

7-Estudio físico de las macromoléculas.

a) Métodos cuánticos en la física molecular.

Cuando a mediados de los años veinte, Schrödinger y Heisenberg crean toda la base física y el formalismo de la mecánica cuántica, los físicos teóricos pudieron comenzar a estudiar, en base a determinadas aproximaciones, el comportamiento de átomos y moléculas. De esta forma pudieron resolverse moléculas tales como la de H_2 (Heitler y London) y la de He (Born y Oppenheimer). El método de trabajo se basaba fundamentalmente en la determinación de una función de onda que describiese el comportamiento de pares de electrones (estructura de Lewis). Este método, sin embargo, no resultó satisfactorio en la mayoría de los casos planteados, ya que si bien existe un gran número de moléculas que presentan uniones de pares, hay también una gran cantidad de ellas en que aparecen electrones desapareados (ver Apéndice B), por ej., la molécula de O_2 ó la de H_2^+ . En un comienzo, se intentó modificar el método de Heitler y London, introduciendo este nuevo factor, pero los mejores resultados se obtuvieron mediante un nuevo mecanismo, el cual se desarrolló, en gran parte, con el aporte de Milliken y Hartree y que se denomina "método de orbitales moleculares" (M.O), en donde se utilizan funciones de onda para electrones aislados. Se considera entonces que cada electrón de una molécula está en un orbital molecular determinado, quedando descrito por la función de onda correspondiente. Cada orbital posee una cierta energía, pudiendo contener dos electrones, los cuales tendrán spins opuestos, obteniéndose, por último, la función de onda ψ , que posee toda la información sobre el conjunto, como el producto de las funciones individuales:

$$\psi = \phi_1 \cdot \phi_2 \cdot \phi_3 \dots \phi_n \quad (1)$$

El método por el cual la función de onda obtenida se aproxima a la realidad, es el de las variaciones. Existen muchas variantes del M.O, de acuerdo a los problemas encerrados, pero la más común es aquella en la cual las funciones de onda monoeléctricas moleculares se forman mediante la combinación lineal de las funciones de onda de los electrones en los átomos componentes de la molécula (L.C.A.O: linear combination of atomic orbital).

Con el fin de explicar claramente las características de las funciones de onda moleculares monoeléctricas, analizaremos el ejemplo más simple y también más conocido, la molécula de hidrógeno ionizado (H_2^+), (fig.77):

En este caso, y dado que existen dos núcleos, la energía potencial del sistema puede ser escrita como:

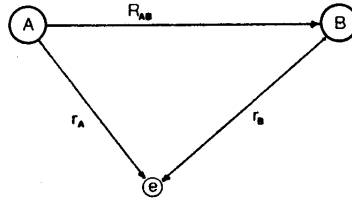


fig.77

$$V(\vec{r}) = \frac{e^2}{R_{ab}} - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} \quad (2)$$

y la función de onda del electrón será:

$$\phi = c_1 \cdot \xi_a + c_2 \cdot \xi_b \quad (3)$$

en donde ξ_a y ξ_b son las funciones de onda de los electrones de una molécula de H_2 normal. Aplicando el método variacional, se obtienen dos resultados:

$$\left. \begin{array}{ll} c_1 = c_2 & \text{caso simétrico} \\ c_1 = -c_2 & \text{caso antisimétrico} \end{array} \right\} \quad (4)$$

con lo que la función de onda definitiva no es única, sino que existen dos posibles soluciones, la simétrica y la antisimétrica:

$$\phi_S = c_S (\xi_a + \xi_b) \quad (5)$$

$$\phi_A = c_A (\xi_a - \xi_b) \quad (6)$$

Los datos experimentales indican que en caso de la función de onda antisimétrica, la molécula de H_2^+ no puede formarse. Físicamente, un orbital antisimétrico está caracterizado porque la probabilidad de que dos electrones lo ocupen, es nula. Esto se ve claramente si consideramos explícitamente la solución (6) e introducimos el concepto de "plano de simetría" de la molécula. Tal plano, caracterizado por una energía mínima, es aquel en el cual $r_a = r_b$, por lo que:

$$\phi_A = \frac{c_A}{\sqrt{11}} (e^{-r_a} - e^{-r_b}) \quad (7)$$

se hace cero, con lo cual también es nula ϕ_A^2 . Este tipo de orbital suele llamarse "anti-enlazante", mientras que el simétrico se denomina "enlazante". La existencia de orbitales anti-enlazantes explica por que la molécula de He (o de todos los gases raros, llegado el caso) es monoatómica, ya que el orbital enlazante está ocupado por los dos elec-

trones de un átomo y cualquier otro átomo que se acercase tendría que colocar sus dos electrones en el antienlazante.

Volviendo ahora al método general analizado, diremos que en la variante L.C.A.O a los núcleos atómicos "fijos" en sus estados de equilibrio, se les van sumando electrones, uno por uno, los cuales son situados en los orbitales moleculares. La interacción de los electrones entre sí, no se toma en cuenta. La transición del electrón desde un orbital atómico a uno enlazante (molecular), va acompañada de una disminución de energía, estabilizando el sistema, mientras que el paseje a uno antienlazante la aumenta, de modo que este proceso es menos favorable para el equilibrio de la molécula. Para estudiar entonces la estabilidad molecular, basta con realizar el balance energético entre los electrones enlazantes y los antienlazantes. Por supuesto, todos los métodos consideran moléculas de capa cerrada.

Uno de los problemas que planteaba la función de onda (1), postulada por Hartree, es que era totalmente simétrica, tal como si las partículas consideradas tuviesen spin ± 1 (bosones) y no $\pm 1/2$ (fermiones), que es el que poseen los electrones. La solución fue introducida por Slater, el cual postula un determinante que antisimetriza la función, y que no es más que la expresión matemática del principio de exclusión de Pauli. Otro problema que se le presentó a Hartree fue el del potencial que debía usar cuando el sistema estudiado era una molécula. Introdujo entonces el concepto de "campo autoconsistente", en el cual se desprecia la interacción electrónica y se considera que sobre cada electrón actúa solamente el campo potencial generado por los $(n - 1)$ electrones restantes. Esta solución fue también postulada, al mismo tiempo, y en forma independiente, por Fock, motivo por el cual, hoy en día, el método se denomina de Hartree-Fock.

