de las poblaciones de las estructuras resonantes iónicas más las de las covalentes es de la misma magnitud

para los tres dobles enlaces considerados. Estas sumas se hacen tanto más cercanas cuanto mayor es la calidad de las funciones de base. La deslocalización está por consiguiente controlada por la topología de un polieno lineal, es decir, por la alternancia de enlaces simples y dobles, y la electronegatividad del oxígeno no produce efectos sobre esta cantidad.

A partir de las probabilidades condicionales calculadas, se observa que las probabilidades de encontrar una carga (-) en la posición del AO del átomo terminal (O para la acroleína y C para el butadieno), ϕ_4 , bajo la condición de que una carga (+) esté localizada en la posición de OA del C en β con respecto al anterior, ϕ_2 , es menor que para las otras dos probabilidades condicionales, es decir, la probabilidad de encontrar una carga (-) en ϕ_4 , bajo la condición de que una carga (+) esté en un C- α , ϕ_3 o bien, un C- γ , ϕ_1 . Este resultado está de acuerdo con el formalismo del químico experimental del *desplazamiento* de pares de electrones. De hecho, aplicando este formalismo a un polieno lineal, donde la topología es la alternancia de enlaces simples y dobles que se muestran en la Figura III.2, podemos encontrar una carga (-) en la posición del AO ϕ_4 cuando una carga (+) se localiza en ϕ_3 o en ϕ_1 , pero no en ϕ_2 , remarcando el hecho de que en las posiciones ϕ_4 , ϕ_2 las dos cargas opuestas están más cercanas que en ϕ_4 , ϕ_1 . Obviamente, tales tipos de "desplazamientos" de pares electrónicos no son más que una simplificación para facilitar la comprensión de la distribución electrónica, pero es muy útil para los químicos experimentales al objeto de determinar de una forma simple las distribuciones más probables de pares de electrones y huecos. Nuestros cálculos también muestran que el resultado descrita anteriormente es independiente de la posición del AO ϕ_4 (dado que se mantiene para el butadieno y la acroleína, y a todos los niveles de funciones de base): también está controlada, al igual que la deslocalización de los enlaces π , a partir de la topología de un sistema poliénico lineal.

Finalmente, se encuentra que en la molécula no polar de butadieno hay una mayor cooperación de los dos electrones α , β que en la molécula polar de la acroleína; este efecto es tanto mayor cuanto mejor es el nivel de las funciones de base. En las posiciones de AOs (tanto del butadieno como de la acroleína), donde la alternancia de espín α , β es favorable, la cooperación de los dos electrones es

mayor que en las posiciones de AOs en las cuales tales alternancias no se ven favorecidas.

3.5 BIBLIOGRAFÍA

1. P. Karafiloglou, Chem. Phys. **128**, 373 (1988).
2. E. Sánchez Marcos, P. Karafiloglou, y J. Fernández Sanz, J. Phys. Chem. **94**, 2763 (1990).
3. (a) R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **23**, 1833 (1955).
(b) A. C. Hurley, *Electron Correlation in Small Molecules* (Academic Press, Nueva York, 1976).
4. P. Karafiloglou, Chem. Phys. **140**, 373 (1990).
5. P. Karafiloglou y E. Sánchez Marcos, Int. J. Quantum Chem. **44**, 337 (1992).
6. R. S. Mulliken y W. C. Ermler, *Diatomic Molecules: Results of Ab Initio Calculations* (Academic Press, Nueva York, 1977).
7. K. Jug y Z. B. Maksić, en *Theoretical Models of Chemical Bonding*, Z. B. Maksić, Ed. (Springer-Verlag, Berlín, 1991), Parte 3, pp.244-251.
8. (a) A. E. Reed y F. Weinhold, J. Chem. Phys. **78**, 4066 (1983).
(b) A. E. Reed, R. B. Weinstock, y F. Weinhold, J. Chem. Phys. **83**, 735 (1985).
(c) A. E. Reed, L. A. Curtiss y F. Weinhold, Chem. Rev. **88**, 899 (1988) y referencias aquí incluidas.
9. P. O. Löwdin, Phys. Rev. **97**, 1474 (1955).
10. G. Chambaud, M Gerard-Ain, E. Kassab, B. Levy, y P. Pernot, Chem. Phys. **90**, 271 (1984).
11. F. Illas, M. Merchán, M. Pelissier, y J. P. Malrieu, Chem. Phys. **107**, 361 (1986).
12. (a) A. Clotet, J. P. Daudey, J. P. Malrieu, J. Rubio, y F Spiegelmann, Chem. Phys. **147**, 293 (1990).
(b) G. Trinquier y J. P. Malrieu, J. Phys. Chem. **94**, 6184 (1990).
(c) G. Trinquier y J. P. Malrieu, J. Am. Chem. Soc. **113**, 8634 (1991).
(d) R. Ghailane, M. B. Lepetit, y J. P. Malrieu, J. Phys. Chem. **97**, 94 (1993).
13. J. M. Foster y S. F. Boys, Rev. Mod. Phys. **32**, 300 (1960).

14. (a) W. Moffitt, *Proc. R. Soc. Ser. A (Lond.)* **218**, 486 (1953).
(b) P. Karafiloglou y G. Ohanessian, *J. Chem. Ed.* **68**, 583 (1991).
(c) P. Karafiloglou, *J. Solid State Chem.* **99**, 29 (1992).
15. (a) P. Karafiloglou y J. P. Malrieu, *Chem. Phys.* **104**, 383 (1986).
(b) P. Karafiloglou y P. Akrivos, *Chem. Phys.* **127**, 41 (1988).
(c) P. Karafiloglou y G. Kapsomenos, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **184**, 213 (1989).
(d) P. Karafiloglou, G. Theodorakopoulos, I. D. Petsalakis, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **180**, 31 (1988).
16. (a) S. P. Gudder, *Quantum Probability* (Academic Press: Nueva York, 1988).
(b) A. Kauffman, *Cours Moderne de Calcul des Probabilités* (Albin Michel, París, 1966).
17. P. Karafiloglou, R. M. Parrondo y E. Sánchez Marcos, *QCPE Bull.* **13**(4), 64 (1993) (QCPE program 638).
18. F. Spiegelmann, J. P. Malrieu, D. Maynau y J. P. Zurru, *J. Chim. Phys.* **83**, 69 (1986).
19. R. M. Parrondo, P. Karafiloglou y E. Sánchez Marcos, *Int. J. Quantum Chem.* **47**, 191 (1993).
20. P. C. Hiberty, J. P. Flament y E. Noiret, *Chem. Phys. Lett.* **189**, 259 (1992).
21. L. Salem, *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems* (Benjamin, New York, 1966), p. 86.

