



FACULTAD DE
CIENCIAS EXACTAS
BIBLIOTECA DEL DEPARTAMENTO
DE FISICA

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

28 JUN 2005

"ESPECTRO ELECTRONICO E INDICES DE REACTIVIDADES DEL BENZOPERYLENE
POR METODOS SEMIEMPIRICOS"

TESIS DEL DOCTORADO EN FISICA

presentado por el Licenciado JULIO MARAÑÓN

TEMA DE TESIS A DESARROLLAR POR EL ALUMNO N° 9044,
señor Julio MARAÑÓN.

TEMA: ESPECTRO ELECTRONICO E INDICES DE REACTIVIDAD DEL BENZOPE-
RYLENE POR METODOS SEMIEMPIRICOS.

CAPITULO I - TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES.

CAPITULO II - TEORIA DE GRUPOS Y REGLAS DE SELECCION.

CAPITULO III- METODOS SEMIEMPIRICOS: POPLE - POPLE - PARISER -
PARR y HOFFMANN- POPLE.

CAPITULO IV - REACTIVIDAD QUIMICA.

CAPITULO V - CALCULO DE LAS INTEGRALES MOLECULARES LOCALIZADAS
EN UNO, DOS Y TRES CENTROS ATOMICOS.
INTEGRALES DE OVERLAPPING.

CAPITULO VI - RESULTADOS OBTENIDOS EN EL BENZOPERYLENE.
COMPARACION.

Dedicado a mi esposa y

a mis hijos Cloris y Julio.

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer al Dr. O. Sorarrain, quien me introdujo en el campo de la Química Cuántica. Quien sugiriera el tema de investigación y se prestara a ser el director científico de la Tesis. Que con sus claras ideas y su seguro criterio - fue allanando las dificultades que se presentaron durante el desarrollo del presente trabajo; a él, como Maestro vaya mi agradecimiento.

Al Licenciado A. Fornes, quien colaboró en las discusiones de las diferentes etapas del trabajo.

Al personal del CESPI, quienes siempre solucionaron todos los problemas computacionales.

Al Dr. C. Suarez, quien con su hospitalidad me permitió realizar las tareas con mayor eficiencia.

A mi esposa quien siempre me alentó durante los momentos difíciles del trabajo.

A todas las personas que directa e indirectamente colaboraron e hicieron posible completar la presente tesis.

INDICE

INTRODUCCION.....	I-1.
<u>CAPITULO I - TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES.</u>	
I-1) - CONSIDERACIONES GENERALES.....	1.
I-2) - CONCEPTOS BASICOS DE LA TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES.....	1.
I-3) - ESTADOS Y CONFIGURACIONES ELECTRONICAS..	3.
I-4) - ECUACIONES DE HARTREE-FOCK.....	6.
I-5) - ECUACIONES DE ROOHTAANN.....	7.
<u>CAPITULO II - TEORIA DE GRUPO Y REGLAS DE SELECCION.</u>	
II-1) - INTRODUCCION.....	11.
II-2) - GRUPOS DE SIMETRIA.	11.
II-3) - REPRESENTACION DE GRUPOS SIMETRICOS....	12.
II-4) - TABLA DE CARACTER DE GRUPO. PRODUCTO DIRECTO.....	15.
II-5) - REGLAS DE LAS TRANSICIONES ELECTRONICAS	17.
<u>CAPITULO III - METODOS SEMIEMPIRICOS DE POPLE, POPLE-PARISER-PARR y HOFFMANN-POPLE.</u>	
III-1) - INTRODUCCION.....	20.
III-2) - APROXIMACION CON ELECTRONES -	20.
III-3) - METODO DE POPLE.....	22.
III-4) - METODO DE POPLE-PARISER-PARR.....	25.
III-5) - METODO DE HOFFMANN-POPLE.....	29.
<u>CAPITULO IV - REACTIVIDAD QUIMICA</u>	
IV-1) - INTRODUCCION.....	32.
IV-2) - FUNDAMENTOS DE LA REACTIVIDAD QUIMICA..	32.
IV-3) - REACCIONES POR SUSTITUCION EN HIDROCARBUROS AROMATICOS.....	35.
IV-4) - APROXIMACION ESTATICA.....	36.
IV-5) - APROXIMACION DINAMICA.....	38.
IV-6) - APROXIMACION DE DESLOCALIZACION.....	38.
IV-7) - RELACION ENTRE LOS INDICES DE REACTIVIDAD.....	40.
<u>CAPITULO V - CALCULOS DE INTEGRALES MOLECULARES LOCALIZADAS EN UNO, DOS y TRES CENTROS ATOMICOS. INTEGRALES DE OVERLAPPING.</u>	
V-1) - INTRODUCCION.....	41.
V-2) - INTEGRALES MOLECULARES.....	41.
V-3) - CALCULO DE INTEGRALES DE UNO, DOS y TRES CENTROS.....	43.
V-4) - INTEGRALES DE OVERLAPPING.....	46.
<u>CAPITULO VI - RESULTADOS OBTENIDOS EN EL 1-12-BENZOPERYLENE.</u>	
VI-1) - INTRODUCCION.....	48.
VI-2) - RESULTADOS DEL METODO DE POPLE DEL 1-12-BENZOPERYLENE.....	48.
VI-3) - RESULTADOS DEL METODO DE POPLE-SANTRY y DE HOFFMANN DEL 1-12-BENZOPERYLENE.....	50.
VI-4) - CALCULO DE LAS INTEGRALES MOLECULARES DEL 1-12-BENZOPERYLENE.....	51.

VI-5)	- CALCULO DE INTERACCION DE CONFIGURACIONES SIMPLEMENTES EXCITADAS DEL 1-12-BENZOPERY- LENE.....	52.
VI-6)	- ESPECTRO ELECTRONICO DEL 1-12-BENZOPERY- LENE.....	54.
VI-7)	- INDICES DE REACTIVIDAD DEL 1-12-BENZOPE- RYLENE.....	55.
<u>CONCLUSIONES</u>	57.
<u>TABLAS Y FIGURAS</u>	60.
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	78.

INTRODUCCION

Se estudia el 1-12-benzoperylene, motivado por dos razones fundamentales. En primer lugar realizar un estudio comparativo y exhaustivo de los métodos semiempíricos autoconsistentes (Pople) y no-autoconsistentes (Pople-Santry, Hoffmann).

Con el objeto de determinar cual de ellos permite por Cálculo obtener un espectro electrónico coincidente con el espectro experimental determinado por Clar (1944). De esta molécula solo se conoce el cálculo de Ruedenberg (1961), quién no obtuvo resultados satisfactorios del espectro. En particular de los valores de las intensidades de líneas de las transiciones electrónicas.- Además muestra una zona intermedia de energía en la que no da cuenta de ninguna transición electrónica.

En segundo lugar realizar un estudio sistemático de los índices de reactividad de la molécula para determinar las posiciones de más probable ataque químico. Estos valores son de gran importancia en el campo de la bioquímica molecular. Como la molécula bajo estudio manifiesta regular actividad carcinogénica, el conocimiento tanto de los primeros niveles excitados como los valores de reactividades químicas son de fundamental importancia - calcularlos.

Hoffmann (1969) de la molécula solamente calculó la valencia libre de la misma junto con los valores de ordenes de unión la clasificó como perteneciente a la región K. Esta clasificación la hizo en base a la establecida por Pullmann.-

Dado que poco se conoce de las reactividades químicas, se estudia en forma sistemática seis índices de reactividades que caracterizan a las reacciones químicas por sustitución o adición en sus tres formas, radical, electrofílico y nucleofílico.

CAPITULO I - TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES

I-1) CONSIDERACIONES GENERALES

En el estudio de los problemas de la mecánica cuántica molecular se han utilizado dos métodos: a) El método (VB) (1) Uniones de Valencia y b) El método de (OM) (2) Orbitales Moleculares. El método a) (VB), consiste en suponer una función de onda molecular formada por funciones de onda de los átomos y el método b) (OM), le asigna a cada electrón de la molécula una función de onda u orbital molecular, lo que constituye el analogo cuántico de una órbita electrónica correspondiente a un átomo.

Cada uno de los métodos han resuelto problemas importantes.

El primero explica valencia química, mientras el segundo da cuenta de los mecanismos de ionización y excitación de la molécula. Es intención dar en este capítulo una suscita descripción del método de orbitales moleculares (OM), pues es el que ha de utilizarse en el cálculo del espectro y de las reactividades del 1-12- BENZO PERYLENE.

I-2) CONCEPTOS BASICOS DE LA TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES.

La idea básica del método de (OM) consiste en encontrar las funciones de ondas electrónicas aproximadas de una molécula, asignando a cada electrón una función de onda la que se extiende a toda la molécula. La aproximación orbital es una solución aproximada de la ecuación de Schroedinger de muchos electrones, donde la función de onda se forma con la combinación lineal de las funciones de onda correspondiente a cada electrón. La función de onda de la molécula, llamado orbital molecular, depende de las coordenadas espaciales de los electrones solamente, o sea:

$$\phi_i = \phi_i (x_\mu, y_\mu, z_\mu) \quad (I-1)$$

donde los índices μ 's, se refieren a los μ -electrones y el subíndice i a los distintos (OM)'S.

Consideremos n-funciones de onda electrónicas,

$$\phi_i = \phi_i (\mu) \quad \begin{matrix} (i = 1, 2, \dots, n) \\ (\mu = 1, 2, \dots, n) \end{matrix} \quad (I-2)$$

la función de onda total está dada por el producto de las funciones de onda electrónicas, producto de Hartree,

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_n(n) \quad (I-3)$$

Por el principio de exclusión de Pauli, una función puede aparecer dos veces en el producto. Por lo tanto, a cada electrón la función de onda, además de depender de las coordenadas espaciales depende de las coordenadas de spin y por lo tanto la función -

de cada electrón es una función u spin-orbital molecular (O M,S),

$$\psi_i^{\mu} = \phi_i(k) \cdot \alpha_k (S^{\mu}) \quad (I-4)$$

donde los índices i y k conservan el significado anterior y el índice K se refiere a la función de onda spin-orbital molecular (O M,S). Los $\alpha_k (S^{\mu})$ y las ϕ_i corresponden a la parte spinorial y la parte espacial de la función de onda molecular.

Definiremos una nueva función $\phi_1 (1)$ y $\bar{\phi}_1(1)$, en la forma siguiente:

$$\phi_i (1) = \phi_i(1) \cdot \alpha_1 (1) \quad ; \quad \bar{\phi}_i (1) = \phi_i (1) \cdot \alpha_2 (1) \quad (I-5)$$

siendo las funciones despin $\alpha_1 (1)$ y $\alpha_2 (1)$ las que indican el spin arriba y abajo respectivamente.

La función de onda (O M,S) para n-electrones, es

$$\Psi (1,2, \dots, n) = \phi_1 (1) \cdot \bar{\phi}_1 (1) \cdot \phi_2 (2) \cdot \bar{\phi}_2 (2) \dots \phi_n (n) \cdot \bar{\phi}_n (n) \quad (I-6)$$

La función $\Psi (1,2, \dots, n)$ no es antisimétrica con respecto al intercambio de coordenadas de un par de electrones, y de acuerdo al principio de exclusión, se puede demostrar que la correspondiente función de onda antisimétrica correspondiente a n-electrones se puede expresar mediante el determinante de Slater (3),

$$\det \Psi (1,2, \dots, n) = (n!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \phi_1 (1) \cdot \bar{\phi}_1 (1) \cdot \phi_2 (1) \cdot \bar{\phi}_2 (1) \cdot \dots \cdot \phi_n (1) \cdot \bar{\phi}_n (1) \\ \phi_1 (2) \cdot \bar{\phi}_1 (2) \\ \dots \\ \phi_1 (n) \cdot \bar{\phi}_1 (n) \dots \phi_n (n) \cdot \bar{\phi}_n (n) \end{vmatrix} \quad (I-7)$$

cada función spin-orbital $\phi_1 \bar{\phi}_1$, se suponen que están normalizadas, siendo $(n!)^{-1/2}$ el factor de normalización correspondiente a los n! spin-orbitales productos del desarrollo del determinante de la función Ψ . El producto de los elementos diagonales es justamente el producto de Hartree de la función spin-orbital simple (I-6).

Usando los teoremas de los determinantes, se obtiene importantes consecuencias de las funciones de onda molecular Ψ . Por ejemplo, la propiedad de antisimetría se deduce del intercambio de columnas, y el principio de exclusión de Pauli corresponde a la propiedad de los determinantes, que si dos columnas son iguales, el determinante es nulo. El determinante de Slater se suele escribir en forma más compacta,

$$\det \Psi (1,2, \dots, n) = | \phi_1 (1) \bar{\phi}_1 (2) \dots \phi_n (n-1) \bar{\phi}_n (n) | \quad (I-8)$$

I-3) ESTADOS Y CONFIGURACIONES ELECTRONICAS

La aproximación spin-orbital, aproxima la solución de la ecuación de Schroedinger. Ahora consideraremos la manera con la cual los orbitales así obtenidos describen la estructura electrónica de una molécula.

Para una molécula de 2 n-electrones la solución de la ecuación de Schroedinger con la aproximación orbital resultan 2 n spin-orbitales, cada una asociada con energías orbitales discretas. Para el estado fundamental de 2 n-electrones, n orbitales espaciales pueden ser ocupados, por lo tanto tales sistemas se dicen que tienen la configuración electrónica fundamental,

$$\phi_1^2, \phi_2^2 \dots \phi_n^2$$

En la construcción de funciones de ondas orbitales para un dado sistema, se puede realizar mediante una apropiada elección de combinación de combinaciones lineales de determinantes de Slater. Para estados singletes de capa cerrada, es un solo determinante que se pueden expresar en forma simplificada,

$$V_o^{kr} = {}^1\Psi_o = | \phi_1(1) \bar{\phi}_1(2) \dots \phi_k(i) \bar{\phi}_r(i+1) \dots \bar{\phi}_n(2n) | \quad (I-9)$$

Si el número de electrones 2n+1 es impar, las configuraciones electrónicas fundamental es,

$$\phi_1^2 \phi_2^2 \dots \phi_n^2 \phi_{n+1}^2$$

Siendo impar el número de electrones, la configuración electrónica fundamental es de capa abierta. En este caso las configuraciones son dobletes,

$$V_o^{kr} = \begin{cases} | \phi_1(1) \bar{\phi}_1(2) \dots \phi_k(i) \dots \bar{\phi}_n(2n) \bar{\phi}_r(2n+1) | \\ | \phi_1(1) \bar{\phi}_1(2) \dots \bar{\phi}_r(i) \dots \bar{\phi}_n(2n) \phi_k(2n+1) | \end{cases} \quad (I-10)$$

Las configuraciones provenientes de la promoción de un electrón de la configuración fundamental de un orbital ocupado ϕ_k a un orbital desocupado ϕ_r , o sea configuraciones simplemente excitadas simpletes se expresan,

$$V_{\pm}^{kr} = \frac{1}{\sqrt{2}} (| \phi_1(1) \bar{\phi}_1(2) \dots \phi_k(i) \dots \bar{\phi}_r(j) \dots \bar{\phi}_n(2n) | - | \phi_1(1) \bar{\phi}_1(2) \dots \bar{\phi}_r(i) \dots \phi_k(j) \dots \bar{\phi}_n(2n) |) \quad (I-11)$$

y las configuraciones tripletes,

$$T_{\pm}^{kr} = \begin{cases} | \phi_1(1) \bar{\phi}_1(2) \dots \phi_k(i) \dots \phi_r(j) \dots \bar{\phi}_n(2n) | \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (| \phi_1(1) \dots \bar{\phi}_k(i) \dots \phi_r(j) \dots \bar{\phi}_n(2n) | + | \phi_1(1) \dots \bar{\phi}_r(i) \dots \phi_k(j) \dots \bar{\phi}_n(2n) |) \\ | \phi_1(1) \dots \bar{\phi}_r(i) \dots \phi_k(j) \dots \bar{\phi}_n(2n) | \end{cases} \quad (I-12)$$

La expresión general de la energía de la molécula, para la configuración a capa cerrada se puede calcular a partir de la expresión de la función de onda Ψ escrita de la forma siguiente:

$$\Psi = (2n)^{-1/2} \sum_P (-1)^P P(\phi_1(1) \bar{\phi}_1(2) \dots \phi_n(2n) \bar{\phi}_n(2n)) \quad (I-13)$$

siendo P el operador permutación de 1, 2, ..., 2n elementos y $(-1)^P$ vale +1 o -1, según sean por permutaciones pares o impares respectivamente. Los orbitales ϕ_1 se pueden considerar ortonormales,

$$S_{ij} = \int \phi_i(1) \phi_j(1) d\tau_1 = \langle \phi_i(1) | \phi_j(1) \rangle = \delta_{ij} \quad (I-14)$$

Podemos ahora calcular la esperanza matemática de la energía $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$, siendo Ψ la función de onda determinante (I-8). El operador H hamiltoniano, se lo separa en dos términos, el primero corresponde al operador de un electrón y el segundo el operador de dos electrones,

$$H = H_1 + H_2 \quad (I-15)$$

$$\text{donde } H_1 = \sum_P H_{(p)}^{\text{core}} \quad (I-16)$$

$$\text{con } H_{(p)}^{\text{core}} = -1/2 \nabla_p^2 - \sum_A Z_A \frac{1}{r_{pA}} \quad (I-17)$$

$$\text{y siendo } H_2 = \sum_p \sum_q R_{pq} \quad (I-18)$$

El término de H^{core} es el hamiltoniano de un electrón correspondiente al movimiento del electrón en el campo del núcleo, el valor medio de este operador representa la energía de partícula independiente de los p electrones. La carga correspondiente al núcleo A se indica con Z_A . Luego

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle + \langle \Psi | H_2 | \Psi \rangle \quad (I-19)$$

La parte correspondiente a un electrón de (I-19), se expresa de la forma siguiente,

$$\langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle = \sum_P \langle \Psi | H_{(p)}^{\text{core}} | \Psi \rangle \quad (I-20)$$

realizando las operaciones indicadas, se llega a,

$$\langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} \quad (I-21)$$

$$\text{siendo } H_{ii} = \langle \phi_i | H_{(p)}^{\text{core}} | \phi_i \rangle \quad (I-22)$$

el factor 2 que aparece en (I-21) se explica por el hecho de que

hay dos electrones en cada orbital molecular espacial ϕ_1 .

En el valor medio del hamiltoniano para dos electrones H_2 , aparece (4) el factor,

$\frac{1}{2} (2n) (2n-1)$ correspondiente a la repulsión de electrones y por la indistinguibilidad de los electrones pueden dar la misma contribución,

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H_2 | \Psi \rangle &= \frac{1}{2} (2n) (2n-1) \langle \Psi | R_{12}^{-1} | \Psi \rangle = \\ &= \frac{1}{2} [(2n-2)!]^{-1} \sum_P \sum_{P'} (-1)^P (-1)^{P'} * \\ &* \int \mathcal{P} \{ \phi_1(1) \bar{\phi}_1(2) \} \cdot R_{12}^{-1} * \\ &* \mathcal{P}' \{ \phi_1(1) \bar{\phi}_1(2) \} d\tau_1 \dots d\tau_{2n} \quad (I-23) \end{aligned}$$

siendo P y P' los operadores de permutación.

Como los orbitales moleculares son ortogonales, a menos que P y P' sean idénticos con respecto a la función espacial y de spin. Luego en cada permutación se puede establecer dos posibilidades - para P:

1- P' es idéntico a P.

2- P' difiere de P por intercambio en la asignación de los electrones 1 y 2.

Teniendo en cuenta estas posibilidades (4), se demuestra que las contribuciones son;

$$\langle \Psi | H_2 | \Psi \rangle = \sum_i^n J_{ii} + \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad (I-24)$$

donde

$$J_{ij} = \iint \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{R_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (I-25)$$

es una integral en seis dimensiones con respecto a la parte espacial solamente, y

$$K_{ij} = \iint \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{R_{12}} \phi_j(1) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (I-26)$$

Teniendo en cuenta los términos (I-24) y (I-21) la expresión de la energía electrónica es;

$$E = 2 \sum_i^n H_{ii} + \sum_i^n J_{ii} + \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad (I-27)$$

Debido a que las integrales K y J cumplen,

$K_{ii} = J_{ii}$, luego resulta que

$$E = 2 \sum_i^n H_{ii} + \sum_i^n \sum_j^n (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad (I-28)$$

Comunmente se designan a los J_{ij} y K_{ij} como integrales coulombianas y de intercambio respectivamente.

Se puede definir la energía orbital de un electrón ϵ_i , por la expresión

$$\epsilon_i = H_{ii} + \sum_j^n (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad (I-29)$$

El significado de ϵ_i , es la de la energía de un electrón en el orbital espacial ϕ_i que interactúa con el carozo y con los restantes $(2n-1)$ electrones de la molécula. Este término se lo puede denominar como potencial de ionización de Koopmans (4).

Usando la expresión (I-29) de ϵ_i se puede expresar la energía orbital total en la forma siguiente:

$$E = 2 \sum_i^n \epsilon_i - \sum_i^n \sum_j^n (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad (I-30)$$

I-3) ECUACIONES DE HARTREE-FOCK.

Veremos cuál es el procedimiento que nos permite encontrar los orbitales espaciales ϕ_i , de manera que formen un sistema cerrado completo. El método que se utiliza es el método variacional desarrollado por Fock (6) en base a los trabajos previos de Hartree (5). El método permite obtener una ecuación diferencial conocida, como ecuación de Hartree-Fock.

El principio variacional usado, es el de ajustar la función de onda de muchos electrones (I-13) a la más baja energía del sistema. El determinante de orbitales obtenido, es el que más se aproxima al correcto. Tales orbitales son denominados auto-consistentes o de Hartree-Fock. La única condición impuesta a los orbitales es de que sean ortogonales (I-14).

El desarrollo analítico del cálculo de variaciones, se realiza utilizando el método de los multiplicadores de Lagrange. Siguiendo a Pople (4) se llega a las ecuaciones:

$$[\bar{H}^{core} + \sum_j^n (2 \bar{J}_{ij} - \bar{K}_{ij})] \phi_j = \sum_j^n \epsilon_{ij} \phi_j \quad (I-31)$$

con $i = 1, \dots, n$

este sistema de n -ecuaciones para los ϕ_{ij} orbitales de un electrón.

La cantidad entre paréntesis, es el hamiltoniano de Fock F , luego:

$$F \cdot \phi_j = \sum_{j=1}^n \epsilon_{ij} \phi_j \quad i=1, 2, \dots, n \quad (I-32)$$

El operador \bar{H}^{core} es el hamiltoniano de un electrón que se mueve en el campo nuclear; J_j es el operador del potencial coulombiano de los electrones que ocupan el mismo ϕ_j orbital, y el operador K_j es el potencial de intercambio que proviene de la antisimetría de la función de onda total.

La ecuación (I-32) tiene un conjunto de valores ϵ_{ij} para cada electrón eso es debido a que la función de onda no es única (4). Para eliminar la indeterminación, se procede de la forma siguiente. Como ϵ_{ij} es una matriz hermitica, si se la somete a una transformación unitaria, tal que todos los $\epsilon_{ij}=0$ menos los correspondiente $i=j$. Luego la transformación aplicada a las ecuaciones diferenciales (I-32), se transforman en un problema clásico de autovalores,

$$F \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad i = 1, \dots, n \quad (I-33)$$

Las ecuaciones (I-33) son las ecuaciones de Hartree-Fock. - Las mismas se resuelven por procedimientos de prueba y error. Primero se supone un conjunto de orbitales $[\phi_j^*]$. Con otros orbitales se calculan los operadores coulombianos y de intercambio. - Las nuevas autofunciones $[\phi_j'']$ de estos operadores forman la segunda aproximación. El procedimiento se continúa hasta que los orbitales no se modifican dentro de cierta tolerancia. Los orbitales así obtenidos se dicen que son autoconsistentes con el potencial que ellos generan, de manera que el método total es llamado de campos autoconsistentes.

Los n primeros orbitales son ocupados, pero los ϕ_i restantes correspondientes a los valores más altos de los autovalores ϵ_i del operador F , son orbitales no-ocupados u orbitales virtuales. Motivo por el cuál las autofunciones ϕ_i ocupados corresponden a los orbitales del estado fundamental y los no-ocupados las autofunciones de estados excitados.

Los autovalores del operador F se expresan por:

$$\epsilon_i = H_{ii}^{core} + \sum_j (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad (I-34)$$

las mismas están asociadas a las energías de los electrones de los orbitales ϕ_i , por ello se denominan como las energías orbitales.

I-5) ECUACIONES DE ROOHTAANN.

En los átomos el problema de resolver las ecuaciones de Hartree-Fock (I-33), es un problema relativamente simple por tener simetría central. En el caso molecular por ausencia de dicha simetría, el problema de resolver el sistema de ecuaciones, es imprác-

tico. Pues las mismas forman un sistema de ecuaciones diferenciales no-lineales acopladas y sus dimensiones dependen de la molécula en cuestión. Por lo expuesto se deduce la conveniencia del uso de aproximaciones que reduzcan la complejidad matemática. Para ello Roothaann (7) y Hall (8) simultaneamente propusieron el siguiente camino.

En el tratamiento los orbitales moleculares de los electrones de las capas internas de la molécula se representan por los orbitales atómicos (OA), tal que para cada capa de valencia el (CM) se lo considera como una combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA),

$$\Phi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \varphi_{\mu} \quad (I-35)$$

donde φ_i son los orbitales atómicos. Se usa como convención las letras griegas como subfijo para indicar (OA) y letras latinas para (CM), tal como se usa en la ecuación (I-35).

Por los requerimientos de que las $[\Phi_i]$ formen un conjunto ortonormal completo de funciones, es necesario que el número de orbitales atómicos φ_i formen una base mayor e igual al número de (OA) ocupados. Además, para que los (φ_i) sean ortonormales, se hace necesario que la (CLOA) aproximación cumpla que,

$$\sum_{\mu\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij} \quad (I-36)$$

siendo δ_{ij} la delta de Kroenecker y $S_{\mu\nu}$ la integral de overlapping de las funciones atómicas φ_{μ} y φ_{ν} ,

$$S_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\nu}(\mathbf{r}) d\tau_{\mathbf{r}} \quad (I-37)$$

Los orbitales moleculares se pueden obtener con distinto número de funciones de base, en el desarrollo (CLOA). Hay tres tipos de representaciones de base: 1) La base mínima compuesta por orbitales atómicos de cada átomo de la molécula, 2) La base extendida, que es la mínima base, más cualquier número de orbitales atómicos que se encuentran fuera de la capa de valencia de cada átomo del sistema, 3) La base de valencia, compuesta de los orbitales atómicos de la capa de valencia de cada átomo del sistema.

La expresión de la densidad de carga electrónica en la aproximación (CLOA), si definimos al el operador densidad de carga cuya $\rho(\mathbf{R})$ en la posición \mathbf{R} está dada por,

$$\rho(\mathbf{R}) = \langle \Psi | \hat{R} | \Psi \rangle = 2 \sum_i^{\text{oc}} \Phi_i^*(\mathbf{R}) \Phi_i(\mathbf{R}) \quad (I-38)$$

o también

$$\rho(R) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \varphi_{\mu}(R) \varphi_{\nu}(R) \quad (I-39)$$

con

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{\infty} C_{\mu i}^* C_{\nu i} \quad (I-40)$$

La integral de $\rho(R)$ sobre los valores posibles de R , tiene que darnos el número total de electrones de la molécula,

$$2n = \int \rho(R) dR = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (I-41)$$

La expresión (I-41) nos permite una interpretación conveniente de las funciones de onda en términos de los átomos que componen la molécula y sus orbitales. La cantidad $P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$ se puede interpretar como la población electrónica a la distribución de overlapping $\varphi_{\mu}\varphi_{\nu}$, tal que los términos diagonales como $P_{\mu\mu} S_{\mu\mu}$, puedan asociarse con las cargas electrónicas netas residentes en el orbital atómico φ_{μ} . Los términos no-diagonales $P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$ dan la indicación de la contribución a la unión química con φ_{μ} y φ_{ν} centrado en diferentes átomos. La matriz $P_{\mu\nu}$, se define como la matriz densidad de carga. El análisis detallado de (I-41) conforma el análisis de población de carga, desarrollado por Mulliken (9).

La energía electrónica total (I-30), además se puede expresar en función de orbitales atómicos al reemplazar (CLOA) la expresión (I-35) en las integrales moleculares de (I-34).

Luego

$$H_{ii} = \sum_{\mu\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu i} H_{\mu\nu} \quad (I-42)$$

siendo

$$H_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}(1) H^{\text{core}} \varphi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad (I-43)$$

y en forma similar se puede escribir,

$$J_{ij} = \sum_{\mu\kappa\nu\sigma} C_{\mu i}^* C_{\kappa j}^* C_{\nu i} C_{\sigma j} (\mu\sigma | \kappa\sigma) \quad (I-44)$$

y

$$K_{ij} = \sum_{\mu\kappa\nu\sigma} C_{\mu i}^* C_{\kappa j}^* C_{\nu i} C_{\sigma j} (\mu\kappa | \nu\sigma) \quad (I-45)$$

donde $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ es la integral de interacción de dos electrones con respecto a orbitales atómicos,

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \psi_\mu(1) \psi_\nu(1) \frac{1}{R_{12}} \psi_\lambda(2) \psi_\sigma(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (I-46)$$

si estas expresiones se reemplazan en la fórmula (I-30) de la energía electrónica total, se obtiene que

$$\begin{aligned} \epsilon = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \\ - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\nu\sigma)] \end{aligned} \quad (I-47)$$

Puesto que el problema es el de encontrar el óptimo conjunto de $[C_{ij}]$, tal que la energía del sistema sea un mínimo, o sea encontrar la mejor combinación lineal de orbitales atómicos de orbitales moleculares de campo auto-consistentes (CLOA, OM, CAC), siguiendo con el método de Hartree-Fock, se llega finalmente

$$\sum_{\nu} [F_{\mu\nu} - \epsilon_{i\nu} S_{\mu\nu}] C_{\nu i} = 0 \quad (I-48)$$

donde los elementos de matriz del operador hamiltoniano de Fock F , es

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\nu\sigma)] \quad (I-49)$$

con

$$H_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A Z_A R_{PA}^{-1} | \phi_\nu \rangle \quad (I-50)$$

Se observa que existe diferencia entre la ecuación de Hartree-Fock (I-33) y las ecuaciones para el campo autoconsistente de (CLOA, OM), pues las primeras son ecuaciones algebraicas, mientras que las segundas configuran un sistema de ecuaciones diferenciales.

Las ecuaciones (I-48) son las ecuaciones de Roothaan. Como estas ecuaciones son cúbicas para los coeficientes (CLOA, CAC), por lo tanto los elementos $F_{\mu\nu}$ de la matriz de Fock son funciones cuadrática de las $C_{\mu i}$, razón por la cuál las ecuaciones se resuelven en forma iterativa.