Consideremos ahora la aplicación de este método a una molécula plana, tal como un anillo de carbonos, en el cual los electrones se sitúan en un enlace π , (fig. 7B). De acuerdo a lo ya dicho, la función de onda que dá cuenta de este enlace será una combinación lineal de dos funciones de onda correspondientes a electrones p de ambos átomos de carbono:

$$\phi = c_1 \cdot \xi_1 + c_2 \cdot \xi_2 \quad (8)$$

Suponiendo que tanto ξ_1 como ξ_2 son las expresiones calculadas por Slater para electrones en átomos, aplicamos el operador de Hamilton a la función. Esto nos permite o-

obtener un sistema secular de ecuaciones, de la forma:

$$(9) \quad \begin{cases} (H_{11} - ES_{11}) \cdot c_1 + (H_{12} - ES_{12}) \cdot c_2 = 0 \\ (H_{21} - ES_{21}) \cdot c_1 + (H_{22} - ES_{22}) \cdot c_2 = 0 \end{cases}$$

en las que:

$$(10) \quad \begin{cases} S_{11} = \int \xi_1 \cdot \xi_1^* \cdot dv = \int \xi_1^2 \cdot dv = 1 \\ S_{22} = \int \xi_2 \cdot \xi_2^* \cdot dv = \int \xi_2^2 \cdot dv = 1 \end{cases}$$

son las integrales normalizadas. Se tiene además:

$$(11) \quad H_{21} = H_{12} = \int \xi_1^* \cdot \vec{H}_i \cdot \xi_2 \cdot dv \quad \text{integrales de resonancia o de intercambio}$$

$$(12) \quad S_{12} = S_{21} = \int \xi_1 \cdot \xi_2 \cdot dv \quad \text{integrales de superposición}$$

$$(13) \quad \begin{cases} H_{11} = \int \xi_1^* \cdot \vec{H}_i \cdot \xi_1 \cdot dv \\ H_{22} = \int \xi_2^* \cdot \vec{H}_i \cdot \xi_2 \cdot dv \end{cases} \quad \text{integrales de Coulomb}$$

Físicamente, las integrales dadas en la ec. 11, dan cuenta del principio de exclusión de Pauli; las expresiones de la ec. 12 nos indican el grado de superposición de los orbitales atómicos, correspondiendo a mayor superposición mayor estabilidad, y por último las integrales de la ec. 13 nos informan acerca de la interacción coulombiana existente en el sistema.

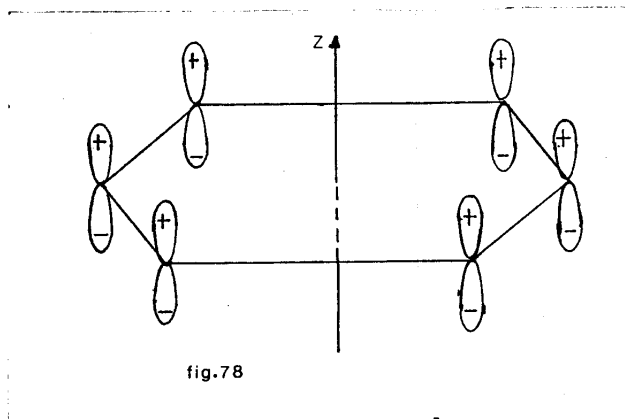


fig. 78

Anillo de carbonos con electrones situados en enlaces π de-localizados.

Si consideramos ahora una molécula poliatómica, con numerosos enlaces para cada uno de los cuales deben plantearse todas las integrales, es posible empezar a entender la complejidad del problema. Planteada así la situación, los sistemas moleculares comienzan a resolverse en base a un cierto número de aproximaciones, introduciendo luego mejo-

ras en la solución, de manera que esta se aproxime cada vez más a la que corresponde al sistema real. Esto nos daría una función de onda del tipo:

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} \psi = \psi^{(0)} + \psi^{(1)} + \psi^{(2)} + \psi^{(3)} + \dots \quad \text{con una energía:} \\ E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + E^{(3)} + \dots \end{array} \right.$$

las cuales pueden obtenerse utilizando, por ej., el método de perturbaciones y que corresponderían a las siguientes aproximaciones:

$\psi^{(0)}$: se obtiene por medio del método LCAO-MO o cualquiera de los métodos desarrollados a partir de él.

$\psi^{(1)}$: se utiliza la aproximación de Hartree-Fock.

$\psi^{(2)}$: se utiliza el método de propagadores.

$\psi^{(3)}$: se resuelve iterativamente la ecuación de Dyson.

Cada uno de los métodos enunciados introduce mejoras en la función de onda ϵ -aproximada primitiva.

b) Método de Hückel.

El primer método semi-empírico desarrollado para la resolución de moléculas de más de dos átomos, fue el propuesto en 1931 por Hückel, el cual lo usa con gran éxito en un cierto número de moléculas orgánicas (sistemas conjugados planos).

En este método, se realizan las siguientes suposiciones:

1º-Las integrales de intercambio y resonancia son no-nulas, solo si pertenecen a átomos vecinos.

2º-Para átomos vecinos, las integrales de intercambio son iguales, lo mismo que las integrales de Coulomb.

3º-Las integrales de superposición son todas iguales a cero.

La última suposición es la menos fundamentada, ya que como hemos dicho al explicar su significado físico, estas integrales dan cuenta de la superposición, correspondiendo una mayor estabilidad a una mayor cobertura. Debemos recordar, sin embargo, que la aparición de las integrales de intercambio está condicionada a las de superposición, siendo la contribución de energía de las primeras muchísimo mayor que la de las últimas, por lo cual, en una primera aproximación, estas pueden considerarse despreciables e iguales a cero.

Tomando en cuenta estas aproximaciones y el hecho que $S_{11} = S_{22} = 1$, las expresiones

siones dadas en la ec.9 adquieren una forma mucho más simple:(considerando siempre dos electrones)

$$(15) \quad \begin{cases} (H_{11} - E).c_1 + H_{12}.c_2 = 0 \\ H_{21}.c_1 + (H_{22} - E).c_2 = 0 \end{cases}$$

Si introducimos ahora la notación generalizada para las integrales de Coulomb, (α) y las de intercambio (β):

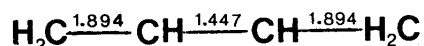
$$(16) \quad \begin{cases} (\alpha - E).c_1 + \beta.c_2 = 0 \\ \beta.c_1 + (\alpha - E).c_2 = 0 \end{cases}$$

El método de Hückel y todos los métodos denominados semi-empíricos se caracterizan por la determinación experimental de los valores de las integrales α y β . Esta última, en particular, se calcula sustituyendo las energías de enlace en diferentes compuestos.