CAPÍTULO IV

CÁLCULO DE LAS POBLACIONES DE LAS ESTRUCTURAS RESONANTES DE MOLÉCULAS EN DISOLUCIÓN

4.1 INTRODUCCIÓN	IV - 2
4.2 MÉTODO DE CÁLCULO	IV - 3
4.2.1 Modelo de Solvatación	IV - 4
4.2.2 Cálculo de las Poblaciones de Estructuras Polielectrónicas ..	IV - 6
4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	IV - 8
4.3.1 Formaldehído	IV - 8
4.3.2 1,3-Dipolos	IV - 11
4.3.3 2-Nitroetenamina	IV - 15
4.4 CONCLUSIONES	IV - 20
4.5 BIBLIOGRAFÍA	IV - 22

4.1 INTRODUCCIÓN

El análisis del conjunto electrónico que ocupa un sistema molecular en términos de funciones de onda localizadas se ha reconocido desde hace mucho tiempo como una herramienta de gran utilidad para comprender las propiedades estructurales y químicas de las moléculas. El uso habitual de las formas resonantes, empleadas por los químicos experimentales a un nivel cualitativo pueden cuantificarse^{1,2,3} rigurosamente. Aunque este uso puede considerarse como un buen puente de unión entre los estudios teóricos y los experimentales, se observa una falta de conexión cuando se consideran los problemas en disolución. De hecho, las poblaciones de estructuras resonantes se obtienen a partir del sistema molecular aislado, mientras que la discusión experimental de la importancia relativa de algunas distribuciones electrónicas particulares concierne a problemas químicos en fase condensada⁴ (por ejemplo, las reglas de Hughes-Ingold⁵). De hecho, las preguntas acerca de los efectos de la solvatación sobre una estructura resonante dada se han resuelto generalmente de forma cualitativa, a través de consideraciones sobre las interacciones puramente electrostáticas soluto-disolvente: las formas que muestran una mayor separación de cargas se veían favorecidas preferentemente por disolventes polares frente a las formas neutras. Sin embargo, es frecuente encontrar formas iónicas o bien iónicas-covalentes alternativas que pueden tener implicaciones químicas diferentes, por ejemplo, el comportamiento ambidente, para las cuales se necesita un análisis más meticuloso para clarificar los efectos del disolvente⁴. Por lo tanto, parece de interés disponer de una herramienta teórica que cuantifique la población de las estructuras resonantes de un sistema molecular perturbado por un disolvente. Más aún, es interesante usar un método flexible que nos permita inspeccionar una parte de la molécula (centro activo químicamente) dentro de un sistema molecular grande. En este sentido, Bertrán y col.⁶, en un trabajo reciente, han realizado un análisis en términos de estructuras de enlace de valencia de los efectos que el entorno debido al campo de reacción del disolvente y a los campos eléctricos produce sobre estructuras VB, a nivel SCF usando bases mínimas.

El propósito de este estudio ha sido el examen de los cambios inducidos por el disolvente sobre las poblaciones de estructuras de interés químico,

principalmente estructuras resonantes o canónicas, correspondientes a los sistemas π de algunas moléculas orgánicas insaturadas. Con respecto a trabajos previos⁶, hemos eliminado dos limitaciones importantes: el uso de bases mínimas y de funciones de onda de un sólo determinante, puesto que ambos factores afectan las poblaciones intrínsecas de las estructuras, así como la descripción de la solvatación. Además, la posibilidad de manipular solamente una parte de la distribución electrónica reduce el esfuerzo computacional y simplifica la interpretación. El formaldehído ha sido elegido como un caso simple en el cual los principales aspectos inducidos por la solvatación pueden racionalizarse fácilmente. El óxido de carbonilo (H_2COO) y la nitrosimina (HNONH) han sido los ampliamente estudiados como representativos de las moléculas 1,3-dipolares, pero estos estudios se han realizado para las moléculas aisladas^{7,8,9,10,11,12}. Sin embargo, el carácter de los óxidos de carbonilo en disolución tanto como dirradicales solos o como zwitteriones es de crucial importancia para el entendimiento de la ozonólisis de olefinas¹³. Steinke y col.¹⁴ han realizado cálculos preliminares de la influencia de los efectos del disolvente sobre la naturaleza electrónica de este tipo de moléculas.

Los etilenos push-pull han atraído una gran atención debido al importante papel que juegan en la síntesis orgánica¹⁵, así como por sus bajas barreras de rotación en torno al doble enlace $\text{C}=\text{C}$ ¹⁶. Desde un punto de vista teórico se han realizado en estos últimos años diferentes esfuerzos para analizar el papel de la solvatación en las propiedades químicas^{17,18,19}. En esta línea, hemos considerado el análisis de la distribución π -electrónica de los isómeros Z y E de la más simple nitroenamina, $\text{H}_2\text{NC}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{NO}_2$.

4.2 MÉTODO DE CÁLCULO

Las funciones de onda se han obtenido por medio de cálculos ab initio usando las bases STO-3G y 6-31G*. Con propósitos comparativos, se han realizado algunos cálculos empleando los pseudopotenciales de Durand y Barthelat²⁰ con base mínima. Las geometrías han sido completamente optimizadas en fase gaseosa y en solvatación a nivel SCF. Las funciones de onda correlacionadas se han

obtenido por medio de cálculos CISD. Para el cálculo de las poblaciones, hemos truncado el espacio R_0 y hemos incluido todas las excitaciones π y las más importantes de las excitaciones σ , que han sido seleccionadas a partir de su coeficiente de expansión (las mayores de 0.005) en la función de onda CISD. Hacemos hincapié en que nuestro propósito principal es el estudio de los aspectos relevantes de la correlación electrónica sobre la probabilidad de las estructuras electrónicas π más significativas, y no los cálculos de CI de gran precisión. Estudios previos²¹, que incluyeron entre otras moléculas la 2-nitroetenamina, nos muestran que las poblaciones π -electrónicas de sistemas σ -polarizados son descritos correctamente mediante un espacio CI que incluye sólo excitaciones tipo π . Para la nitrosimina, que muestra un carácter dirradicalario grande, se han realizado cálculos MCSCF (4 electrones/ 3 orbitales).

4.2.1 Modelo de Solvatación

El disolvente ha sido modelado como un continuo caracterizado por su permitividad dieléctrica, ϵ , y la molécula de soluto se ha incluido en una cavidad preparada dentro de este continuo. Dentro de este marco usamos el modelo de cavidad químico cuántico desarrollado por Rivail y col.²² Cuando la distribución de cargas del soluto es descrita en términos de momentos multipolares, la expresión general para la energía libre de las interacciones de largo alcance del soluto-disolvente es

$$\Delta A_{\text{sol}} = -1/2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-l}^l \langle R_l^m \rangle \langle M_l^m \rangle \quad (1)$$

donde $\langle M_l^m \rangle$ es la componente m -ésima del momento multipolar de orden l de la distribución de cargas del soluto, y $\langle R_l^m \rangle$ es el término correspondiente del campo de reacción creado por el continuo polarizado (disolvente) dentro de la cavidad. Este campo de reacción se define por:

$$R_l^m = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{n=k}^k f_{lk}^{mn} \langle M_k^n \rangle \quad (2)$$

donde f_{lk}^{mn} es un elemento del tensor campo de reacción que depende de la permitividad dieléctrica del disolvente y de la geometría de la cavidad. En el caso de cavidades de coordenadas constantes (esféricas o elipsoidales), se pueden derivar expresiones analíticas para los factores del campo de reacción^{22,23,24}, y la formulación de los elementos de Fock es:

$$F_{\mu\nu} = F_{\mu\nu}^o + \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \langle R_l^m \rangle \langle \mu | M_l^m | \nu \rangle = F_{\mu\nu}^o + F_{\mu\nu}^{\text{sol}} \quad (3)$$

donde $F_{\mu\nu}^o$ representa el elemento matricial para la molécula libre y el segundo término procede de incluir en el Hamiltoniano las interacciones electrostáticas soluto-disolvente. El tiempo necesario de CPU para un cálculo de campo de reacción autoconsistente (SCRF) es comparable al de un cálculo SCF de la molécula aislada (típicamente el aumento no es mayor del 5%)^{17c}. Además, debido a estas expresiones analíticas, ha sido posible desarrollar algoritmos para optimizar la geometría del soluto bajo la perturbación del disolvente²⁵, que se han mostrado eficientes en varias aplicaciones^{19,26}. Este formalismo ha sido implementado en el paquete GAUSSIAN 92 como un conjunto de *links* independientes²⁷. El procedimiento SCRF, incluyendo correlación electrónica, se ha desarrollado como sigue:

- (i) A partir de la función de onda de CI de la molécula aislada, se computan los momentos multipolares y el campo de reacción.
- (ii) Se realizan nuevos cálculos SCF y CI, congelando el $F_{\mu\nu}^{\text{sol}}$.
- (iii) A partir de la nueva función de onda de CI, se computan los momentos multipolares y el campo de reacción, así como $F_{\mu\nu}^{\text{sol}}$, y el proceso vuelve al paso ii si no converge.

Este procedimiento iterativo consigue la convergencia típicamente en pocos ciclos. Esta técnica ha sido también empleada por Wiberg y col.¹⁸, pero empleando

sólo momentos dipolares y cavidades esféricas. Los cálculos MCSCF en solvatación para la nitrosimina fueron realizados implementando el modelo de cavidad de Rivail y col.²² en GAUSSIAN 92 hecha por Robb y col.²⁸

4.2.2 Cálculo de las Poblaciones de Estructuras Polielectrónicas

En este trabajo se ha aplicado la metodología desarrollada en el capítulo III de análisis de población polielectrónico natural sobre una función de onda usual MO-CI²⁹, $\Psi(\text{MO})$. Todo el proceso de cálculo de las poblaciones de las estructuras polielectrónicas se encuentran detallados en el punto 3.2 del citado capítulo III. Por tanto lo omitimos para mayor claridad, aunque sí comentamos detenidamente en qué ha consistido la aplicación.

En este trabajo, esta técnica se ha empleado para calcular la contribución de estructuras polielectrónicas del sistema π dentro de la molécula. De acuerdo con la ecuación (12) del capítulo III, cuando examinamos el doble enlace C=O dentro del sistema electrónico π de una cetona conjugada, la distribución bielectrónica $p_{2,2}$ concerniente a los AOs p_z del carbono y del oxígeno nos da la probabilidad de las formas estructurales mostradas en la Figura IV.1.

Una flecha entre paréntesis, como es habitual, indica que, sobre ese centro, el único ASO ocupado es justamente el indicado, es decir, el correspondiente ASO alternado de espín está desocupado, mientras que un paréntesis vacío indica que ambos NASOs están desocupados. Las poblaciones de las estructuras previas se

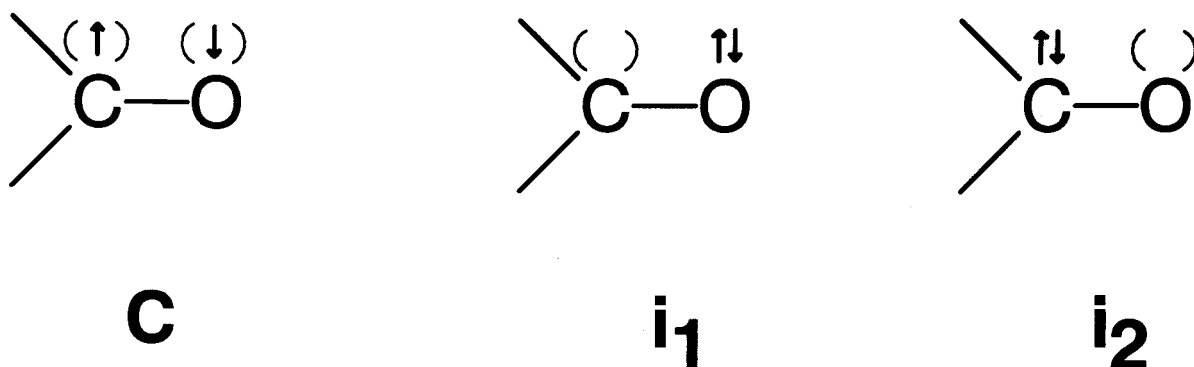


Figura IV.1

calculan mediante las expresiones:

$$W_C = p_{2,2}(p_{z_c} \bar{p}_{z_o} \bar{p}_{z_c}^+ p_{z_o}^+) \quad (4)$$

$$W_{i_1} = p_{2,2}(p_{z_o} \bar{p}_{z_o} p_{z_c}^+ p_{z_c}^+) \quad (5)$$

$$W_{i_2} = p_{2,2}(p_{z_c} \bar{p}_{z_c} p_{z_o}^+ \bar{p}_{z_o}^+) \quad (6)$$

En el caso de la forma C, la forma alternada de espín correspondiente tiene el mismo valor, y por consiguiente la contribución de las formas covalentes es el doble de W_C . Debemos precisar que el término "covalente" se usa aquí en un sentido probabilístico (probabilidad de encontrar dos electrones en dos AOs pertenecientes a centros distintos) y no se refiere a una función de onda, como la estructura VB covalente usual,

$$\frac{1}{2} \{ | \dots \phi_k \bar{\phi}_l \dots | - | \dots \bar{\phi}_k \phi_l \dots | \}$$

Los 1,3-dipolos, óxido de carbonilo y nitrosimina, incluyen cuatro electrones en sus distribuciones π , y son una extensión de las cetonas mencionadas. Sin embargo, la 2-nitroenammina con un sistema π que incluye ocho electrones, representa una situación más comprometida que será examinada más tarde.

Como de costumbre, los cálculos de análisis de población polielectrónicos se han realizado mediante el programa PEPA³⁰, modificado con la metodología descrita en el capítulo III mediante un conjunto de rutinas nuevas.

4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1 Formaldehído

En la Tabla IV.1 se dan las poblaciones de las tres distribuciones π mostradas en la Figura IV.1. Los resultados en fase gaseosa han sido analizados detalladamente en el Capítulo III²⁹. La simplicidad de los casos examinados implica que la suma de las poblaciones de las distribuciones π -electrónicas debería ser 1. Este es el caso para todos los resultados obtenidos con base mínima, pero no para los de la base 6-31G*, donde la suma es ligeramente menor que 1 (típicamente en torno a 0.990). Esto se debe a que los analizadores empleados son los NAOs de valencia. Aunque el método de Weinhold es muy eficiente localizando las poblaciones electrónicas sobre los NAOs de valencia, sin embargo los NAOs tipo Rydberg retienen una pequeña cantidad de población electrónica que no es considerada en los cálculos aquí realizados de las poblaciones. Una situación similar se presenta en los sistemas 1,3-dipolares que se estudiarán más adelante. La tendencia general de los resultados para el formaldehído en fase gaseosa pueden resumirse como sigue:

- (i) La mejora de las funciones de base (desde SZ hasta DZ + polarización) aumenta considerablemente la contribución de la estructura iónica \mathbf{i}_1 . Esto está de acuerdo con la tendencia observada a partir del análisis de población de Mulliken³¹ y de las contribuciones de las estructuras VB¹⁰. Sin embargo, la otra estructura iónica \mathbf{i}_2 así como la covalente **C** se ven desfavorecidas.
- (ii) Como es bien conocido, la correlación electrónica incrementa la población de la estructura covalente, mientras que disminuye las poblaciones de las iónicas^{32,33}.