CAPITULO II - TEORIA DE GRUPO Y REGLAS DE SELECCION

II-1) INTRODUCCION

Los sistemas físicos como átomos, moléculas, etc., poseen propiedades de simetría que son invariantes frente a rotaciones, reflexiones e inversiones. Estas propiedades de simetría de la molécula son también propiedades del hamiltoniano del sistema, y en consecuencia de las autofunciones electrónicas de la molécula. La teoría de grupo tiene como propósito aplicar un análisis sistemático de las propiedades de simetría y determinar la función de onda de la molécula. Esencialmente para entender las llamadas reglas de selección de simetría de transiciones electrónicas.

II-2) GRUPOS DE SIMETRIA

Una operación que transforma una figura geométrica en si misma, es llamada operación de simetría. El conjunto de operaciones de simetría (10, 11, 12, 13) que transforma un sistema simétrico en si mismo, se dice que forma un grupo. Un conjunto de n elementos $\{R_j\}$, se dice que forma un grupo de orden n con respecto a una operación binaria x (producto), si tienen las siguientes propiedades:

1. $R_i \times R_j = R_k$ para todo i, j y k. Propiedad de clausura.
2. $R_i \times (R_j \times R_k) = (R_i \times R_j) \times R_k$. Propiedad asociativa.
3. $E \times R_j = R_j \times E = R_j$, E se denomina operador identidad.
4. $R_j \times R_j^{-1} = R_j^{-1} \times R_j = E$; R_j^{-1} elemento inverso de R_j .
5. $R_i \times R_j = R_j \times R_i =$, propiedad conmutativa.

El número de operaciones en un grupo se llama orden del grupo. Los grupos que interesan al estudio de moléculas son -- aquellos que son de orden finito y cuyos elementos son operaciones de simetría de moléculas. Estas operaciones, de simetría dejan invariante algún punto de la molécula y por eso se dice que se forma un grupo puntual.

Las operaciones de simetría y los elementos de simetría correspondientes se pueden representar mediante símbolos.

E - operación de identidad.

C_n - rotación respecto al eje de simetría por $\frac{2\pi}{n}$ radianes. El eje de simetría se dice de orden n. El eje de simetría de mayor valor de n, es llamado eje principal de simetría y se considera como eje Z.

σ_h - Reflexión en el plano de simetría perpendicular al eje principal, este es el plano "horizontal".

σ_v - Reflexión en el plano de simetría que contiene el eje principal, el plano "perpendicular".

σ_d - Reflexión en el plano de simetría que contiene al eje de simetría y bisector el ángulo entre dos sucesivos ejes que son perpendiculares al eje principal, este es el plano de simetría diagonal.

i - Inversión respecto al centro de simetría.

C_{nv} - La molécula corresponde al grupo que tiene elementos de

simetría C_n y σ_n .

C_{nh} La molécula corresponde al grupo que tiene elementos de simetría C_n y σ_h .

D_n - La molécula que corresponde a este grupo tiene un eje principal n -ésimo y dos ejes perpendiculares al eje principal.

III-3) REPRESENTACION DE GRUPOS SIMETRICOS

La representación de un grupo simétrico se puede definir por un conjunto de matrices, de manera que cada una de ellas corresponda a una operación de simetría del grupo y además que se pueda combinar con las correspondientes al grupo que pertenece siguiendo las características del grupo.

Consideremos como caso particular al grupo puntual simétrico el C_{2v} . Este grupo consiste de cuatro operaciones de simetría, E, C_2 , σ_v y σ'_v , tal que en un sistema cartesiano de ejes el eje principal de C_2 coincidiendo con el eje Z. Las operaciones σ_v y σ'_v son respectivamente las reflexiones respecto a los planos (x,y) y (y,z).

Las matrices que los representan, son las siguientes

$$\begin{aligned}
 E &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & C_2 &= \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \\
 \sigma_v &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \sigma'_v &= \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}
 \end{aligned}
 \tag{II-1}$$

Si queremos ver el efecto de las transformaciones C_2 , sobre un punto de coordenadas (x, y, z), tendremos

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ z \end{bmatrix}
 \tag{II-2}$$

lo que muestra que cuando se realiza una rotación de $\frac{2\pi}{n}$ respecto al eje z cambian los signos de las coordenadas x e y, en cambio permanece invariable la coordenada z. También se pueden mostrar realizando las operaciones con las matrices que lo representan la siguiente operación entre los elementos del grupo,

$$\sigma_v \cdot C_2 = \sigma'_v
 \tag{II-3}$$

En forma análoga a la operación (II-3), se puede realizar con los otros elementos y con ellas construir una tabla de multiplicación del grupo C_{2v} . (ver tabla 2.1)

Tabla 2.1

Tabla de multiplicación del grupo puntual.

C_{2v}

	E	C ₂	σ _v	σ' _v
E	E	C ₂	σ _v	σ' _v
C ₂	C ₂	E	σ' _v	σ _v
σ _v	σ _v	σ' _v	E	C ₂
σ' _v	σ' _v	σ _v	C ₂	E

La dimensión de las matrices que representan los elementos del grupo puntual, es la dimensión de la representación y se indica con la letra

En el ejemplo mostrado hemos generado un conjunto de matrices que forman la representación del grupo. El problema que se plantea es, la de cuantas representaciones se pueden generar para la representación de un grupo. Se demuestra (10, 12, 13) que el número de representaciones es limitado solamente por la habilidad de encontrarlas. Pero si cabe mencionar que existe un conjunto limitado de representaciones que son de interés. Esto se puede ver con el siguiente razonamiento. Dados un conjunto de matrices a, b, c, que representan a un grupo, realizando una transformación de similitud sobre cada una de ellas,

$$\begin{aligned}
 a' &= \beta^{-1} a \beta \\
 b' &= \beta^{-1} b \beta \\
 &\dots\dots\dots \\
 &\dots\dots\dots
 \end{aligned}
 \tag{II-4}$$

siendo β y β⁻¹ una matriz de transformación y su inversa, se obtiene un nuevo conjunto de matrices que forman otra representación del grupo. Las nuevas matrices a', b', obtenidas por la transformación, presentan la forma de una matriz compuesta - por bloques, tal como la que se muestra

$$a' = \beta^{-1} a \beta = \begin{bmatrix} [a'_1] & 0 & 0 \\ 0 & [a'_2] & 0 \\ 0 & 0 & [a'_3] \end{bmatrix}
 \tag{II-5}$$

todas las matrices a', b', c',... son bloqueadas de igual forma, de manera que el conjunto de matrices a'1, b'1, c'1,....., a'2, b'2, c'2,.... forman una nueva representación de menor dimensión. De acuerdo a esto, se dice que las matrices a, b, c,.... forman una representación irreducible del grupo puntual. De lo que se infiere que, dos representaciones irreducibles difieren entre si de su transformación, se denomina equivalentes.

En las diferencias de las representaciones se pueden ver en extenso las propiedades que cumplen las representaciones irreducibles. A modo de ejemplo, la aplicaremos al caso del grupo puntual simétrico C_{2v} . Previamente definiremos, lo que se entiende por carácter de una operación E de un grupo en su i -ésima representación irreducible $\chi_i(E)$, como la traza de la matriz que lo representa, o sea,

$$\chi_i(E) = \text{Traza } E \quad (\text{II-6})$$

En nuestro caso particular del grupo C_{2v} tenemos cuatro elementos de distinta clase, luego hay una propiedad que dice lo siguiente: el número de representaciones irreducibles es igual al número de clases de un grupo. Luego el grupo tiene cuatro representaciones irreducibles. Otra propiedad nos dice que la suma de los cuadrados de las dimensiones de cada representación es igual al orden del grupo, luego;

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 = 4 \quad (\text{II-7})$$

La única posibilidad de que l_1, l_2, l_3 y l_4 sean números enteros y positivos, es que sean iguales a la unidad,

$$l_1 = l_2 = l_3 = l_4 = 1 \quad (\text{II-8})$$

de lo que se infiere que el grupo C_{2v} tiene cuatro representaciones irreducibles unidimensionales.

Para poder construir las cuatro representaciones irreducibles de C_{2v} , es necesario usar otras dos propiedades de las representaciones irreducibles. La suma de los cuadrados de los caracteres de las representaciones irreducibles es igual al orden h del grupo. Con esta propiedad podemos construir una representación irreducible.

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
Γ_1	1	1	1	1

pués

$$\sum_1^4 [\psi_i(R)]^2 = 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 4 = h$$

además se debe de tener en cuenta que

$$\psi_i(R) = \pm 1$$

por lo tanto usando otra propiedad, que nos dice que, las vectores cuyas componentes son caracteres de dos representaciones diferentes, son ortogonales. Luego, tomando una nueva representación con dos +1 y dos -1, se tiene

$$1(-1) + 1(-1) + 1, 1 + 1, 1 = 0$$

De igual manera se obtienen las restantes representaciones irreducibles de C_{2v} (ver tabla 2.2)

Tabla 2.2

C _{2v}	E	C ₂	σ _v	σ' _v
Γ ₁	1	1	1	1
Γ ₂	1	-1	-1	1
Γ ₃	1	-1	1	-1
Γ ₄	1	1	1	-1

II-4) TABLA DE CARACTER DE GRUPOS. PRODUCTO DIRECTO.

Se puede demostrar que para grupos puntuales con eje de simetría de orden $n \geq 2$, todas sus representaciones irreducibles son no-degeneradas. Es el caso correspondiente a C_{2v}, en los cuales los elementos de la representación son $\neq 1, 0-1$.

También se puede establecer la relación que existe entre la función de onda electrónica y la correspondiente representación irreducible del grupo al cual la molécula pertenece por la simetría que observa. Pues si una molécula presenta cierta simetría su función de onda electrónica esta restringida por la simetría molecular.

Sabemos que

$$H \phi_n = E_n \phi_n \quad (\text{II-9})$$

donde H es el hamiltoniano total electrónico y ϕ_n es la función de estado. El hamiltoniano tiene que reflejar la simetría de la molécula y debe mantenerse invariante a cualquier operación de simetría del grupo al cual pertenece la molécula. Sea el operador R el que representa una operación de simetría del grupo. Operando sobre (II-9), se tiene que,

$$R H \phi_n = R E \phi_n \quad (\text{II-10})$$

como H es invariante respecto a R, queda

$$H (R\phi_n) = E_n (R\phi_n) \quad (\text{II-11})$$

o sea, que $R\phi_n$ es una autofunción de H con el autovalor E_n . Como ϕ_n no es degenerado, resulta que $R\phi_n$ debe ser igual a ϕ_n , o difieren en signo, de manera que se pueda escribir,

$$R\phi_n = \alpha \phi_n \quad (\text{II-12})$$

donde, α es una constante cuyo valor puede ser +1, 0-1. En consecuencia el conjunto de valores de α para cada operación de simetría

del grupo constituye las posibles representaciones irreducibles del mismo. De manera que, cuando una función de onda se comporta bajo operaciones de simetría del grupo en la manera que se especifica por la representación irreducibles, la función de onda se denomina la base para representación e indica que forma una especie de simetría. La rotación que se utiliza para indicar las especies de simetría es la utilizada por Mulliken.

Las especies cuando son simétricas respecto a la operación C2, se indica con la letra A y cuando es antisimétrica con la letra B, además tienen los subíndices 1 y 2 si existen simetrías con respecto a otras operaciones de simetría como σ_v, σ_v' en el caso del grupo C2v. Si en cambio existe una inversión, los subíndices son g (gerade) y u (un gerade) simétricas y antisimétricas respectivamente con respecto a la inversión.

En el caso que las representaciones irreducibles sean de dos, tres, cuatro, ... dimensiones, se indican con las letras E, T (o F), G, ... respectivamente.

Por comodidad este se indica mediante una tabla denominada de caracteres del grupo, que es la que se utiliza en los cálculos. Para el caso de nuestro grupo del C2v, se muestra a continuación en tabla 2-3,

Tabla 2-3

Tabla de carácter del Grupo C2v

C2v	E	C2	σ_v	σ_v'	
A1	1	1	1	1	Z, X ² , Y ² , Z ²
A2	1	1	-1	-1	RZ, Xy.
B1	1	-1	1	-1	X, XZ, Ry
B2	1	-1	-1	1	y, yZ, Rx

En la tabla 2-3, aparece en su lado derecho las funciones que constituyen la base de cada representación irreducible.

Sean ϕ_i y ϕ_j las funciones de estado correspondiente a las irreducibles representaciones Γ_i y Γ_j del grupo correspondiente, el producto $\phi_i \phi_j$ corresponde la representación irreducible del mismo grupo Γ_{ij} . Este producto de funciones se llama producto directo de las representaciones irreducibles

Existe un teorema que demuestra la propiedad siguiente: el carácter de la representación de un producto directo es igual al producto de las representaciones basada en los conjuntos individuales de funciones,

$$\chi_{ij}(R) = \chi_i(R) \cdot \chi_j(R) \quad (\text{II-13})$$

estas relaciones se pueden también escribir de la manera siguiente,

$$\Gamma_{ij} = \Gamma_i \times \Gamma_j \quad (\text{II-14})$$

La expresión (II-14) es muy importante, pues la estructura electrónica de la molécula se puede describir por medio del producto de los orbitales ocupados, o sea en función de la configuración electrónica. Motivo por el cual las propiedades de simetría de las configuraciones electrónicas está caracterizado por la representación dada por el producto de los orbitales correspondientes. Como la multiplicación de una representación por sí misma es totalmente simétrica y se representa por A_{1g} . Las configuraciones provenientes de electrones excitados promovidos de la configuración fundamental de un orbital Ψ_i ocupado a un orbital Ψ_j desocupado, sus propiedades de simetría estará dada por el producto $\Psi_i \Psi_j$, o sea por la relación (II-14).

Para este tipo de determinación de simetría se usa la tabla de caracteres similar a la tabla 2-3, correspondiente al grupo C_{2v} .

Las propiedades del producto directo se utiliza en determinar cuando ciertas integrales moleculares se anulan. Por ejemplo si Ψ_i y Ψ_j son las bases correspondientes a la misma representación irreducibles si la integral no se anula,

$$\int \Psi_i^* H \Psi_j d\tau \neq 0 \quad (\text{II-15})$$

II-5) REGLAS DE SELECCION DE LAS TRANSICIONES ELECTRONICAS

De acuerdo con Pilar (6) la intensidad del oscilador armónico,

$$f = 1.085 \times 10^{-18} V_{m,n} M_{m,n}^2 \quad (\text{II-16})$$

donde $V_{m,n}$ es la energía que absorbe la molécula cuando pasa del estado inicial m al final n , además $M_{m,n}$ es el momento de transición eléctrica entre los estados m y n , el cual se define

$$M_{m,n} = \int \Psi_m^* \left(\sum_i \bar{r}_i \right) \Psi_n d\tau \quad (\text{II-17})$$

siendo Ψ_m^* y Ψ_n la función de onda electrónica correspondiente a los estados m y n respectivamente. Interesa saber cuáles transiciones son posibles para poder calcularlas mediante la expresión (II-16) la intensidad de la transición. Por ello conociendo los valores de $M_{m,n}$ podemos determinar mediante ciertas reglas de selección las posibles transiciones permitidas. Si no se considera la interacción spin-órbita, se puede descomponer la función de estado en el producto de una función que dependa de las coordenadas espacial y en otra que dependa de las coordenadas de spin,

$$\begin{aligned} \Psi_m &= \Psi_m (\text{espacial}) \Psi_m (\text{spin}) \\ \Psi_n &= \Psi_n (\text{espacial}) \Psi_n (\text{spin}) \end{aligned} \quad (\text{II-18})$$

Como $\sum_i \bar{r}_i$ no contiene las coordenadas de spin, la expresión (II-17) de $M_{m,n}$ momento de transición se descompone a su vez en dos integrales,

$$M_{m,n} = \int \Psi_m^* (\text{espacial}) \sum_i \bar{r}_i \Psi_n (\text{espacial}) d\tau + \int \Psi_m^* (\text{spin}) \Psi_n (\text{spin}) d\tau \quad (\text{II-19})$$

Como las funciones de spin son ortonormales la segunda integral de (II-19) se anula cuando la transición se realiza entre estados de diferente multiplicidad. O sea, que $M_{m,n}$ se anula y por lo tanto las transiciones (singletes-tripletes) son prohibidas. En cambio cuando se realiza entre estados de igual multiplicidad (singletes-singletes) o (tripletes-tripletes) la transformación es permitida y la expresión (II-19) para $M_{m,n}$ es,

$$M_{m,n} = \int \Psi_m^* (\text{espacial}) \sum_i \bar{r}_i \Psi_n (\text{espacial}) d\tau \quad (\text{II-20})$$

Esta regla de selección debido al spin. Las transiciones - es entre estados de igual multiplicidad, son solo permitidas - cuando no exista interacción spin-órbita.

El momento de transición se puede expresar respecto a un sistema cartesiano del ejes, por:

$$M_{m,n}^2 = M_{m,n}^2(x) + M_{m,n}^2(y) + M_{m,n}^2(z)$$

siendo:

$$\begin{aligned} M_{m,n}(x) &= \int \Psi_m^* \sum_i x_i \Psi_n d\tau \\ M_{m,n}(y) &= \int \Psi_m^* \sum_i y_i \Psi_n d\tau \\ M_{m,n}(z) &= \int \Psi_m^* \sum_i z_i \Psi_n d\tau. \end{aligned} \quad (\text{II-21})$$

Las integrales correspondiente a (II-21) $M_{m,n}$, se puede - reducir a funciones de las coordenadas espaciales de un solo - electrón,

$$M_{k,r} = \sqrt{2} \int \phi_k^* r \phi_r d\tau$$

con

$$M_{k,r}(x) = \sqrt{2} \int \phi_k^* x \phi_r d\tau$$

$$M_{k,r}(y) = \sqrt{2} \int \phi_k^* y \phi_r d\tau \quad (\text{II-22})$$

$$M_{k,r}(z) = \sqrt{2} \int \phi_k^* z \phi_r d\tau$$

La condición (II-15) nos permite determinar en que caso las integrales (II-22) se anulan. La misma se puede expresar como la regla de selección de simetría en los siguientes términos: el momento de transición de un electrón según un eje coordenado es distinto de cero, solo cuando el producto de la representación a la cual la función de onda inicial y final pertenecen corresponde a la representación a la cual los ejes coordenados corresponden. En tal caso se dice que la transición es permitida por simetría.

Si consideramos como ejemplo una molécula que corresponde al grupo puntual C_{2v} , se puede afirmar que todas las transiciones - entre el nivel fundamental y los niveles singuletes excitados - son permitidos por simetría.

MÉTODOS SEMIEMPIRICOS DE POPLÉ, POPLÉ-PARISER-PARR Y HOFFMANN-POPLÉ.III-1) INTRODUCCION

En el estudio de reactividades químicas y los problemas de la biología molecular se encuentran relacionados con el estudio mecánico-cuántico de los sistemas de los electrones de las moléculas. Además para grandes moléculas, como -- los hidrocarburos alternantes, las ecuaciones de Roothaan (I-46) son demasiadas complicadas si en ella se consideran todos los electrones de la molécula. Por ello se realiza una separación en electrones π y en electrones sigma de los -- electrones de valencia, o sea no se tiene en cuenta los electrones de las capas interiores. Los electrones- π , son aquellos que ocupan los orbitales 2pz y los electrones sigma son los que ocupan los orbitales 2S, 2px, y 2py dirigidos en la dirección de las uniones de los átomos de las moléculas. Con esta separación, las ecuaciones (I-46) se reducen considerablemente.

Pero aún existe el problema del cálculo de las integrales coulombianas de intercambio, híbridas y de overlapping. El problema en parte se resuelve, considerando nulas las de overlapping correspondiente a átomos distintos e igual a uno para un mismo átomo. Con respecto a las restantes se usan los métodos "semiempíricos" propuesto por Pariser-Parr (14), Pople (15), Hoffmann (16) Pople (17).

En estos métodos se supone que los responsables de la unión química corresponde a los electrones- π y además se introducen parámetros empíricos para la evaluación de las integrales moleculares que sirven para "calibrar" los métodos.

Para el cálculo de los niveles excitados de energía electrónica se utiliza el cálculo de interacción de configuraciones (IC) (23). En estos cálculos se utilizan también los métodos semiempíricos de Pople (18)-Pariser-Parr (6). Existen otros métodos "semiempíricos" no autoconsistentes, desarrollados por Hoffmann y por Pople-Santry. En los mismos se trabaja con todos los electrones de valencia, sigma y pi. Las integrales de overlapping para los átomos vecinos solamente y con parámetros obtenidos de ajuste de valores experimentales de moléculas cuyos espectros experimentales se conocen.

III-2) APROXIMACION CON ELECTRONES- π

El estudio de la validez de la "aproximación" de la separación de los electrones- π , ha sido realizada por varios autores, Seguiremos el trabajo de Parr (19).

Sea una molécula que contenga $2n$ electrones de valencia, siendo $n\sigma$ (electrones "sigma") y $n\pi$ (electrones "pi"), tal que se cumpla que

$$n = n\sigma + n\pi$$

La función de onda total se descompone en

$$\Psi = \Psi_{\pi} \Psi_{\sigma} \cdot A \quad (\text{III-1})$$

donde Ψ_{π} y Ψ_{σ} son las funciones de onda antisimétrica correspondiente a los electrones pi y sigma. Siendo A el operador parcialmente antisimétrico correspondiente al intercambio de electrones entre Ψ_{π} y Ψ_{σ}

Las funciones Ψ_{π} y Ψ_{σ} se pueden expresar por

$$\begin{aligned} \Psi_{\pi} &= \sum_k D_k a_k \\ \Psi_{\sigma} &= \sum_e D_e a_e \end{aligned} \quad (\text{III-2})$$

donde D_k y D_e son los determinantes de Slater. Existe una seria restricción que aún no ha sido establecido en forma cuantitativa. La misma se refiere a que no se puede obtener un desarrollo completo de la función Ψ total, sin mezclar las dos funciones Ψ_{π} y Ψ_{σ} .

Las funciones Ψ_{π} y Ψ_{σ} individualmente cumplen las condiciones de norma,

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \Psi_{\pi} | \Psi_{\pi} \rangle = \langle \Psi_{\sigma} | \Psi_{\sigma} \rangle = 1 \quad (\text{III-3})$$

El coeficiente A parcialmente antisimétrico (III-1) indica las permutaciones entre los $n\pi$ y $n\sigma$ electrones,

$$A = \frac{(n\sigma + n\pi)!}{n\sigma! n\pi!} \sum_P (-1)^P P \quad (\text{III-4})$$

donde el operador P indica las permutaciones de electrones pi y sigma. De manera que la función de onda total toma la siguiente forma.

$$\Psi [(n\sigma + n\pi)!]^{-1/2} \det |D| \quad (\text{III-5})$$

donde el det /D/ tiene la forma,

$$\det /D/ = \begin{bmatrix} \text{orbitales} & & & & & & & & & \text{orbitales} \\ & \text{sigma} & & & & & & & & \sigma-\pi \\ \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} \\ & & & & & & & & & \text{orbitales } \pi \end{bmatrix} \quad (\text{III-6})$$

Los (OM) π_i y σ_j se pueden expresar como,

$$\begin{aligned}\pi_j &= \sum_r \phi_r C_{rj} \\ \sigma_j &= \sum_r \phi_r C_{rj}\end{aligned}\quad (\text{III-7})$$

Luego se supone que existen estados electrónicos de la molécula para los cuales la función de onda satisface las condiciones (III-1) y (III-3), para los cuales la función de onda Ψ_π es una aproximación aceptable de la verdadera función.

Luego, la aproximación de los electrones pi es definida como una aproximación en la cuál la función de onda aproximada vale para un conjunto de estados electrónicos que se supone satisfacen las condiciones de la separabilidad de sigma-pi, con la misma Ψ_σ para todo los estados del conjunto.

Finalmente se llega a la siguiente expresión para el operador de Hartree-Fock de electrones pi,

$$F_\pi = H_\pi^{\text{core}} + \sum_j (2 J_j - K_j) \quad (\text{III-8})$$

donde K_j y J_j se definen con los orbitales π_j con expresiones similares a (I-43) y (I-42).

Las ecuaciones de Roothaan al igual que la expresión (I-46) son para los electrones π ,

$$F_{\mu\nu} C_{i\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu} C_{i\nu} = 0 \quad (\text{III-9})$$

siendo

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle = \begin{cases} 1 & \text{si } \mu = \nu \\ 0 & \text{si } \mu \neq \nu \end{cases} \quad (\text{III-10})$$

Para la solución del sistema de ecuaciones (III-9) es necesario calcular los elementos de matrices (I-47) en forma explícita, lo cuál se puede hacer usando los métodos semiempíricos que se describen a continuación.

III-3) METODO DE POPL

El método semiempírico introducido por Pople (15), está basado en una sola función de onda de configuraciones (I-46). A las mismas se le aplica un conjunto de simplificaciones sistemáticas a las integrales y reduce expresiones con la inclusión de ciertos, parámetros empíricos, además los términos de interacción de electrones es dado por una expresión que depende fuertemente de la geometría de la molécula. Como las ecuaciones de Roothaan se aplican a todos los electrones de la molécula. Para moléculas planas se pueden separar a los orbitales en dos clases π y σ , de acuerdo a que tengan o no un nodo en el plano de la molécula. Por ser el tratamiento muy complicado, se supone que los electrones sigma forman un "core" no-polarizable con respecto a los electrones π móviles, cuyo

potencial puede ser incluido en $H_{\mu\nu}$ (I-48). Utilizando un orbital con simetría η ($2p_z$) para cada átomo, las ecuaciones (I-46) dan los coeficientes $C_{\mu\nu}$ autoconsistentes para la combinación lineal de orbitales atómicos (CLCA).

Las aproximaciones aplicadas a las ecuaciones (I-46) - que propone Pople, se pueden resumir en los siguientes:

- 1) Los electrones σ se los considera como en "core" no polarizable, el cuál se incluye en el término
- 2) Las integrales de $S_{\mu\nu}$ de "overlapping" son nulas excepto cuando $\mu=\nu$ en cuyo caso es igual a uno. Además, por condiciones de normalización se debe cumplir que,

$$\sum_{\mu} C_{i\mu}^* C_{i\mu} = 1 \quad (\text{III-11})$$

- 3) Todas las integrales que dependen de las distribución de carga de diferentes orbitales se desprecian, o sea que de (I-47)

$$(\mu\kappa | \nu\sigma) = \begin{cases} 0 & \text{si } \mu=\nu \text{ y } \kappa=\sigma \\ \neq 0 & \text{si ocurre lo contrario} \end{cases} \quad (\text{III-12})$$

Con las simplificaciones anotadas precedentemente (I-47) se puede escribir,

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \frac{1}{2} P_{\mu\mu} (\mu\mu | \mu\mu) + \sum_{\sigma(\neq\mu)} P_{\sigma\sigma} (\mu\sigma | \mu\sigma) \quad (\text{III-13})$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} (\mu\nu | \mu\nu) \quad \text{si } \mu \neq \nu \quad (\text{III-14})$$

Los $H_{\mu\mu}$ en (III-13) son los elementos diagonales del Hamiltoniano del "core" para todos los átomos y también incluye la interacción con los "core" distantes entre sí. La expresión (I-48) para $H_{\mu\mu}$ se puede también escribir,

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{\alpha(\neq\mu)} \langle \phi_{\mu} | -Z_{\alpha} R_{\mu\alpha}^{-1} | \phi_{\mu} \rangle \quad (\text{III-15})$$

en esta expresión Z_{α} es la carga "efectiva" del " σ -core" en α . Siendo $U_{\mu\mu}$ los elementos diagonales de ϕ_{μ} con respecto al Hamiltoniano de un electrón que da cuenta la energía cinética y la interacción con el "core", que puede considerarse para los hidrocarburos alternante como constante.

- 4) Las integrales de interacción entre electrones $(\mu\nu | \mu\nu)$ de diferentes núcleos, se puede reemplazar por la energía de interacción de cargas puntuales ubicadas en los nucleos,

$$(\mu\mu | \nu\nu) = R_{\mu\nu}^{-1} \quad (\text{III-16})$$

Aplicando estas aproximaciones a (III-13) y (III-14), resulta que,

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} P_{\mu\mu} (\mu\mu|\mu\mu) + \sum_{\sigma(\neq\mu)} (P_{\sigma\sigma} - Z_{\sigma}) R_{\mu\sigma}^{-1} \quad (\text{III-17})$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} R_{\mu\nu}^{-1} \quad \text{si } (\mu \neq \nu) \quad (\text{III-18})$$

En las expresiones (III-17) y (III-18) se introduce en forma empírica los valores de $U_{\mu\mu}$ y $H_{\mu\nu}$, siendo valores constantes para hidrocarburos alternantes y en cuanto al segundo es distinto de cero, solo para átomos vecinos.

A la expresión (I-45) de la energía total de los electrones- π , se le suma un término debido a la interacción nuclear,

$$E' = \sum_{\mu < \nu} z_{\mu} z_{\nu} R_{\mu\nu}^{-1} \quad (\text{III-19})$$

de manera que la expresión general de la energía del sistema de electrones- π para el estado fundamental es;

$$E_{\pi} = \sum_{\mu} P_{\mu\mu} (U_{\mu\mu} + \frac{1}{4} P_{\mu\mu} (\mu\mu|\mu\mu)) + 2 \sum_{\mu < \nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \sum_{\mu < \nu} (P_{\mu\mu} - Z_{\mu}) (P_{\nu\nu} - Z_{\nu}) R_{\mu\nu}^{-1} - \frac{1}{2} \sum_{\mu < \nu} P_{\mu\nu}^2 R_{\mu\nu}^{-1} \quad (\text{III-20})$$

La expresión (I-38) permite calcular $P_{\mu\nu}$, que es la distribución de carga de electrones- π cuando $\mu = \nu$ para cada átomo y cuando $\mu \neq \nu$ es el orden de enlace o de unión entre los átomos μ y ν . En cuanto a la 4) simplificación, Pople no la considera tan esencial, de manera que se pueden usar distintas expresiones que permiten calcularlas, supone que la integral $(\mu\nu|\mu\nu)$ es inversamente proporcional a la distancia $R_{\mu\nu}$ que separa el átomo μ del átomo ν .

El método que se usa para resolver el sistema de ecuaciones (III-16) y (III-17) en forma autoconsistente es mediante un método cíclico. Los primeros coeficientes de la función de onda se obtienen con la aproximación de Hückel. Con ellos se calcula $P_{\mu\nu}$ y luego $F_{\mu\nu}$ con las expresiones correspondientes. Luego se resuelve el sistema (segunda aproximación) y el proceso se repite tantas veces como sea necesario para obtener una solución autoconsistente.