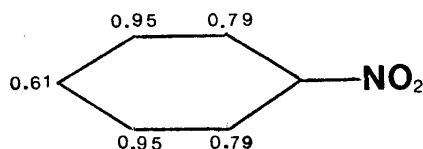
La generalización de la ec.16 para un número indeterminado de electrones, estaría dada por la expresión:

$$(17) \quad \sum_i (\alpha_{ij} - E\beta_{ij}).c_i = 0$$

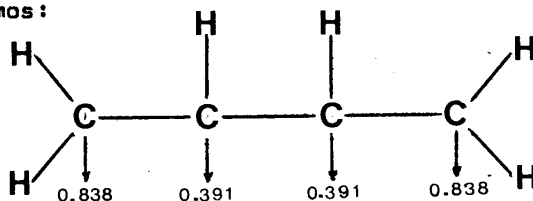
la cual debe ser a su vez planteada para cada electrón existente en el sistema. La importancia del método de Hückel estriba en el hecho que permitió la introducción de una serie de conceptos de gran significado en la química orgánica. Entre estos podemos citar "el orden de enlace", "la densidad electrónica $\bar{\pi}$ " y "el índice de valencia libre". El primero de ellos nos indica la estabilidad del enlace considerado, ya que cuanto mayor es el número, mayor es la estabilidad, correspondiendo a un enlace simple el orden 1 y a un enlace doble el orden 2, pudiendo existir también valores intermedios. Para el butadieno, se tiene que:



La densidad electrónica $\bar{\pi}$ caracteriza la probabilidad de la existencia de un electrón $\bar{\pi}$ no localizado en el átomo en cuestión, correspondiendo una mayor electronegatividad a una mayor densidad. Así, por ejemplo, en la molécula de nitrobenzol tendremos:



Por último, el índice de valencia libre nos indica la capacidad del átomo, dentro de la molécula, para reaccionar con átomos neutros o radicales libres. En el caso del butadieno, tendremos:



c) Extensión del método de Hückel.

Como ya se dijo al tratar el método desarrollado por Hückel, una de las aproximaciones que se hacían con éste era desprestigiar la repulsión electrostática que aparece entre los electrones en la molécula real.

Esta interacción viene dada por las integrales de superposición, las cuales, como hemos dicho, se consideraban nulas. En realidad, y dado que representan un aporte del 25% respecto de la energía de la cual dan cuenta las integrales de interacción, si uno desea mejorar los resultados, debe considerarlas al realizar los cálculos.

Teniendo en cuenta todo esto, en 1963 R. Hoffmann introduce una mejora (o extensión) al método de Hückel, en la cual supone que:

$$H_{ji} = f(H_{jj}, H_{ii}) \cdot S_{ji} \quad (18)$$

y en donde se introducen los valores S_{ji} . Como se vé, las integrales no están introducidas explícitamente, ya que en realidad se calculan como funciones de valores experimentales, pero de alguna manera son tomadas en cuenta, lo que llevó a una mejora en los resultados obtenidos.

La función más usada es la de Wolfsberg y Helmholtz, la cual viene expresada como:

$$H_{ji} = \frac{1}{2K} (H_{jj} + H_{ii}) \cdot S_{ji} \quad (19)$$

en donde K es un parámetro ajustable. Con respecto a este último, se vé que si consideramos una molécula homonuclear, es decir, en la que:

$$H_{ji} = H_{jj} \quad (20)$$

$$H_{ji} = \frac{1}{K} \cdot H_{ii} \cdot S_{ji} = \alpha \cdot S_{ji} \quad (21)$$

En este caso, si $K = 1$, resulta $E_n = H_{ii}$ para todo n , lo cual es imposible. Si

$K < 1$, como:

$$\alpha = \frac{H_{ii}}{K} \quad (22)$$

obtenemos que $\alpha > H_{ii}$, lo que nos produce inversión de niveles. Es decir entonces que de-

be ser necesariamente

$$K > 1 \quad (23)$$

Aún cuando se ha introducido la repulsión, la energía total sigue calculándose como:

$$E_0 = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \epsilon_i \quad (24)$$

es decir como el doble de la suma de las energías orbitales correspondientes a los orbitales moleculares ocupados (los electrones están formando pares), sin sumársele la energía de repulsión. Esto se debe a que los mínimos energéticos aparecen solo si se considera la ec. 24 y no cuando se la modifica en función de la extensión del método.

d) Método de Del Re.

Como se dijo antes, desde el punto de vista histórico, los primeros sistemas en ser estudiados fueron aquellos que presentan enlaces π , ya que en un primer momento, el objetivo era la determinación del estado de sistemas planos conjugados.

El desprecio de las ligaduras σ sin embargo, no está totalmente justificado, ya que si en los sistemas antes nombrados, su contribución es mínima, en la mayoría de las moléculas de interés biológico esa contribución es lo suficientemente grande como para modificar en forma sensible los resultados.

El primero en tener en cuenta estas ligaduras es G. Del Re (1958), el cual propone un método muy simple, por el cual las cargas ligadas, introducidas mediante un formalismo de Hückel, son sumadas alrededor de un átomo para dar la carga σ total. Cada ligadura es tratada como un O.M ligado y doblemente ocupado. Dado que las ligaduras adyacentes influyen, esta influencia es considerada a través de un efecto inductivo sobre la ligadura orbital. Cada ligadura orbital queda así expresada como:

$$\Psi_{AB} = c_A \cdot \Phi_A + c_B \cdot \Phi_B \quad (25)$$

Como ya hemos visto, esta expresión conduce a un determinante en donde aparecen las integrales de Coulomb α , y las de resonancia β , (como en el método de Hückel, se desprecian los términos de superposición):

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E_{AB} & \beta_{AB} \\ \beta_{BA} & \alpha_B - E_{AB} \end{vmatrix} = 0 \quad (26)$$

Para poder realizar los cálculos, se toman, como en el método anterior, datos ex-

perimentales, los cuales se basan generalmente en la ligadura C - C. Ahora bien, la variante de este método consiste justamente en modificar estos datos experimentales de manera que los parámetros de Coulomb introduzcan parte de la acción coulombiana de los átomos vecinos.

En todos los métodos ya descriptos, si los átomos no son de carbono, es necesario modificar los valores de α y β , en base a ciertos parámetros:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_A &= \alpha_0 + \delta_A^0 \beta_0 \\ \beta_{AB} &= \epsilon_{AB} \cdot \beta_0 \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

en donde α y β son los valores experimentales para el carbono (convención de Wheland-Mann). El método de Del Re introduce una modificación en el cálculo del parámetro δ , de manera tal que la interacción con los átomos vecinos aparezca en la evaluación del sistema:

$$\delta_A = \delta_A^0 + \sum \delta_{AB}^0 \delta_B \quad (28)$$

El conjunto de ecuaciones (27), queda entonces como:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_A &= \alpha_0 + \delta_A \cdot \beta_0 \\ \alpha_B &= \alpha_0 + \delta_B \cdot \beta_0 \\ \beta_{AB} &= \epsilon_{AB} \cdot \beta_0 \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Los parámetros δ , δ^0 y ϵ deben ser determinados empíricamente. Este mecanismo llevó, al ser utilizado por primera vez, a una notable concordancia entre los momentos dipolares calculados y los medidos.