La influencia de las interacciones electrostáticas soluto-disolvente pueden cuantificarse por medio del valor de $\Delta W = W_{\text{sol}} - W_{\text{fg}}$. Un valor positivo indica que la forma resonante se ve favorecida en disolución. Las formas **C** e \mathbf{i}_2 disminuyen sus poblaciones en disolución, mientras que \mathbf{i}_1 la aumenta. Debemos puntualizar que las interacciones electrostáticas con el disolvente no favorece todas las

estructuras iónicas frente a las neutras, sino sólo aquellas formas iónicas que son químicamente favorables. Esto puede entenderse si nos damos cuenta que la perturbación del campo de reacción del disolvente es la respuesta del continuo dieléctrico a la distribución de carga global del soluto. Esta distribución está principalmente controlada por la polarización de la carga negativa hacia el átomo de oxígeno, de ahí el alto valor para i_1 , y como consecuencia, i_1 está más favorecida en disolución, mientras que i_2 , que tiene una distribución de carga desfavorable con respecto al campo de reacción, decrece su población. Una situación similar se ha encontrado por análisis de los efectos del disolvente sobre las energías de los MOs de un soluto³⁴. Hay diferentes distribuciones de carga asociadas con los MOs de un sistema. Algunas de ellas son contrarias a la distribución de carga total de la molécula que define el campo de reacción del disolvente. Por tanto, los cambios inducidos por el disolvente sobre la energía de los MOs puede causar la inversión en la secuencia de los MOs en disolución, incluso afectando la naturaleza del HOMO.

Base	Medio	$2 W_C$		W_{ii}		W_{iz}	
		SCF	CI	SCF	CI	SCF	CI
STO-3G	fase gaseosa	0.496	0.695	0.295	0.183	0.209	0.123
	disolución ($\epsilon=78.36$)	0.494	0.694	0.305	0.188	0.200	0.119
	Δ	-0.002	-0.001	0.010	0.005	-0.009	-0.004
6-31G*	fase gaseosa	0.438	0.543	0.444	0.367	0.108	0.078
	disolución ($\epsilon=78.36$)	0.422	0.527	0.472	0.390	0.095	0.069
	Δ	-0.016	-0.016	0.028	0.023	-0.013	-0.009

Tabla IV.1. Poblaciones de las estructuras para el formaldehído en fase gaseosa y en disolución. $\Delta=W_{dis} - W_{fg}$ (Para el etiquetado de las estructuras resonantes locales ver la Figura IV.1).

Las interacciones electrostáticas soluto-disolvente reflejan la distribución de carga del soluto. Por tanto, el valor de ΔW dependerá del nivel de cálculo empleado. Los efectos del disolvente son paralelos a los de la mejora de las funciones de base empleadas. Es decir, el valor de ΔW de la estructura iónica i_1 se incrementa desde la base STO-3G (0.010) hasta la base 6-31G* (0.028). Consecuentemente, las otras formas, **C** e i_2 , se ven desfavorecidas con la mejora de las funciones de base [para **C**, STO-3G (-0.002) y 6-31G* (-0.016); para i_2 (-0.009) y (-0.013) respectivamente]. Puesto que una CI conduce a una disminución de la importancia de las formas iónicas, el efecto del disolvente sobre ellas se ve amortiguado ($\Delta W(\text{SCF})= 0.028$ frente a $\Delta W(\text{CI})=0.023$ para i_1 y $\Delta W(\text{SCF})= -0.013$ frente a $\Delta W(\text{CI})=-0.009$ para i_2).

En este punto merece la pena hacer una comparación entre los resultados más simples obtenidos con una base mínima a nivel SCF en fase gaseosa y los resultados más complejos, obtenidos con una base 6-31G* a nivel CI e incluyendo los efectos de la solvatación sobre la función de onda del soluto:

		$2W_C$	W_{i1}	W_{i2}
SCF/STO-3G	fase gaseosa	0.496	0.295	0.209
CI/6-31G*	solución ($\epsilon=78.34$)	0.527	0.390	0.078

Es interesante notar que la relación neutro/iónico es bastante similar. Como hemos discutido, esto es debido a los diferentes signos mostrados por los tres factores que conectan ambos resultados: las funciones de base, la correlación electrónica y las interacciones electrostáticas soluto-disolvente. Sin embargo, el delicado compromiso electrónico entre las distribuciones de carga asimétricas, i_1 e i_2 , no es reproducido por los cálculos de bajo nivel. Las mejoras en la función de onda que describe el comportamiento del sistema en disolución incrementa la discriminación entre las distribuciones de carga.

4.3.2 1,3-Dipolos

En la Tabla IV.2 se encuentran recopiladas las poblaciones de las seis estructuras resonantes diferentes (Figura IV.2) que pueden construirse por