Coulson y Rusbrooke (20) han demostrado que para hidrocarburos alternantes, se cumple que la distribución de carga eléctrica vale para todo μ ,

$$P_{\mu\mu} = 1 \quad (\text{III-21})$$

Si los coeficientes son los de aproximación de Hückel, o sea que la distribución de carga de electrones- Π es uniforme sobre todos los átomos que componen la molécula. El criterio (III-21) se lo puede considerar como prueba de la auto-consistencia de las ecuaciones (III-16) y (III-17). Referente a los órdenes de unión $P_{\mu\nu}$, solo se puede mencionar el hecho que deben cumplir con la simetría de la molécula, o sea que sus valores para pares de átomos simétricos deben de tener el mismo valor numérico, el que no debe de superar a la unidad. Además se puede indicar que los máximos valores de $P_{\mu\nu}$ suele indicar la naturaleza de la doble unión entre los átomos μ y ν .

III-4) METODO DE POPLÉ-PARISER-PARR

Este método es básicamente igual al método propuesto por Pople, en lo referente a la solución de las ecuaciones auto-consistentes de Roothaan. La contribución de Pariser-Parr - (14) es proponer para el cálculo de las integrales coulombianas de un centro atómico $(\mu\mu|\mu\mu)$, calculadas con la siguiente expresión,

$$(\mu\mu|\mu\mu) = I_{\mu} - A_{\mu} \quad (\text{III-22})$$

donde la I_{μ} energía del estado atómico de ionización y A_{μ} la energía que se pierde por agregar un electrón en un orbital atómico ψ_{μ} únicamente ocupado, en el átomo μ en su estado apropiado de valencia. En cuanto a las integrales de repulsión coulombianas de dos centros $(\mu\mu|\nu\nu)$ se la considera como funciones de la distancia internuclear $R_{\mu\nu}$. Junto con que suponen como esferas uniformemente ocupadas, de diámetro R_{μ} dado por la expresión

$$R_{\mu} = R_{\nu} = (4.597 / Z_{\mu}) \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad (\text{III-23})$$

donde Z_{μ} es la carga nuclear "efectiva" de Slater, que la usan para aproximar los valores de $(\mu\mu|\nu\nu)$.

Tomando el valor de $Z_{\mu} = 3.25$ los valores de $(\mu\mu|\nu\nu)$ para los orbitales atómicos del carbono el $2p\pi$, cuando

$R_{\mu\nu} \geq 2.80 \text{ \AA}$, esta dada por la expresión

$$(\mu\mu|\nu\nu) = (7.1975 / R_{\mu\nu}) (1 + 2.0007 / R_{\mu\nu})^{-1/2} \text{ e.v.} \quad (\text{III-24})$$

y para $R_{\mu\nu} < 2.80 \text{ \AA}$, la expresión es

$$(\mu\mu|\nu\nu) = (\mu\mu|\mu\mu) - 2.625 R_{\mu\nu} + 0.2157 R_{\mu\nu}^2 \text{ e.v.} \quad (\text{III-25})$$

tomando como valor de $(\mu\mu | \mu\mu) = 10.530 \text{ e.v. (10)}$.

En Este método, Pariser-Parr consideran para los valores de $U_{\mu\mu}$ y $H_{\mu\nu}$ valores empíricos. Para $H_{\mu\nu}$ solo se tiene en cuenta los átomos de carbono vecinos, donde se toma un valor constante y para los demás casos se anula.

La expresión de la energía total electrónica (III-20) de Pople, difiere del método de Pariser-Parr. Fués Pople (21,22) tiene en cuenta la integral correspondiente a la penetración en el "core".

La conjunción de los dos métodos, se los suele designar como el método de Pople-Pariser-Parr (P-P-P), con el agregado del cálculo de interacción de configuraciones (IC) simplemente excitadas. Las mismas se obtienen por la promoción de un electrón- π en un orbital ocupado del estado fundamental, a un orbital desocupado de la configuración correspondiente a un nivel excitado, para un sistema molecular de capa cerrada.

Pople (23) y Pariser (24) calcularon los elementos de matriz de configuración para interacción a capa cerrada de configuraciones simplemente excitadas para electrones- π en hidrocarburos alternantes, haciendo uso del teorema de "pairing" en electrones- π . La expresión del hamiltoniano total autóconsistente, es,

$$F \equiv F_{\pi}^{AC} = H_{\pi}^{core} + \sum_j (2J_j - K_j) \quad (\text{III-20})$$

donde J_j y K_j son los operadores coulombianos y de intercambio respectivamente. Como los (OM, AC) son autofunciones del hamiltoniano F_{π}^{AC} , se cumple que,

$$F_{\pi}^{AC} \psi_k(i) = \epsilon_k \psi_k(i) \quad (\text{III-27})$$

En consecuencia los elementos de matriz de J_i y K_i , con respecto a los (OM, AC), se definen,

$$\begin{aligned} \langle \psi_k | J_i | \psi_r \rangle &= [K r | i i] \\ \langle \psi_k | K_i | \psi_r \rangle &= [k i | r i] \end{aligned} \quad (\text{III-28})$$

Los elementos de matriz (III-27) se calculan con las expresiones (I-42) y (I-43).

Cuando se promueve un electrón del orbital molecular π ocupado ϕ_k a un orbital- π desocupado ϕ_r , da lugar a la expresión de la configuración correspondiente al estado fundamental (I-8), las configuraciones electrónicas excitadas V_i^{kr} singuletes y T_i^{kr} tripletes (I-9).

Los (OM, AC) ϕ_k son autofunciones de F_{π} , pero no del hamiltoniano total correcto H, dado por

$$H = H^{core} + \sum_j (2 J_j - K_j) \quad (\text{III-28})$$

razón por la cual los elementos no diagonales del hamiltoniano H entre configuraciones de electrones es distinta al cero, y una función aproximada de los estados electrónicos se puede -- construir mediante una combinación lineal de funciones de configuraciones electrónicas antisimétricas con la diagonalización de la matriz del hamiltoniano H.

Los elementos de matriz diagonales de la configuración -- electrónica fundamental, es:

$$E(V_0) = \langle V_0 | H | V_0 \rangle \quad (\text{III-29})$$

En E (V₀), aparecen solo integrales del tipo;

$$J_{kr} = [kk | rr] \quad ; \quad K_{kr} = [kr | kr]$$

puesto que $J_{kk} = K_{kk}$ (III-30)

Luego resulta, que

$$E(V_0) = 2 \sum_k^m H_{[kk]}^{core} + \sum_k^m \sum_r^m (2 J_{kr} - K_{kr}) \quad (\text{III-31})$$

Los elementos correspondientes del hamiltoniano autocon- sistente F^(AC) entre los (OM) ψ_k y ψ_r , esta dado por

$$F_{[kr]}^c \equiv h_{[kr]}^c + \sum_d^m \{ 2 [kr | dd] - [kd | rd] \} \quad (\text{III-32})$$

La expresión E (V₀) se puede escribir, como

$$E(V_0) = \sum_k^m (H_{[kk]}^c + F_{[kk]}) \quad (\text{III-33})$$

De igual manera de procedimiento, se encuentra que los - elementos de matriz diagonal para configuraciones electrónicas simplemente excitados singletes V_1^{kr} y tripletes T_1^{kr} se pue- den expresar por,

$$\begin{aligned} E(T_1^{kr}) = & 2 \sum_{C \neq k}^m H_{[cc]}^c + H_{[kk]}^c + H_{[rr]}^c + \\ & + \sum_{C \neq k}^m \sum_{d \neq k}^m (2 J_{cd} - K_{cd}) + \sum_{C \neq k}^m (2 J_{kc} - \\ & - K_{kc} + 2 J_{rc} - K_{rc}) + J_{kr} - K_{kr} \quad (\text{III-34}) \end{aligned}$$

y además

$$E(V_1^{kr}) = E(T_1^{kr}) + 2 K_{rr} \quad (\text{III-35})$$

Los elementos de matriz no-diagonales para las configura- ciones electrónicas simplemente excitadas fueron calculadas - por Pople (23), las cuales tienen por expresión,

$$\langle V_1^{kr} | H | V_0 \rangle = \sqrt{2} F_{[kr]}$$

$$\langle V_i^{kr} | H | V_i^{ls} \rangle = \delta_{kl} \delta_{rs} E(V_0) = \delta_{kl} F_{[rs]} - \delta_{rs} F_{[k\ell]} - [k\ell | rs] + 2 [kr | \ell s]$$

$$\langle T_i^{kr} | H | T_i^{ls} \rangle = \delta_{kl} \delta_{rs} E(V_0) = \delta_{kl} F_{[rs]} - \delta_{rs} F_{[k\ell]} - [k\ell | rs] \quad (\text{III-36})$$

siendo δ_{kr} los deltas de Kroencker.

Si los Ψ_k (OMAC) se expresan como una combinación lineal de los orbitales atómicos- π (OA), ϕ_k

$$\phi_k = \sum_p C_{kp} \psi_p \quad (\text{III-37})$$

las integrales que expresan la repulsión coulombiana sobre los (OM), $[k\ell | rs]$, se pueden expresar en función de los (OM),

$$[kr | \ell s] = \sum_p \sum_t \sum_q \sum_u C_{kp} C_{rt} C_{\ell q} C_{su} (pt | qu) \quad (\text{III-38})$$

siendo (pt/qu) las integrales de repulsión coulombiana sobre los (OA),

$$(pt | qu) = \int \psi_p^*(i) \psi_t(i) \frac{e^2}{R_{ij}} \psi_q(j) \psi_u^*(j) d\tau_{ij} \quad (\text{III-39})$$

Los elementos de matriz de F (kv) expresado entre (OA), esta dado por la expresión,

$$F_{[kr]} = \sum_p C_{kp} C_{rp} F_{(pp)} + \sum_p \sum_{q \neq p} C_{kp} C_{rq} F_{(pq)} \quad (\text{III-40})$$

donde los elementos F (pp) y F (pq) entre (OA) son los elementos de matriz de Fock del método de Pople (III-17) y (III-18).

Diagonalizando la matriz de configuración formado por las expresiones (III-36), se obtiene los niveles de energía correspondiente a los niveles simplemente excitados, referidos al nivel fundamental. Debe de tenerse en cuenta que solamente se -- han considerado interacciones entre configuraciones excitados y la correspondiente al estado fundamental, pués las interacciones entre configuraciones excitadas son despreciables. Además los elementos de matriz correspondiente a interacciones entre configuraciones a distintos grupos de simetría y de distinta multiplicidad son nulos. Por lo tanto se puede formar -- dos matrices de configuraciones simpletes y triplete.

III-5) METODO DE HOFFMANN-POPLE

Simultaneamente Hoffmann (16) y Pople (17, 25, 26), desarrollaron un método semiempírico que permite el cálculo de los niveles de energía de las moléculas, teniendo en cuenta todos los electrones de valencia, electrones sigma y electrones pi. Al resto de los electrones de la molécula, analogamente a la aproximación de los electrones- π , se los incluye formando con el núcleo un "core" que tiene cierta carga "efectiva". Estos métodos se pueden aplicar a toda clase de moléculas, aunque no sea una molécula plana. Para el caso de hidrocarburos alternantes,ⁿⁱ por ser moléculas planas,^{no} siguen valiendo los teoremas de "pairing" y los de Coulson-Rusbroke para las energías y los coeficientes de los orbitales moleculares. Este nuevo método, resulta ser una extensión del método de Hückel, donde no se hace la suposición de hacer nulo $S_{\mu\nu}$, y construyendo un hamiltoniano parametrizado de acuerdo con Mulliken.

Este método es una teoría de una combinación lineal de orbitales atómicos correspondiente a electrones independientes, de manera que los orbitales moleculares ϕ_k , se expresan por

$$\phi_k = \sum_{\nu} C_{k\nu} \psi_{\nu} \quad (\text{III-41})$$

donde el orbital ϕ_k es autofunción del hamiltoniano H de un electrón. La mejor aproximación de (III-41), se obtiene mediante cálculos de variaciones, los cuales determinan un sistema de ecuaciones lineales,

$$\sum_{\nu} (H_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) C_{i\nu} = 0 \quad (\text{III-42})$$

siendo los valores de ϵ_i , las raíces del determinante secular

$$|H_{\mu\nu} - \epsilon S_{\mu\nu}| = 0 \quad (\text{III-43})$$

donde $H_{\mu\nu}$ y $S_{\mu\nu}$, se definen

$$H_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | H | \phi_{\nu} \rangle \quad (\text{III-44})$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle \quad (\text{III-45})$$

La matriz de densidad de carga y órdenes de unión está dado por,

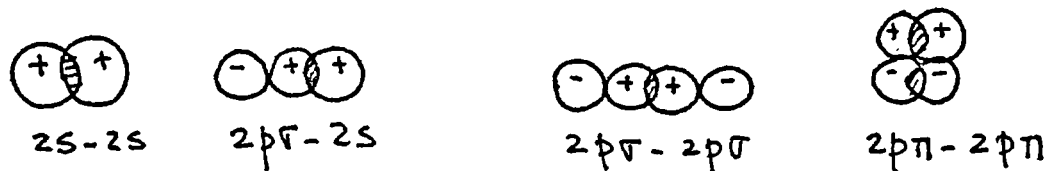
$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{\nu}^{occ} C'_{i\mu} C'_{i\nu} \quad (\text{III-46})$$

donde C'_{iV} son los coeficientes de los orbitales C_{iV} que se han normalizados.

Los elementos de matriz $H_{\mu\nu}$, se calculan en forma siguiente: Los elementos diagonales $H_{\mu\mu}$ se utilizan los orbitales de Slater 1S para el hidrogeno y 2S, 2px, 2py, 2pz para los átomos de carbono. Tanto para el método de Hoffmann como en el de Pople, se consideran los valores indicados por Skinner-Pritchard (27) para potenciales de ionización en el estado de valencia Sp^3 ,

$$\begin{aligned} H_{\mu\mu} (H_{1s}) &= -13.6 \text{ e.v.} \\ H_{\mu\mu} (C_{2s}) &= -21.4 \text{ e.v.} \\ H_{\mu\mu} (C_{2p}) &= -11.5 \text{ e.v.} \end{aligned} \quad (\text{III-47})$$

El cálculo de $H_{\mu\nu}$ entre diferentes orbitales atómicos S y p se desprecian, solo los elementos de matriz entre orbitales atómicos de átomos vecinos. Para la unión C-H son 2S-1S y 2p-1S y para las uniones C-C, son cuatro tipos de elementos de matriz 1S-2S, 2p-2S, 2p-2p y 2p-2p, como se puede apreciar en la figura



En el método de Pople la expresión para los elementos no-diagonales $H_{\mu\nu}$ se calculan mediante la expresión paramétrica,

$$H_{\mu\nu} = -10 S_{\mu\nu} \quad (\text{III-48})$$

el valor de -10eV se obtiene de la teoría semiempírica de electrones- π . En el método desarrollado por Hoffmann, los elementos $H_{\mu\nu}$ se calculan con una expresión paramétrica similar a la de Mulliken (28),

$$H_{\mu\nu} = 0.5 \times 1.75 \times (H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}) S_{\mu\nu} \quad (\text{III-49})$$

En ambos desarrollos los elementos de matriz $S_{\mu\nu}$, se calculan usando las fórmulas de Mulliken (29), Rieke, Orloff and Orloff, en la cuál los exponentes es 1. para los orbitales de Slater para el hidrógeno, y 2p, 2S los correspondientes para los del carbono.

Hoffmann (30) en su trabajo, calcula la matriz densidad haciendo el análisis de "población" de Mulliken (31). Para ello, calcula la "población de overlapping" del i-esimo orbital molecular entre el orbital de base S del átomo l y la ba

se r del átomo K , dado por

$$n(i; r_k, s_e) = 2 N(i) C_{r_k i} S_{r_k, s_e} C_{s_e i} \quad (\text{III-59})$$

siendo $N(i)$ el número de ocupación del i -ésimo (OM). La "población atómica" se calcula en el i -ésimo (OM) r_k ,

$$N(i, r_k) = N(i) C_{r_k i} (S * C)_{r_k i} \quad (\text{III-60})$$

Hoffman muestra que su método es apropiado en el estudio de la distribución de carga y el índice de reactividad. Además permite determinar con el cálculo repetido, la geometría de las moléculas, variando las distancias de unión y calculando la energía del estado fundamental con la expresión,

$$E = \sum_i n_i \epsilon_i + \sum_{k \neq l} \frac{Z_k Z_l e^2}{R_{kl}} + G \quad (\text{III-61})$$

G es el término interelectrónico.

Cuando para cierta geometría se obtiene la mínima energía se considera que es la geometría correcta de la molécula.

Chirwing y Coulson (32) han demostrado que cuando se incluye la integral de overlapping $S_{\mu\nu}$ en el cálculo del determinante secular (III-43), las propiedades de "pairing" de la energía y de los coeficientes de los orbitales moleculares se ven modificados, lo que hace necesario introducir una modificación en el cálculo. Las expresiones para los coeficientes

$$b_{rj} = \frac{C_{rj}}{(1 - S_{rj} x_{rj})^{1/2}} \quad (\text{III-62})$$

y

$$x_{rj} = \frac{\alpha - E_j}{\beta - E_j S_{rj}} \quad (\text{III-63})$$

donde α y β son las integrales coulombianas y de resonancia respectivamente. Las densidades de carga y los ordenes de unión con las expresiones

$$q_r = \sum_j n_j (b_{rj}^2 + \sum_{r'} b_{rj} b_{r'j} S_{rr'}) \quad (\text{III-64})$$

y

$$P_{rs} = \sum_j n_j (b_{rj} b_{sj} + \frac{1}{2} (\sum_{s'} S_{ss'} b_{rj} b_{s'j} + \sum_{r'} S_{rr'} b_{sj} b_{r'j})) \quad (\text{III-65})$$

Para la corrección de los autovalores de la energías, es

$$\epsilon_j = \frac{\alpha - x_{rj} \cdot \beta}{1 - x_{rj} S_{rj}} \quad (\text{III-66})$$

El efecto de la corrección de la energía de los niveles de energía ocupados aumenta y para los no-ocupados aumentan en su valor y se separan entre ellos.

CAPITULO IV- REACTIVIDAD QUIMICA.

IV-1) INTRODUCCION

El fin último que se persigue en la Química Cuántica, es la de poder explicar y predecir a priori los mecanismos de las reacciones químicas.

Eyring (38, 39, 40) desarrolló una teoría explicativa, usando la mecánica cuántica, con la cual obtuvo una expresión que permite calcular la velocidad de reacción para el caso en que se realice en estado gaseoso. La teoría considera la existencia de un complejo activado que recorre un camino de reacción pasando por un máximo de energía en el estado de transición. La teoría es una teoría absoluta de reacción, pues no es posible utilizarla ya que es imposible conocer la estructura geométrica del complejo activado. Razón por la cual, se calcula los valores relativos de las reactividades, índices de reactividad, siguiendo diferentes aproximaciones de la teoría de los orbitales moleculares.

Entre los índices de reactividad química más importantes se pueden mencionar a la valencia libre de Coulson (48,49) y la energía de localización de Wheland (50).

Existen otros índices que se pueden vincular mediante correlaciones con los anteriores (53, 46, 47).

Los índices de reactividad han tenido en algunos casos confirmaciones experimentales. En general se puede decir que solamente indican la posibilidad de un punto de ataque por las distintas formas, la electrofílica, la nucleofílica y la radical. Estos índices han sido muy utilizados para reacciones de sustitución en hidrocarburos alternantes. Cabe destacar que estos índices solo se aplican a los electrones π . Los ordenes de unión junto con los índices, son utilizados por los bioquímicos para determinar la actividad cancerígena de las moléculas.

IV-2) FUNDAMENTOS DE LA TEORIA DE LA REACTIVIDAD QUIMICA

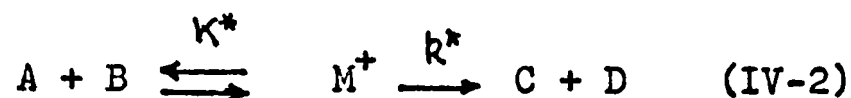
Para los procesos de reacción química realizados en medios gaseoso, fué formulado por Eyring (34, 38, 39, 40), una explicación, usando para ello la hipótesis de los estados de transición de los "complejos intermedio". Siguiendo a Daudel (33, 35, 36), se puede explicar la teoría básica para solamente reacciones bimoleculares.

Sea la reacción de las moléculas A y B, dando como producto de reacción las moléculas C y D, luego



siendo k la constante de la reacción. La hipótesis de Eyring se refiere a suponer que durante la reacción se forma un --

"complejo intermediario" M, y se dice que existe un "estado de transición M^\ddagger " con una vida media, lo suficientemente larga que permite establecerse el equilibrio termodinámico, con las moléculas reactantes,



Luego en estas condiciones la velocidad de la reacción, se puede escribir

$$V = K (A) \cdot (B) \quad (\text{IV-3})$$

o también

$$V = K (M) \quad (\text{IV-4})$$

La constante de equilibrio K^* , se puede expresar como,

$$K^* = \frac{(M^\ddagger)}{(A) \cdot (B)} \quad (\text{IV-5})$$

Eyring ha demostrado que (IV-5) es correcta, si la velocidad del proceso,



es lo suficientemente lento. Luego, la constante K de la reacción se puede expresar por;

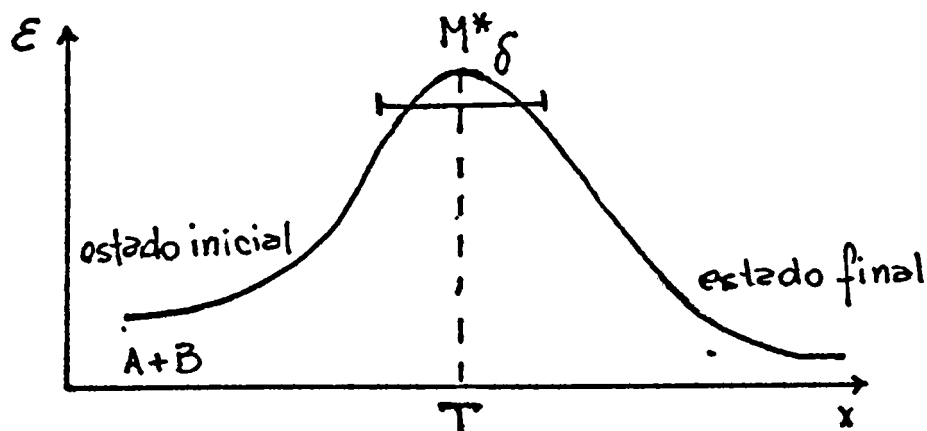
$$K = k^* \cdot K^* \quad (\text{IV-6})$$

Para la constante k^* de equilibrio Eyring, encontró - usando la mecánica estadística que se puede expresar,

$$k^* = \frac{f_{M^\ddagger}}{f_A f_B} \cdot e^{-\frac{\Delta E^*}{\gamma T}} \quad (\text{IV-7})$$

donde f_{M^\ddagger} , f_A y f_B son las funciones de partición de M^\ddagger , A y B. Además ΔE^* y γ son la barrera de potencial y la constante de Boltzmann respectivamente.

La teoría presenta al calcular el valor de k^* su problema más delicado. Daudel (35) lo fundamenta según el esquema siguiente. Supone que la energía electrónica del complejo intermedio es una función de un parámetro que indica el avance sobre el "camino de reacción".



como se muestra en la figura. De la misma se ve, que X_T se define como la coordenada del estado de transición, el cuál corresponde al de máximo valor de la energía electrónica po

tencial.

La reacción corresponde al salto de la "barrera de potencial".

La velocidad de reacción,

$$v = k^* (M^*) \quad (\text{IV-8})$$

es la velocidad con la cuál el complejo atraviesa la barrera de potencial. Por lo tanto el cálculo de k^* depende también de los complejos que se encuentran en la zona vecina al "estado de transición". Luego si (M^*) es la concentración de estos complejos, sus coordenadas se encontrarán en el intervalo $(X_T - 1/2\delta, X_T + 1/2\delta)$.

El valor de δ es arbitrario y constituye el espesor de la barrera de potencial. Si v^* es la velocidad media de los complejos que atraviesan la barrera, la velocidad de reacción será

$$v = k^* (M^*) = (M^{*'}) \frac{v^*}{\delta} \quad (\text{IV-9})$$

donde,

$$k^* = \frac{(M^{*'})}{(M^*)} \frac{v^*}{\delta} \quad (\text{IV-10})$$

Daudel encuentra que el valor de

$$\frac{(M^{*'})}{(M^*)} \quad \text{esta dado por,}$$

$$\frac{(M^{*'})}{(M^*)} = \frac{\delta}{h} \sqrt{2\pi m \gamma T} \quad (\text{IV-11})$$

Siendo h una constante cuyo valor es muy pequeño y m la masa efectiva del complejo, luego la expresión de k^* resulta,

$$k^* = \frac{v^*}{h} \sqrt{2\pi m \gamma T} \quad (\text{IV-12})$$

donde el valor de v^* está dado por la expresión,

$$v^* = \sqrt{\frac{\gamma \cdot T}{2\pi m}} \quad (\text{IV-13})$$

reemplazando (IV-13) en (IV-12)

tenemos finalmente que,

$$k^* = \frac{\gamma T}{h} \quad (\text{IV-14})$$

Se ve que (IV-14) muestra que la constante k es independiente del complejo. Esta expresión es similar a la obtenida por Eyring (38, 39, 40). Reemplazando (IV-14) y (IV-7), en (IV-6), obtenemos para k la expresión

$$k = \frac{\gamma T}{h} \frac{f_{M^*}}{f_A f_B} e^{-\frac{\Delta E^*}{\gamma T}} \quad (\text{IV-15})$$

Todos los términos que figuran en (IV-15) son calculables por medio de la mecánica estadística y mecánica cuántica. La expresión obtenida (IV-15) para k , se hizo bajo la suposición de que cuando el complejo salva el valor máximo de la barrera se produce su descomposición. Puede suceder que el proceso sea más complicado. Que el complejo no atraviese la barrera y vuelva al estado inicial, o también puede ocurrir que aunque el complejo no alcance el valor máximo de la barrera por efecto tunel la atraviese como lo explica la mecánica cuántica. Para tener en cuenta estas dos posibilidades se multiplica a la expresión (IV-15), para k , por el coeficiente γ de transmisión y por el coeficiente $(1+t)$ del efecto tunel. Aplicados a (IV-15) resulta que,

$$k = \gamma \cdot (1+t) \cdot \frac{\psi T}{h} \frac{f_{M^*}}{f_A f_B} e^{-\frac{\Delta E^*}{\psi T}} \quad (IV-16)$$

Debe de hacerse notar que esta expresión es válida para molécula que reaccionan en su estado fundamental, pues el complejo intermedio se lo considera también en el estado fundamental.

IV-3) REACCIONES POR SUBSTITUCION EN HIDROCARBUROS AROMATICOS

La aplicación de la ecuación (IV-16) para el estudio de interpretación de los procesos de reacción sobre todo en moléculas grandes es muy complicado.

En la ecuación (IV-16) el término ΔE^* , se puede expresar por

$$\Delta E^* = \Delta E_v^* + \Delta E_l^* + \Delta E_d^* + \Delta E_{nb}^* \quad (IV-17)$$

siendo

ΔE_v^* = energía vibracional

ΔE_l^* = energía de uniones localizadas

ΔE_d^* = energía de uniones deslocalizadas

ΔE_{nb}^* = energía de interacción de átomos no ligados

Cada uno de los términos indicados anteriormente son en general muy difíciles de estimar para reacciones químicas de sustitución de hidrocarburos alternantes. Puesto que no se conoce cuál es el mecanismo de la reacción y por lo tanto es imposible conocer el compuesto intermedio en el estado de transición. De modo que resulta imposible calcular valores de energía correspondiente al término (IV-17).

Para poder comparar los resultados obtenidos por vía experimental, se calculan valores relativos de la constantes o sea índices relativos de reactividad.

La aproximación mediante los (OM), ha hecho posible el cálculo "ab initio" de un cierto número de índices de ///

reactividad apoyados en tres aproximaciones moleculares. La aproximación (37, 42, 36, 43, 44) mediante condiciones estáticas, la aproximación molecular en condiciones dinámicas y la aproximación de deslocalización. Todos estas aproximaciones dependen fuertemente de la topología de la molécula como lo ha demostrado Ruedenberg (41). El método de Hückel no es un método adecuado para el cálculo de los índices. Es conveniente el uso de métodos de cálculo de orbitales más sofisticados como los de Pople, Pariser-Parr o el de Hoffmann-Pople.

Por cualquiera de los métodos mencionados anteriormente es importante indicar que en las reacciones por sustitución se puedan producir según tres mecanismos. Se supone que los electrones π son los únicos responsables en el mecanismo de los procesos de reacción de sustitución. El principal factor que gobierna la orientación del sustituyente en atacar un átomo de carbonos de la molécula, es que en el "punto de ataque", pueda suministrar un par de electrones (carga negativa) ningún electrón (carga positiva) o un electrón, dependiendo que el ataque sea efectuado por un ión positivo, o negativo o un radical libre, tal que el número de electrones representa el número necesario para la formación de una unión con la sustancia reactante. La energía de localización del carbono, es una sustitución electrofílica, nucleofílica o radical respectivamente. Esta energía es necesaria para perturbar la estructura electrónica de tal manera que se fije dos electrones, o un electrón o ningún electrón en el carbono atacado y que los restantes electrones π queden en estado resonante en el resto de la molécula. Para menor energía de localización implica mayor habilidad de los diferentes carbonos para que se produzca la sustitución.

IV-4) APROXIMACION ESTATICA

El método de la aproximación de molécula aislada o aproximación estática fue la primera interpretación plausible de la mecánica cuántica (44,43) realizada por Hückel. Es el método más familiar de los químicos y de los bioquímicos. El método consiste en suponer que la reactividad química de la molécula está determinado primariamente por la estructura electrónica del complejo aislado. El grado de perturbación introducido por la molécula reactante es tan pequeña que se desprecia. Ello significa que la reactividad depende de la molécula original.

En la teoría mecánica-cuántica de la reactividad, se introduce teóricamente índices de reactividad que tienen carácter relativo, tomando como base la teoría de la reacción absoluta. Por ese motivo se ha introducido el índice Π_r de autopolarizabilidad por Coulson y Longuet-Higgings (45). El mismo se //

define en la forma siguiente. Sea q_r la carga correspondiente a cada r -ésimo átomo de carbono,

$$q_r = \sum_j^{ocu} 2 C_{rj}^2 \quad (\text{IV-1})$$

si la molécula la suponemos perturbada la distribución de carga q_r se puede desarrollar en serie de Taylor teniendo solamente en cuenta la perturbación de primer orden,

$$q_r = q_r^{(0)} + \sum_s \frac{\partial q_r}{\partial \alpha_s} \delta \alpha_s + \sum_s \sum_t \frac{\partial q_r}{\partial \beta_{st}} \delta \beta_{st} \quad (\text{IV-2})$$

siendo α_s la integral coulombiana y β_{rs} las integrales de resonancia. Los términos correspondientes $\Pi_{rs} = \frac{\partial q_r}{\partial \alpha_s}$ y $M_{rs} = \frac{\partial q_r}{\partial \beta_{st}}$ son la autopolarización de ligadura, si $r = s$ tenemos

$$\Pi_{rr} = \frac{\partial q_r}{\partial \alpha_s} \quad (\text{IV-3})$$

Siguiendo a Fukui (46,47) la autopolarización atómica se puede expresar con la aproximación orbital con la expresión,

$$\Pi_{rr} = 4 \sum_{j=1}^m \sum_{k=m+1}^n \frac{C_{rj}^2 - C_{rk}^2}{E_j - E_k} \quad (\text{IV-4})$$

siendo n el número total de electrones. C_{jk} y E_j son respectivamente los autovectores y autovalores del hamiltoniano correspondiente a la molécula inicial.