De acuerdo con este método, la carga del átomo A en la ligadura AB puede ser calculada por medio de la expresión:

$$q_A^{(B)} = \frac{\delta_B - \delta_A}{\left[1 + \left(\frac{\delta_B - \delta_A}{2 \epsilon_{AB}} \right) \right]^{1/2}} \quad (30)$$

con lo que la carga total del átomo A, suma de las cargas de todas las ligaduras en que el átomo está involucrado, será:

$$Q_A = \sum_B q_A^{(B)} \quad (31)$$

Por último, la energía σ de la ligadura AB, queda expresada como:

$$E_{AB} = 2\alpha_A + \beta_{AB} \left\{ \delta_A + 2\epsilon_{AB} \left(\frac{\delta_B - \delta_A}{2\epsilon_{AB}} \right) + \left[1 + \left(\frac{\delta_B - \delta_A}{2\epsilon_{AB}} \right) \right]^{1/2} \right\} \quad (32)$$

y la energía σ , para toda la molécula, vendrá dada por:

$$E = \sum_{\substack{\text{todas las} \\ \text{ligaduras}}} E_{AB} \quad (33)$$

e) Métodos semi-empíricos desarrollados utilizando medios computacionales (CNDO, INDO, MINDO, MNDO).

El meteórico desarrollo de la electrónica, a partir de la década del 40, con los inventos de la válvula y el transistor, posibilitó el también meteórico desarrollo de una de sus ramas subsidiarias, el de la computación. La aparición de sucesivas máquinas, cada una de ellas más rápida que la anterior y por consiguiente, con mayor capacidad de cálculo, permitió a los científicos el estudio de macromoléculas, en las cuales el número de átomos constituyentes representaba una barrera insalvable, dado la cantidad y magnitud de las integrales a estudiar. Históricamente, en realidad, los métodos computacionales se desarrollaron a partir de mecanismos semi-empíricos, tales como los descritos hasta ahora, ya que si bien la rapidez de cálculo de los computadores iba en aumento, recién en el último decenio fúe posible utilizar programas que calculasen todas las integrales involucradas.

La mayoría de los resultados obtenidos con respecto a moléculas de interés biológico, lo fueron por medio de uno o más de los métodos que describiremos a continuación.

a.) Método C.N.D.O.

Todos los métodos que describiremos a continuación se basan en la suposición que las integrales de superposición son nulas. Esto implica, que toda integral que contenga el producto $\xi_k^n \cdot \xi_l^n$ es nula, si $l \neq k$, es decir:

$$\xi_k^n \cdot \xi_l^n = \delta_{kl} (\xi_k^n)^2 \quad (34)$$

De acuerdo con esto y usando la notación de Dirac, tendremos que:

$$S_{kl} = \langle \xi_k | \xi_l \rangle = \delta_{kl} \quad (35)$$

para la superposición.

$$\langle \xi_k | \frac{Z_a}{r^{na}} | \xi_l \rangle = 0 \quad \text{si } k \neq l \quad (36)$$

para la atracción nuclear, y por último:

$$(kl | \mu \nu) = 0 \quad \text{si } k \neq l \text{ y } \mu \neq \nu \quad (37)$$

en el caso de las integrales coulombianas bielectrónicas y de intercambio.

El método que estamos considerando fue desarrollado por J.A. Pople y col. (J. Chem. Phys., 43-5192+1965) y posee dos variantes, el CNDO/1 y el CNDO/2. La primera de ellas fue muy poco usada debido a que adolecía de grandes defectos.

En la segunda variante, se usa la aproximación SDN (superposición diferencial

nula), con algunas suposiciones adicionales. En primer lugar, se postula que la repulsión entre electrones que ocupan orbitales pertenecientes al mismo átomo depende solamente de la naturaleza del átomo y no de los orbitales ocupados. Es decir que para un átomo A con orbitales ξ_k y ξ_l , si:

$$\gamma_{kl} = (kk|ll) \quad (38)$$

se supone que:

$$\gamma_{kl} = \gamma_{AA} \quad (39)$$

evaluándose esta última integral por medio de orbitales s de la capa de valencia.

La segunda suposición que se hace es que las integrales coulombianas bicéntricas involucran solamente orbitales s, es decir, dado el orbital ξ_m perteneciente al átomo A y el ξ_n perteneciente al B, entonces:

$$\gamma_{mn} = \gamma_{AB} = (\xi_A \xi_A | \xi_B \xi_B) \quad (40)$$

De este modo se obtiene:

$$U_{pp}^A = -\frac{1}{2} (I_A^p + E_A^p) - (Z_A - \frac{1}{2} \gamma_{AA}) \quad (41)$$

$$V_{pp}^B = V_A^B = Z_B \gamma_{AB} \quad (42)$$

$$H_{pq} = \frac{1}{2} S_{pq} (\beta_A^0 + \beta_B^0) \quad (43)$$

si el orbital p pertenece al átomo A y el q al B.

Los parámetros β_A^0 y β_B^0 son característicos de cada átomo y se determinan experimentalmente, al igual que I_A^p , potencial de ionización y E_A^p , electroafinidad.

e₂) Método CNDO/S.

Este método, introducido por Del Bene y Jeffé (J. Chem. Phys. 48-1807, 1968; 48-4050, 1968 y 49-1221, 1968), permite el estudio de determinadas propiedades espectrales de la molécula, en particular la posición e intensidad de las líneas espectrales. Las diferencias fundamentales con el método del cual deriva, son:

1) Determinación semiempírica de las integrales de repulsión coulombianas:

$$\gamma_{AA}^k = I_A^k - E_A^k \quad (44)$$

en donde ξ_k es un orbital del átomo A, adoptándose además un orbital 1s para el hidrógeno y 2p para los elementos de la primera fila.

Las integrales bicéntricas γ_{AB} se calculan mediante la fórmula de Mataga, que las relaciona con la distancia r_{AB} entre los átomos A y B, y utilizando además las integrales monocéntricas γ_{AA} y γ_{BB} :

$$\mathcal{J}_{AB} = \frac{1}{r_{AB} + \left(\frac{2}{\mathcal{J}_{AA} + \mathcal{J}_{BB}} \right)} \quad (45)$$

2) Cálculo de las integrales H_{pq} mediante la expresión:

$$H_{pq} = \frac{1}{2} (\beta_A^\circ + \beta_B^\circ) \cdot (S_{pq}^\sigma + K \cdot S_{pq}^\pi) \quad (46)$$

en donde S_{pq}^σ es la integral de superposición calculada en base a la proyección de los orbitales ξ_p (átomo A) y ξ_q (átomo B), sobre el eje intermolecular, calculándose S_{pq}^π por medio de otra proyección de los mismos orbitales, pero ahora sobre un eje perpendicular al primero. El parámetro K, introducido en el cálculo en base a una sugerencia hecha por Mulliken, sirve para determinar la posición de ese segundo eje, permitiendo de esa manera la separación de las contribuciones σ y π a la integral.