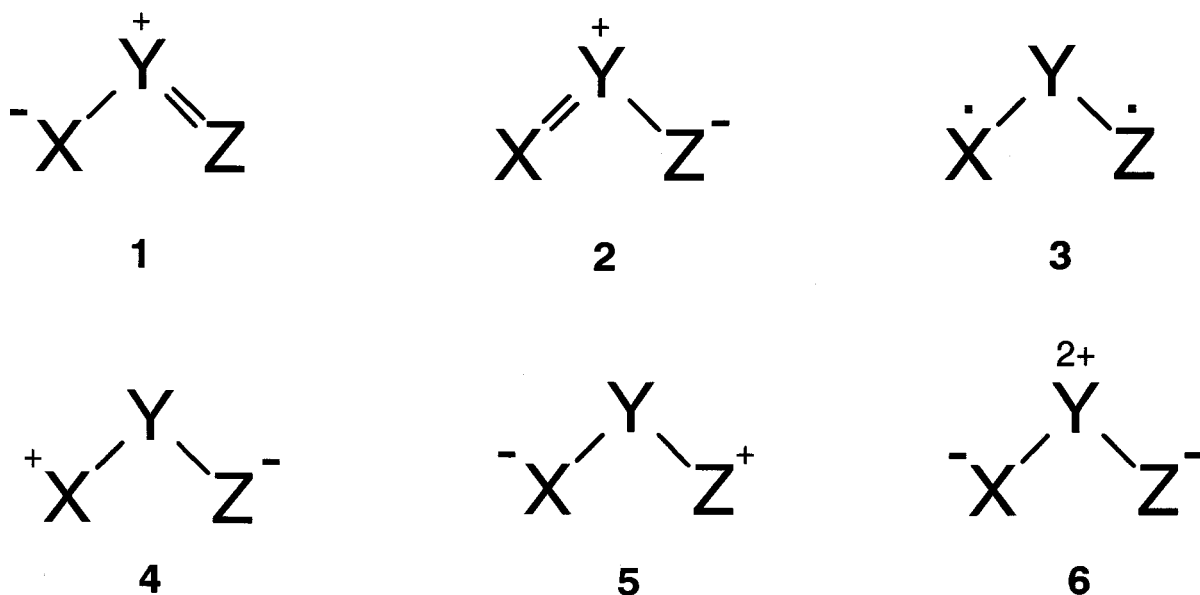


Figura IV.2

combinación de los cuatro electrones π de estos sistemas. Los resultados para las funciones de base STO-3G y 6-31G* están incluidos para el óxido de carbonilo (donde $X=C$ y $Y=Z=O$) con objeto de examinar la influencia de los conjuntos de bases extendidas sobre las diferentes estructuras resonantes. Para la nitrosimina (donde $X=Z=N$ and $Y=O$), hemos incluido sólo resultados correspondientes a la función de onda MCSCF (4 electrones/3 orbitales) dado que las diferencias entre las funciones de ondas ROHF y UHF nos han disuadido de un análisis monodeterminantal. Para la nitrosimina, los resultados para las parejas 1-2 y 4-5 no son exactamente los mismos debido a que los enlaces N-H están situados de forma tal que se rompe la aparente simetría representada en la Figura IV.2 por los núcleos pesados X,Y,Z. Por tanto, las dos distancias N-O no son iguales. Las poblaciones en fase gaseosa de las seis estructuras concuerdan con las obtenidos previamente por Hiberty y col.^{10,35} a nivel de CI, así como con las obtenidos por Bertrán y col.⁶ a nivel RHF para el óxido de carbonilo.

Base	Medio	W ₁		W ₂		W ₃		W ₄		W ₅		W ₆	
		SCF	CI	SCF	CI	SCF	CI	SCF	CI	SCF	CI	SCF	CI
STO-3G	fase gaseosa	0.100	0.124	0.353	0.370	0.147	0.325	0.260	0.098	0.021	0.019	0.120	0.060
	disol. (ε=2.0)	0.093	0.119	0.358	0.378	0.141	0.319	0.273	0.103	0.018	0.018	0.117	0.059
	disol. (ε=78.4)	0.082	0.110	0.365	0.392	0.132	0.308	0.293	0.111	0.015	0.017	0.113	0.059
	Δ(ε=78.4)	-0.018	-0.014	0.012	0.022	-0.015	-0.017	0.033	0.013	-0.006	-0.002	-0.007	-0.002
6-31G*	fase gaseosa	0.033	0.037	0.349	0.414	0.086	0.140	0.444	0.339	0.004	0.003	0.069	0.044
	disol.(ε=2.0)	0.027	0.031	0.344	0.410	0.075	0.126	0.476	0.370	0.003	0.002	0.062	0.040
	disol.(ε=78.4)	0.018	0.021	0.331	0.403	0.059	0.101	0.525	0.415	0.002	0.001	0.052	0.036
	Δ(ε=78.4)	-0.015	-0.016	-0.018	-0.011	-0.027	-0.039	0.081	0.076	-0.002	-0.002	-0.017	-0.002

Tabla IV.2. Poblaciones de las estructuras resonantes principales del sistema π del óxido de carbonilo en fase gaseosa y en disolución. $\Delta=W_{\text{dis}} - W_{\text{fg}}$. (Para la designación de las estructuras resonantes locales ver la Figura IV.2).

Las diferencias proceden de la geometría usada, de la calidad de la función de onda, debió al uso de un espacio configuracional diferente, y del empleo de analizadores cuando es considerada una base múltiple Z . Debemos mencionar que en nuestro caso, porque nuestro conjunto de funciones de base incluía funciones de polarización, los cambios inducidos cuando pasamos de una base mínima a una base extendida en una estructura resonante son más pronunciados que en los casos de Hiberty y col.¹⁰ Esto es importante para el caso del óxido de carbonilo. La estructura zwitteriónica **4** está particularmente favorecida con respecto no sólo a la forma dirradicalaria singulete **3** (las poblaciones relativas de **3** y **4** cambian drásticamente al pasar de STO-3G hasta 6-31G*) sino también con respecto a la estructura predominante **2**. La influencia selectiva de los conjuntos de funciones de base sobre las estructuras **2** y **4** pueden entenderse si uno se percatara de que **4** es una estructura puramente iónica. Dos pares solitarios están situados sobre los dos oxígenos. Por el contrario, **2** es una estructura mixta iónica-covalente. Un par solitario sobre el oxígeno terminal más una distribución electrónica alternada de espín en el enlace C-O. Recordando la tendencia general de las poblaciones de una

estructura bielectrónica dada, como se ha hecho previamente con el formaldehído, el efecto de la CI en **2** se traduce en un incremento de la población, en lugar de un decremento esperado para una estructura iónica, como en el caso de **4**. Por tanto, **2** debe considerarse como una estructura mixta iónica-covalente que presenta pequeñas variaciones en su población con los efectos de las funciones de base y de la CI, comparados con los de la estructura puramente iónica **4** o covalente **3**. Así mismo, en el estudio del formaldehído se ha observado también un decremento de **3** bajo la mejora de las funciones de base (ver los valores de W_C y W_{il} para STO-3G y 6-31G*). Estos cambios son mayores para el óxido de carbonilo debido al carácter más polar del sistema.

El examen de los efectos del disolvente sobre el óxido de carbonilo muestra que la estructura dirradicalaria singulete **3** y las estructuras resonantes iónicas **1**, **5** y **6**, desfavorecidas químicamente con claridad, disminuyen sus poblaciones en disolución, tanto para los niveles SCF y CI como para los dos conjuntos de funciones de base empleadas. Sin embargo, los efectos del disolvente sobre las poblaciones de las formas resonantes **2** y **4** varían en gran medida cuando pasamos de una base mínima a una base extendida. Los resultados obtenidos por Bertrán y col.⁶ calculados a nivel SCF usando la base STO-3G son bastante similares a los representados en la Tabla IV.2. Ambos resultados muestran exactamente la misma tendencia a este nivel de cálculo. Para la base STO-3G las dos estructuras se estabilizan por la inclusión de las interacciones electrostáticas soluto-disolvente. En cambio, para la base 6-31G* la población de la estructura **2**, decrece, mientras la de la **4** muestra el valor más alto de ΔW . Esto muestra que la polarización de la función de onda del soluto por interacciones con el seno del disolvente tiene su origen en la distribución de cargas del soluto, descrita en el modelo aquí empleado por los momentos multipolares $\langle M_l^m \rangle$ [Ecuaciones (1), (2), y (3)]. Con una base mínima, esta distribución de carga está controlada principalmente por la estructura resonante **2**, aunque la gran separación de cargas que mostrada por **4** permite que su valor de ΔW sea similar. Sin embargo, con la base extendida, el crecimiento intrínseco de **4** (0.444 para 6-31G* frente a 0.260 para STO-3G) le permite jugar un papel importante sobre el campo de reacción del disolvente

$\langle R_j^m \rangle$ [Ecuaciones (1), (2), y (3)]. Como consecuencia, la polarización de la función de onda es tal que W_4 llega a tener el valor más alto cuando se emplea la permitividad dieléctrica del agua. Este hecho confirma el argumento cualitativo apuntado por Steinke y col.¹⁴ relativo a la estabilización de la solución RHF frente a la UHF del óxido de carbonilo en fase condensada. A partir de nuestros resultados cuantitativos, comprobamos que la interacción electrostática soluto-disolvente desfavorece la estructura dirradicalaria singulete **3** que es el origen de la solución a capa abierta. Por el contrario se ven favorecidas por la solvatación las estructuras resonantes zwitteriónicas **2** y **4**, esta última en mayor medida. De hecho, al nivel más alto de cálculo (CI/6-31G*), **4** llega a ser la forma más importante debido a la contribución de la solvatación con la constante dieléctrica del agua. Con constantes dieléctricas pequeñas, la estructura **2** es la más favorecida, debido al alto valor intrínseco de su población, aunque los efectos del disolvente no le sean favorables.