Cuando la autopolarizabilidad es de mayor magnitud puede más fácilmente ajustar su carga cuando el carbono es atacado por un reactante y en consecuencia es el carbono más reactivo.

Otro índice estático de reactividad es la valencia libre iónica, definida por Coulson (48, 49) por la expresión,

$$F_r^\pm = F_r \pm \sum_s C_{rm} C_{sm} \quad (\text{IV-5})$$

donde

$$F_r = \sqrt{3} - \sum_s P_{rs} \quad (\text{IV-6})$$

la expresión (IV-5) tiene el signo positivo y el negativo correspondiendo al índice electrofílico y el nucleofílico respectivamente. Además, F_r es la valencia libre de sustitución radical. Las sumas se realizan sobre los átomos adyacentes al átomo r . El índice de valencia se lo puede considerar como la potencia residual de unión de cada átomo, o sea la //

capacidad que le resta a cada carbono para formar una unión con una molécula reactante. Pullman (42) ha señalado que F_r es el índice más universal de la reactividad química. Del significado de F_r se deduce que aquellos carbonos de la molécula que observan el mayor valor numérico, es a los que les corresponde la mayor probabilidad de ataque.

IV-5) APROXIMACION DINAMICA

La aproximación dinámica o de las moléculas reactantes, tiene ventaja sobre la aproximación estática es en que tiene en cuenta los efectos de polarización que siempre están presentes en toda reacción química. En esta aproximación el problema consiste en determinar la energía E^* para los diferentes tipos de reacción. Para el cálculo es necesario de la energía inicial de las moléculas reaccionante y la energía del estado de transición. La energía del estado inicial es simple su cálculo, el problema proviene en el cálculo de la energía del estado de transición. Para resolver esta dificultad Wheland (50) formula la hipótesis de la energía de localización. La aproximación consiste en suponer que la reacción se produce por medio del "complejo activado" de la teoría absoluta de la constante de reacción, donde dos, ninguno, o un electrón es parcialmente localizado en el carbono reaccionante, dependiendo de que la especie reaccionante sea electrofílico, nucleofílico o radical respectivamente. La energía de localización de n electrones ($n = 0, 1, 2$) en el carbono r , es expresando mediante el índice L_r , que se calcula con

$$L_r = 2 \sum_{j=1}^m (\gamma_{rj} - \epsilon_j) + (2-v) (\alpha_r - \gamma_{rm}) \quad (\text{IV-7})$$

donde, γ_{rj} son los autovalores j -ésimos correspondientes a las matrices de Fock reducidas, $\Delta_{rs}(E)$, $(\gamma_{r1} < \gamma_{r2} < \dots < \gamma_{r, n-1})$ a las que se le ha quitado la columna S y la fila r . El valor de $v = 0, 1, 2$, si es electrofílico, radical o nucleofílico. La α_r son integrales coulombianas del átomo r

Cuando la energía de localización toma el menor valor, es el carbono que tiene la mayor probabilidad de que se produzca la reacción.

IV-6) APROXIMACION DE DESLOCALIZACION

Fueno (51) formuló la aproximación de deslocalización. El modelo de estado de transición se utiliza en la deslocalización de los electrones π de las moléculas reactantes.

En esta aproximación Fukui (46, 47), ha definido dos índices los electrones de frontera f_r y la superdeslocalizabilidad S_r . Para el cálculo de los índices mencionado se supone que el estado de transición corresponde a un modelo en el cuál existe conjugación entre los electrones π del sistema y los pseudo-átomos en el punto de ataque. Siendo el pseudo-átomo el formado por el quasi-orbital- π de las //

moléculas reactantes y el orbital π correspondiente a el átomo que será substituído.

El sistema puede estabilizarse por una transferencia de carga. De manera que la energía de estabilización del átomo se refiere como la correspondiente a la hiperconjugación. La dificultad de determinar esta energía, hizo que Nakajima (52) propusiera el índice denominado de estabilización del átomo r , E_r , el que se puede expresar para la sustitución radical por,

$$E_r = 2 \sum_{j=1}^m C_{jr}^2 \epsilon_j / (-\beta) \quad (\text{IV-8})$$

siendo m el número de orbitales ocupados y β la integral de resonancia del benceno. Para la sustitución electrofílica y nucleofílica se utiliza, las expresiones,

$$E_r^+ = E_r + C_{m,r}^2 \epsilon_m / (-\beta) \quad (\text{IV-9})$$

$$E_r^- = E_r - C_{m+1,r}^2 \epsilon_{m+1} / (-\beta) \quad (\text{IV-10})$$

siendo + y- para la electrofílica y nucleofílica respectivamente.

Fukui (46, 47) encontró por perturbaciones otro índice - que le permite comparar las reactividades de los electrones- π de diferentes moléculas. Lo denominó superdeslocalización y lo expresó

$$S_r = (2-v) \sum_{i=1}^m \frac{C_{jr}^2}{\alpha_h - \epsilon_j} (-\beta) + v \sum_{i=m+1}^{2n} \frac{C_{jr}^2}{\epsilon_j - \alpha_h} (-\beta) \quad (\text{IV-11})$$

donde $2n$ es el número de electrones π de la molécula reaccionante y α_h es la integral coulombiana del pseudo-átomo - Por ser imposible el cálculo de la misma se lo reemplaza por la correspondiente al del benceno. Además Fukui define otro índice, elcuál permite realizar una comparación de la densidad electrónica en las probables posiciones de ataque para una misma molécula ya que no sirve para comparación con otras moléculas. Pues trata de denotar que la transferencia de carga es la que gobierna la reacción y que puede estar influenciado por los estados electrónicos de la molécula inicial.- De manera que, la densidad de carga del pseudo-átomo varía - cuando se produce la reacción. La densidad electrónica de - frontera de Fukui, f_r se define por la expresión,

$$f_r = (2-v) C_{m,r}^2 + v C_{m+1,r}^2 \quad (\text{IV-12})$$

para electrofílica, nucleofílica y sustitución radical.

Tanto S_r , como f_r cuando observan mayor valor numérico indican que en ese punto el ataque por sustitución es el más probable, mientras que para E_r (energía de estabilización) cuando observa menor valor indica el lugar de reacción.

IV-7) RELACIONES ENTRE LOS INDICES DE REACTIVIDAD

De las tres aproximaciones relatadas la de mayor significación hasta el momento es la aproximación dinámica. Como bien lo ha señalado Pullmann (42), ya que la energía de localización L_r ha encontrado un buen acuerdo con valores obtenidos por vía experimental. Pero como a veces resulta imposible comparar por las grandes dificultades experimentales, la valencia libre como los índices de Fukui constituyen una valiosa ayuda para poder predecir las reacciones. Sobremanera el S_r permite detectar a priori la estructura del compuesto intermedio. Esto ha movido a que se establezcan correlaciones entre los distintos índices para lograr un estudio comparativo de las posibilidades de reacción de una molécula.

En ese sentido a través de las relaciones de Coulson (53), se permite establecerse la correlación entre la energía de localización L_r y los índices de valencia libre y autopolarización,

$$L_r = c + b F_r + a \pi_{rr} \quad (\text{IV-13})$$

La escuela japonesa, también estableció (46, 47) relaciones entre valencia libre iónica F_r^\pm , frontera de Fukui f_r y energía de estabilización E_r^\pm , para reacciones de sustitución en hidrocarburos alternantes. Las expresiones son las siguientes,

$$\begin{aligned} F_r^\pm &= F_r + \frac{\epsilon_{ur}}{2\beta} f_r \\ E_r &= \sqrt{3} - F_r \\ E_r^\pm &= \sqrt{3} - F_r^\pm \end{aligned} \quad (\text{IV-14})$$

Conviene indicar muy claramente que aún no se puede en forma precisa aplicar totalmente los mecanismos de las reacciones mediante los índices, pues sus definiciones se basan en el supuesto de ciertas aproximaciones. Por lo tanto la validez del uso de los índices son meramente, en la mayoría de los casos, indicadores de las posibilidades de las reacciones. Como no se pueden establecerse comparaciones entre todos ellos, solamente se señalan las posibilidades con cada uno de ellos. Las mismas se pueden condensar en las expresiones,

$$\begin{aligned} S_r > S_s & \quad L_r < L_s \\ F_r > F_s & \quad E_r < E_s \\ \pi_{rr} > \pi_{ss} & \quad f_r > f_s \end{aligned} \quad (\text{IV-15})$$

CAPITULO V - CALCULO DE INTEGRALES MOLECULARES LOCALIZADAS EN UNO, DOS Y TRES CENTROS ATOMICOS. INTEGRALES DE OVER LAPPING.

V-1) INTRODUCCION

El cálculo de las integrales moleculares constituye uno de los problemas mas complicados en el cálculo de los niveles de energía electrónica de una molécula con el método de (CLOA, OM, CAC). Se puede encarar el cálculo en forma teórica, considerando los orbitales de Slater. Existen tablas como las de Matsen (54) Kotani (55) y la publicación de Mulliken (26) para las de overlapping, que tienen expresiones explícitas para poder calcular las integrales atómicas. Para el cálculo de las integrales moleculares es necesario conocer las funciones de onda electrónicas que son calculadas por métodos semiempíricos. (Pople, Pariser-Paer, Hoffmann). De manera que aún considerando las integrales hasta las de tres centros de átomos vecinos, el cálculo de las integrales moleculares por este camino se hace muy tedioso y complicado. - Sobremanera, si la molécula a estudiar esta formada por un gran número de anillos bencénicos. Existe otro camino el semiempírico para el cálculo de las integrales atómicas como se ha indicado en el capítulo III en el método de Pariser-Parr. En el cuál se supone que todos los anillos tienen la mismas distancias y asigna para el benceno valores experimentales en las posiciones orto, para y meta. Estos valores luego se consideran válidos para el cálculo de cualquier otra molécula. En cuanto a las integrales de overlapping se utiliza las expresiones encontradas por Mulliken les permiten un cálculo teórico de las mismas.

V-2. INTEGRALES MOLECULARES.

Hemos visto que para el cálculo de la energía del estado fundamental y la energía de los posibles estados excitados de la molécula bajo estudio, es necesario la determinación de integrales moleculares del tipo (III-28),

$$\int \phi_i(1) \phi_j(2) \frac{1}{R_{12}} \phi_k(1) \phi_l(2) d\tau_{12} = [ik | jl] \quad (\text{III-28})$$

El número de integrales (III-28) en el cálculo de la interacción, de configuraciones es muy grande, aún para configuraciones simplemente excitadas. Por ejemplo en una molécula de $2n$ electrones- π , si se calculan las interacciones entre los cuatro primeros configuraciones no-ocupadas es necesario calcular aproximadamente unas $(3 \cdot (2n))^4$ integrales si se consideran hasta las de cuatro centros.

Si los orbitales moleculares ϕ , se expresan como una combinación lineal de (OA), se tiene que,

$$\phi_1 = \sum_{\mu} C_{\mu i} \varphi_{\mu} \quad (\text{I-35})$$

reemplazando (I-35) en (III-28), resulta

$$[ik|j\ell] = \sum_p \sum_t \sum_q \sum_u C_{ip}^* C_{kt}^* C_{jq} C_{\ell u} (pt|qu) \quad (\text{III-38})$$

siendo (pt/qu) las integrales atómicas

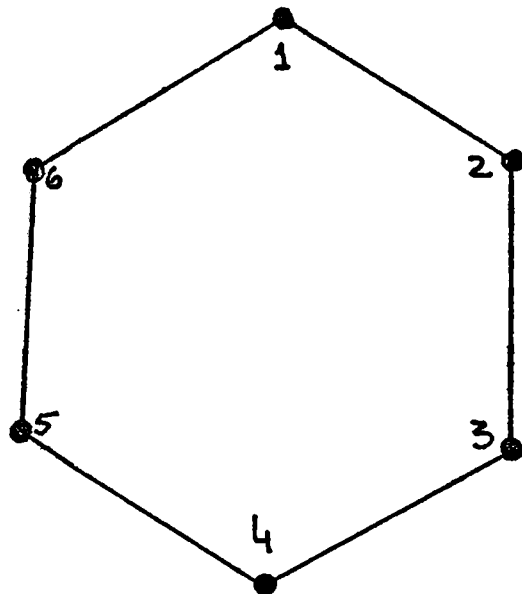
$$(pt|qu) = \int \psi_p^*(1) \psi_t(1) \frac{e^2}{R_{12}} \psi_q(2) \cdot \psi_u^*(2) d\tau_{12} \quad (\text{III-39})$$

Estas integrales se pueden clasificar en tres tipos de integrales,

- a) las integrales (SU/tv) híbridas.
- b) las integrales (st/st) coulombianas.
- c) las integrales (st/ts) de intercambio.

Los tres tipos de integrales se pueden localizar en uno, dos, tres, ... centros atómicos, generalmente se tiene en cuenta en el cálculo de hidrocarburos alternantes hasta las integrales de tres centros, pues para cuatro centros las distancias R_{ij} son lo suficientemente grande para que se puedan despreciar frente a las de tres y dos centros.

Por ejemplo, sea la molécula



1) la integral de un centro son,

$$\int \psi_1(1) \psi_1(2) \frac{1}{R_{12}} \psi_1(1) \psi_1(2) d\tau_{12} \quad (\text{V-1})$$

donde el argumento de ψ_i corresponde a los electrones intervinientes y los subíndices la localización del orbitales.

2) las integrales de dos centros son, por ejemplo

$$\int \psi_1(1) \psi_1(1) \frac{1}{R_{12}} \psi_2(2) \psi_2(2) d\tau_{12} \quad (\text{V-2})$$

o bien

$$\int \psi_1(1) \psi_1(1) \frac{1}{R_{12}} \psi_6(2) \psi_6(2) d\tau_{12}$$

3) las integrales de tres centros, son

$$\int \psi_1(1) \psi_1(1) \frac{1}{R_{12}} \psi_2(2) \psi_3(2) d\tau_{12}$$

o bien

$$\int \psi_1(1) \psi_1(1) \frac{1}{R_{12}} \psi_6(2) \cdot \psi_5(2) d\tau_{12}$$

(V-3)

Si se considerarán integrales hasta de cuatro centros serían integrales por ejemplo;

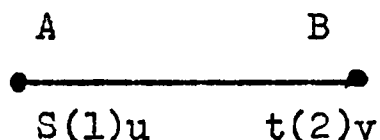
$$\int \varphi_1(1) \varphi_2(1) \frac{1}{R_{12}} \varphi_3(2) \varphi_4(2) d\tau_{12} \quad (V-4)$$

V-3. CALCULO DE LAS INTEGRALES DE UNO, DOS, Y TRES CENTROS.

Para el cálculo de las integrales atómicas (sv/tv) (III-39) se hace necesario una breve explicación para cada uno de los casos anteriormente mencionados:

- a) Las integrales de un centro (s=, v, =t=v) no ofrecen ninguna dificultad de cálculo. Las mismas se pueden calcular usando las expresiones que se obtienen de las tablas de Matsen (54).
- b) Las integrales de dos centros. En este caso se presentan las variantes que se esquematizan. (ver la fórmula V-2)

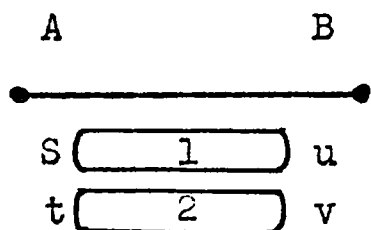
Caso 1)



corresponden a las integrales D ni (55).

de las tablas de Kotani

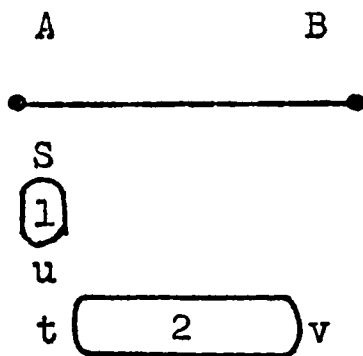
Caso 2)



corresponden a las integrales C

de Kotani.

Caso 3)



corresponde a las integrales L π π π π

de Kotani.

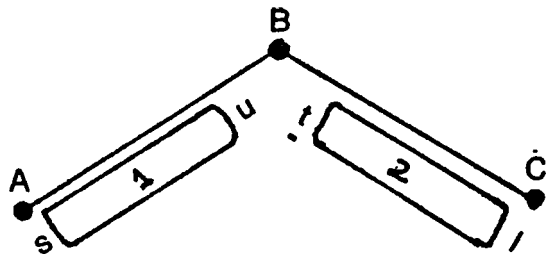
En los esquemas presentados A indica la posición. El símbolo (1) muestra la participación del electrón 1 en las distintas posiciones entre los correspondientes orbitales ϕ_s , ϕ_u , ϕ_t y ϕ_v .

Si se intercambian la posición de los electrones 1 por 2 y viceversa, completarían todas las integrales correspondientes a la dupla. Cabe consignar que la duplas consideradas corresponden a las que son vecinas.

c) Las integrales de tres centros son más numerosas, pues se tienen que calcular todas las posibilidades al considerar una terna

de posiciones. Estas ternas se forman teniendo en cuenta las posiciones vecinas. Las distintas posibilidades, se muestran a continuación,

Caso 1)



Para el cálculo de las integrales de tres centros se hace uso de la aproximación de Mulliken (56). En el caso que tratamos sería transformar una integral de tres centros en una suma de cuatro integrales de dos centros,

$$\int \varphi_s(1) \varphi_u(1) \frac{1}{R_{12}} \varphi_t(2) \varphi_v(2) d\tau_{12} \quad (\text{V-5})$$

si aplicamos la aproximación de Mulliken, tendremos las siguientes expresiones,

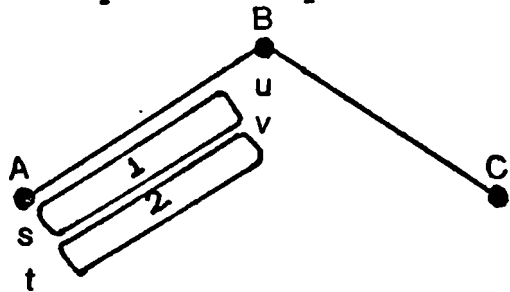
$$\begin{aligned} \varphi_s(1) \varphi_u(1) &= \frac{S_{su}}{2} (\varphi_s^2(1) + \varphi_u^2(1)) \\ \varphi_t(2) \varphi_v(2) &= \frac{S_{tv}}{2} (\varphi_t^2(2) + \varphi_v^2(2)) \end{aligned} \quad (\text{V-6})$$

ahora sustituyendo (V-6) en (V-5) se convierte, en lo que sigue,

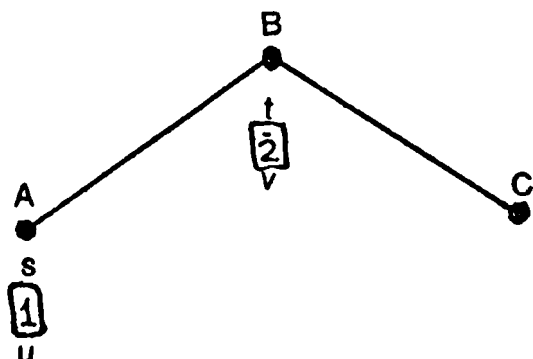
$$\begin{aligned} &\frac{S_{su} \cdot S_{tv}}{4} \int \left\{ (\varphi_s^2(1) \frac{1}{R_{12}} \varphi_t^2(2)) + (\varphi_s^2(1) \frac{1}{R_{12}} \varphi_v^2(2)) + \right. \\ &+ \left. (\varphi_t^2(2) \frac{1}{R_{12}} \varphi_u^2(1)) + (\varphi_u^2(1) \frac{1}{R_{12}} \varphi_v^2(2)) \right\} d\tau_{12} \quad (\text{V-7}) \end{aligned}$$

los demás casos se pueden simplificar en forma similar

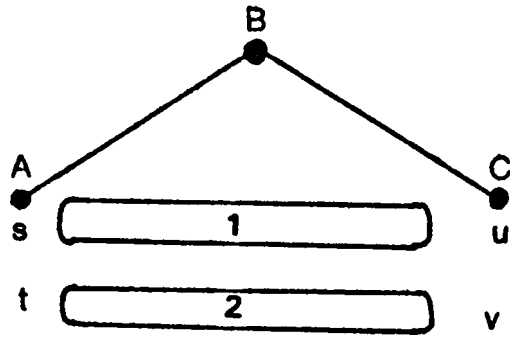
Caso 2)



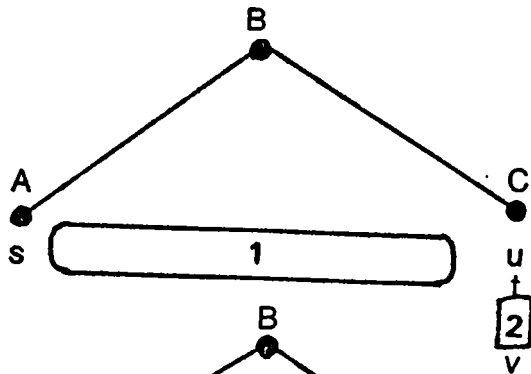
Caso 3)



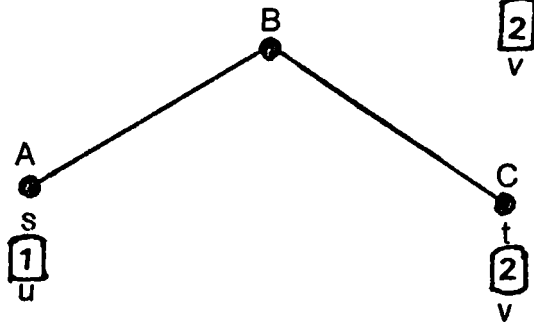
Caso 4)



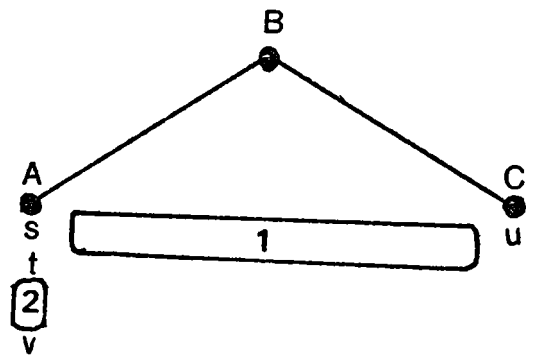
Caso 5)



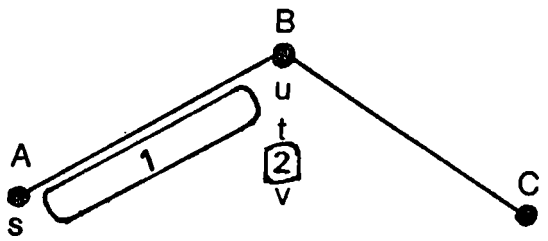
Caso 6)



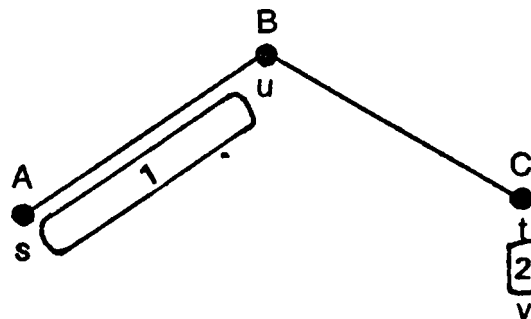
Caso 7)



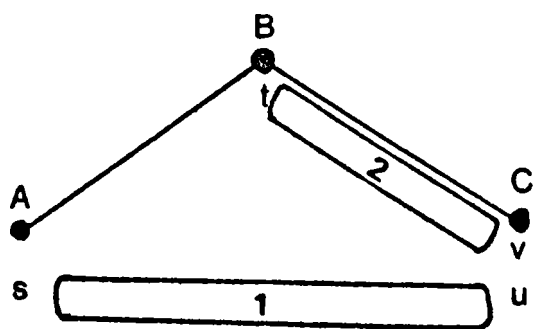
Caso 8)



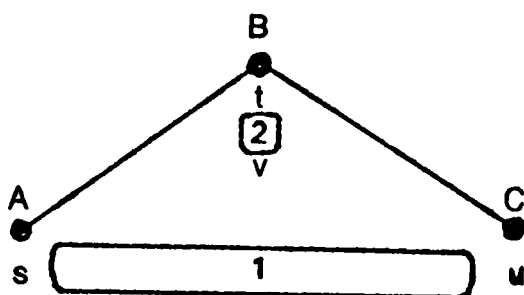
Caso 9)



Caso 10)



Caso 11)



Los símbolos de los esquemas tienen el mismo significado que en el caso de integrales de dos centros.

V-4) INTEGRALES DE OVERLAPPING

El cálculo de las integrales de overlapping,

$$S_{pq} = \int \psi_p(\mathbf{r}) \psi_q(\mathbf{r}) d\tau_1 \quad (\text{I-37})$$

es de importancia cuando se calculan las integrales atómicas de tres centros usando la aproximación de Mulliken, como así también en el método de Hoffmann (III-48).

Para el caso en que la molécula que se estudia es una molécula plana, el cálculo de las integrales se simplifica, pues se produce un desacoplamiento entre los orbitales π y los orbitales sigmas. De manera que se pueden calcular separadamente las integrales para orbitales sigma y pi. Para ello se usan las fórmulas de Mulliken (29). En el cálculo se utilizan los orbitales de Slater para todos los electrones de valencia, orbitales $1s$ para el hidrógeno y orbitales $2s, 2p_x, 2p_y$ y $2p_z$ para los átomos de carbono. En el cálculo se debe de tener en cuenta;

- Los orbitales p para un mismo carbono son ortogonales.
- Se considera solamente la interacción de orbitales entre átomos vecinos.
- Según Kotani son distintas de cero, para la unión C-C, S_{ss} , S_{ss} , S_{sr} , S_{rr} , $S_{\pi\pi}$ y para la unión C-H, S_{sh} , $S_{\sigma h}$.

En las expresiones Mulliken se define los siguientes parámetros;

$$p = \frac{1}{2} (\mu_a + \mu_b) \frac{R}{a_H} \quad (\text{V-8})$$

$$t = (\mu_a - \mu_b) / (\mu_a + \mu_b)$$

siendo

$$\mu_H = 1 \quad \gamma \quad \mu_C = 1.625$$

y a_{II} el radio del átomo de Bhor.

1) Expresiones para la unión C-H:

$t = 0$

$$S(2S, 1S; p_1 t) = 12^{-1} 3^{-1/2} p^4 (3A_3 - A_1) \quad (V-9)$$

$t \neq 0$

$$S(2S, 1S; p_1 t) = \frac{1}{8} 3^{-1/2} p^4 (1+t)^{3/2} (1-t)^{5/2} \\ \times (A_3 B_0 - A_2 B_1 - A_1 B_2 + A_0 B_3) \quad (V-10)$$

$t = 0$

$$S(1S, 2p\sigma; p_1 t) = \frac{p^4}{12} (3A_2 - A_0) \quad (V-11)$$

$t \neq 0$

$$S(1S, 2p\sigma; p_1 t) = \frac{p^4}{8} (1+t)^{3/2} (1-t)^{5/2} (-A_3 B_1 + \\ + A_2 B_0 + A_1 B_3 - A_0 B_2) \quad (V-12)$$

2) Expresiones para la unión C-C:

$t = 0$

$$S(2S, 2S; p) = \frac{p^5}{360} (15A_4 - 10A_2 + 3A_0) \quad (V-13)$$

$$S(2S, 2p\sigma; p) = \frac{1}{60} \frac{1}{3^{1/2}} \cdot p^5 (5A_3 - A_1) \quad (V-14)$$

$$S(2p\sigma, 2p\sigma; p) = \frac{1}{120} p^5 (5A_4 - 18A_2 + 5A_0) \quad (V-15)$$

$$S(2p\pi, 2p\pi; p) = \frac{1}{120} p^5 (5A_4 - 6A_2 + A_0) \quad (V-16)$$

$t > 0$

$$S(2S, 2S; p_1 t) = \frac{p^5}{48} (1-t^2)^{5/2} (A_4 B_0 - 2A_2 B_2 + A_0 B_4) \quad (V-17)$$

$$S(2S, 2p\sigma; p_1 t) = \frac{1}{16} \frac{p^5}{3^{1/2}} \cdot (1-t^2)^{5/2} (A_3 (B_0 - B_2) +$$

$$A_1 (B_4 - B_2) + A_1 (B_4 - B_2) + B_1 (A_2 - A_4) + B_3 (A_2 - A_0)) \quad (V-18)$$

$$S(2p\sigma, 2S; p_1 t) = S(2S, 2p\sigma; p_1 t) \text{ si } B_k(-t)$$

$$S(2p\sigma, 2p\sigma; p_1 t) = \frac{p^5}{16} (1-t^2)^{5/2} (B_2 (A_0 + A_4) - A_2 (B_0 + B_4)) \quad (V-19)$$

$$S(2p\pi, 2p\pi; p_1 t) = \frac{p^5}{32} (1-t^2)^{5/2} (A_4 (B_0 - B_2) + A_2 (B_4 - B_0) \\ + A_0 (B_2 - B_4)) \quad (V-20)$$

en las expresiones anteriores A_k y B_k , esta dado por las expresiones,

$$A_k(p) = e^{-p} \sum_{\mu=1}^{k+1} (k! / p^\mu (k-\mu+1)!) \quad (V-21)$$

y

$$B_k(pt) = e^{-pt} \sum_{\mu=1}^{k+1} ((-1)^{k-\mu} k! / (pt)^\mu (k-\mu+1)!) \quad (V-22) \\ + e^{-pt} \sum_{\mu=1}^{k+1} (k! / (pt)^\mu (k-\mu+1)!) \quad (V-22)$$

CAPITULO VI - RESULTADOS OBTENIDOS EN EL 1-12-BENZOPERYLENE.

VI- INTRODUCCION.

La teoría expuesta precedentemente es aplicada al estudio del 1-12-BENZOPERYLENE (ver figura VI-1). Esta molécula es un hidrocarburo alternante, cuyo espectro electrónico fué determinado experimentalmente por Clar (57). Debido al interés que tiene, posteriormente fue estudiada por Ruedenberg (58). Quién realizó un estudio de la misma, usando para ello una aproximación orbital en la que no desprecia el "overlapping" en los átomos vecinos, incluyendo el cálculo de interacción de configuraciones simplemente excitadas. Los resultados obtenidos no fueron satisfactorios, al compararlos con el espectro electrónico experimental, sobre todo en altas energías. Como el interés de esta molécula es el del conocimiento de los primeros niveles electrónicos excitados y sus reactividades químicas, Hoffmann (58), la estudió nuevamente usando otra aproximación en el cálculo de las integrales moleculares. En este trabajo no calculan los espectros electrónicos, sino el índice de reactividad (valencia libre). Con estos datos determina la actividad carcinogénica de la molécula.