Los valores para K y para los distintos β° se toman de manera que el método reproduzca adecuadamente el espectro de una serie de moléculas tomadas como referencia. En el caso particular de K, el valor adoptado es 0.585, aunque por supuesto, está sujeto a cambios.

Cuando se trata de configuraciones excitadas, el método utiliza OM virtuales, mejorando luego los resultados por medio de la interacción de configuraciones.

e₃) Método CNDO/M.

Este método, no es más que una combinación de los métodos CNDO/2 y CNDO/S, y al igual que este último, es desarrollado por Jaffe, el que introduce una serie de opciones de cálculo que mejoran el resultado final.

Estas opciones se refieren a las integrales bicéntricas y a las integrales H_{pq} . En el caso de las primeras, presenta cuatro opciones diferentes:

- 1) Mataga.
- 2) Pariser.
- 3) Método teórico.
- 4) O H N O.

mientras que para las segundas propone tres posibilidades:

- 1) Delbene/Jaffe (CNDO/S)
- 2) Pople/Santry/Segal (CNDO/2)
- 3) Fórmula de Mulliken.

e₄) Método INDO.

Este método, que al igual que el CNDO fue introducido por Pople (J.Chem.Phys., 47-2026, 1967), aparece para mejorar algunas deficiencias del CNDO, las cuales se deben a la suposición de que todas las integrales monocéntricas de intercambio pueden, en primera aproximación, considerarse nulas.

Se introduce así la acción de las integrales monocéntricas bielectrónicas de intercambio, evaluándoselas en función de los parámetros de Slater-Condon:

$$\left. \begin{aligned} (s s | s s) &= (s s | p p) = F^0 = \mathcal{J}_{AA} \\ (p_x p_x | p_x p_x) &= F^0 + \frac{4}{25} F^2 \\ (p_x p_x | p_y p_y) &= F^0 - \frac{2}{25} F^2 \\ (s p_x | s p_x) &= \frac{1}{3} G^1 \\ (p_x p_y | p_x p_y) &= \frac{3}{25} F^2 \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

en donde F^2 y G^1 (parámetros de Slater-Condon) se determinan a partir del espectro ultravioleta de los átomos correspondientes.

La integral \mathcal{J}_{AA} se calcula de igual manera que en el método CNDO, utilizando orbitales s.

En este método, los elementos U_{pp}^A , se calculan de distinta manera, según el átomo de que se trate. Tendremos así, para el hidrógeno:

$$U_{pp}^H = -\frac{1}{2} (I_H + A_H) - \frac{1}{2} \mathcal{J}_{AA} \quad (48)$$

y para los elementos desde el boro hasta el fluor:

$$\left\{ \begin{aligned} U_{ss}^A &= -\frac{1}{2} (I_A^s + A_A^s) - (Z_A - \frac{1}{2}) \mathcal{J}_{AA} + \frac{1}{6} (Z_A - \frac{3}{2}) \cdot G^1 \\ U_{pp}^A &= -\frac{1}{2} (I_A^p + A_A^p) - (Z_A - \frac{1}{2}) \mathcal{J}_{AA} + \frac{1}{3} G^1 + \frac{2}{25} (Z_A - \frac{5}{2}) F^2 \end{aligned} \right. \quad (49)$$

De ahí en adelante, los elementos de matriz se calculan de igual manera que en el método CNDO.

Este método ha sido usado con éxito en el estudio de moléculas de capa abierta por ejemplo, radicales libres.

e₅) Método MINDO (INDO modificado).

Como en todos los casos anteriores, el objeto de las modificaciones es mejorar el modelo físico obtenido, y por consiguiente, las propiedades físicas involucradas en él.

El desarrollo de este método fue realizado por Dewar y colaboradores (J. Am. Chem.

Soc., 94, 5296, 1972). Las modificaciones introducidas al INDO, son:

1) Las integrales de repulsión electrónica bicéntricas son calculadas por medio de la fórmula de Ohno-Klopman:

$$\gamma_{AB} = \left[r_{AB}^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\gamma_{AA}} + \frac{1}{\gamma_{BB}} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (50)$$

2) Las integrales H_{pq} de resonancia, se calculan por medio de la expresión:

$$H_{pq} = \beta_{AB} (I_p + I_q) \cdot S_{pq} \quad (51)$$

en donde β_{AB} es un parámetro que depende solo de los átomos A y B e I_p y I_q son los potenciales de ionización correspondientes a los orbitales ξ_p , del átomo A y ξ_q , del átomo B.

Este método sufrió también sucesivas mejoras, haciéndose tres parametrizaciones diferentes. La mejor de éstas y la más usada es la última (MINDO/3) y, en ella, los orbitales utilizados no son orbitales de Slater, sino que se calculan por medio de otro mecanismo.

3) La energía de repulsión entre las partes centrales de los átomos A y B (la parte central comprende el núcleo y las capas electrónicas completas, las cuales no sufren modificaciones), se calcula según:

$$V_{AB} = Z_A \cdot Z_B \left[\gamma_{AB} + \left(\frac{1}{r_{AB}} - \gamma_{AB} \right) \cdot e^{-\alpha_{AB} \gamma_{AB}} \right] \quad (52)$$

en donde α_{AB} , al igual que β_{AB} , es un parámetro ajustable que depende solamente de la naturaleza de los átomos A y B.

4) El cálculo de las integrales monocéntricas bielectrónicas se realiza mediante un método propuesto por Cleari (Mol. Phys., 10, 97; 1966).

El desarrollo de este método requirió la determinación de 159 parámetros diferentes, los cuales correspondían a 10 átomos distintos.

e) Método MNDO.

Este método, el último de los métodos semi-empíricos que trataremos, fue desarrollado en 1977 por Dewar y Thiel (J. Am. Chem. Soc., 99-4899, 1977) como una modificación al NDDO introducido por Pople (J. Chem. Phys., 43-5129, 1965).

En este desarrollo se siguen los mismos lineamientos que en el MINDO, presentando con respecto a este último método, las siguientes diferencias:

1) No todas las integrales bielectrónicas bicéntricas que implican superposición diferencial monocéntrica, son nulas.

Por otra parte, las integrales del tipo $(p\ q | q\ q)$, en donde ξ_p es un orbital del átomo A y ξ_q lo es del B, se calculan tomando en cuenta, no solo los átomos a los cuales pertenecen, sino también el tipo de orbital atómico a que corresponden. En el caso de las integrales del tipo $(p\ q | r\ s)$, en donde ξ_p y ξ_q pertenecen al átomo A y ξ_r y ξ_s al B, el cálculo se realiza mediante un desarrollo en función de interacciones semi-empíricas de la forma multipolo-multipolo:

$$(p\ q | r\ s) = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_n [M_{l_1, n}^A, M_{l_2, n}^B] \quad (53)$$

2) Las integrales de atracción de los centros atómicos vienen dadas por:

$$V_{pq}^B = \langle \xi_p^\mu | -\frac{Z_B}{r_{\mu B}} | \xi_q^\mu \rangle = -Z_B (p\ q | s^B s^B) \quad (54)$$

donde s^B representa un orbital de valencia del tipo s en el átomo B.