La Tabla IV.3 muestra los resultados de la nitrosimina. Esta es un 1,3-dipolo bastante diferente del óxido de carbonilo. La población predominante de **3** indica que en esta molécula la forma dirradicalaria singulete es la predominante. Esto está de acuerdo con los pesos previos de estructuras de VB dados por Hiberty y col.^{10,35} También concuerda con la gran diferencia $E(\text{RHF}) - E(\text{UHF})$ (43 kcal/mol para cálculos 6-31G*) encontrados por Pople y col.¹² que ellos adscriben al carácter dirradicalario de esta molécula. Por el contrario, para el óxido de carbonilo, estos autores han encontrado que la diferencia energética de ambos cálculos se reduce a tan sólo 9 kcal/mol. La simetría de la nitrosimina la conduce a momentos eléctricos menores que los del óxido de carbonilo. Por lo tanto, sus interacciones electrostáticas con el disolvente son menores y los efectos del disolvente no inducen cambios significativos en las diferentes poblaciones. Por esta razón, la estructura dirradicalaria **3** mantiene el papel principal en la descripción de la nitrosamina en los disolventes muy polares. Este hecho, sugerido por Steinke y col.¹⁴, se basa en la definición de Pople de la diferencia $E(\text{RHF}) - E(\text{UHF})$. Estos autores encontraron una dependencia muy pequeña de esta diferencia con la polaridad del disolvente.

Medio	W_1	W_2	W_3	W_4	W_5	W_6
fase gaseosa	0.142	0.164	0.620	0.023	0.017	0.021
disol.($\epsilon=2.0$)	0.140	0.166	0.620	0.024	0.017	0.021
disol.($\epsilon=78.4$)	0.140	0.168	0.618	0.024	0.017	0.021
$\Delta(\epsilon=78.4)$	-0.002	0.004	-0.002	0.001	0.000	0.000

Tabla IV.3. Poblaciones de las principales estructuras resonantes del sistema π de la nitrosimina en fase gaseosa y en disolución. $\Delta=W_{sol} - W_{gp}$. MCSCF(4,3) 6-31G*. (Para la designación de las estructuras resonantes ver la Figura IV.2).

4.3.3 2-Nitroetenamina

En trabajos previos^{21,33} se han examinado diferentes distribuciones de pares electrónicos para esta molécula empleando pseudopotenciales y base mínima para la capa de valencia. Puesto que estos resultados han mostrado que las propiedades químicas principales de este derivado etilénico se describen con esta base, hemos optado por mantener los pseudopotenciales para nuestros cálculos. De acuerdo con la teoría estructural orgánica^{15,16}, las tres formas canónicas principales (Figura IV.3) son: la estructura etilénica **I**, la estructura de imina **II**, que refleja la naturaleza enamínica, y la estructura *push-pull* **III**, que une las interacciones resonantes entre los grupos dador y aceptor.

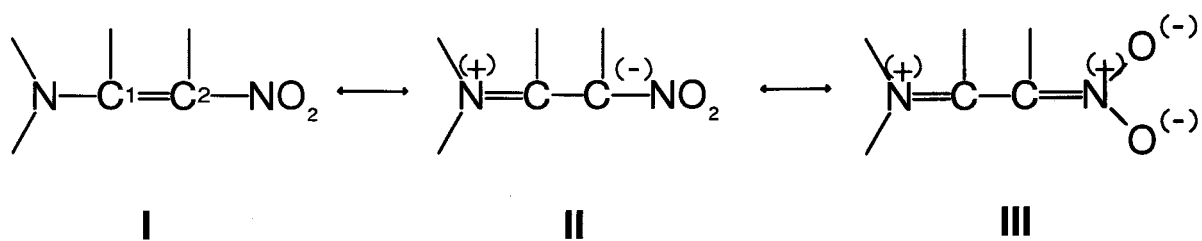


Figura IV.3

Teniendo en cuenta que el sistema π de esta molécula tiene ocho electrones, es obvio que cada una de las estructuras canónicas previas incluya un gran número de estructuras diferentes como subconjuntos. Recordemos que hemos definido una estructura resonante (o simplemente estructura) en el apartado 1.4 del Capítulo I como un elemento del conjunto de las partes Λ que define el espacio poblacional (Ω, Λ, p) . El análisis de población polielectrónico^{21,36,37,33} proporciona una forma fácil de manejar las distribuciones de ocho electrones necesarias para describir cada una de las formas canónicas de interés. Sobre la base de este método, las estructuras de interés relacionadas con las estructuras resonantes canónicas **I-III** se han dibujado en la Figura IV.4. La estructura **I** contiene como subconjuntos a la estructura **7** y sus correspondientes distribuciones alternadas de espín en el enlace π C-C. Calculando la población de **7** (sus correspondientes estructuras alternadas de espín tienen la misma población), se consideran automáticamente todas las estructuras de ocho electrones que contienen la estructura $C^1(1)-C^2(1)$ (o su alternada de espín) y un par solitario sobre el nitrógeno del grupo amino. Esto significa la inclusión implícita de todas las estructuras de ocho electrones que resultan de la combinación de los requerimientos antes mencionados y todas las distribuciones posibles de los otros cuatro electrones π dentro del grupo nitro. En este sentido, cada una de las estructuras polielectrónicas mostradas en la Figura IV.4 pueden considerarse como una *estructura resonante local* ya que focaliza la atención sobre una parte de la molécula con una distribución definida mientras que en el resto de la molécula todas las posibles distribuciones están implícitamente consideradas. Hemos incluido explícitamente en la primera fila las tres estructuras resonantes locales que involucran cuatro electrones y dos huecos, mientras que en la segunda fila se

encuentran aquellas que incluyen seis electrones y dos huecos.

La estructura **8**, con su correspondiente estructura alternada de espín, puede asociarse con la forma imínica **II**, así como la **9** si uno acepta que el doble enlace formal $H_2N^+=C^1$ tiene una componente iónica grande. De hecho, en la Tabla IV.4, la estructura **9** tiene un valor mayor que la **8** en todos los casos. La estructura *push-pull* **III** puede ser representada por **10**, con su correspondiente estructura alternada de espín, así como por la **11** que contiene la componente iónica del doble enlace $C^2=N^+O_2$.