Dado que los estudios realizados sobre la molécula no fueron del todo satisfactorio. Se encaró el estudio de la misma mediante tres métodos aproximados semiempíricos de Pople, Pople-Santry y Hoffmann.

Las integrales moleculares se calcularon en forma teórica y usando la aproximación de Pariser-Parr y Mataga-Nishimoto.

Con los resultados de Pople, se calcula el espectro electrónico con interacción de configuraciones simplemente excitadas. Calculando la intensidad de las transiciones correspondiente al estado simplete y el nivel fundamental.

Estudiando los resultados obtenidos por los tres métodos se decide usar los resultados del método de Pople, por cumplir con los teoremas de "pairing".

Calibradas las funciones de onda moleculares, se calculan los índices de reactividades, basándose en las tres aproximaciones que con la teoría de orbitales moleculares se han explicado en el Capítulo IV.

Finalmente de la comparación de los resultados se dan las conclusiones correspondientes.

VI-2) RESULTADOS DEL METODO DE POPLER DEL 1-12-BENZOPERYLENE.

En la figura (VI - 1), se muestra la molécula 1-12-BENZOPERYLENE, donde se indica la ordenación correspondiente de cada carbono.

Al realizarse el cálculo con el método autoconsistente de Pople, para obtener las integrales de resonancia (pp/qq) utilizó la aproximación dada por Mataga (60).

$$(pp/qq) = \frac{1}{a_{cc} + R_{pq}} \quad (VI-1)$$

siendo $a_{cc} = 1.328 \text{ \AA}$

En las integrales de dos centros homonucleares (pp/pp), se utilizó la expresión (III-22),

$$(pp/pp) = I_p - A_p \quad (III-22)$$

Considerando para I_p y A_p los valores dados por Skinner-Prichard (27), considerando que el carbono se encuentra en el estado sp^3 ,

$$\begin{aligned} I_p &= 11.16 \text{ ev} \\ A_p &= 0.03 \text{ ev} \end{aligned} \quad (VI-2)$$

Los elementos de la matriz de Fock (III-17) y (III-18), se calcularon teniendo en cuenta las distancias correspondientes a cada anillo, o sea hasta la exposición meta, pues para distancias mayores a los tres \AA , se consideran poco significativas.

Inicialmente en el proceso de iteración, se calcularon por el método de Hückel las funciones de onda de prueba, que se utilizan como primera interacción. A continuación se calculó las ordenes de unión P_{rs} y las densidades de cargas en cada posición atómicas. Estos valores se reemplazan en las expresiones (III-17 y (III-18), obteniendo posteriormente por diagonalización de la matriz secular las funciones de onda correspondiente a la segunda iteración. El método se continúa hasta que las densidades de carga se aseguran en la cuarta cifra decimal de la unidad. La autoconsistencia se consigue en la octava iteración del proceso. Las diagonalizaciones de la matriz de Fock de cada iteración se consigue mediante el método de eliminación por rotaciones de Jacobi, en el cuál se exige una aproximación del orden de la quinta cifra decimal.

Los resultados obtenidos con este método se presentan en la tabla (VI-2). En ella aparecen las energías orbitales electrónicas y los coeficientes de los orbitales moleculares correspondientes.

Las distancias moleculares se calcularon a partir de algunos valores que se sacaron de la tabla de la "The Chemical Society" (61). El total de las distancia fueron calculadas considerando que el ángulo formado por las uniones de carbono son de 120° . Además se tuvo en cuenta la simetría de la molécula, la cuál pertenece al grupo puntual simétrico C_{2v} . Los valores de las distancias se presentan en tabla (VI-1).

Cabe observar que del cálculo aparecen autovalores positivos, lo que indica que la autoconsistencia conseguida no lo

es suficientemente buena, pero si aceptable. Ya que se puede considerar que debido en parte a la propagación de los errores que se arrastra en los cálculos iterativos.

Los valores de las energías orbitales, cumplen el teorema de "pairing". En forma análoga ocurre con los coeficientes de las funciones de onda moleculares. Púes se observa que el valor medio de las energías es 5.657 (e.v), de manera que el orbital 11 y el orbital 12, se encuentran ubicados simetricamente respecto al valor medio de la energía. En cuanto a los coeficientes de los orbitales por "pairing", se cumple que,

$$C_{N+1, p} = \pm C_{N, p}$$

el signo es + o - si se corresponde o no a la misma representación irreducible.

Para el caso $N + 1 = 12$, $N = 11$, se tiene

$$C_{N+1, 4} = 0.1695$$

$$C_{N, 4} = 0.1695$$

Importa consignar que se realizó varios cálculos variando las distancias en la segunda cifra decimal, observándose que las funciones de onda son muy sensible a tales variaciones.

Los valores de las órdenes de unión y de las densidades de carga en cada posición atómicas se presentan en tabla (VI-3).

VI-3) RESULTADOS DEL METODO DE POPLÉ-SANTRY y DE HOFFMANN DEL 1-12- BENZOPERYLENE.

En los métodos no autoconsistentes de Pople-Santry y el de Hoffmann, se aplicó solamente a los electrones π , púes como la molécula es plana se produce el desacoplamiento entre los orbitales π y sigma. Con lo cuál se puede estudiar separadamente los electrones π y los electrones sigma. Además por el número total de los electrones de valencia, se tendría que trabajar con 110 orbitales moleculares, dimensiones que son prohibitivas para la computadora usada (IBM/360/50, CE3PI). Con el desacoplamiento se pudo trabajar con solo los electrones π , púes forman una matriz de (22 x 22). Mientras que los electrones sigma forman una matriz (88 x 88), que sigue siendo prohibitiva con la computadora usada, razón por la cuál no fueron calculados.

En ambos métodos se usaron las integrales de "overlapping", que fueron calculadas con las expresiones de (V-9) a (V-22),-

Los resultados se muestran en tabla (VI-4).

Del método de Pople-Santry se calculó las energías electrónicas y los coeficientes de las funciones de onda corregidas por las expresiones (III-62) y (III-66) de Chirwing-Coulson (tabla VI-5).

El proceso de diagonalización del determinante secular (III-43), por ser una matriz no simétrica el método matricial de Kuo (62).

Es importante hacer notar que el teorema de "pairing" para las energías y de las funciones de onda moleculares no se cumple. Hecho previsto por la teoría desarrollada en el Capítulo (III). Las densidades de carga y de órdenes de unión se muestran en tabla (VI-6). Observando los valores de las densidades de carga se ve que nos son iguales a la unidad, o sea que existe migración de carga de los electrones π en las posiciones de los carbonos.

Del método de Hoffmann se calculó los elementos de la matriz secular usando las integrales de overlapping para los átomos vecinos. La diagonalización se efectuó con el mismo método que en de Pople-Santry. En tabla (VI-7) se presentan los resultados de las energías orbitales y las correspondientes funciones de onda.

En tabla (VI-8), se muestran las densidades de cargas y de los órdenes de unión. Al igual que en el método de Pople-Santry, las energías y las funciones de ondas no cumplen con los respectivos teoremas de "pairing", de acuerdo lo predice la teoría. En cuanto a las densidades de carga son distintas a la unidad, mostrando un corrimiento similar, en cuanto al sentido de los electrones π como en el método de Pople.

Ambos métodos, por su sencillez de cálculo son apropiados para la determinación geométrica molecular. Para ello se usó la expresión (III-61), que calcula la variación de la energía molecular en función de la disposición atómica en la molécula. Cuando se consigue un mínimo en la energía, ese valor corresponde al de la correcta disposición geométrica de los átomos en la molécula. El de Hoffmann ofrece como el que cumple con valores más aproximados al de Pople, que es el más realístico.

VI-4). CALCULO DE LAS INTEGRALES MOLECULARES DEL 1-12-BENZOPE- RYLENE.

Las integrales moleculares (III-38) y las integrales atómicas (III-39) fueron calculadas usando expresiones dadas en las tablas de Kotani (55) y de Matsen (54).

Para el cálculo de las integrales moleculares de 1, 2 y 3 centros fué necesario construir cuatro matrices topológicas A_1 , A_2 , A_3 y A_4 , de una, dos, tres y dos dimensiones respectivamente. Con ellas se tuvo en cuenta las posiciones orto, para y meta de cada anillo. Con el método no-empírico se calcularon las integrales híbridas, coulombianas y de intercambio, las cuales se muestran en la tabla (VI-9). En el capítulo (V) se ha explicado los distintos casos que se presentan para las integrales atómicas de uno, dos y tres centros. Este método de cálculo es muy dificultoso y complicado cuando se desea aplicar a moléculas grandes y de muchos anillos. El tiempo de cálculo que se requiere para cada tipo de integrales, es de

una hora en la computadora digital GE/650 de la Bull de Y.P.F.

Con las aproximaciones de Pariser-Parr, se tiene un método semi-empírico para el cálculo de las integrales moleculares. Las integrales atómicas de uno, dos y tres centros fueron calculadas con las expresiones (III-24) y (III-25), usando para ello los valores de distancias atómicas del benceno. Los valores numéricos que fueron usados, son los siguientes:

$$\begin{aligned} (pp/pp) &= 10.959 \text{ ev.} \\ (pp/qq) &= 6.895 \text{ ev.} & d &= 1.39 \text{ \AA} \text{ (orto)} \\ (pp/qq) &= 5.682 \text{ ev.} & d &= 2.40 \text{ \AA} \text{ (para)} \\ (pp/qq) &= 4.978 \text{ ev.} & d &= 2.78 \text{ \AA} \text{ (meta) (VI-3)} \end{aligned}$$

Las integrales de intercambio y coulombianas se presentan en tabla (VI-10). Las integrales de cada tipo, fueron calculadas para uno, dos y tres centros. Para el cálculo se utilizaron las cuatro matrices topológicas A1, A2, A3 y A4. Dado que el número de integrales a calcular es mucho menor, hace que este método sea más práctico a usar. Además las integrales atómicas están ajustadas en forma empírica contra valores experimentales del espectro del benceno, razón por la cuál se las puede considerar más ajustadas a la realidad.

Las integrales moleculares cumplen ciertas relaciones, dado que los coeficientes C_{ij} cumplen con el teorema de "pairing" y las integrales atómicas tienen el mismo valor en cada anillo. Sea como ejemplo las integrales coulombianas. Ellas cumplen la relación siguiente,

$$I_{m, m+2} = I_{m-1, m+1}$$

Luego para $m = 11$, se tiene

$$I_{11, 13} = 3.0006 \text{ e.v.}$$

$$I_{10, 12} = 2.9676 \text{ e.v.}$$

Estos valores corresponden a las integrales no-empíricas. Se puede ver que existe cierta diferencia, que se produce por la propagación de los errores de truncación a través del cálculo.

Las integrales semiempíricas coulombianas equivalentes tienen los valores siguientes,

$$J_{11, 13} = 1.6674 \text{ e.v.}$$

$$J_{10, 12} = 1.6674 \text{ e.v.}$$

De la comparación del conjunto de valores, se observa que las integrales semiempíricas cumplen exactamente la relación. En segundo lugar vemos que existe marcada diferencia entre las integrales obtenidas por los dos métodos. Hecho que debe de tenerse en cuenta cuando se desea realizar posteriormente interacción de configuraciones.

VI- 5) CALCULO DE INTERACCION DE CONFIGURACIONES SIMPLEMENTE EXCITADAS DEL 1-12-BENZOPERILENE.

El cálculo de interacción de configuraciones se realizó

usando el método semiempírico de Pople-Pariser-Parr. Ya que de los resultados obtenidos de los niveles de energía usando las integrales no-empíricas, no dan cuenta del espectro electrónico experimental obtenido por Clar (57). Además el cálculo de interacción de configuración por el método no-empírico resulta sumamente complicado y de dudoso éxito, -pués los coeficientes de las funciones de onda son obtenidos por métodos semiempíricos (Pople), de manera que en el cálculo de las integrales se hace necesario un nuevo ajuste semiempírico para que el cálculo tenga mayor aproximación.

La interacción de configuraciones se hizo promoviendo un electrón de unorbital ocupado a un orbital desocupado.- Las expresiones de los elementos de matrices para las configuraciones simpletes y tripletes (III-36) fueron calculadas por Pople (23) y los elementos de matriz se calcularon con la aproximación de Pariser-Parr (III-40). Solamente se hizo interacción de configuraciones usando los resultados -obtenidos por el método de Pople, o sea la matriz de Fock - y los coeficientes y energía de los orbitales correspondientes.

Los niveles de energía de los estados simplete y triplete y las correspondientes coeficientes de configuraciones - se muestran respectivamente en las tablas (VI-11) y (VI-12).

Para el cálculo de las interacciones, se tuvieron en cuenta los cuatro últimos orbitales ocupados y los cuatro - primeros desocupados. Las configuraciones simplemente excitadas (I-10) escritas en forma abreviada son:

siendo $M = 11$

$\psi_1 =$ Estado fundamental	$\psi_{10} = v_1^{M+3}$
$\psi_2 = v_1^{M,M+1}$	$\psi_{11} = v_1^{M,M+4}$
$\psi_3 = v_1^{M,M+2}$	$\psi_{12} = v_1^{M-1,M+3}$
$\psi_4 = v_1^{M-1,M+1}$	$\psi_{13} = v_1^{M-1,M+4}$
$\psi_5 = v_1^{M-1,M+2}$	$\psi_{14} = v_1^{M-2,M+1}$
$\psi_6 = v_1^{M-2,M+3}$	$\psi_{15} = v_1^{M-2,M+2}$
$\psi_7 = v_1^{M-2,M+4}$	$\psi_{16} = v_1^{M-3,M+1}$
$\psi_8 = v_1^{M-3,M+3}$	$\psi_{17} = v_1^{M-3,M+2}$
$\psi_9 = v_1^{M-3,M+4}$	

Para las configuraciones tripletes (I-11), se usaron configuraciones similares.

Con los resultados del método de Pople y la simetría de la molécula (C_{2v}) se puede calcular la representación irreducible que la corresponde a cada nivel electrónico. De acuerdo a lo explicado en el Capítulo II y la tabla de carácter del grupo, se obtiene las siguientes representaciones irreducible para configuraciones simpletes,

Ψ 1	\rightarrow estado fundamental	= A ₁
Ψ 2	(A ₁ x B ₂)	= B ₂
Ψ 3	(A ₁ x A ₁)	= A ₁
Ψ 4	(B ₂ x B ₂)	= A ₁
Ψ 5	(B ₂ x A ₁)	= B ₂
Ψ 6	(B ₂ x A ₁)	= B ₂
Ψ 7	(B ₂ x B ₂)	= A ₁
Ψ 8	(A ₁ x A ₁)	= A ₁
Ψ 9	(A ₁ x B ₂)	= B ₂
Ψ 10	(A ₁ x A ₁)	= A ₁
Ψ 11	(A ₁ x B ₂)	= B ₂
Ψ 12	(B ₂ x A ₁)	= B ₂
Ψ 13	(B ₂ x B ₂)	= A ₁
Ψ 14	(B ₂ x A ₁)	= B ₂
Ψ 15	(B ₂ x A ₁)	= B ₂
Ψ 16	(A ₁ x B ₂)	= B ₂
Ψ 17	(A ₁ x A ₁)	= A ₁

Los términos que aparecen entre paréntesis son los productos directos entre las representaciones irreducibles de los orbitales ocupados y los desocupados que intervienen en el cálculo de los elementos de matriz de la interacción de configuraciones. Para las configuraciones triplete, es analoga que la de los simpletes. Como la función de onda moleculares son aproximación de la correcta, existen ciertos elementos de matriz no-diagonales de interacción de configuraciones, que resultan distintas de cero, aunque sus valores numéricos sean pequeños mediante calculo, se las ha anulado en cumplimiento de las reglas de selección por simetría de grupo. Es de notar que estos términos no-diagonales influyen notablemente en la diagonalización de la matriz, a pesar de que los elementos diagonales son dominantes en sus respectivas filas.

VI-6) ESPECTRO ELECTRONICO DEL 1-12-BENZO PERYLENE.

De los niveles electrónicos de energías correspondientes a los estados simpletes, se calcularon las transiciones con respecto al nivel fundamental, en cumplimiento de las reglas de selección de spin.

Las intensidades de las transiciones electrónicas fueron calculadas con la expresión (II-16) y usando para el cálculo del momento de transición electrónica las expresiones (II-21). En el cálculo de estas últimas integrales fué utilizado la -- aproximación de Baba (63).

Con el objeto de poder establecer la comparación con las intensidades de línea con el espectro experimental, se calculó con la relación de Ruedenberg (58) que vincula las intensidades

de las transiciones electrónicas teóricas con las experimentales, según se ve de la siguiente expresión:

$$\text{Log } f' \approx \text{Log } f + 5 \quad (\text{VI-4})$$

En tabla (VI-12), se muestra el espectro calculado con los espectros experimentales y el calculado por Ruedenberg. De la comparación de los mismos, surge que el espectro calculado da cuenta de las transiciones para bajas y altas energías, existiendo una zona comprendida entre los 3.200 Å a 3.600 Å que no puede ser explicada teóricamente. Los cálculos de Ruedenberg a su vez, muestran mayor deficiencias en altas energías, con la misma zona intermedia de energía sin explicar y con intensidades de líneas muy alejadas de los valores experimentales. Mientras que los valores de intensidades de líneas del cálculo actual mantienen mejor ajuste con los valores experimentales.

VI-7) INDICES DE REACTIVIDAD DEL 1-12-BENZO PERYLENE.

De lo expuesto, se deduce que el método de Pople, es el que mejor se ajusta para el cálculo de las propiedades de la molécula. Sus resultados fueron utilizados en el cálculo de los índices de reactividad.

Los índices calculados son la valencia libre, densidad de electrones de Frontera de Fukui, energía de estabilización de superdeslocalización, de autopolarización y de energía de localización han sido calculados con las expresiones que los definen en el Capítulo (IV).

De todos ellos el que ofrece más dificultades en el cálculo es la energía de localización, pues para cada valor del mismo en cada posición atómica, hay que diagonalizar la matriz reducida de Fock correspondiente. Siendo la matriz reducida, la original de Fock sin la fila y columna correspondiente a la posición del átomo de carbono.

Hoffmann (59), recientemente (1969), ha calculado la valencia libre del 1-12- BENZO PERYLENE. El método de cálculo por el realizado es distinto al de Pople. El obtuvo que la mayor valencia libre se observa en las posiciones;

$$V (1) = 0.4598$$

$$V (2) = 0.4523$$

además el orden de unión calculado es;

$$P_{12} = 0.8209$$

La valencia libre por el método actual, da como resultado el siguiente,

$$V (1) = 0.45998$$

$$V (2) = 0.44941$$

y el orden de unión da,

$$P_{12} = 0.8143$$

En el cálculo actual los mayores valores de la valencia libre se observa en la posición (12).

$$V(12) = 0.46003,$$

además se nota que el orden de unión correspondiente a la unión (11, 12), es;

$$P_{11, 12} = 0.8143$$

que es la posición simétrica a la (1,2) de la molécula. Además se ve que,

$$V(11) = 0.44949$$

En cuanto a los valores de la energía de localización, se ve que la energía de localización, los más bajos valores se obtienen en las posiciones (1), (8), (22, 21, 16, 17, 15) y (12) en sentido creciente.

Por ejemplo para la posición es (1) y (12),

$$L(1) = -34.675 \text{ e.v.}$$

$$L(12) = -37.771 \text{ e.v.}$$

De estos resultados y de acuerdo a lo demostrado por Pullmann, la unión que muestra mayor actividad carcinogénica es la (1-2). Además por la clasificación establecida se puede considerar que esta molécula pertenece a la región K :

De los restantes índices se puede indicar que:

- a) Densidad de frontera de Fukui, la actividad química decreciente está dado en las posiciones (15,22), (1-12), (17,20).
- b) Energía de estabilización, la actividad decreciente en las posiciones (15,2), (1-12-17-20), (2-11).
- c) La autopolarización, el orden decreciente de actividad se manifiesta en las posiciones (15,22), (1-12), (17-20), (2-11).

Los valores obtenidos en cada índice se muestran en la tabla (VI-14), en cada una de las posibilidades electrofílica, radical y nucleofílica. De estos valores se puede comprobar que cumplen las relaciones (IV-15).

CONCLUSIONES

Del examen de los resultados del cálculo de las energías orbitales por los métodos de Pople, Pople-Santry y de Hoffmann (ver figura VI-2) se observa que solamente cumplen con el teorema de "pairing" los resultados del método de Pople. Estos resultados habían sido previstos en la presentación de cada uno de los métodos en el Capítulo III. De manera que los otros métodos son útiles en la determinación de la geometría y densidad de carga de la molécula. Pero dan resultados pocos satisfactorios en el cálculo del espectro electrónico.

De los resultados de la densidad de carga electrónica de cada uno de los métodos, se ve que los del método de Pople cumplen con el teorema de Coulson-Rushbrooke, o sea que para hidrocarburos alternantes la carga de los electrones- π en cada posición atómica es igual a la unidad.

En cuanto a los resultados de los otros dos métodos se observa que existe una migración de carga de los electrones- π en cada átomo de carbono. Estos resultados fueron observados por Hoffmann en otros hidrocarburos. De manera que la carga eléctrica neta en cada posición es distinta de cero. Por lo que estos resultados convierten a la densidad de carga neta en un buen índice de reactividad. En nuestro caso se ve que la carga neta negativa en las posiciones (15) y (17) por el método de Pople-Santry y por el de Hoffmann que la carga es nula en las mismas posiciones. Esto indica que en estas posiciones son propicias al ataque químico electrofílico. Mientras que en las posiciones (3) y (6) se observa la máxima carga neta positiva en ambos métodos, lo que indica la posibilidad de ataque químico nucleofílico. Estos resultados son en parte concordante con los obtenidos por Hoffmann (59).

Las ordenes de unión presentan valores máximos coincidentes en las uniones (1-2) (11-12), (21-22) y (15-16). En los métodos no-autoconsistentes se observa que los valores numéricos son menores que los del método de Pople. Ello es debido en parte a que en ambos métodos no se desprecia el "overlapping".

Comparando los valores de los órdenes de unión con los valores de Hoffmann (59), se observa que el valor máximo del orden de unión de Hoffmann es la unión (1,2),

$$P_{1,2} = 0.8209$$

frente a,

$$P_{12} = 0.8143 \quad \text{Pople}$$

$$P_{12} = 0.7721 \quad \text{Pople-Santry}$$

$$P_{12} = 0.7625 \quad \text{Hoffmann}$$

o sea que los resultados de Pople son más representativos que los de los métodos no-autoconsistente.

Las integrales moleculares calculadas por el método teórico y el método aproximado semiempírico de Pariser-Parr, muestran valores marcadamente diferentes, a pesar que en ambos casos las integrales cumplen con las relaciones características que solo se cumplen en los hidrocarburos alternantes por la propiedad de "pairing". Debido a que las integrales atómicas que se calculan por el método de Pariser-Parr esta basado en una correlación vinculada con datos empíricos del espectro del benceno, se las puede considerar como más representativas que las calculadas teóricamente. Por lo expuesto, en todos los cálculos posteriores se han utilizado las integrales calculadas por vía semiempíricas. .

Como los valores de energías orbitales y sus correspondientes coeficientes de onda cumplen con el teorema de "pairing" los resultados del método autoconsistente, fueron utilizados en el cálculo de interacción de configuraciones simplemente excitadas. El efecto de la interacción de configuraciones sobre los niveles y en particular en el desdoblamiento de los niveles doblemente degenerados se puede apreciar en las figuras (VI-3) y (VI-4) para niveles simpletes y tripletes. Además se puede apreciar que los niveles tripletes aparecen con menor energía que los niveles simpletes, hecho que concuerda con resultados obtenidos en otros hidrocarburos:

De la comparación de los espectros electrónicos con el calculado por Ruedenberg y el medido experimentalmente por Clar. Se puede inferir que el cálculo actual mejora la concordancia para las altas energías. Con respecto a Ruedenberg. En especial se puede mencionar las intensidades de línea. A pesar de que aún queda una zona intermedia de energía sin poder dar cuenta de las transiciones electrónicas obtenidas experimentalmente.

De los resultados obtenidos con los índices de reactividad y de densidad de carga por los tres métodos de cálculo. No se puede establecer comparación experimental, ya que no han sido estudiadas mecanismos de reacción para esta molécula. Solamente queda la posibilidad de indicar como que las posiciones (1), (12), (22) y (20) en orden decrecientes son los más factibles de ataque químico nucleofílico. Mientras que las posiciones susceptibles de ataque químico electrofílico. En estas conclusiones no se tienen en cuenta los valores de la superdeslocalización pues es un índice que sirve para establecer comparaciones con otras moléculas similares.

Hoffmann (59) (1959) obtuvo por cálculo semiempírico, que en las posiciones (1) y (2), con mayor valencialibre y con mayor orden de unión. Resultado en parte coincidente con el //

cálculo actual.

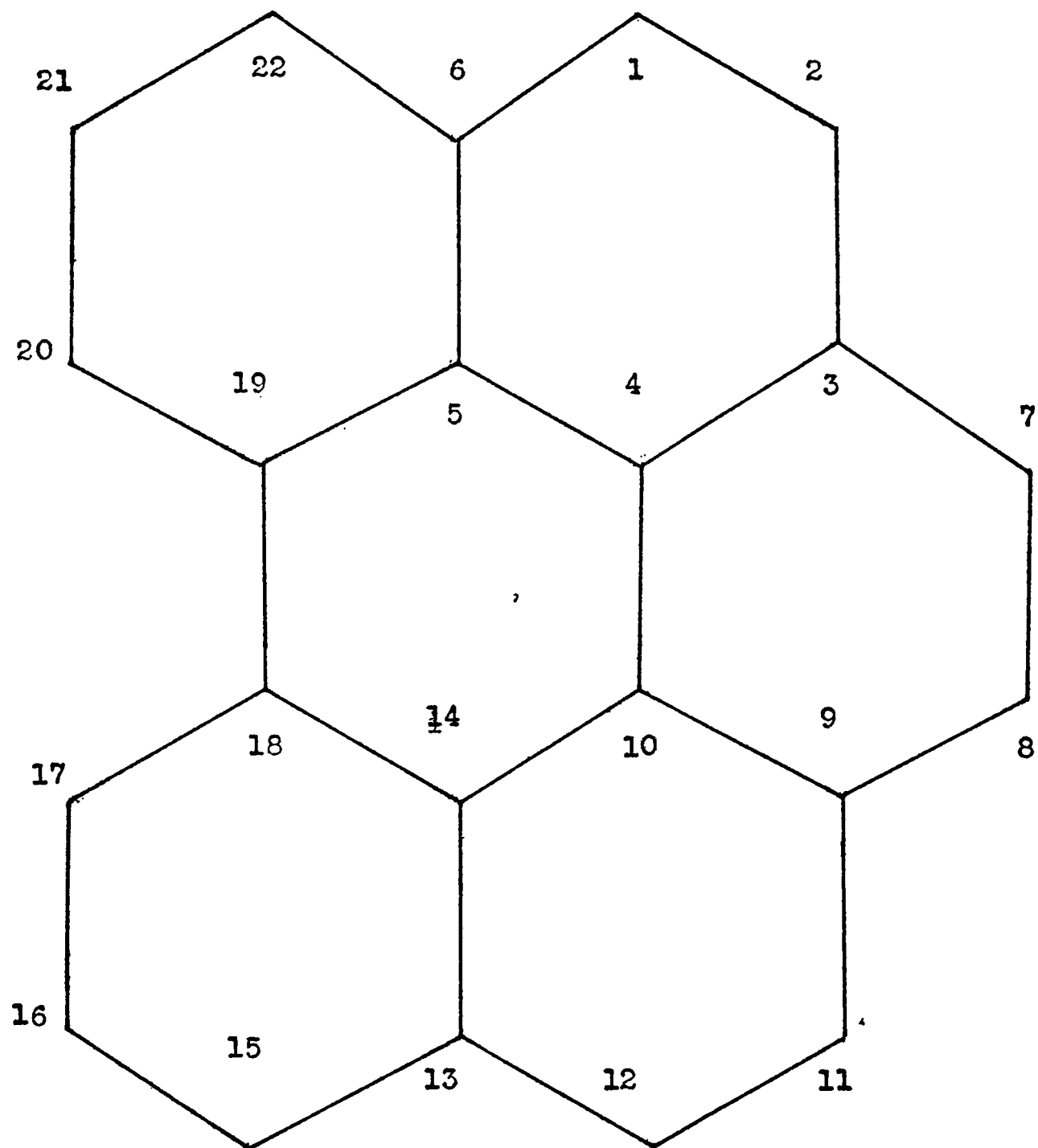
Por lo demostrado por Pullman se puede vaticinar que en estas posiciones (1-2), la molécula puede mostrar mayor actividad canciogénica. Además se la puede considerar que pertenece a la categoría K de moléculas. También Hoffmann indica a (15) y (16) como posiciones con posibilidad de ataque químico. Resultado coincidente con el actual. En cuanto a las posiciones (17) y (20) que de nuestros cálculos se observa que ofrecen posibilidad de ataque químico, sería en parte posible de explicar por ser en estas posiciones donde la molécula rompe la simetría puntual, por faltarle un anillo para formar el CORENE.