3) Las integrales de resonancia son evaluadas según la expresión:

$$H_{pq} = \frac{1}{2} (\beta_p^A + \beta_q^B) \cdot S_{pq} \quad (55)$$

en donde β_p^A, β_q^B y los exponentes orbitales de los orbitales empleados al calcular las integrales S_{pq} , son parámetros del método.

4) La energía de repulsión entre los centros atómicos está dada en general por:

$$V_{AB} = Z_A \cdot Z_B \cdot (s^A s^A | s^B s^B) \cdot \left[1 + e^{-\alpha_A r_{AB}} + e^{-\alpha_B r_{AB}} \right] \quad (56)$$

utilizándose en particular, para las interacciones N-H y O-H la expresión ($X = N, O$):

$$V_{XH} = Z_X \cdot (s^X s^X | s^H s^H) \cdot \left[1 + \frac{R_{XH}}{A} \cdot e^{-\alpha_X r_{XH}} + e^{-\alpha_H r_{XH}} \right] \quad (57)$$

Este método, requiere un número mayor de parámetros que el MINDO/3, cosa que los autores encontraron justificada, dada la mejora en los resultados obtenidos.

f) Métodos Ab-initio.

Se denomina de este modo a una serie de métodos que realizan muy pocas aproximaciones, es decir, tratan de calcular la mayor cantidad posible de las integrales que permiten la caracterización del estado de la molécula.

A medida que la capacidad de cálculo de las computadoras iba aumentando, se fueron desarrollando una serie de métodos ab-initio, los cuales se basaban a su vez en distintos tipos de ecuaciones. En este inciso vamos a referirnos específicamente a aquellos que se basan en las ecuaciones de Roothaan, Hartree-Fock.

La diferencia fundamental con respecto a los métodos semi-empíricos ya descritos, es que se calculan todas las integrales sobre los orbitales atómicos, considerándose además todos los electrones de la molécula y no solamente los que aparecen en la capa de valencia de la misma.

Debido a esto es que las funciones base utilizadas para el cálculo deben ser muy cuidadosamente elegidas. Al comenzar a trabajar de este modo, se encontró que los orbitales atómicos del tipo Slater no eran los más adecuados, ya que presentaban grandes dificultades cuando se debían evaluar integrales que involucraran más de dos centros. Una de las soluciones que se postularon fue la de desarrollar cada orbital atómico como una combinación lineal fija de funciones del tipo gaussiano, las cuales simplifican el proceso de cálculo y posterior evaluación.

La forma de función gaussiana utilizada es la de tipo cartesiano:

$$g_{lmn}(x, y, z, \rho) = N \cdot x^l \cdot y^m \cdot z^n \cdot e^{-\rho r^2} \quad (58)$$

en donde N es un factor de normalización y:

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad (59)$$

En base a estas consideraciones, aparecieron una serie de métodos, los cuales son detallados a continuación.

f₁) Método STO-NG.

Este método, propuesto por Hehre y Pople (J. Chem. Phys., 51-2657, 1969), se basa en desarrollar cada orbital atómico del tipo de Slater, como combinación lineal fija de N funciones gaussianas.

El criterio por el cual se eligen las funciones y la combinación lineal, es el de minimizar la integral:

$$\int \Delta x^2 \cdot dv \quad (60)$$

en donde Δx corresponde a la diferencia entre el orbital de Slater y la combinación de funciones gaussianas. El proceso de minimización permite obtener los coeficientes de la combinación lineal, así como los exponentes de las gaussianas, para un valor dado del orbital de Slater.

Los autores del método, desarrollaron un procedimiento sencillo que les permitió determinar las combinaciones lineales adecuadas para un orbital dado, a partir de la combinación lineal para ese mismo orbital con exponente orbital unidad.

De este modo, se calculan los exponentes orbitales del orbital de Slater, que hagan mínima la energía del átomo, en el caso de los orbitales atómicos internos, o la de la molécula en el caso de los orbitales de valencia.

Las funciones gaussianas elegidas son del tipo s ($l = m = n = 0$) para los orbitales s, del tipo p_x ($l = 1, m = n = 0$) para los orbitales p_x , etc.

Otro método, desarrollado por los mismos autores, y que se denomina "con base de orbitales atómicos de mínima energía" (LEMAO-NG), se basa en la obtención de la combinación lineal de gaussianas, de modo que haga mínima la energía de los átomos libres, en su estado fundamental. Este método (Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A., J.Chem.Phys., 52-5001, 1970) sin embargo, no ha sido tan extensamente usado como el primero.

f₂) Métodos ab-initio de bases extendidas.

Uno de los métodos por medio del cual pueden obtenerse mejores resultados, es el de extender la base de orbitales atómicos elegida, aún cuando en este caso, el tiempo de cálculo se hace mucho mayor.

Los mecanismos de extensión de la base son varios, y un ejemplo de ellos sería adoptar varias combinaciones lineales de funciones gaussianas para cada orbital (bases múltiples- ζ), o incluir, dentro de la base, orbitales atómicos de polarización, es decir aquellos que si el átomo aparece en su estado fundamental, no están ocupados.

Uno de los métodos, de este tipo, más usado, es el llamado 4-31G (Ditchfield R., Hehre W.J., Pople A.J., J.Chem.Phys., 54-724, 1971), en el cual se adoptan dos combinaciones lineales de gaussianas (una formada por tres gaussianas y otra por una), para cada orbital de la capa de valencia del átomo y una combinación lineal de cuatro gaussianas para los orbitales de las capas internas.

De este modo, la capa de valencia queda desdoblada en dos partes, una interna, la cual está representada por la combinación lineal correspondiente a tres gaussianas y otra externa, representada por una sola gaussiana. Las capas internas no se desdoblan sino que son consideradas en bloque.

El mecanismo utilizado para la obtención de estas combinaciones, es el mismo propuesto para el método LEMAO-NG.

En base a los resultados obtenidos, se ha llegado a la conclusión que el desdoblamiento de la capa de valencia es el método más eficaz posible, aún cuando existen otras posibilidades respecto a las combinaciones lineales utilizadas.

Hay todavía una serie de extensiones utilizadas, todas las cuales mejoran los resultados obtenidos por medio de los métodos STO-NG y LEMAO-NG de bases mínimas, aún cuando hagan más extenso el método de cálculo. Entre otras extensiones podemos nombrar las 5-31G y 6-31G, de los mismos autores que la 4-31G (Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A., J.