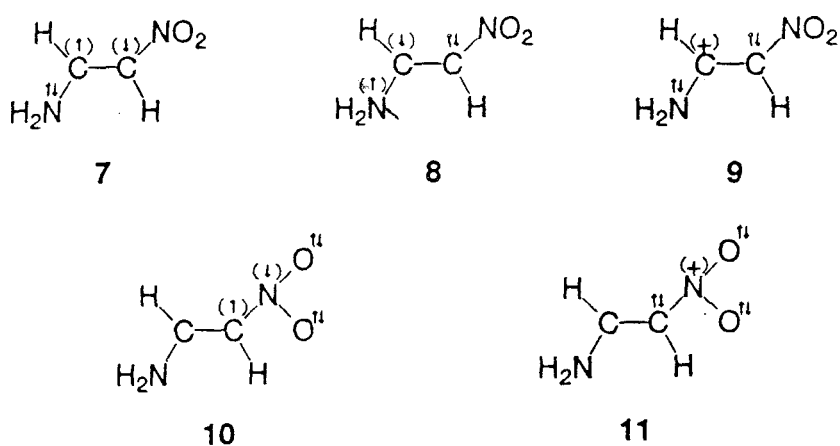


Figura IV.4 Estructuras resonantes de interés relacionadas con las estructuras canónicas de la Fig. IV.3

Las cinco estructuras resonantes locales pueden clasificarse en tres tipos de acuerdo con su carácter neutro/iónico. La estructura **7** es una estructura puramente neutra que incrementa fuertemente su contribución con la correlación electrónica. En contraste con ella, las estructuras **9** y **11** son iónicas, cuyas poblaciones se ven bastante reducidas a nivel de CI. Las estructuras **8** y **10** son mezclas de estructuras resonantes locales covalentes/iónicas. Estas muestran un ligero cambio de sus poblaciones con la correlación electrónica.

Una comparación entre los dos isómeros muestra que para el isómero Z, que tiene un esqueleto más cerrado, el carácter imínico y *push-pull* son más importantes que para el isómero abierto E. Esto está en concordancia con las evidencias experimentales de una conjugación auxiliada con puente de hidrógeno

observadas en este compuesto³⁸. Por tanto, la presencia de un puente de hidrógeno intramolecular en el isómero **Z** origina los dos desplazamientos de cargas básicos representados por las estructuras imínica y *push-pull*. Este hecho es paralelo a las distancias entre los centros principales de esta molécula. Para el isómero **Z**, la distancia C=C es mayor que para el isómero **E**, mientras que las dos distancias C-N son mayores en el isómero **E**.^{17c,18,19}

Los efectos del disolvente muestran la disminución de la estructura puramente covalente **7** para ambos isómeros en ambos niveles de cálculo. Esto indica la disminución de la estructura resonante etilénica **I** que conduce a un alargamiento de la distancia C-C con las interacciones electrostáticas soluto-disolvente. De hecho, esto se observa cuando se realiza una optimización de geometría en cavidad.^{18,19} Las otras estructuras resonantes locales estudiadas se ven favorecidas por la solvatación, incrementando sus poblaciones. Esto proporciona un soporte cuantitativo a la idea general de que el carácter *push-pull*, representado por estructuras tales como **III**, se ve reforzado por el incremento de la polaridad del disolvente^{16,18}, como muestra la Tabla IV.4 para el valor ΔW de las estructuras **10** y **11**. Del mismo modo, la estructura resonante local **8** muestra un incremento significativo con la solvatación, indicando por tanto que el comportamiento imínico (estructura **II**) se ve también reforzado por la solvatación. Como consecuencia geométrica, las distancias C-N se acortan al pasar desde la fase gaseosa a la disolución, como se ha observado en trabajos anteriores con cálculos ab initio de esta molécula realizados en solvatación y por medio de modelos continuos^{18,19}.

Estructura	Medio	Z		E	
		SCF	CI	SCF	CI
7	fase gaseosa	0.304	0.386	0.346	0.448
	disol.($\epsilon=78.4$)	0.271	0.357	0.303	0.400
	$\Delta(\epsilon=78.4)$	-0.033	-0.029	-0.043	-0.048
8	fase gaseosa	0.117	0.127	0.092	0.112
	disol.($\epsilon=78.4$)	0.130	0.143	0.101	0.123
	$\Delta(\epsilon=78.4)$	0.013	0.016	0.009	0.011
9	fase gaseosa	0.290	0.216	0.300	0.220
	disol.($\epsilon=78.4$)	0.293	0.218	0.303	0.225
	$\Delta(\epsilon=78.4)$	0.003	0.002	0.003	0.005
10	fase gaseosa	0.041	0.034	0.028	0.020
	disol.($\epsilon=78.4$)	0.057	0.044	0.044	0.032
	$\Delta(\epsilon=78.4)$	0.016	0.010	0.016	0.012
11	fase gaseosa	0.104	0.052	0.093	0.045
	disol.($\epsilon=78.4$)	0.116	0.059	0.108	0.053
	$\Delta(\epsilon=78.4)$	0.012	0.007	0.015	0.008

Tabla IV.4. Poblaciones de las principales estructuras resonantes locales para los dos isómeros configuracionales de la 2-nitroetenamina. Para las estructuras **7**, **8** y **9**, las poblaciones mostradas se han multiplicado por 2 con objeto de tener en cuenta la alternancia de los espines. $\Delta=W_{\text{dis}} - W_{\text{fg}}$. (Para la designación de las estructuras resonantes locales ver la Figura IV.4).

4.4 CONCLUSIONES

La combinación de un modelo de solvatación de cavidad y del método de análisis de población polielectrónico permite la estimación de las poblaciones de estructuras resonantes o de algunas estructuras resonantes locales de ellas para un sistema molecular dado en disolución. El uso de orbitales atómicos naturales como analizadores nos permite el estudio de los sistemas descritos con una base múltiple Z de forma directa.

La cuantificación de las poblaciones en disolución para las diferentes estructuras del enlace π en el formaldehído muestra que la estructura iónica químicamente favorecida es la única reforzada por el incremento de la polaridad. Las estructuras iónicas desfavorecidas y las covalentes disminuyen sus poblaciones con la polaridad del disolvente.

Hemos examinado dos casos extremos de moléculas 1,3-dipolos. El óxido de carbonilo representa la molécula 1,3-dipolo poseedora del mayor carácter zwitteriónico debido a la alta contribución de la estructura resonante **4**, contrariamente a la mayoría de las otras 1,3-dipolo asimétricas donde la estructura **2** es la que más contribuye al carácter zwitteriónico^{35,10}. Esto nos permite dar una explicación alternativa a la de Sander³⁹ sobre el decrecimiento de la barrera rotacional C-O con la polaridad del disolvente. Sander se basa en el papel principal jugado por la estructura dirradicalaria singulete **3**. Dado que **4** se ve favorecido frente a **2** en disolución, una barrera baja y un carácter zwitteriónico son compatibles. Sin embargo, otros 1,3-dipolos asimétricos controlados por la estructura **2** exhibirán un incremento en sus barreras rotacionales con el incremento de la polaridad del disolvente. La nitrosimina es representativa de un 1,3-dipolo simétrico con un carácter dirradical singulete dominante controlado por la estructura **3**, que provoca un efecto de solvatación pequeño sobre las barreras XY.