TABLA VI - 1DISTANCIAS ATOMICAS DEL 1-12-BENZOPERYLENE

POSICIONES ATOMICAS	DISTANCIAS ATOMICAS Å
1-2	1.3800
2-3	1.4300
3-4	1.4200
4-5	1.4100
5-6	1.4100
1-6	1.4300
3-7	1.4200
7-8	1.4200
8-9	1.4200
9-10	1.4200
4-10	1.4200
9-11	1.4300
11-12	1.3800
12-13	1.4300
13-14	1.4100
10-14	1.4300
13-15	1.400
15-16	1.3800
16-17	1.4300
17-18	1.4200
14-18	1.4300
18-19	1.4200
19-20	1.4200
5-19	1.4100
20-21	1.4300
21-22	1.3800
6-22	1.4000

FIGURA VI-1

1-12-BENZOFIBRYLENE



ITERACION NUMERO 9
F1 110=-.1849F 02 F1 210=-.1331F 02 F1 310=-.1490F 02 F1 410=-.1718F 02 F1 510=-.1714F 02 F1 610=-.1191F 02
F1 710=-.1091F 02 F1 810=-.1094F 02 F1 910=-.1018F 02 F1 1010=-.9888F 02 F1 1110=-.9074F 02 F1 1210=-.9119F 02
F1 1310=-.2308F 02 F1 1410=-.1051F 02 F1 1510=-.0571F 02 F1 1610=-.6784F 02 F1 1710=-.1121F 02 F1 1810=-.6.4488F 02
F1 1910=-.0.8984F 02 F1 2010=-.2242F 02 F1 2110=-.2421F 02 F1 2210=-.3.747F 02 F1 2310=-.0.11
C1 1 11=0.1849F 00 C1 1 21=0.1331F 00 C1 1 31=0.1490F 00 C1 1 41=0.1718F 00 C1 1 51=0.1714F 00 C1 1 61=0.1191F 00
C1 1 71=0.1091F 00 C1 1 81=0.1094F 00 C1 1 91=0.1018F 00 C1 1 101=0.9888F 00 C1 1 111=0.9074F 00 C1 1 121=0.9119F 00
C1 1 131=0.2308F 00 C1 1 141=0.1051F 00 C1 1 151=0.0571F 00 C1 1 161=0.6784F 00 C1 1 171=0.1121F 00 C1 1 181=0.6.4488F 00
C1 1 191=0.0.8984F 00 C1 1 201=0.2242F 00 C1 1 211=0.2421F 00 C1 1 221=0.3.747F 00 C1 1 231=0.0.11

AUTOVALORES

C1 1 71=0.1511E	00	C1 1 81=0.1509E	00	C1 1 91=0.2809E	00	C1 1101=0.3313E	00	C1 1111=0.1463E	00	C1 1121=0.1349E	00
C1 1131=0.2171E	00	C1 1141=0.3009E	00	C1 1151=0.3229E	00	C1 1161=0.1057E	00	C1 1171=0.1504E	00	C1 1181=0.2758E	00
C1 1191=0.2758E	00	C1 1201=0.1509E	00	C1 1211=0.0702E	00	C1 1221=0.1220E	00	C1 2 11=0.2009E	00	C1 2 21=0.2094E	00
C1 2 31=0.1804E	00	C1 2 41=0.1137E	00	C1 2 51=0.2809E	00	C1 2 61=0.3472E	00	C1 2 71=0.5455E-01	00	C1 2 81=0.6.066E-01	00
C1 2 91=0.1827E	00	C1 2101=0.1492E	00	C1 2111=0.2809E	00	C1 2121=0.2613E	00	C1 2131=0.3468E	00	C1 2141=0.2757E	00
C1 2151=0.2529E	00	C1 2161=0.1862E	00	C1 2171=0.0891E	00	C1 2181=0.1313E	00	C1 2191=0.1712E	00	C1 2201=0.1421E	00
C1 2211=0.1860E	00	C1 2221=0.2522E	00	C1 3 11=0.4899E-01	00	C1 3 21=0.1964E	00	C1 3 31=0.3134E	00	C1 3 41=0.1722E	00
C1 3 51=0.1127E	00	C1 3 61=0.9420E-01	00	C1 3 71=0.4899E-01	00	C1 3 81=0.3142E	00	C1 3 91=0.3124E	00	C1 3101=0.1769E	00
C1 3111=0.1794E	00	C1 3121=0.5032E-01	00	C1 3131=0.0744E-01	00	C1 3141=0.1134E	00	C1 3151=0.1292E	00	C1 3161=0.1892E	00
C1 3171=0.2479E	00	C1 3181=0.3141E	00	C1 3191=0.0892E	00	C1 3201=0.2467E	00	C1 3211=0.1400E	00	C1 3221=0.1289E	00
C1 4 11=0.3296E	00	C1 4 21=0.2089E	00	C1 4 31=0.4488E-01	00	C1 4 41=0.2110E	00	C1 4 51=0.9097E-01	00	C1 4 61=0.3145E	00
C1 4 71=0.3667E-01	00	C1 4 81=0.3774E-01	00	C1 4 91=0.4488E-01	00	C1 4101=0.2115E	00	C1 4111=0.2653E	00	C1 4121=0.3270E	00
C1 4131=0.9137E	00	C1 4141=0.9554E-01	00	C1 4151=0.4830E	00	C1 4161=0.1606E	00	C1 4171=0.4022E-01	00	C1 4181=0.2537E	00
C1 4191=0.2546E	00	C1 4201=0.8209E-01	00	C1 4211=0.1599E	00	C1 4221=0.3199E	00	C1 5 11=0.1774E	00	C1 5 21=0.3084E	00
C1 5 31=0.3313E	00	C1 5 41=0.1126E	00	C1 5 51=0.4230E-01	00	C1 5 61=0.5313E-01	00	C1 5 71=0.1194E	00	C1 5 81=0.3134E	00
C1 5 91=0.3308E	00	C1 5101=0.1110E	00	C1 5111=0.3802E	00	C1 5121=0.1805E	00	C1 5131=0.5057E-01	00	C1 5141=0.3307E-01	00
C1 5151=0.2236E	00	C1 5161=0.3102E	00	C1 5171=0.2872E	00	C1 5181=0.1111E	00	C1 5191=0.1089E	00	C1 5201=0.2695E	00
C1 5211=0.3115E	00	C1 5221=0.2261E	00	C1 6 11=0.5806E-01	00	C1 6 21=0.4937E-01	00	C1 6 31=0.1099E	00	C1 6 41=0.2783E	00
C1 6 51=0.2209E	00	C1 6 61=0.1733E	00	C1 6 71=0.4823E	00	C1 6 81=0.4125E	00	C1 6 91=0.1102E	00	C1 6101=0.2775E	00
C1 6111=0.4433E-01	00	C1 6121=0.5152E-01	00	C1 6131=0.1709E	00	C1 6141=0.2200E	00	C1 6151=0.5715E-01	00	C1 6161=0.2513E	00
C1 6171=0.2712E	00	C1 6181=0.1311E	00	C1 6191=0.1802E	00	C1 6201=0.2710E	00	C1 6211=0.2519E	00	C1 6221=0.5811E-01	00
C1 7 11=0.1949E	00	C1 7 21=0.6422E-01	00	C1 7 31=0.3871E	00	C1 7 41=0.1505E	00	C1 7 51=0.5228E-01	00	C1 7 61=0.3302E	00
C1 7 71=0.1409E	00	C1 7 81=0.1399E	00	C1 7 91=0.3871E	00	C1 7101=0.1513E	00	C1 7111=0.6430E-01	00	C1 7121=0.1947E	00
C1 7131=0.3300E	00	C1 7141=0.5229E-01	00	C1 7151=0.1832E	00	C1 7161=0.1909E	00	C1 7171=0.3480E	00	C1 7181=0.1623E	00
C1 7191=0.1622E	00	C1 7201=0.3481E	00	C1 7211=0.1841E	00	C1 7221=0.1131E	00	C1 8 11=0.1959E	00	C1 8 21=0.2384E	00
C1 8 31=0.1358E-01	00	C1 8 41=0.2030E	00	C1 8 51=0.4541E	00	C1 8 61=0.6924E-01	00	C1 8 71=0.5572E-02	00	C1 8 81=0.4581E-02	00
C1 8 91=0.1330E-01	00	C1 8101=0.2058E	00	C1 8111=0.2602E	00	C1 8121=0.1978E	00	C1 8131=0.6940E-01	00	C1 8141=0.4551E	00
C1 8151=0.1969E	00	C1 8161=0.2522E	00	C1 8171=0.3594E-01	00	C1 8181=0.2156E	00	C1 8191=0.2157E	00	C1 8201=0.3616E-01	00
C1 8211=0.2524E	00	C1 8221=0.1971E	00	C1 9 11=0.3925E	00	C1 9 21=0.2727E	00	C1 9 31=0.3501E-01	00	C1 9 41=0.2721E-01	00
C1 9 51=0.2706E-01	00	C1 9 61=0.3118E-02	00	C1 9 71=0.2047E-01	00	C1 9 81=0.2086E-01	00	C1 9 91=0.3507E-01	00	C1 9101=0.2713E	00
C1 9111=0.2719E	00	C1 9121=0.3019E	00	C1 9131=0.7637E-02	00	C1 9141=0.2881E-01	00	C1 9151=0.3061E	00	C1 9161=0.2401E	00
C1 9171=0.1525E-02	00	C1 9181=0.2850E	00	C1 9191=0.2840E	00	C1 9201=0.1481E-02	00	C1 9211=0.2891E	00	C1 9221=0.3052E	00
C1 10 11=0.8799E-01	00	C1 10 21=0.2972E	00	C1 10 31=0.1353E	00	C1 10 41=0.1948E	00	C1 10 51=0.2131E	00	C1 10 61=0.2726E	00
C1 10 71=0.3804E	00	C1 10 81=0.3806E	00	C1 10 91=0.1849E	00	C1 10101=0.1948E	00	C1 10111=0.2572E	00	C1 10121=0.8824E-01	00
C1 10131=0.2721E	00	C1 10141=0.2132E	00	C1 10151=0.8043E-01	00	C1 10161=0.1942E	00	C1 10171=0.1941E	00	C1 10181=0.4732E-01	00
C1 10191=0.4749E-01	00	C1 10201=0.1944E	00	C1 10211=0.1844E	00	C1 10221=0.6055E-01	00	C1 11 11=0.3021E	00	C1 11 21=0.1940E	00
C1 11 31=0.2464E	00	C1 11 41=0.1695E	00	C1 11 51=0.2252E-01	00	C1 11 61=0.5814E-01	00	C1 11 71=0.1473E	00	C1 11 81=0.1472E	00
C1 11 91=0.2464E	00	C1 11101=0.1692E	00	C1 11111=0.1898E	00	C1 11121=0.3030E	00	C1 11131=0.5795E-01	00	C1 11141=0.2054E-01	00
C1 11151=0.3244E	00	C1 11161=0.1030E	00	C1 11171=0.2846E	00	C1 11181=0.2422E	00	C1 11191=0.2423E	00	C1 11201=0.2847E	00
C1 11211=0.1030E	00	C1 11221=0.3245E	00	C1 12 11=0.3031E	00	C1 12 21=0.1940E	00	C1 12 31=0.2464E	00	C1 12 41=0.1695E	00
C1 12 51=0.2254E-01	00	C1 12 61=0.5811E-01	00	C1 12 71=0.1473E	00	C1 12 81=0.1472E	00	C1 12 91=0.2464E	00	C1 12101=0.1692E	00
C1 12111=0.1938E	00	C1 12121=0.3029E	00	C1 12131=0.5795E-01	00	C1 12141=0.2254E-01	00	C1 12151=0.2464E	00	C1 12161=0.1692E	00
C1 12171=0.2464E	00	C1 12181=0.2422E	00	C1 12191=0.2423E	00	C1 12201=0.2847E	00	C1 12211=0.1030E	00	C1 12221=0.3245E	00
C1 13 11=0.8795E-01	00	C1 13 21=0.2972E	00	C1 13 31=0.1353E	00	C1 13 41=0.1949E	00	C1 13 51=0.2131E	00	C1 13 61=0.2726E	00
C1 13 71=0.3804E	00	C1 13 81=0.3806E	00	C1 13 91=0.1849E	00	C1 13101=0.1949E	00	C1 13111=0.2972E	00	C1 13121=0.8824E-01	00
C1 13131=0.2721E	00	C1 13141=0.2132E	00	C1 13151=0.8043E-01	00	C1 13161=0.1942E	00	C1 13171=0.1941E	00	C1 13181=0.4732E-01	00
C1 13191=0.4749E-01	00	C1 13201=0.1944E	00	C1 13211=0.1844E	00	C1 13221=0.6055E-01	00	C1 14 11=0.3021E	00	C1 14 21=0.2727E	00
C1 14 31=0.3506E-01	00	C1 14 41=0.2727E	00	C1 14 51=0.2464E-01	00	C1 14 61=0.3115E-02	00	C1 14 71=0.2089E-01	00	C1 14 81=0.2094E-01	00
C1 14 91=0.3506E-01	00	C1 14101=0.2713E	00	C1 14111=0.2719E	00	C1 14121=0.3018E	00	C1 14131=0.3018E-02	00	C1 14141=0.2713E	00
C1 14151=0.3061E	00	C1 14161=0.2901E	00	C1 14171=0.1647E-02	00	C1 14181=0.2451E	00	C1 14191=0.2440E	00	C1 14201=0.1509E-02	00
C1 14211=0.2899E	00	C1 14221=0.3051E	00	C1 15 11=0.1959E	00	C1 15 21=0.2394E	00	C1 15 31=0.1353E-01	00	C1 15 41=0.2024E	00
C1 15 51=0.4541E	00	C1 15 61=0.6933E-01	00	C1 15 71=0.5560E-02	00	C1 15 81=0.4591E-02	00	C1 15 91=0.1330E-01	00	C1 15101=0.2058E	00
C1 15111=0.2403E	00	C1 15121=0.1974E	00	C1 15131=0.4069E-01	00	C1 15141=0.4555E	00	C1 15151=0.1966E	00	C1 15161=0.2522E	00
C1 15171=0.3594E-01	00	C1 15181=0.2156E	00	C1 15191=0.2157E	00	C1 15201=0.3617E-01	00	C1 15211=0.2524E	00	C1 15221=0.1971E	00
C1 16 11=0.1948E	00	C1 16 21=0.6422E-01	00	C1 16 31=0.3871E	00	C1 16 41=0.1505E	00	C1 16 51=0.5228E-01	00	C1 16 61=0.3302E	00
C1 16 71=0.1409E	00	C1 16 81=0.1399E	00	C1 16 91=0.3871E	00	C1 16101=0.1513E	00	C1 16111=0.6430E-01	00	C1 16121=0.1947E	00
C1 16131=0.3300E	00	C1 16141=0.5229E-01	00	C1 16151=0.1832E	00	C1 16161=0.1909E	00	C1 16171=0.3480E	00	C1 16181=0.1623E	00
C1 16191=0.1622E	00	C1 16201=0.3481E	00	C1 16211=0.1841E	00	C1 16221=0.1131E	00	C1 17 11=0.1959E	00	C1 17 21=0.4477E-01	00
C1 17 31=0.1099E	00	C1 17 41=0.2783E	00	C1 17 51=0.2209E	00	C1 17 61=0.1733E	00	C1 17 71=0.4123E	00	C1 17 81=0.4123E	00
C1 17 91=0.1102E	00	C1 17101=0.2775E	00	C1 17111=0.4488E-01	00	C1 17121=0.5196E-01	00	C1 17131=0.1739E	00	C1 17141=0.2209E	00
C1 17151=0.5719E-01	00	C1 17161=0.2537E	00	C1 17171=0.2712E	00	C1 17181=0.1130E	00	C1 17191=0.1201E	00	C1 17201=0.2713E	00
C1 17211=0.2519E	00	C1 17221=0.5413E-01	00	C1 18 11=0.1799E	00	C1 18 21=0.2097E	00	C1 18 31=0.3127E	00	C1 18 41=0.1126E	00
C1 18 51=0.3232E-01	00	C1 18 61=0.4294E-01	00	C1 18 71=0.1194E	00	C1 18 81=0.1190E	00	C1 18 91=0.3204E	00	C1 18101=0.1111E	00
C1 18111=0.9101E	00	C1 18121=0.1803E	00	C1 18131=0.5071E-01	00	C1 18141=0.3431E-01	00	C1 18151=0.2239E	00	C1 18161=0.3104E	00
C1 18171=0.2702E	00	C1 18181=0.1109E	00	C1 18191=0.1020E	00	C1 18201=0.2455E	00	C1 18211=0.3114E	00	C1 18221=0.2759E	00
C1 19 11=0.3296E	00	C1 19 21=0.2089E	00	C1 19 31=0.4488E-01	00	C1 19 41=0.2110E	00	C1 19 51=0.9097E-01	00	C1 19 61=0.3145E	00
C1 19 71=0.3667E-01	00	C1 19 81=0.3774E-01	00	C1 19 91=0.4488E-01	00	C1 19101=0.2115E	00	C1 19111=0.2653E	00	C1 19121=0.3270E	00
C1 19131=0.9137E	00	C1 19141=0.9554E-01	00	C1 19151=0.4830E	00	C1 19161=0.1606E	00	C1 19171=0.4022E-01	00	C1 19181=0.2537E	00

TABLA VI - 3
METODO DE POPIE
DENSIDADES DE CARGA Y ORDENES DE UNION EN EL 1-12-BENZOPERYLENE
DENSIDADES DE CARGA

Atomo	1	2	3	4	5	6	7	8
	1.000	.9999	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
9	10	11	12	13	14	15	16	17
1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.9999	1.000
18	19	20	21	22				
1.000	1.000	1.000	0.9999	1.000				

ORDENES DE UNION

<u>POSICIONES ATOMICAS</u>	<u>ORDENES DE UNION</u>	<u>POSICIONES ATOMICAS</u>	<u>ORDENES DE UNION</u>
1-2	.8143	13-14	.5789
2-3	.4683	10-14	.4622
3-4	.6018	13-15	.5678
4-5	.4626	15-16	.7138
5-6	.5781	16-17	.6261
1-6	.4577	17-18	.6644
3-7	.5297	14-18	.5387
7-8	.7632	18-19	.3563
9-10	.6021	19-20	.6638
4-10	.5004	5-19	.5394
9-11	.4681	20-21	.6265
11-12	.8144	21-22	.7135
12-13	.4576	6-22	.5682

TABLA VI-1

INTEGRALES DE OVERLAPPING USANDO LAS EXPRESIONES DE MULTI-

KEN (29) PARA EL 1-12-BENZOPERYLENE.

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

(1 1)= 0.0	(1 2)= 0.25266E 00	(1 3)= 0.33317E-01	(1 4)= 0.14073E-01	(1 5)= 0.31536E-01	(1 6)= 0.23224E 0
1 7)= 0.0	(1 8)= 0.0	(1 9)= 0.0	(1 10)= 0.0	(1 11)= 0.0	(1 12)= 0.0
1 13)= 0.0	(1 14)= 0.0	(1 15)= 0.0	(1 16)= 0.0	(1 17)= 0.0	(1 18)= 0.0
1 19)= 0.0	(1 20)= 0.0	(1 21)= 0.0	(1 22)= 0.32120E-01	(2 1)= 0.25266E 00	(2 2)= 0.0
2 3)= 0.23224E 00	(2 4)= 0.30961E-01	(2 5)= 0.78656E-01	(2 6)= 0.33317E-01	(2 7)= 0.30395E-01	(2 8)= 0.0
2 9)= 0.0	(2 10)= 0.0	(2 11)= 0.0	(2 12)= 0.0	(2 13)= 0.0	(2 14)= 0.0
2 15)= 0.0	(2 16)= 0.0	(2 17)= 0.0	(2 18)= 0.0	(2 19)= 0.0	(2 20)= 0.0
2 21)= 0.0	(2 22)= 0.0	(3 1)= 0.33317E-01	(3 2)= 0.23224E 00	(3 3)= 0.0	(3 4)= 0.23622E 00
3 5)= 0.32123E-01	(3 6)= 0.14305E-01	(3 7)= 0.23224E 00	(3 8)= 0.30396E-01	(3 9)= 0.13165E-01	(3 10)= 0.31537E-01
3 11)= 0.0	(3 12)= 0.0	(3 13)= 0.0	(3 14)= 0.0	(3 15)= 0.0	(3 16)= 0.0
3 17)= 0.0	(3 18)= 0.0	(3 19)= 0.0	(3 20)= 0.0	(3 21)= 0.0	(3 22)= 0.0
4 1)= 0.14073E-01	(4 2)= 0.30961E-01	(4 3)= 0.23622E 00	(4 4)= 0.0	(4 5)= 0.24025E 00	(4 6)= 0.32720E-01
4 7)= 0.30961E-01	(4 8)= 0.13535E-01	(4 9)= 0.31246E-01	(4 10)= 0.23622E 00	(4 11)= 0.0	(4 12)= 0.0
4 13)= 0.0	(4 14)= 0.31247E-01	(4 15)= 0.0	(4 16)= 0.0	(4 17)= 0.0	(4 18)= 0.13535E-01
4 19)= 0.32268E-01	(4 20)= 0.0	(4 21)= 0.0	(4 22)= 0.0	(5 1)= 0.31536E-01	(5 2)= 0.78656E-01
5 3)= 0.32123E-01	(5 4)= 0.24025E 00	(5 5)= 0.0	(5 6)= 0.24025E 00	(5 7)= 0.0	(5 8)= 0.0
5 9)= 0.0	(5 10)= 0.32123E-01	(5 11)= 0.0	(5 12)= 0.0	(5 13)= 0.0	(5 14)= 0.13686E-01
5 15)= 0.0	(5 16)= 0.0	(5 17)= 0.0	(5 18)= 0.31536E-01	(5 19)= 0.23720E 00	(5 20)= 0.31389E-01
5 21)= 0.13629E-01	(5 22)= 0.33326E-01	(6 1)= 0.23224E 00	(6 2)= 0.33317E-01	(6 3)= 0.14305E-01	(6 4)= 0.32720E-01
6 5)= 0.24025E 00	(6 6)= 0.0	(6 7)= 0.0	(6 8)= 0.0	(6 9)= 0.0	(6 10)= 0.0
6 11)= 0.0	(6 12)= 0.0	(6 13)= 0.0	(6 14)= 0.0	(6 15)= 0.0	(6 16)= 0.0
6 17)= 0.0	(6 18)= 0.0	(6 19)= 0.32268E-01	(6 20)= 0.13858E-01	(6 21)= 0.33944E-01	(6 22)= 0.24433E 00
7 1)= 0.0	(7 2)= 0.30395E-01	(7 3)= 0.23224E 00	(7 4)= 0.30961E-01	(7 5)= 0.0	(7 6)= 0.0
7 7)= 0.0	(7 8)= 0.23225E 00	(7 9)= 0.30396E-01	(7 10)= 0.13536E-01	(7 11)= 0.0	(7 12)= 0.0
7 13)= 0.0	(7 14)= 0.0	(7 15)= 0.0	(7 16)= 0.0	(7 17)= 0.0	(7 18)= 0.0
7 19)= 0.0	(7 20)= 0.0	(7 21)= 0.0	(7 22)= 0.0	(8 1)= 0.0	(8 2)= 0.0
8 3)= 0.30396E-01	(8 4)= 0.13535E-01	(8 5)= 0.0	(8 6)= 0.0	(8 7)= 0.23225E 00	(8 8)= 0.0
8 9)= 0.23421E 00	(8 10)= 0.30958E-01	(8 11)= 0.30959E-01	(8 12)= 0.0	(8 13)= 0.0	(8 14)= 0.0
8 15)= 0.0	(8 16)= 0.0	(8 17)= 0.0	(8 18)= 0.0	(8 19)= 0.0	(8 20)= 0.0
8 21)= 0.0	(8 22)= 0.0	(9 1)= 0.0	(9 2)= 0.0	(9 3)= 0.13165E-01	(9 4)= 0.31246E-01
9 5)= 0.0	(9 6)= 0.0	(9 7)= 0.30396E-01	(9 8)= 0.23421E 00	(9 9)= 0.0	(9 10)= 0.23421E 00
9 11)= 0.23422E 00	(9 12)= 0.0	(9 13)= 0.13460E-01	(9 14)= 0.30959E-01	(9 15)= 0.0	(9 16)= 0.0
9 17)= 0.0	(9 18)= 0.0	(9 19)= 0.0	(9 20)= 0.0	(9 21)= 0.0	(9 22)= 0.0
10 1)= 0.0	(10 2)= 0.0	(10 3)= 0.31537E-01	(10 4)= 0.23622E 00	(10 5)= 0.32123E-01	(10 6)= 0.0
10 7)= 0.13536E-01	(10 8)= 0.30958E-01	(10 9)= 0.23421E 00	(10 10)= 0.0	(10 11)= 0.30959E-01	(10 12)= 0.13460E-01
10 13)= 0.30959E-01	(10 14)= 0.23422E 00	(10 15)= 0.0	(10 16)= 0.0	(10 17)= 0.0	(10 18)= 0.30959E-01
10 19)= 0.13460E-01	(10 20)= 0.0	(10 21)= 0.0	(10 22)= 0.0	(11 1)= 0.0	(11 2)= 0.0
11 3)= 0.0	(11 4)= 0.0	(11 5)= 0.0	(11 6)= 0.0	(11 7)= 0.0	(11 8)= 0.30959E-01
11 9)= 0.23422E 00	(11 10)= 0.30959E-01	(11 11)= 0.0	(11 12)= 0.23422E 00	(11 13)= 0.30959E-01	(11 14)= 0.13460E-01
11 15)= 0.0	(11 16)= 0.0	(11 17)= 0.0	(11 18)= 0.0	(11 19)= 0.0	(11 20)= 0.0
11 21)= 0.0	(11 22)= 0.0	(12 1)= 0.0	(12 2)= 0.0	(12 3)= 0.0	(12 4)= 0.0
12 5)= 0.0	(12 6)= 0.0	(12 7)= 0.0	(12 8)= 0.0	(12 9)= 0.0	(12 10)= 0.13460E-01
12 11)= 0.23422E 00	(12 12)= 0.0	(12 13)= 0.23421E 00	(12 14)= 0.30959E-01	(12 15)= 0.30959E-01	(12 16)= 0.0
12 17)= 0.0	(12 18)= 0.0	(12 19)= 0.0	(12 20)= 0.0	(12 21)= 0.0	(12 22)= 0.0
13 1)= 0.0	(13 2)= 0.0	(13 3)= 0.0	(13 4)= 0.0	(13 5)= 0.0	(13 6)= 0.0
13 7)= 0.0	(13 8)= 0.0	(13 9)= 0.13460E-01	(13 10)= 0.30959E-01	(13 11)= 0.30959E-01	(13 12)= 0.23421E 00
13 13)= 0.0	(13 14)= 0.23421E 00	(13 15)= 0.23422E 00	(13 16)= 0.30959E-01	(13 17)= 0.13460E-01	(13 18)= 0.30959E-01
13 19)= 0.0	(13 20)= 0.0	(13 21)= 0.0	(13 22)= 0.0	(14 1)= 0.0	(14 2)= 0.0
14 3)= 0.0	(14 4)= 0.31247E-01	(14 5)= 0.13686E-01	(14 6)= 0.0	(14 7)= 0.0	(14 8)= 0.0
14 9)= 0.30959E-01	(14 10)= 0.23422E 00	(14 11)= 0.13460E-01	(14 12)= 0.30959E-01	(14 13)= 0.23421E 00	(14 14)= 0.0
14 15)= 0.30959E-01	(14 16)= 0.13460E-01	(14 17)= 0.30959E-01	(14 18)= 0.23422E 00	(14 19)= 0.30959E-01	(14 20)= 0.0
14 21)= 0.0	(14 22)= 0.0	(15 1)= 0.0	(15 2)= 0.0	(15 3)= 0.0	(15 4)= 0.0
15 5)= 0.0	(15 6)= 0.0	(15 7)= 0.0	(15 8)= 0.0	(15 9)= 0.0	(15 10)= 0.0
15 11)= 0.0	(15 12)= 0.30959E-01	(15 13)= 0.23422E 00	(15 14)= 0.30959E-01	(15 15)= 0.0	(15 16)= 0.23422E 00
15 17)= 0.0	(15 18)= 0.13460E-01	(15 19)= 0.0	(15 20)= 0.0	(15 21)= 0.0	(15 22)= 0.0
16 1)= 0.0	(16 2)= 0.0	(16 3)= 0.0	(16 4)= 0.0	(16 5)= 0.0	(16 6)= 0.0
16 7)= 0.0	(16 8)= 0.0	(16 9)= 0.0	(16 10)= 0.0	(16 11)= 0.0	(16 12)= 0.0
16 13)= 0.30959E-01	(16 14)= 0.13460E-01	(16 15)= 0.23422E 00	(16 16)= 0.0	(16 17)= 0.23422E 00	(16 18)= 0.30960E-01
16 19)= 0.0	(16 20)= 0.0	(16 21)= 0.0	(16 22)= 0.0	(17 1)= 0.0	(17 2)= 0.0
17 3)= 0.0	(17 4)= 0.0	(17 5)= 0.0	(17 6)= 0.0	(17 7)= 0.0	(17 8)= 0.0
17 9)= 0.0	(17 10)= 0.0	(17 11)= 0.0	(17 12)= 0.0	(17 13)= 0.13460E-01	(17 14)= 0.30959E-01
17 15)= 0.0	(17 16)= 0.23422E 00	(17 17)= 0.0	(17 18)= 0.23422E 00	(17 19)= 0.30960E-01	(17 20)= 0.13460E-01
17 21)= 0.0	(17 22)= 0.0	(18 1)= 0.0	(18 2)= 0.0	(18 3)= 0.0	(18 4)= 0.13535E-01
18 5)= 0.31533E-01	(18 6)= 0.0	(18 7)= 0.0	(18 8)= 0.0	(18 9)= 0.0	(18 10)= 0.30959E-01
18 11)= 0.0	(18 12)= 0.0	(18 13)= 0.30959E-01	(18 14)= 0.23422E 00	(18 15)= 0.13460E-01	(18 16)= 0.30960E-01
18 17)= 0.23422E 00	(18 18)= 0.0	(18 19)= 0.23422E 00	(18 20)= 0.30960E-01	(18 21)= 0.0	(18 22)= 0.0
19 1)= 0.0	(19 2)= 0.0	(19 3)= 0.0	(19 4)= 0.32268E-01	(19 5)= 0.23720E 00	(19 6)= 0.32268E-01
19 7)= 0.0	(19 8)= 0.0	(19 9)= 0.0	(19 10)= 0.13460E-01	(19 11)= 0.0	(19 12)= 0.0
19 13)= 0.0	(19 14)= 0.30959E-01	(19 15)= 0.0	(19 16)= 0.0	(19 17)= 0.30960E-01	(19 18)= 0.23422E 00
19 19)= 0.0	(19 20)= 0.23422E 00	(19 21)= 0.30960E-01	(19 22)= 0.14368E-01	(20 1)= 0.0	(20 2)= 0.0
20 3)= 0.0	(20 4)= 0.0	(20 5)= 0.31388E-01	(20 6)= 0.13858E-01	(20 7)= 0.0	(20 8)= 0.0
20 9)= 0.0	(20 10)= 0.0	(20 11)= 0.0	(20 12)= 0.0	(20 13)= 0.0	(20 14)= 0.0
20 15)= 0.0	(20 16)= 0.0	(20 17)= 0.13460E-01	(20 18)= 0.30960E-01	(20 19)= 0.23422E 00	(20 20)= 0.0
20 21)= 0.23422E 00	(20 22)= 0.32418E-01	(21 1)= 0.0	(21 2)= 0.0	(21 3)= 0.0	(21 4)= 0.0
21 5)= 0.13629E-01	(21 6)= 0.33944E-01	(21 7)= 0.0	(21 8)= 0.0	(21 9)= 0.0	(21 10)= 0.0
21 11)= 0.0	(21 12)= 0.0	(21 13)= 0.0	(21 14)= 0.0	(21 15)= 0.0	(21 16)= 0.0
21 17)= 0.0	(21 18)= 0.0	(21 19)= 0.30960E-01	(21 20)= 0.23422E 00	(21 21)= 0.0	(21 22)= 0.24433E 00
22 1)= 0.32120E-01	(22 2)= 0.0	(22 3)= 0.0	(22 4)= 0.0	(22 5)= 0.33326E-01	(22 6)= 0.24433E 00
22 7)= 0.0	(22 8)= 0.0	(22 9)= 0.0	(22 10)= 0.0	(22 11)= 0.0	(22 12)= 0.0
22 13)= 0.0	(22 14)= 0.0	(22 15)= 0.0	(22 16)= 0.0	(22 17)= 0.0	(22 18)= 0.0
22 19)= 0.14368E-01	(22 20)= 0.32418E-01	(22 21)= 0.24433E 00	(22 22)= 0.0		

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Table with multiple columns of numerical values, likely representing data points for a scientific study. The table is organized in a grid-like format with rows and columns of values.