Chem. Phys., 56-2257, 1972) y la extensión 6-31G (Hariharan P.C., Pople J.A., Theor. Chim. Acta (Berlín), 28-213, 1973), la cual agrega orbitales de polarización a la extensión 6-31G.

g) Método MSW- X_α .

Este método (método X_α de la onda multidispersa), fue desarrollado con el objeto de encontrar un mecanismo más sencillo que el de Hartree-Fock en los casos en que se pretendiese estudiar moléculas poliatómicas y sólidos.

Sus características lo ponen en situación intermedia entre los métodos semi-empíricos y ab-initio ya desarrollados y se basa, fundamentalmente, en la adopción de una aproximación estadística para el término de intercambio en el potencial. De esta manera la energía potencial queda expresada en función de la densidad de carga electrónica total, (ver Slater, Advances in Quantum Chemistry, vol. 6, 1972).

La ecuación de Schrödinger que se debe resolver es, entonces, de la forma (estados estacionarios):

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}, \rho) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (61)$$

de donde se obtienen las funciones propias Ψ_i , y las energías ϵ_i , del sistema.

La densidad electrónica de carga total, se calcula mediante la expresión:

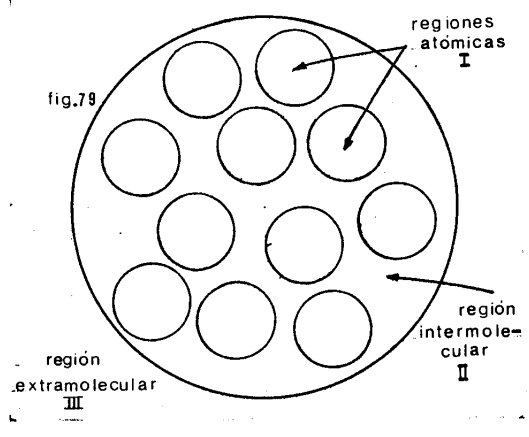
$$\rho(\vec{r}) = \sum_i n_i |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (62)$$

en donde Ψ_i , corresponde al i -ésimo orbital y n_i , es el número de ocupación.

Dados así los lineamientos del problema, este debe resolverse mediante un método iterativo, tal como se hace en el método de Roothaan-Hartree-Fock.

El método puede simplificarse enormemente, por la introducción de algunas suposiciones adicionales, lo que lo hace muy útil en aquellos casos en que la extensión del tiempo de cálculo es una dificultad para el uso de alguno de los métodos ab-initio.

Veremos ahora, en forma muy somera, cual es el procedimiento de cálculo utilizado en el método MSW- X_α . Para ello, consideremos un sistema molecular cualquiera. Supongamos ahora, que cada átomo está rodeado por una esfera imaginaria, de manera tal que no haya superposición entre dos de ellas (o a lo sumo sean tangentes). Estas son las denominadas esferas atómicas. Imaginemos ahora una esfera mayor, la cual abarcará toda la molécula, es decir, a todos los átomos con sus esferas, y que será la esfera externa. De este modo, hemos dividido el espacio molecular en tres regiones (fig. 79):



- I) Región atómica: corresponde al interior de las esferas atómicas.
- II) Región intermolecular: es la región comprendida por las esferas atómicas y la esfera externa.
- III) Región extramolecular: comprende toda la región exterior a la molécula.

Para elegir los radios de estas esferas, se hace mínima la distancia entre ellas. Esta división en regiones nos permite, en caso de necesidad, introducir otras esferas en la región intermolecular, lo que nos proveería de varias regiones del tipo II. Con respecto a los radios, en algunos casos, su elección puede basarse en la introducción de determinados factores físicos, tales como los radios atómicos o iónicos.

El problema consiste ahora en resolver la ec.62 para cada una de las regiones descritas, en base a determinadas condiciones de contorno, y en la que se introduce la función de la energía potencial local, modificada por medio de la aproximación X_α , para la correlación de intercambio;

$$V(\vec{r}, \rho) = V(\vec{r}) + V_{X_\alpha}(\vec{r}) \tag{63}$$

en donde $V(\vec{r})$ está determinada por la contribución coulombiana y:

$$V_{X_\alpha}(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \cdot \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \tag{64}$$

depende solo de la densidad electrónica local, $\rho(\vec{r})$ y de un factor de escala α .

Un tipo de aproximación que se realiza para resolver este sistema, es el "muffin-tin", en el cual se hacen las siguientes suposiciones:

- 1) región I: la región posee simetría esférica de orden cero, por lo cual el potencial queda expresado como función del armónico esférico de orden cero:

$$V_I(\vec{r}) = \langle V_I(r) \rangle \cdot Y_{00}(\hat{r}) \quad (65)$$

2) región II: el potencial se toma por unidad de volumen y constante.

3) región III: tal como en la región I, se hace un promedio esférico del potencial, pero ahora respecto al centro de la molécula:

$$V_{III}(\vec{r}) = \langle V_{III}(r) \rangle \cdot Y_{00}(\hat{r}) \quad (66)$$

Con estas aproximaciones, la solución de la ecuación 62 para cada una de las esferas atómicas puede expresarse como:

$$\Psi_I^j(\vec{r}) = \sum_{l,m} C_{l,m}^j R_l^j(E, r_j) \cdot Y_{lm}(\hat{r}_j) \quad (67)$$

donde el índice j se refiere a la j -ésima esfera atómica y r_j y \hat{r}_j el módulo y el componente angular, respectivamente, del vector posición referido al centro j , es decir, al vector $\vec{r} - \vec{R}_j$, siendo \vec{R}_j el vector posición del átomo j respecto al origen molecular.

Las funciones R_l^j son las soluciones radiales de la ecuación de Schrödinger:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} r^2 \cdot \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{r^2} + [V^j(r) - E] \right\} R_l^j(E, r) = 0 \quad (68)$$

en donde se utiliza el potencial $V^j(r)$, promediado esféricamente.

Los coeficientes $C_{l,m}^j$ (coeficientes parciales de onda) se determinan, como en todos estos casos, aplicando condiciones de continuidad entre la región interatómica y la intermolecular.

En la región II, en donde el potencial se considera constante, la solución queda expresada como un desarrollo en términos de las soluciones del problema para partículas no ligadas, por ej. por medio de funciones de Hankel, las cuales dan argumentos imaginarios para estados de energía $E \ll \langle V_{II} \rangle$

$$\Psi_{II}(\vec{r}) = \sum_j \sum_{l,m} A_{l,m}^j K_l(kr_j) \cdot Y_{lm}(\hat{r}_j) \quad (69)$$

$$\text{en donde } k = \sqrt{\langle V_{II} \rangle - E} \quad \text{y } K_l(x) = -i^{-1} \cdot h_l^{(1)}(ix) \quad (70)$$

siendo $K(x)$ la función modificada de Hankel de 1^{er} tipo.