Para la 2-nitroetenamina, se observa que sus estructuras canónicas de cargas separadas se ven reforzadas por el incremento de la constante dieléctrica del disolvente. Por lo tanto, el carácter imínico y *push-pull* de este etileno se ve incrementado cuando cambiamos de disolventes apolares a los polares. Así mismo,

el cambio de las poblaciones de varias estructuras con el disolvente concuerda con los cambios geométricos inducidos por el disolvente en los enlaces principales de la molécula (C=C, C-NO₂ y C-NH₂), así como sobre las barreras rotacionales en torno a estos enlaces. El isómero Z es el que muestra un mayor carácter *push-pull*.

4.5 BIBLIOGRAFÍA

- (1) R. D. Harcourt, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5195 (1980), (y correcciones *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5623 (1981).
F. L. Skrezenek, R. D. Harcourt, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 3934, (1984)
R. D. Harcourt, F. L. Skrezenek, R. G. A. R. Maclagan, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 5403, (1986).
R. D. Harcourt, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 1119 (1992)
R. D. Harcourt, *J. Phys. Chem.* **96**, 96, 7616 (1992).
- (2) D. L. Cooper, J. Gerratt, M. Raimondi, *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry* Parte II p 319 (Lawley, K. P., Ed.; Wiley, Chichester, 1987).
- (3) J. P. Malrieu, *Theoretical Models of Chemical Bonding*. Parte 2 p 107, editado por Z. B. Maksić (Springer-Verlag, Berlín, 1990).
- (4) C. Reichardt, *Solvents and Solvents Effects in Organic Chemistry*, 2^a. ed. (VCH, Weinheim, 1990).
- (5) C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 2^a Ed. p 457 (Cornell University Press, Ithaca, NY, 1969).
- (6) M. Solá, A. Lledós, M. Durán, J. Bertrán, *Int. J. Quantum Chem.* **40**, 511 (1991).
- (7) R. Huisgen, *J. Org. Chem.* **41**, 403 (1976).
R. Huisgen, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, vol. 1 p. 1, editado por A. Pawda, (Wiley, Nueva York, 1984).
- (8) R. D. Harcourt, *J. Mol. Struct.* **12**, 351 (1972).
R. D. Harcourt, J. F. Sillitoe, *Aust. J. Chem.* **27**, 691 (1974).
R. D. Harcourt, A. Harcourt, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **70**, 743 (1974).
- (9) (a) W. R. Wadt, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3004 (1975).
(b) L. B. Harding, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7180 (1978).
- (10) P. C. Hiberty, G. Ohanessian, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 66 (1982).
- (11) K. N. Houk, K. Yamaguchi, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, vol. 2, p. 407, editado por A. Pawda (Wiley, Nueva York, 1985).

- (12) S. D. Kahn, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 1871 (1987).
- (13) R. Criegge, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 745 (1975).
- (14) T. Steinke, E. Häusele, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 9107 (1989).
- (15) S. Rajappa, *Tetrahedron* **37**, 1453 (1981).
- (16) J. Sandström, *Top. Stereochem.* **14**, 83 (1983).
- (17) (a) R. R. Pappalardo, E. Sánchez Marcos, *J. Chem. Res.* 290 (1989).
(b) R. R. Pappalardo, E. Sánchez Marcos, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **87**, 1719 (1991).
(c) R. R. Pappalardo, E. Sánchez Marcos, M. F. Ruiz-López, D. Rinaldi, J. L. Rivail, *J. Phys. Org. Chem.* **4**, 141 (1991).
- (18) M. W. Wong, M. J. Frisch, K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4776 (1991).
- (19) R. R. Pappalardo, E. Sánchez Marcos, M. F. Ruiz-López, D. Rinaldi, J. L. Rivail, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 3722 (1993).
- (20) Ph. Durand, J. C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta* **38**, 283 (1975).
J. C. Barthelat, Ph. Durand, A. Serafini, *Mol. Phys. Lett.* **33**, 159 (1977).
Molecular ab initio calculations using pseudopotential. Technical Report, Laboratoire de Physique Quantique, Université Paul Sabatier, Toulouse, (1981.)
- (21) P. Karafiloglou, E. Sánchez Marcos, *Int. J. Quantum Chem.* **44**, 337 (1992).
- (22) J. L. Rivail, D. Rinaldi, *Chem. Phys.* **18**, 233 (1976).
D. Rinaldi, M. F. Ruiz-López, J. L. Rivail, *J. Chem. Phys.* **78**, 834 (1983).
- (23) S. W. Harrison, N. J. Nolte, D. Beveridge, *J. Phys. Chem.* **80**, 2580 (1976).
- (24) J. L. Rivail, B. Terryn, *J. Chim. Phys.* **79**, 1 (1982).
- (25) D. Rinaldi, J. L. Rivail, N. Rguini, *J. Comput. Chem.* **13**, 675 (1992).
- (26) a) E. Sánchez Marcos, R. R. Pappalardo, D. Rinaldi, *J. Phys. Chem.* **95**, 8928 (1991).
b) M. F. Ruiz-López, X. Assfeld, J. I. García, J. A. Mayoral, L. Saltavella, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8780 (1993).

- (27) Adaptado al paquete Gaussian-92 a partir de D. Rinaldi, R. R. Pappalardo, *SCRFPAC*, Programa N°. 622, QCPE Bull. **12**, 69 (1992).
- (28) R. R. Pappalardo, M. Reguero, M. A. Robb, M. Frish, *Chem. Phys. Lett.* **212**, 12 (1993).
- (29) R. M. Parrondo, P. Karafiloglou, E. Sánchez Marcos, *Int. J. Quantum Chem.* **52**, 1127 (1994).
- (30) P. Karafiloglou, R. M. Parrondo, E. Sánchez Marcos, *PEPA*, Programa No. 638, QCPE Bull. **13**, 64 (1993).
- (31) W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory* p. 336 (Wiley, Nueva York, 1986).
- (32) P. Karafiloglou, J. P. Malrieu, *Chem. Phys.* **104**, 383 (1986).
- (33) E. Sánchez Marcos, P. Karafiloglou, J. Fernández Sanz, *J. Phys. Chem.* **94**, 2763 (1990).
- (34) (a) J. Bertrán, A. Oliva, D. Rinaldi, J. L. Rivail, *Nouv. J. Chim.* **4**, 209 (1980).
(b) E. Sánchez Marcos, J. J. Maraver, M. F. Ruíz-López, J. Bertrán, *Can. J. Chem.* **64**, 2353 (1986).
- (35) P. C. Hiberty, C. Leforestier, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2012 (1978).
- (36) P. Karafiloglou, *Chem. Phys.* **128**, 373 (1988).
- (37) P. Karafiloglou, *Chem. Phys.*, **140**, 373 (1990).
- (38) (a) J. L. Chiara, A. Gómez-Sánchez, F. J. Hidalgo, *J. Bellanato J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1691 (1988).
(b) J. L. Chiara, A. Gómez-Sánchez, E. Sánchez Marcos, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 385 (1990).
- (39) W. Sander, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **29**, 344 (1990).

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de
D. RAMÓN MARTÍN PARRONDO
titulada ANÁLISIS DE LA FUNCIÓN DE ONDA BASADO
EN SUCESOS COLECTIVOS ELECTRÓNICOS

acordó otorgarle la calificación de APTO CUM LAUDE POR
UNANIMIDAD

Sevilla, 29 de NOVIEMBRE 1995

El Vocál,

El Presidente

El Vocál, ²⁰

El Secretario,

El Vocál,

El Doctorado,

4