TABLA VI-5

METODO DE POPLE-SANTRY, 1-12-BENZO-
PERYLENE.AUTOVECTORES.AUTOVALORES

STORES

ORES

AUT

TABLA (VI - 6)METODO DE POPLÉ - SANTRYDENSIDAD DE CARGA Y ORDENES DE UNION EN EL 1-12-BENZOPERYLENEDENSIDAD DE CARGA *

Atomo	11	2	3	4	5	6	7
	.98427	.97967	.94633	.97483	.99120	.94526	.97064
8	9	10	11	12	13	14	15
.99723	.99611	.98864	.99247	.99749	.99998	.99696	1.0001
16	17	18	19	20	21	22	
1.0000	1.0001	.99995	.98580	1.0000	1.0000	.99863	

ORDENES DE UNION †

<u>POSICIONES ATOMICAS</u>	<u>ORDENES DE UNION</u>	<u>POSICIONES ATOMICAS</u>	<u>ORDENES DE UNION</u>
1-2	.77211	13-14	.54423
2-3	.45876	10-14	.50144
3-4	.52367	13-15	.57752
4-5	.50905	15-16	.70096
5-6	.51413	16-17	.63288
1-6	.45932	17-18	.63895
3-7	.52975	14-18	.53099
7-8	.71535	18-19	.41409
9-10	.54559	19-20	.63307
4-10	.51318	5-19	.53469
9-11	.49844	20-21	.63537
11-12	.78032	21-22	.69720
12-13	.49080	6-22	.56004

* SE USO LAS EXPRESIONES DE CORRECCION DE CHIRWING Y COULSON(32)

TABLA VI-8
METODO DE HOFFMANN
DENSIDADES DE CARGA Y ORDENES DE UNION EN EL 1-12-BENZOPERYLENE
DENSIDAD DE CARGA

Atomos	1	2	3	4	5	6	7
	.96881	.96122	.85161	.93330	.97181	.89051	.93692
8	9	10	11	12	13	14	15
.98967	.97943	.96032	.97014	.98645	1.000	.98569	1.0000
16	17	18	19	20	21	22	
1.0000	1.0000	.99999	.96121	1.0000	1.0000	.99536	

ORDENES DE UNION

POSICIONES ATOMICAS	ORDENES DE UNION	POSICIONES ATOMICAS	ORDENES DE UNION
1-2	.76254	13-14	.53604
2-3	.40165	10-14	.48942
3-4	.48221	13-15	.57753
4-5	.50467	15-16	.70096
5-6	.49863	16-17	.63286
1-6	.42142	17-18	.63897
3-7	.48651	14-18	.52879
7-8	.70123	18-19	.39916
9-10	.52626	19-20	.63039
4-10	.50338	5-19	.53233
9-11	.50014	20-21	.63533
11-12	.76446	21-22	.69273
12-13	.49212	6-22	.53606

* SE USO LAS EXPRESIONES DE CORRECCION DE CHIRWING Y COULSON(32)

FIGURA VI-2

ENERGIAS ORBITALES DEL 1-12-BENZOPERYLENE

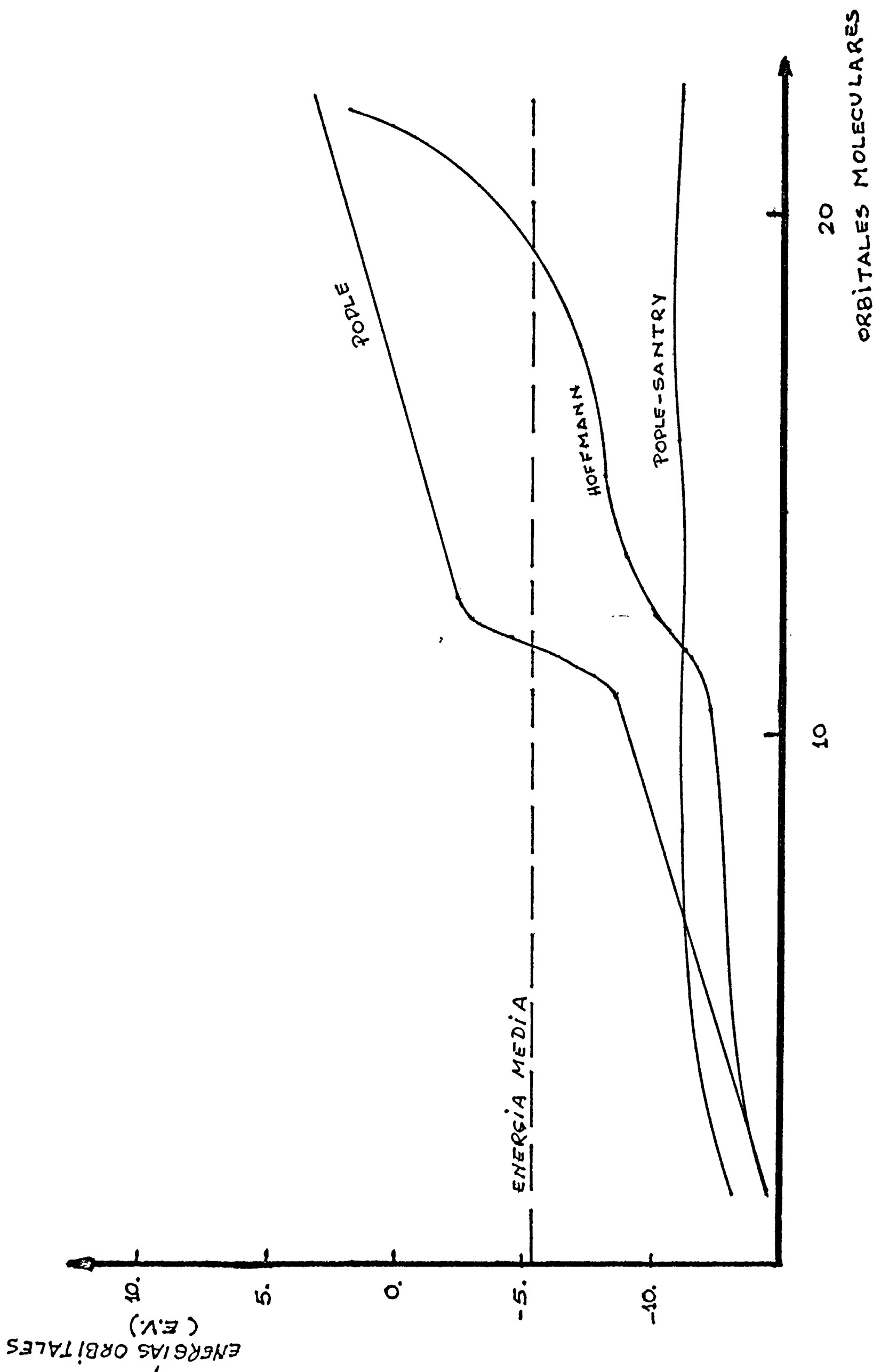


TABLA VI-9

INTEGRALES DE INTERCAMBIO Y COULOMBIANAS DEL 1-12-BENZOPERYLENE

METODO DE PARISER-FARR

7	3	PAJ	0.20328E	01	PAK	0.21259E	00
7	4	PAJ	0.19578E	01	PAK	0.77582E	00
7	5	PAJ	0.18907E	01	PAK	0.90205E	00
7	6	PAJ	0.19241E	01	PAK	0.63563E	00
7	7	PAJ	0.22202E	01	PAK	0.22302E	01
7	8	PAJ	0.19843E	01	PAK	0.12963E	00
7	9	PAJ	0.17886E	01	PAK	0.14642E	00
7	10	PAJ	0.18755E	01	PAK	0.72097E	00
7	11	PAJ	0.19153E	01	PAK	0.90420E	00
7	12	PAJ	0.19154E	01	PAK	0.56558E	00
7	13	PAJ	0.19756E	01	PAK	0.40732E	00
7	14	PAJ	0.17886E	01	PAK	0.17834E	00
7	15	PAJ	0.19944E	01	PAK	0.10657E	00
8	1	PAJ	0.28618E	01	PAK	0.32523E	00
8	2	PAJ	0.24505E	01	PAK	0.70610E	00
8	3	PAJ	0.19751E	01	PAK	0.15697E	00
8	4	PAJ	0.23085E	01	PAK	0.71442E	00
8	5	PAJ	0.18043E	01	PAK	0.40126E	00
8	6	PAJ	0.19331E	01	PAK	0.48144E	00
8	7	PAJ	0.19843E	01	PAK	0.12963E	00
8	8	PAJ	0.32190E	01	PAK	0.32190E	01
8	9	PAJ	0.22899E	01	PAK	0.79397E	00
8	10	PAJ	0.18604E	01	PAK	0.55882E	00
8	11	PAJ	0.20065E	01	PAK	0.42999E	00
8	12	PAJ	0.20065E	01	PAK	0.10175E	00
8	13	PAJ	0.18604E	01	PAK	0.39772E	00
8	14	PAJ	0.22907E	01	PAK	0.29655E	00
8	15	PAJ	0.32190E	01	PAK	0.67734E	00
9	1	PAJ	0.21547E	01	PAK	0.26575E	00
9	2	PAJ	0.20770E	01	PAK	0.37298E	00
9	3	PAJ	0.17002E	01	PAK	0.55073E	00
9	4	PAJ	0.21192E	01	PAK	0.10519E	01
9	5	PAJ	0.16859E	01	PAK	0.64953E	00
9	6	PAJ	0.16436E	01	PAK	0.37919E	00
9	7	PAJ	0.17986E	01	PAK	0.14642E	00
9	8	PAJ	0.22899E	01	PAK	0.79397E	00
9	9	PAJ	0.20668E	01	PAK	0.20668E	01
9	10	PAJ	0.16359E	01	PAK	0.31988E	00
9	11	PAJ	0.18841E	01	PAK	0.11290E	01
9	12	PAJ	0.18841E	01	PAK	0.68594E	00
9	13	PAJ	0.16359E	01	PAK	0.24254E	00
9	14	PAJ	0.20668E	01	PAK	0.61541E	00
9	15	PAJ	0.22899E	01	PAK	0.29658E	00
10	1	PAJ	0.21885E	01	PAK	0.16096E	00
10	2	PAJ	0.17943E	01	PAK	0.22376E	00
10	3	PAJ	0.21659E	01	PAK	0.59599E	00
10	4	PAJ	0.16460E	01	PAK	0.19956E	00
10	5	PAJ	0.18263E	01	PAK	0.56671E	00
10	6	PAJ	0.22870E	01	PAK	0.13515E	01
10	7	PAJ	0.18755E	01	PAK	0.72097E	00
10	8	PAJ	0.18604E	01	PAK	0.55882E	00
10	9	PAJ	0.16359E	01	PAK	0.31989E	00
10	10	PAJ	0.23210E	01	PAK	0.23210E	01
10	11	PAJ	0.16674E	01	PAK	0.23410E	00
10	12	PAJ	0.16674E	01	PAK	0.42755E	00
10	13	PAJ	0.23210E	01	PAK	0.81562E	00
10	14	PAJ	0.16359E	01	PAK	0.24251E	00
10	15	PAJ	0.18604E	01	PAK	0.39775E	00
11	1	PAJ	0.20403E	01	PAK	0.11054E	00
11	2	PAJ	0.19742E	01	PAK	0.32227E	00
11	3	PAJ	0.18139E	01	PAK	0.22711E	00
11	4	PAJ	0.20096E	01	PAK	0.79867E	00
11	5	PAJ	0.17253E	01	PAK	0.65259E	00
11	6	PAJ	0.16993E	01	PAK	0.19479E	00
11	7	PAJ	0.19153E	01	PAK	0.90420E	00
11	8	PAJ	0.20065E	01	PAK	0.42999E	00
11	9	PAJ	0.18841E	01	PAK	0.11290E	01
11	10	PAJ	0.16674E	01	PAK	0.23410E	00
11	11	PAJ	0.19455E	01	PAK	0.19455E	01
11	12	PAJ	0.19455E	01	PAK	0.79035E	00
11	13	PAJ	0.16674E	01	PAK	0.42755E	00
11	14	PAJ	0.18841E	01	PAK	0.68597E	00
11	15	PAJ	0.20065E	01	PAK	0.10175E	00

COULOMBIANAS

INTERCAMBIO

TABLA VI-11

NIVELES Y COEFICIENTES DE INTERACCION DE CONFIGURACIONES SIMPLETES DEL 1-12-BENZOPERYLENE

niveles

coeficien-
tes de
interaccion

1 11M	-0.655161E-01	1 12M	-0.655171E-01	1 13M	-0.655175E-01
1 41M	-0.655268E-01	1 51M	-0.655275E-01	1 61M	-0.655285E-01
1 71M	-0.655348E-01	1 81M	-0.655375E-01	1 91M	-0.655455E-01
1 101M	-0.655268E-01	1 111M	-0.655300E-01	1 121M	-0.655355E-01
1 131M	-0.655408E-01	1 141M	-0.655355E-01	1 151M	-0.655182E-01
1 161M	-0.655498E-01	1 171M	-0.655175E-01	1	
SI 1 11)	0.845290E-00	SI 2 11)	0.0	SI 3 11)	0.717790E-00
SI 4 11)	-0.170831E-00	SI 5 11)	0.0	SI 6 11)	0.0
SI 7 11)	0.188211E-00	SI 8 11)	-0.247400E-00	SI 9 11)	0.0
SI 10 11)	-0.239540E-00	SI 11 11)	0.0	SI 12 11)	0.0
SI 13 11)	-0.112830E-00	SI 14 11)	-0.140915E-00	SI 15 11)	0.0
SI 16 11)	0.0	SI 17 11)	0.163270E-00	SI 1 21)	0.0
SI 2 21)	0.722190E-00	SI 3 21)	0.0	SI 4 21)	0.0
SI 5 21)	-0.948350E-01	SI 6 21)	0.215820E-01	SI 7 21)	0.0
SI 8 21)	0.0	SI 9 21)	0.285140E-00	SI 10 21)	0.0
SI 11 21)	0.433378E-00	SI 12 21)	0.855775E-01	SI 13 21)	0.0
SI 14 21)	0.0	SI 15 21)	0.109070E-00	SI 16 21)	0.424860E-00
SI 17 21)	0.0	SI 1 31)	-0.664195E-01	SI 2 31)	0.0
SI 3 31)	0.728510E-00	SI 4 31)	-0.190150E-00	SI 5 31)	0.0
SI 6 31)	0.0	SI 7 31)	0.131137E-00	SI 8 31)	-0.231900E-00
SI 9 31)	0.0	SI 10 31)	-0.168310E-00	SI 11 31)	0.0
SI 12 31)	0.0	SI 13 31)	-0.207560E-00	SI 14 31)	0.353650E-00
SI 15 31)	0.0	SI 16 31)	0.0	SI 17 31)	-0.475250E-00
SI 1 41)	-0.138310E-01	SI 2 41)	0.0	SI 3 41)	0.438970E-00
SI 4 41)	0.700590E-00	SI 5 41)	0.0	SI 6 41)	0.0
SI 7 41)	-0.180400E-00	SI 8 41)	0.686560E-01	SI 9 41)	0.0
SI 10 41)	-0.602440E-01	SI 11 41)	0.0	SI 12 41)	0.0
SI 13 41)	0.327870E-00	SI 14 41)	-0.426200E-00	SI 15 41)	0.0
SI 16 41)	0.0	SI 17 41)	-0.108100E-00	SI 1 51)	0.0
SI 2 51)	0.159310E-00	SI 3 51)	0.0	SI 4 51)	0.0
SI 5 51)	0.729840E-00	SI 6 51)	0.177490E-00	SI 7 51)	0.0
SI 9 51)	0.0	SI 9 51)	-0.844270E-01	SI 10 51)	0.0
SI 11 51)	-0.127690E-01	SI 12 51)	-0.432560E-00	SI 13 51)	0.0
SI 14 51)	0.0	SI 15 51)	-0.462690E-00	SI 16 51)	0.442970E-01
SI 17 51)	0.0	SI 1 61)	0.0	SI 2 61)	-0.559350E-01
SI 3 61)	0.0	SI 4 61)	0.0	SI 5 61)	-0.803600E-04
SI 6 61)	0.843190E-00	SI 7 61)	0.0	SI 8 61)	0.0
SI 9 61)	0.925210E-01	SI 10 61)	0.0	SI 11 61)	-0.939300E-02
SI 12 61)	0.500200E-00	SI 13 61)	0.0	SI 14 61)	0.0
SI 15 61)	-0.152550E-00	SI 16 61)	-0.605690E-01	SI 17 61)	0.0
SI 1 71)	-0.462100E-00	SI 2 71)	0.0	SI 3 71)	0.163240E-00
SI 4 71)	-0.322180E-00	SI 5 71)	0.0	SI 6 71)	0.0
SI 7 71)	0.552830E-00	SI 8 71)	-0.256340E-00	SI 9 71)	0.0
SI 10 71)	-0.788310E-01	SI 11 71)	0.0	SI 12 71)	0.0
SI 13 71)	0.765510E-00	SI 14 71)	-0.351890E-00	SI 15 71)	0.0
SI 16 71)	0.0	SI 17 71)	0.118800E-00	SI 1 81)	0.509100E-01
SI 2 81)	0.0	SI 3 81)	-0.908600E-01	SI 4 81)	-0.588200E-02

SI 5 81)	0.0	SI 6 81)	0.0	SI 7 81)	0.222060E-00
SI 8 81)	0.829540E-00	SI 9 81)	0.0	SI 10 81)	-0.241870E-00
SI 11 81)	0.0	SI 12 81)	0.0	SI 13 81)	0.186730E-00
SI 14 81)	0.180960E-01	SI 15 81)	0.0	SI 16 81)	0.0
SI 17 81)	0.397450E-00	SI 1 91)	0.0	SI 2 91)	0.709610E-01
SI 3 91)	0.0	SI 4 91)	0.0	SI 5 91)	0.965680E-01
SI 6 91)	-0.817300E-01	SI 7 91)	0.0	SI 8 91)	0.0
SI 9 91)	0.817300E-00	SI 10 91)	0.0	SI 11 91)	-0.353700E-00
SI 12 91)	0.219340E-01	SI 13 91)	0.0	SI 14 91)	0.0
SI 15 91)	0.250250E-00	SI 16 91)	-0.350380E-00	SI 17 91)	0.0
SI 110)	0.143280E-00	SI 210)	0.0	SI 310)	-0.251760E-00
SI 410)	0.183030E-00	SI 510)	0.0	SI 610)	0.0
SI 710)	0.311630E-00	SI 810)	-0.216030E-01	SI 910)	0.0
SI 1010)	0.137680E-00	SI 1110)	0.0	SI 1210)	0.0
SI 1310)	0.603570E-00	SI 1410)	0.471600E-00	SI 1510)	0.0
SI 1610)	0.0	SI 1710)	-0.423490E-00	SI 1111)	0.0
SI 2111)	-0.397250E-00	SI 3111)	0.0	SI 4111)	0.0
SI 5111)	0.227670E-00	SI 6111)	-0.374020E-00	SI 7111)	0.0
SI 8111)	0.0	SI 9111)	0.281620E-00	SI 10111)	0.0
SI 11111)	0.524060E-00	SI 12111)	0.450980E-00	SI 13111)	0.0
SI 14111)	0.0	SI 15111)	-0.205000E-00	SI 16111)	-0.776350E-02
SI 17111)	0.0	SI 1121)	0.0	SI 2121)	0.525760E-00
SI 3121)	0.0	SI 4121)	0.0	SI 5121)	-0.197200E-01
SI 6121)	-0.278250E-00	SI 7121)	0.0	SI 8121)	0.0
SI 9121)	-0.251930E-00	SI 10121)	0.0	SI 11121)	-0.222600E-00
SI 12121)	0.391180E-00	SI 13121)	0.0	SI 14121)	0.0
SI 15121)	-0.406670E-00	SI 16121)	-0.462960E-00	SI 17121)	0.0
SI 1131)	-0.321440E-01	SI 2131)	0.0	SI 3131)	0.137680E-01
SI 4131)	-0.533840E-00	SI 5131)	0.0	SI 6131)	0.0
SI 7131)	-0.629100E-00	SI 8131)	0.126610E-00	SI 9131)	0.0
SI 10131)	-0.748670E-01	SI 11131)	0.0	SI 12131)	0.0
SI 13131)	0.482530E-00	SI 14131)	-0.142420E-00	SI 15131)	0.0
SI 16131)	0.0	SI 17131)	0.204150E-00	SI 1141)	-0.209040E-00
SI 2141)	0.0	SI 3141)	-0.197440E-01	SI 4141)	0.153810E-00
SI 5141)	0.0	SI 6141)	0.0	SI 7141)	-0.204890E-00
SI 8141)	-0.315260E-00	SI 9141)	0.0	SI 10141)	-0.724030E-00
SI 11141)	0.0	SI 12141)	0.0	SI 13141)	0.125440E-00
SI 14141)	0.413190E-00	SI 15141)	0.0	SI 16141)	0.0
SI 17141)	0.278200E-00	SI 1151)	0.0	SI 2151)	0.776560E-01
SI 3151)	0.0	SI 4151)	0.0	SI 5151)	0.628670E-00
SI 6151)	-0.524940E-01	SI 7151)	0.0	SI 8151)	0.0
SI 9151)	-0.294960E-00	SI 10151)	0.0	SI 11151)	-0.264320E-01
SI 12151)	0.342870E-00	SI 13151)	0.0	SI 14151)	0.0
SI 15151)	0.625130E-00	SI 16151)	0.582300E-02	SI 17151)	0.0
SI 1161)	0.0	SI 2161)	-0.672660E-01	SI 3161)	0.0
SI 4161)	0.0	SI 5161)	0.354540E-01	SI 6161)	-0.174110E-00
SI 7161)	0.0	SI 8161)	0.0	SI 9161)	0.723930E-01
SI 10161)	0.0	SI 11161)	-0.601400E-00	SI 12161)	0.284450E-00
SI 13161)	0.0	SI 14161)	0.0	SI 15161)	-0.137760E-00
SI 16161)	0.690410E-00	SI 17161)	0.0	SI 1171)	0.228160E-01
SI 2171)	0.0	SI 3171)	0.385740E-00	SI 4171)	-0.789570E-02
SI 5171)	0.0	SI 6171)	0.0	SI 7171)	-0.158070E-00
SI 8171)	-0.890200E-01	SI 9171)	0.0	SI 10171)	0.547860E-00
SI 11171)	0.0	SI 12171)	0.0	SI 13171)	0.234700E-00
SI 14171)	0.368760E-00	SI 15171)	0.0	SI 16171)	0.0
SI 17171)	0.571130E-00	SI			

NIVELES Y COEFICIENTES DE INTERACCION DE CONFIGURACIONES
TRIPLETES DEL 1-12-BENZOPERYLENE

niveles

I 11M = -0.64998E 01	I 21M = -0.64780E 01	I 31M = -0.64574E 01
I 41M = -0.64656E 01	I 51M = -0.64551E 01	I 61M = -0.64230E 01
I 71M = -0.64338E 01	I 81M = -0.64210E 01	I 91M = -0.64121E 01
I 101M = -0.64323E 01	I 111M = -0.64566E 01	I 121M = -0.64380E 01
I 131M = -0.64441E 01	I 141M = -0.64541E 01	I 151M = -0.64368E 01
I 161M = -0.64457E 01	I 171M = -0.64372E 01	I 181M = -0.64372E 01

coeficientes de
interaccion

S(1 1) = 0.10000E 01	S(2 1) = 0.0	S(3 1) = 0.0
S(4 1) = 0.0	S(5 1) = 0.0	S(6 1) = 0.0
S(7 1) = 0.0	S(8 1) = 0.0	S(9 1) = 0.0
S(10 1) = 0.0	S(11 1) = 0.0	S(12 1) = 0.0
S(13 1) = 0.0	S(14 1) = 0.0	S(15 1) = 0.0
S(16 1) = 0.0	S(17 1) = 0.0	S(1 2) = 0.0
S(2 2) = 0.90981E 00	S(3 2) = 0.0	S(4 2) = 0.0
S(5 2) = -0.22551E 00	S(6 2) = 0.27759E 00	S(7 2) = 0.0
S(8 2) = 0.0	S(9 2) = -0.19497E 00	S(10 2) = 0.0
S(11 2) = 0.32484E -02	S(12 2) = 0.65088E -01	S(13 2) = 0.0
S(14 2) = 0.0	S(15 2) = -0.68606E -01	S(16 2) = -0.32905E -02
S(17 2) = 0.0	S(1 3) = 0.0	S(2 3) = 0.0
S(3 3) = 0.70228E 00	S(4 3) = 0.69507E 00	S(5 3) = 0.0
S(6 3) = 0.0	S(7 3) = 0.72940E -01	S(8 3) = 0.64164E -01
S(9 3) = 0.0	S(10 3) = 0.13340E 00	S(11 3) = 0.0
S(12 3) = 0.0	S(13 3) = 0.25573E -02	S(14 3) = -0.10097E 00
S(15 3) = 0.0	S(16 3) = 0.0	S(17 3) = -0.59407E -02
S(1 4) = 0.0	S(2 4) = 0.0	S(3 4) = -0.60315E 00
S(4 4) = 0.60513E 00	S(5 4) = 0.0	S(6 4) = 0.0
S(7 4) = -0.15026E 00	S(8 4) = 0.14997E 00	S(9 4) = 0.0
S(10 4) = 0.30403E 00	S(11 4) = 0.0	S(12 4) = 0.0
S(13 4) = -0.14148E 00	S(14 4) = 0.30390E 00	S(15 4) = 0.0
S(16 4) = 0.0	S(17 4) = -0.14196E 00	S(1 5) = 0.0
S(2 5) = 0.24794E 00	S(3 5) = 0.0	S(4 5) = 0.0
S(5 5) = 0.83568E 00	S(6 5) = -0.15307E -01	S(7 5) = 0.0
S(8 5) = 0.0	S(9 5) = 0.12925E 00	S(10 5) = 0.0
S(11 5) = 0.32594E 00	S(12 5) = -0.72849E -01	S(13 5) = 0.0
S(14 5) = 0.0	S(15 5) = 0.72805E -01	S(16 5) = -0.32515E 00
S(17 5) = 0.0	S(1 6) = 0.0	S(2 6) = -0.19341E 00
S(3 6) = 0.0	S(4 6) = 0.0	S(5 6) = -0.65407E -02
S(6 6) = 0.87064E 00	S(7 6) = 0.0	S(8 6) = 0.0
S(9 6) = 0.42611E 00	S(10 6) = 0.0	S(11 6) = 0.32831E -01
S(12 6) = 0.99630E -01	S(13 6) = 0.0	S(14 6) = 0.0
S(15 6) = -0.89107E -01	S(16 6) = -0.22346E -01	S(17 6) = 0.0
S(1 7) = 0.0	S(2 7) = 0.0	S(3 7) = -0.22241E 00
S(4 7) = 0.22598E 00	S(5 7) = 0.0	S(6 7) = 0.0
S(7 7) = 0.61339E 00	S(8 7) = -0.62091E 00	S(9 7) = 0.0
S(10 7) = -0.29630E -01	S(11 7) = 0.0	S(12 7) = 0.0
S(13 7) = 0.28179E 00	S(14 7) = -0.95716E -02	S(15 7) = 0.0
S(16 7) = 0.0	S(17 7) = 0.27951E 00	S(1 8) = 0.0
S(2 8) = 0.0	S(3 8) = -0.72223E -01	S(4 8) = -0.71817E -01
S(5 8) = 0.0	S(6 8) = 0.0	S(7 8) = 0.63890E 00
S(8 8) = 0.69025E 00	S(9 8) = 0.0	S(10 8) = 0.19294E -01
S(11 8) = 0.0	S(12 8) = 0.0	S(13 8) = 0.13910E 00
S(14 8) = -0.17599E -01	S(15 8) = 0.0	S(16 8) = 0.0
S(17 8) = -0.13638E 00	S(1 9) = 0.0	S(2 9) = 0.15073E -03
S(3 9) = 0.0	S(4 9) = 0.0	S(5 9) = -0.94691E -03
S(6 9) = -0.85943E -03	S(7 9) = 0.0	S(8 9) = 0.0
S(9 9) = 0.87804E -03	S(10 9) = 0.0	S(11 9) = 0.29662E 00
S(12 9) = -0.63997E 00	S(13 9) = 0.0	S(14 9) = 0.0
S(15 9) = -0.64527E 00	S(16 9) = 0.29340E 00	S(17 9) = 0.0
S(110) = 0.0	S(210) = 0.0	S(310) = -0.58031E -01
S(410) = -0.42638E -01	S(510) = 0.0	S(610) = 0.0
S(710) = 0.13797E 00	S(810) = 0.97035E -01	S(910) = 0.0
S(1010) = 0.25214E 00	S(1110) = 0.0	S(1210) = 0.0
S(1310) = -0.62902E 00	S(1410) = -0.25325E 00	S(1510) = 0.0
S(1610) = 0.0	S(1710) = 0.65598E 00	S(111) = 0.0
S(211) = -0.13627E 00	S(311) = 0.0	S(411) = 0.0
S(511) = -0.39375E 00	S(611) = 0.10621E 00	S(711) = 0.0
S(811) = 0.0	S(911) = -0.23074E 00	S(1011) = 0.0
S(1111) = 0.53714E 00	S(1211) = -0.30469E 00	S(1311) = 0.0
S(1411) = 0.0	S(1511) = 0.30553E -00	S(1611) = -0.53589E 00
S(1711) = 0.0	S(112) = 0.0	S(212) = 0.65161E -01
S(312) = 0.0	S(412) = 0.0	S(512) = -0.25988E 00
S(612) = -0.33963E 00	S(712) = 0.0	S(812) = 0.0
S(912) = 0.47299E 00	S(1012) = 0.0	S(1112) = 0.30395E 00
S(1212) = 0.45249E 00	S(1312) = 0.0	S(1412) = 0.0
S(1512) = -0.44627E 00	S(1612) = -0.30509E 00	S(1712) = 0.0
S(113) = 0.0	S(213) = 0.0	S(313) = -0.10790E -01
S(413) = 0.11423E -01	S(513) = 0.0	S(613) = 0.0
S(713) = -0.27049E 00	S(813) = 0.26765E 00	S(913) = 0.0
S(1013) = 0.14189E 00	S(1113) = 0.0	S(1213) = 0.0
S(1313) = 0.63742E 00	S(1413) = 0.14319E 00	S(1513) = 0.0
S(1613) = 0.0	S(1713) = 0.63876E 00	S(114) = 0.0
S(214) = 0.0	S(314) = 0.27213E 00	S(414) = -0.30924E 00
S(514) = 0.0	S(614) = 0.0	S(714) = 0.15237E 00
S(814) = -0.15589E 00	S(914) = 0.0	S(1014) = 0.41951E 00
S(1114) = 0.0	S(1214) = 0.0	S(1314) = -0.69034E -01
S(1414) = 0.62512E 00	S(1514) = 0.0	S(1614) = 0.0
S(1714) = -0.68667E -01	S(115) = 0.0	S(215) = 0.23221E 00
S(315) = 0.0	S(415) = 0.0	S(515) = -0.16931E 00
S(615) = -0.20201E 00	S(715) = 0.0	S(815) = 0.0
S(915) = 0.69184E 00	S(1015) = 0.0	S(1115) = -0.10228E 00
S(1215) = -0.43344E 00	S(1315) = 0.0	S(1415) = 0.0
S(1515) = 0.43128E 00	S(1615) = 0.11023E 00	S(1715) = 0.0
S(116) = 0.0	S(216) = 0.93604E -04	S(316) = 0.0
S(416) = 0.0	S(516) = 0.85224E -03	S(616) = -0.18224E -03
S(716) = 0.0	S(816) = 0.0	S(916) = -0.41264E -03
S(1016) = 0.0	S(1116) = 0.64175E 00	S(1216) = 0.29476E -03
S(1316) = 0.0	S(1416) = 0.0	S(1516) = 0.29526E 00
S(1616) = 0.64350E 00	S(1716) = 0.0	S(117) = 0.0
S(217) = 0.0	S(317) = 0.10389E 00	S(417) = 0.10339E 00
S(517) = 0.0	S(617) = 0.0	S(717) = 0.76528E -01
S(817) = 0.77048E -01	S(917) = 0.0	S(1017) = -0.66940E 00
S(1117) = 0.0	S(1217) = 0.0	S(1317) = 0.24861E 00
S(1417) = 0.64233E 00	S(1517) = 0.0	S(1617) = 0.0
S(1717) = 0.24659E 00	S(118) = 0.0	