Las condiciones de contorno para la j -ésima esfera, pueden ser ahora satisfechas desarrollando las funciones de partícula no ligada para los otros centros ($p \neq j$) en función de \vec{r}_j :

$$K(k \cdot r_p) \cdot Y_{lm}(\hat{r}_p) = \sum_{l',m'} 4\pi(-1)^{l'+l} \cdot i_{l'}(k \cdot r_j) \cdot Y_{l'm'}(\hat{r}_j) \cdot \sum_L I_L(l', l, m) \cdot K_L(k \cdot R_{pj}) \cdot Y_{L\mu}^*(\hat{R}_{pj}) \quad (71)$$

donde i_l son las funciones modificadas de Bessel:

$$i_l(x) = i^{-1} J_l(ix) \quad (72)$$

$$\vec{R}_{pj} = \vec{r}_p - \vec{r}_j \quad (73)$$

$$I_L(\ell_m, \ell'_m) = \int Y_{\ell_m}^*(\hat{r}) \cdot Y_{\ell'_m}(\hat{r}) \cdot Y_{L, m-m'}(\hat{r}) \cdot d\hat{r} \quad (74)$$

De esta manera, la función de onda para la región II nos queda:

$$\Psi_{II}(r) = \sum_{\ell_m} Y_{\ell_m}(\hat{r}_j) \left[A_{\ell_m}^J K_{\ell}(kr_j) - \sum_{\ell'_m} G_{\ell_m \ell'_m}^{JP}(R_{jp}, E) \cdot A_{\ell'_m}^P \right] \quad (75)$$

en donde:

$$G_{\ell_m \ell'_m}^{JP}(R, E) = (1 - \delta_{\ell_p}) \cdot (-1)^{\ell + \ell'} \sum_L I_L(\ell_m, \ell'_m) K_L(kR) \cdot Y_{\ell'_m}^*(\hat{R}) \quad (76)$$

es un factor de energía que depende solo de la energía y de la geometría molecular.

Aplicando igualdad de la derivada logarítmica en los límites de la esfera, se obtiene un conjunto de ecuaciones lineales para los $A_{\ell_m}^J$:

$$A_{\ell_m}^J = W_J(R_j, K_j) = W_j(R_j, i_j) \sum_{\ell'_m} G_{\ell_m \ell'_m}^{JP}(R_{jp}, E) \cdot A_{\ell'_m}^P \quad (77)$$

en las cuales aparecen los wronskianos W_j , los cuales se calculan en los límites de la esfera. Teniendo en cuenta que para que la solución no sea trivial, el determinante de los coeficientes debe ser nulo, se obtiene:

$$\left| t^{-1}(E) - G(E) \right| = 0 \quad (78)$$

sistema secular de ecuaciones que nos permite calcular la energía E , y en donde t y G son matrices cuyo orden está determinado por el número de ondas parciales utilizadas en el desarrollo de la función de onda. La matriz t , en particular, es diagonal:

$$t_{\ell_m \ell'_m} = \delta_{\ell_p} \delta_{\ell'_m} \delta_{m m'} \frac{W_j(R_j, i_j)}{W_j(R_j, K_j)} \quad (79)$$

Las soluciones E_i , son denominadas "energías orbitales" o "energías de los orbitales moleculares".

En el caso de un sistema atómico molecular que presente simetría, la solución de la ecuación secular se vé muy simplificada en base a consideraciones que tomen en cuenta esa especial situación.

Cuando se considera la esfera externa y se aplican nuevamente las condiciones de continuidad, se obtiene otro conjunto de coeficientes $A_{\ell_m}^J$. Si bien las definiciones de t y G cambian, la forma de la ecuación secular, para la esfera externa, se mantiene.

En general, el esquema planteado es del tipo iterativo, es decir, se comienza con un potencial, por medio del cual se obtiene una primera solución. Por medio de esta solución, se calcula entonces un potencial mejorado, el que es a su vez introducido para obtener otra solución, y así sucesivamente, mejorando de este modo los resultados obtenidos, hasta que dos de ellos difieran por debajo de un cierto error fijo.

Uno de los casos en que los cálculos son sencillos es el de "spín no-restringido", es decir cuando se consideran diferentes orbitales para diferentes spines. En este

caso, se usa una forma no restringida de la aproximación X_α para la correlación de intercambio:

$$\left. \begin{aligned} V_{X_\alpha}^\uparrow(\vec{r}) &= -6\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho^\uparrow(\vec{r}) \right]^{1/3} \\ V_{X_\alpha}^\downarrow(\vec{r}) &= -6\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho^\downarrow(\vec{r}) \right]^{1/3} \end{aligned} \right\} \quad (80)$$

en donde ρ^\uparrow y ρ^\downarrow representan las densidades de carga asociadas a los electrones con spin "hacia arriba" y "hacia abajo", respectivamente.

La energía total estadística X_α se obtiene en base a los orbitales autoconsistentes y a la densidad electrónica de carga obtenidos:

$$\begin{aligned} \langle E_{X_\alpha} \rangle &= \sum_i n_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \cdot \hat{H}_i \cdot \psi_i(\vec{r}) \cdot d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \rho^\uparrow(\vec{r}) \left[\int \rho(\vec{r}_1) \cdot \hat{g}_{11} \cdot d\vec{r}_1 + \frac{3}{2} V_{X_\alpha}^\uparrow(\vec{r}) \right] \cdot d\vec{r} + \\ &+ \frac{1}{2} \int \rho^\downarrow(\vec{r}) \left[\int \rho(\vec{r}_1) \cdot \hat{g}_{11} \cdot d\vec{r}_1 + \frac{3}{2} V_{X_\alpha}^\downarrow(\vec{r}) \right] \cdot d\vec{r} \end{aligned} \quad (81)$$

El término que contiene el operador monoeléctrico H da cuenta del promedio de las energías cinética y potencial del electrón en el campo electrostático de los núcleos.

Otro de los términos, aquel en que aparece el operador bieletrónico \hat{g}_{11} :

$$\hat{g}_{11}(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_1|} \quad (82)$$

introduce el promedio de la interacción del electrón con la nube electrónica e incluye la interacción de ese electrón consigo mismo.

Por último, los términos $V_{X_\alpha}^\uparrow$ y $V_{X_\alpha}^\downarrow$, dan cuenta de la interacción del electrón consigo mismo (lo cual anula la contribución en el término antes visto) y tienen en cuenta los efectos de intercambio.

Los valores propios de la solución, es decir, E_i , están relacionados con la energía promedio que se da en la ec. 81, por medio de la expresión:

$$E_i = \frac{\partial \langle E_{X_\alpha} \rangle}{\partial n_i} \quad (83)$$

y como en general el valor $\langle E_{X_\alpha} \rangle$ no es función lineal de los n_i , estas soluciones difieren de las obtenidas por medio de las ecuaciones de Hartree-Fock.