TABLA (VI-13)

ESPECTRO ELECTRONICO DEL 1-12-BENZOPERYLENE

RUEDEMBERG †		CLAR ††		ACTUAL †††		
A x 10 ⁻⁴	log f+5	A x 10 ⁻⁴	logf+5	Ax10 ⁻⁴	e.V	logf+5
				2.480	5,02	3,99
2.660	5.30			2.685	4,62	5,41
2.800	5.5					
		2.910	4,65	2.938	4,21	4,60
3.000	2.9	3.030	4,75			
		3.300	3,84			
		3.480	4,00			
		3.670	4,40			
				3.753	3,30	5,43
		3.875	4,49			
				3.986	3,11	4,29
4.000	4.85					
		4.065	2,75			

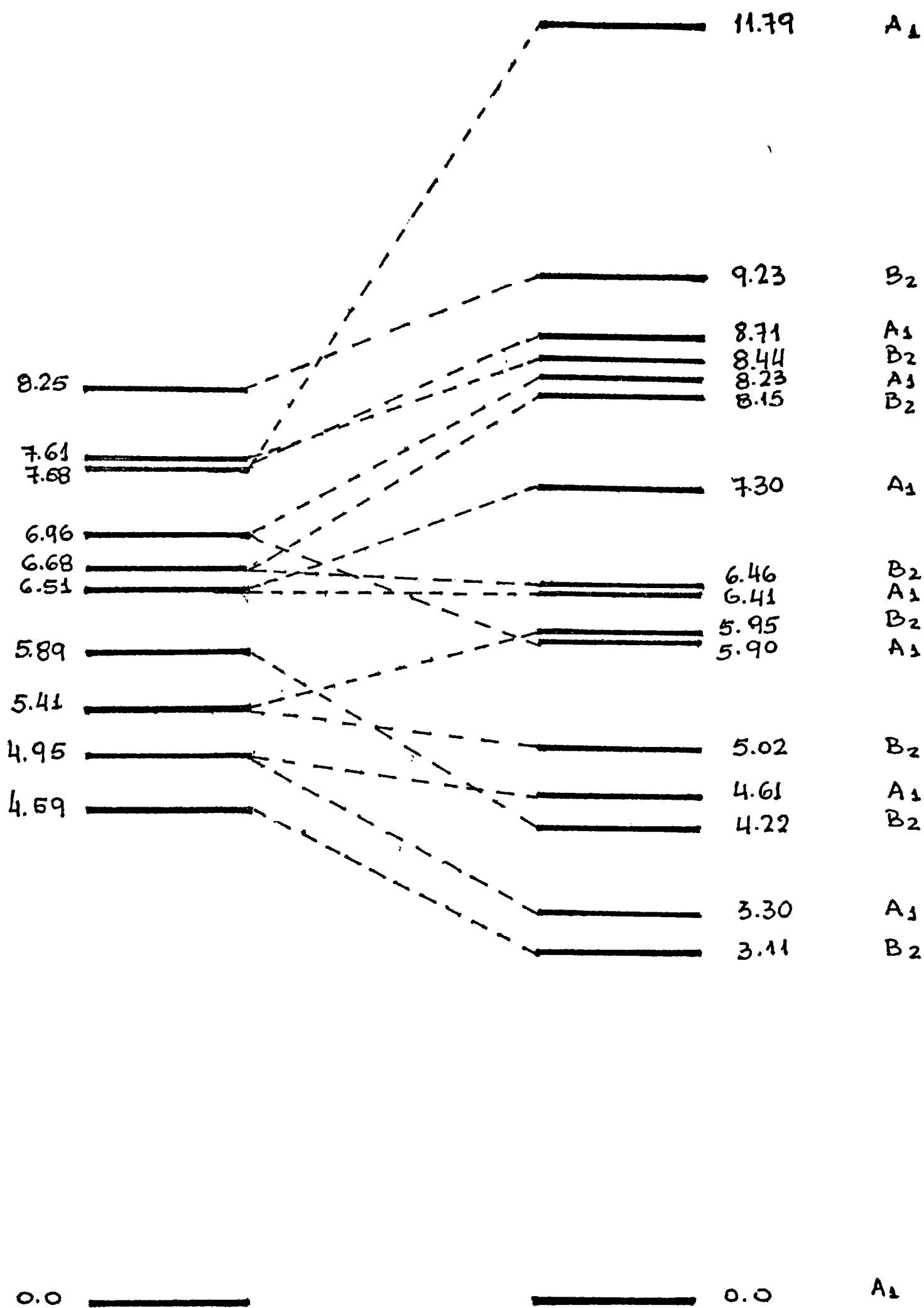
† RUEDEMBERG (58)

†† CLAR (57)

††† Las intensidades se calcularon de los resultados simpletos obtenidos del método de Pople.

FIGURA VI-3

NIVELES DE ENERGIAS ELECTRONICOS SIMPLETES (1-12-BENZOPERYLENE)



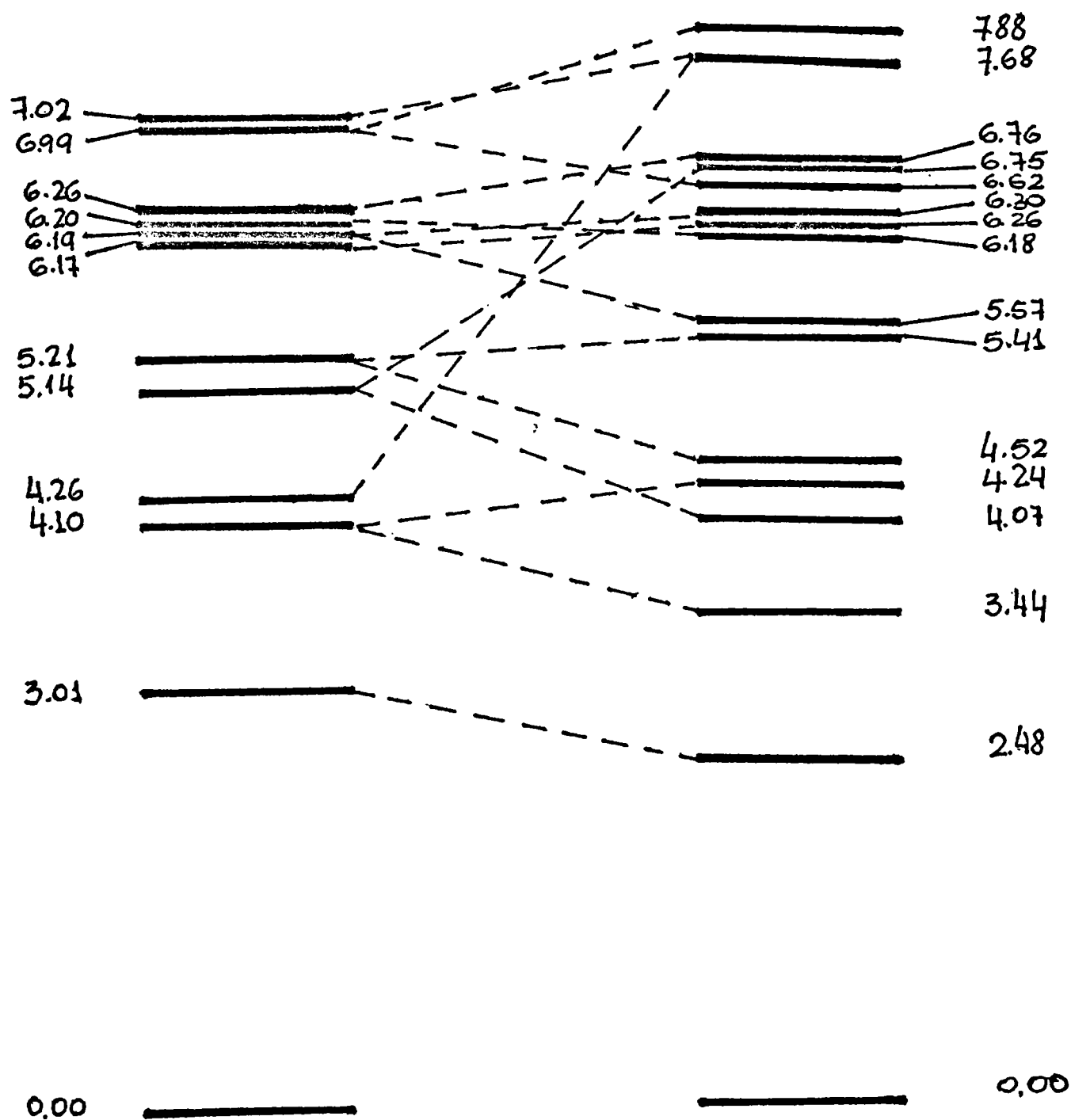
APROXIMACION DE ORBITALES MOLECULARES

APROXIMACION DE ORBITALES MOLECULARES INTERACCION DE CONFIGURACIONES.

las energias se expresan en (e.v.)

FIGURA VI-4

NIVELES DE ENERGIAS ELECTRONICOS TRIPLETES (1-12-BENZOPERYLENE)



AFROXIMACION DE ORBITALES MOLECULARES

AFROXIMACION DE ORBITALES MOLECULARES INTERACCION DE CONFIGURACIONES.

las energias se expresan en (e.v.)

Johnson

VALENCIA LÍNEA
 VI 1) = 0.49999F 00 VI 2) = 0.44941F 00 VI 3) = 0.10216F 00 VI 4) = 0.10674F 00
 VI 5) = 0.29257F 55 VI 6) = 0.12799F 00 VI 7) = 0.43206F 00 VI 8) = 0.43366F 00
 VI 9) = 0.13209E 00 VI 10) = 0.10360F 00 VI 11) = 0.44949F 00 VI 12) = 0.46003F 00
 VI 13) = 0.12773F 00 VI 14) = 0.52039F 00 VI 15) = 0.45035F 00 VI 16) = 0.39279F 00
 VI 17) = 0.44154F 00 VI 18) = 0.17259F 00 VI 19) = 0.17249F 00 VI 20) = 0.44171F 00
 VI 21) = 0.39197F 00 VI 22) = 0.45026F 00

XXXXXXXXXXXX
 XXXXXXXXXXXXXXX
 VALENCIA LÍNEA IÓNICA
 ELECTROFILICA

VI 1) = 0.50117F 00 VI 2) = 0.46041F 00 VI 3) = 0.16240F 00 VI 4) = 0.0
 VI 5) = 0.0 VI 6) = 0.12791F 00 VI 7) = 0.45367F 00 VI 8) = 0.45366F 00
 VI 9) = 0.16230F 00 VI 10) = 0.0 VI 11) = 0.46055F 00 VI 12) = 0.50117F 00
 VI 13) = 0.12766F 00 VI 14) = 0.0 VI 15) = 0.50259F 00 VI 16) = 0.39619F 00
 VI 17) = 0.44116F 00 VI 18) = 0.18831E 00 VI 19) = 0.18824F 00 VI 20) = 0.48137F 00
 VI 21) = 0.39607F 00 VI 22) = 0.50254E 00

NUCLEOFILICA

VI 1) = 0.50116E 00 VI 2) = 0.46040F 00 VI 3) = 0.16241E 00 VI 4) = 0.0
 VI 5) = 0.0 VI 6) = 0.12791F 00 VI 7) = 0.45367F 00 VI 8) = 0.45367E 00
 VI 9) = 0.16231E 00 VI 10) = 0.0 VI 11) = 0.46054E 00 VI 12) = 0.50117F 00
 VI 13) = 0.12766E 00 VI 14) = 0.0 VI 15) = 0.50259F 00 VI 16) = 0.39618F 00
 VI 17) = 0.44116E 00 VI 18) = 0.18831E 00 VI 19) = 0.18824F 00 VI 20) = 0.48137E 00
 VI 21) = 0.39607F 00 VI 22) = 0.50254E 00

ELECTRONES DE FRONTERA DE FRONTERA

ELECTROFILICA

F(1) = 0.18375E 00 F(2) = 0.75282F-C1 F(3) = 0.12143F 00 F(4) = 0.0
 F(5) = 0.0 F(6) = 0.67557E-C2 F(7) = 0.43366F-01 F(8) = 0.43367F-01
 F(9) = 0.12143E 00 F(10) = 0.0 F(11) = 0.75107F-01 F(12) = 0.18355E 00
 F(13) = 0.67157F-02 F(14) = 0.0 F(15) = 0.21045F 00 F(16) = 0.21229F-01
 F(17) = 0.16205E 00 F(18) = 0.11734E 00 F(19) = 0.11740F 00 F(20) = 0.16210F 00
 F(21) = 0.21203F-01 F(22) = 0.21066F 00

RADICAL

F(1) = 0.18375E 00 F(2) = 0.75267E-C1 F(3) = 0.12144E 00 F(4) = 0.0
 F(5) = 0.0 F(6) = 0.67570F-C2 F(7) = 0.43369F-01 F(8) = 0.43368F-01
 F(9) = 0.12144E 00 F(10) = 0.0 F(11) = 0.75099F-01 F(12) = 0.18355E 00
 F(13) = 0.67157E-02 F(14) = 0.0 F(15) = 0.21046F 00 F(16) = 0.21229F-01
 F(17) = 0.16206E 00 F(18) = 0.11734E 00 F(19) = 0.11740F 00 F(20) = 0.16211E 00
 F(21) = 0.21205F-01 F(22) = 0.21066F 00

NUCLEOFILICO

F(1) = 0.18374E 00 F(2) = 0.75252E-C1 F(3) = 0.12145E 00 F(4) = 0.0
 F(5) = 0.0 F(6) = 0.67544E-C2 F(7) = 0.43372E-01 F(8) = 0.43356F-01
 F(9) = 0.12145E 00 F(10) = 0.0 F(11) = 0.75099F-01 F(12) = 0.18355E 00
 F(13) = 0.67157E-02 F(14) = 0.0 F(15) = 0.21045F 00 F(16) = 0.21227F-01
 F(17) = 0.16207E 00 F(18) = 0.11734E 00 F(19) = 0.11740F 00 F(20) = 0.16211E 00
 F(21) = 0.21206E-01 F(22) = 0.21065F 00

ENERGIA DE ESTABILIZACION

RADICAL

E(1) = -0.46645F 01 E(2) = -0.46791F 01 E(3) = -0.49937F 01 E(4) = 0.0
 E(5) = 0.0 E(6) = -0.50225E 01 E(7) = -0.46711F 01 E(8) = -0.46711F 01
 E(9) = -0.49938E 01 E(10) = 0.0 E(11) = -0.46791F 01 E(12) = -0.46645F 01
 E(13) = -0.50230E 01 E(14) = 0.0 E(15) = -0.46589F 01 E(16) = -0.47630F 01
 E(17) = -0.46626F 01 E(18) = -0.49691F 01 E(19) = -0.49714F 01 E(20) = -0.46623F 01
 E(21) = -0.47631F 01 E(22) = -0.46590F 01

ELECTROFILICA

E(1) = -0.49774F 01 E(2) = -0.48072F 01 E(3) = -0.52004E 01 E(4) = 0.0
 E(5) = 0.0 E(6) = -0.50741E 01 E(7) = -0.47450F 01 E(8) = -0.47448F 01
 E(9) = -0.52005E 01 E(10) = 0.0 E(11) = -0.49701E 01 E(12) = -0.49770E 01
 E(13) = -0.50745F 01 E(14) = 0.0 E(15) = -0.50173E 01 E(16) = -0.47991E 01
 E(17) = -0.49995E 01 E(18) = -0.51689E 01 E(19) = -0.51713E 01 E(20) = -0.49363F 01
 E(21) = -0.47992E 01 E(22) = -0.50176E 01

NUCLEOFILICA

E(1) = -0.46151F 01 E(2) = -0.46297F 01 E(3) = -0.49443E 01 E(4) = 0.0
 E(5) = 0.0 E(6) = -0.49732E 01 E(7) = -0.46218F 01 E(8) = -0.46217F 01
 E(9) = -0.49444E 01 E(10) = 0.0 E(11) = -0.46297F 01 E(12) = -0.46151F 01
 E(13) = -0.49736E 01 E(14) = 0.0 E(15) = -0.46096F 01 E(16) = -0.47136F 01
 E(17) = -0.46132E 01 E(18) = -0.49197E 01 E(19) = -0.49221F 01 E(20) = -0.46129F 01
 E(21) = -0.47137E 01 E(22) = -0.46096E 01

SUPERLOCALIZACION

ELECTROFILICO

S(1) = -0.67013E 00 S(2) = -0.43177E 00 S(3) = -0.36712E 00 S(4) = 0.0
 S(5) = 0.0 S(6) = -0.29939E 00 S(7) = 0.19971F 01 S(8) = 0.29015E 01
 S(9) = -0.36554E 00 S(10) = 0.0 S(11) = -0.43760E 00 S(12) = -0.67392E 00
 S(13) = -0.29571E 00 S(14) = 0.0 S(15) = -0.37747E 00 S(16) = 0.13716F-01
 S(17) = -0.37143E-01 S(18) = -0.36703E 00 S(19) = -0.36686E 00 S(20) = -0.41334F-01
 S(21) = 0.20246F-01 S(22) = -0.37167E 00

RADICAL

S(1) = -0.22167E 00 S(2) = -0.10321E 00 S(3) = -0.77458E-01 S(4) = 0.0
 S(5) = 0.0 S(6) = -0.45172F-01 S(7) = 0.11114E 01 S(8) = 0.11134E 01
 S(9) = -0.76874F-01 S(10) = 0.0 S(11) = -0.10613E 00 S(12) = -0.22357E 00
 S(13) = -0.43352E-01 S(14) = 0.0 S(15) = -0.74061E-01 S(16) = 0.11607E 00
 S(17) = 0.94732F-01 S(18) = -0.77423F-01 S(19) = -0.76925E-01 S(20) = 0.92647E-01
 S(21) = 0.11933F 00 S(22) = -0.72058E-01

NUCLEOFILICO

S(1) = 0.22678E 00 S(2) = 0.22535E 00 S(3) = 0.21190F 00 S(4) = 0.0
 S(5) = 0.0 S(6) = 0.20904E 00 S(7) = 0.22576E 00 S(8) = 0.22577E 00
 S(9) = 0.21179E 00 S(10) = 0.0 S(11) = 0.22535F 00 S(12) = 0.22678E 00
 S(13) = 0.20901E 00 S(14) = 0.0 S(15) = 0.22555F 00 S(16) = 0.21943F 00
 S(17) = 0.22661F 00 S(18) = 0.21308E 00 S(19) = 0.21299F 00 S(20) = 0.22643F 00
 S(21) = 0.21842F 00 S(22) = 0.22755F 00

AUTOLONALIZACION

PC 1) = 0.41644E-01 PC 2) = 0.41035E-01 PC 3) = 0.36170E-01 PC 4) = 0.0
 PC 5) = 0.0 PC 6) = 0.35216E-01 PC 7) = 0.41192E-01 PC 8) = 0.41174E-01
 PC 9) = 0.36165E-01 PC 10) = 0.0 PC 11) = 0.41034E-01 PC 12) = 0.41643E-01
 PC 13) = 0.35207E-01 PC 14) = 0.0 PC 15) = 0.41091E-01 PC 16) = 0.36167E-01
 PC 17) = 0.41564E-01 PC 18) = 0.36601E-01 PC 19) = 0.36571E-01 PC 20) = 0.41573E-01
 PC 21) = 0.38405E-01 PC 22) = 0.41082E-01

XXXXXXXXXXXX

ENERGIA DE LOCALIZACION

ELECTROFILICO

L(1) = -0.34675E 02 L(2) = -0.49487E 02 L(3) = -0.48534E 02 L(4) = 0.0
 L(5) = 0.0 L(6) = -0.48217E 02 L(7) = -0.47157E 02 L(8) = -0.34974E 02
 L(9) = -0.37608E 02 L(10) = 0.0 L(11) = -0.45423E 02 L(12) = -0.37771E 02
 L(13) = -0.37771F 02 L(14) = 0.0 L(15) = -0.37771F 02 L(16) = -0.37771F 02
 L(17) = -0.37771F 02 L(18) = -0.37771F 02 L(19) = -0.37771F 02 L(20) = -0.37771F 02
 L(21) = -0.37771F 02 L(22) = -0.37771F 02

RADICAL

L(1) = -0.39697E 02 L(2) = -0.54505E 02 L(3) = -0.53558E 02 L(4) = 0.0
 L(5) = 0.0 L(6) = -0.53239E 02 L(7) = -0.52179E 02 L(8) = -0.39701E 02
 L(9) = -0.42630F 02 L(10) = 0.0 L(11) = -0.50561E 02 L(12) = -0.42733F 02
 L(13) = -0.41950E 02 L(14) = 0.0 L(15) = -0.41950F 02 L(16) = -0.41950F 02
 L(17) = -0.41950F 02 L(18) = -0.41950F 02 L(19) = -0.41950F 02 L(20) = -0.41950F 02
 L(21) = -0.41950F 02 L(22) = -0.41950F 02

NUCLEOFILICO

L(1) = -0.44719E 02 L(2) = -0.59531E 02 L(3) = -0.58580F 02 L(4) = 0.0
 L(5) = 0.0 L(6) = -0.58261E 02 L(7) = -0.57201E 02 L(8) = 0.55333E 02
 L(9) = -0.47652E 02 L(10) = 0.0 L(11) = -0.55483F 02 L(12) = -0.47916F 02
 L(13) = -0.46129E 02 L(14) = 0.0 L(15) = -0.46129E 02 L(16) = -0.46129E 02
 L(17) = -0.46129E 02 L(18) = -0.46129E 02 L(19) = -0.46129E 02 L(20) = -0.46129E 02
 L(21) = -0.46129E 02 L(22) = -0.46129E 02

XXXXXXXXXXXX

Tabla VI-14

INDICES DE REACTIVIDAD DEL

1-12-BENZOPERILENE

BIBLIOGRAFIA

- (1) - Pauling L., Wilson E.B., *Introducción to Quantum Mechanics* Mc Graw-Hill Book Co., New York (1935).
- (2) - Mulliken R.S: *Phy Rev*, 32, 186 (1928).
- (3) - Slater J.C: *Phy Rev*, 34, 1293 (1959).
- (4) - Pople J.A, Beveridge; *Aproximate Molecular Orbital Theory*, Mc Graw-Hill Book Co, (1970).
- (5) - Hartree D.R.; *Proc.Cam.Phil Soc.*, 24, 89 (1928).
- (6) - Pilar L.F., *Elementary Quantum Chemistry*, Mc Graw-Hill Book Co, New York (1968).
- (7) - Roothaan C.C.J., *Rev.Mod. Phy*, 23, 69 (1951).
- (8) - Hall G.G., *Proc.Roy.Soc (London)*, A 205, 541 (1951).
- (9) - Mulliken R.S., *J.Chem. Phy*, 36, 3428 (1962).
- (10) - Susuki H., *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organics Molecules*, Acad. Press (1967).
- (11) - Stevenson R., *Multiple Structure of Atoms and Molecules*, W.B. Saunders Co., (1965).
- (12) - Cotton F.A., *Chemical Applications of Group Theory*, Interscience Publishers, John Wiley (1967).
- (13) - Hochstrasser R.M., *Molecular Aspects of Symmetry*, W.A. Benjamin, Inc. (1966).
- (14) - Pariser R., Parr R.G., *J.Chem. Phy*, 21, 466, 767 (1953).
- (15) - Pople J.A., *Transa Faraday Soc.*, 49, 1375 (1953).
- (16) - Hoffmann R.J., *J. Chem Phy.*, 39, 1397 (1963).
- (17) - Pople J.A., Santry D.P., *Mole. Phy.*, 7, 269 (1964).
- (18) - Pople J.A., *Proc. Roy. Soc. (London)* A 68, 81 (1955).
- (19) - Parr R.G., *The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*, W.A. Benjamin Inc. (1964).
- (20) - Coulson C.A., Rushbrooke; *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 36, 193 (1940).
- (21) - Bristoke A., Pople J.A., *trans. Fad.Soc.*, 50, 9, (1954).
- (22) - Hush N.S., Pople J.A., *Transc. Farad. Soc.* 51, 600 (1955).
- (23) - Pople J.A., *Proc. Phy. Soc. (London)*, A 68, 81 (1955).
- (24) - Pariser R., *Jour.Chem. Phy.*, 24, 250 (1956).
- (25) - Pople J.A., Santry D.P., *Mol. Phy.*, 9, 301 (1964).
- (26) - Pople J.A., Santry D.P., *Mol. Phy.*, 9, 311 (1965).
- (27) - Skinner H.A., Pritchard H.O., *Trans.Far.Soc.*, 49, 1254, (1953).
- (28) - Mulliken R.S., *J.Chin. Phys*, 46, 497, 675 (1949).
- (29) - Mulliken R.S., Rieke C.A., Orloff D., Orloff H., *J.Chem Phy.*, 17, 1248 (1949).
- (30) - Hoffmann R., Lipscomb W.N., *J.Chem Phy*, 36, 3449 (1962), 36, 2179 (1962), 37, 2872 (1962).
- (31) - Mulliken R.S., *J.Chem. Phy.*, 23, 1833, 1841, 2338, 2343, (1955).
- (32) - Chirwing B.M., Coulson C.A., *Proc. Roy.Soc. (London)*, - A 201, 197 (1950).
- (33) - Daudel R., Lefebvre R., Moser C., *Quantum Chemistry Me-*

- thods and Applications, Inter. Publ. Inc. (1959).
- (34) Eyring H., Walter J., Kimball G.E., Quantum Chemistry, John Wiley and Sons. Inc. (1944).
- (35) Daudel R., Théorie Quantique de la Réactivité Chimique, Guathier-Villars, Paris (1967).
- (36) Daudel R., Quantum Theory of Chemical Reactivity, Advances in Quantum Chemistry Vol.3, (1967). Academic Press.
- (37) Fukui K., Molecular Orbitals in Chemistry Physics and Biology, Per Löndin and Pullmann, Academic Press (1964).
- (38) Eyring J., J. Chem Phys., 3, 107 (1935).
- (39) Eyring J., Trans. Farad.Soc., 34, 41 (1938).
- (40) Eyring J., Chem. Rev. 17,65 (1935).
- (41) Ruedenberg K., J.Chem. Phys, 34, 1861, 1878, 1884, 1892, 1907 (1961).
- (42) Pulmann B., Pulmann A., Quantum Biochemistry (1963)., John Wiley, New York
- (43) Streit Wieser A., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley, New York (1961).
- (44) Brown R.D., Molecular Orbital Calculations and Electrophilic Substitution, Molecular Orbital in Chemistry, Physics and Biology, Per-Ola Löfdin and Pullmann B., Academic Press (1964).
- (45) Longuet-Higgings H.C., Coulson C.A., Trans. Faraday Soc., 43, 87 (1947).
- (46) Fukui K., Yonezawa T., Nagata C., J. Chem Phys., 26, 831 (1957).
- (47) Fukui K., Yonezawa T., Nagata C., J.Chem. Phys. 27, 1247 (1957).
- (48) Coulson C.A., J.Chim. Phys., 45, 243 (1948).
- (49) Coulson C.A., Discussion Farad.Soc., 2, 9 (1947).
- (50) Wheland G.W., J.Am.Chem.Soc., 64, 900 (1942).
- (51) Fueno T., Am.Rev. Phy. Chem., 35, 109 (1961).
- (52) Nakayama T., J.Chem. Phys, 25, 587 (1955).
- (53) Coulson C.A., Longuet-Higgings H.C., Proc.Roy.Soc. A 191, 39 (1947).
- (54) Miller J., Gerhauser R.J., Matsen F.A., Quantum Chemistry Integral and Tables, Univ. of Texas Press (1958).
- (55) Kotani M., Amemiya A., Simose T., Proc. of The Physico-mathematical Soc. of Japan, 20 (1938).
- (56) Mulliken R.S., J.Chim. Phys, 46, 497, 675 (1949).
- (57) Clar E., Aromat. Kohl, Verlag (Berlin), 152 (1944).
- (58) Hummel R.L., Ruedenberg K., J.Phy. Chem., 61, 2334 (1962).
- (59) Hoffmann F., Theore. Chim. Acta (Berlin), 15, 393 (1969).
- (60) Mataga N., Nishimoto K., Zeit, Phy. Chem. New York. Fol. Bd. 13, 140 (1957).
- (61) Tables of Inter atomic Distances. The Chemical Soc., Burlington House W1 (London) (1958).
- (62) Kno. S.S., Numerical Methods and Computer, Addison Wesley

Pub. Co. (1969).

- (63)- Higasi K., Baba H., Rembaum A., Quantum Organic Chemistry, Inter. Pub. Inc. (1965).