

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

**APLICACION DE TEORIA DE ORBITALES
MOLECULARES A LA PREDICCIÓN DE
PATRONES DE FRAGMENTACION**

81

T E S I S

para obtener el título de:

Q U I M I C O

presenta

ROLANDO CRISOSTOMO CASTILLO CABALLERO

México, D. F.

1976



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. _____
ADQ. _____
FECHA _____
PROC. _____

CLAS. Tesis
ADQ. 1976
FECHA _____
PROC. 1782



QUIMICA

JURADO

PRESIDENTE	Dr. RAUL CETINA ROSADO
VOCAL	Dr. FEDERICO GARCIA JIMENEZ
SECRETARIO	Dr. MANUEL F. RUBIO ARROYO
1er SUPLENTE	Dr. EDUARDO CORTES CORTES
2do SUPLENTE	Dr. RAYMUNDO CRUZ ALMANZA

Esta tesis se llevo a cabo en el Instituto de Química
De la Universidad Nacional Autonoma de Mexico,
bajo la dirección de los Drs. Manuel R. Rubio Arroyo
y Federico García Jiménez, así como también en es-
trecha colaboración del Dr. Raymundo Cruz Almanza.

El encanto de una ciencia radica en el trabajo de sus pioneros en los confines con lo desconocido; aunque para llegar a esas fronteras es necesario avanzar primero, sobre las grandes avenidas ya muy transitadas, luego sobre caminos estrechos y después por senderos oscuros. Por el momento empiezo a salir de la gran metrópoli, con rumbo hacia las fronteras, por esto dedico este trabajo a las dos personas que primero trazaron la ruta, que me dieron las primeras señales, que me enseñaron los mas fundamentales lineamientos:

MIS PADRES

INDICE

INTRODUCCION Y OBJETIVO

TEORIA DEL CUASI-EQUILIBRIO

TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES

CALCULOS

DISCUSION

CONCLUSIONES

APENDICE

BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

Hasta fechas muy recientes la postulación de patrones de fragmentación en espectrometría de masas se ha hecho con base en el comportamiento de las distintas especies químicas en las condiciones de reacción, normales de laboratorio; si bien esta técnica es útil esta lejos de integrarse en una estructura coherente para el análisis de los espectros de masa. Aunque este modo de interpretación sigue imperando, las nuevas tendencias son hacia teorías que expliquen el fenómeno de una forma más rigurosa, como es el caso de:

I) Teoría del Cuasi-equilibrio.¹ Es una aproximación estadística, que ha dado predicciones bastante exactas a la fragmentación de hidrocarburos de bajo peso molecular, aunque en compuestos de mayor complejidad su uso es limitado por requerir información difícil de evaluar.

II) Teoría de Orbitales Moleculares.³ Consiste en la utilización de la teoría de orbitales moleculares del campo autoconsistente, a través de métodos de cálculo semiempíricos, para calcular índices de unión y densidades electrónicas en moléculas neutras y sus iones. Esta aproximación se ha utilizado en compuestos muy simples, sin embargo, se empiezan a efectuar cálculos en moléculas tan complejas como la estrona.²

Ante este panorama general, el objetivo fundamental de esta tesis es investigar los alcances de la teoría de orbitales moleculares en el estudio de los mecanismos de fragmentación de las moléculas 17-Norfilocladano, Filocladano, Filocladeno y Kaureno (figura 1).

La elección de los compuestos mencionados, se debió a que presentan una estructura complicada, a pesar de sólo contener uniones carbono-carbono y carbono-hidrógeno, además poseemos suficiente información acerca de su fragmentación.⁴⁻⁶

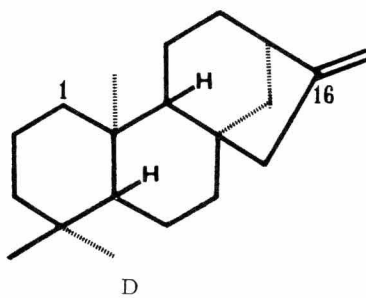
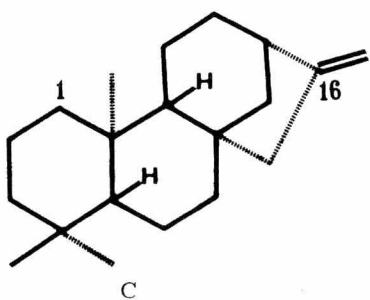
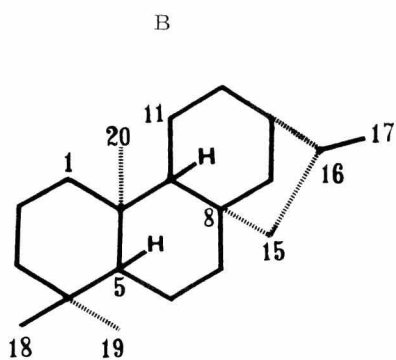
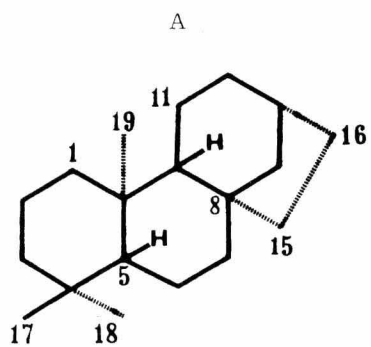


FIGURA 1

TEORIA DEL CUASI-EQUILIBRIO

La teoría del Cuasi-equilibrio, es la teoría de los espectros de masa de moléculas poliatómicas, que se obtiene por la aplicación de la teoría de las velocidades absolutas de reacción a la disociación de los iones y moléculas padres, la cual fue propuesta inicialmente por Rosenstock y colaboradores, como una aproximación estadística, ya que un análisis exacto del espectro de masa requeriría el conocimiento detallado de todos los estados electrónicos para la molécula neutra y todos los iones formados de ésta, por la pérdida de electrones y núcleos, así como el rearrreglo de éstos. Los conceptos fundamentales en los cuales se basa esta teoría son:

Después de la ionización vertical, el ión molecular conserva cierta cantidad de energía de excitación en sus grados de libertad electrónico y vibracional, referidos a su más bajo estado electrónico. En general este ión molecular excitado no se descompone inmediatamente en fragmentos ionizados y neutros, sino más bien sufre al menos varias vibraciones, durante las cuales hay altas probabilidades de transiciones sin radiación (conversiones internas), entre las muchas superficies de potencial del ión molecular, resultando una distribución al azar de la energía de excitación.

El ión molecular se descompone solamente cuando los núcleos están en la configuración apropiada y una cantidad suficiente de energía vibracional se haya concentrado en los grados de libertad convenientes para la fragmentación. Los fragmentos de igual manera pueden tener suficiente energía para descomponerse a través de una secuencia similar de eventos, así como también los rearrreglos de uniones sin disociación.

FORMULACION GENERAL

Se supone:

a) En cualquier energía interna E_1 , pueden existir muchos estados del ión molecular, cada uno de los iones con una distribución energética diferente en sus distintos grados de libertad.

b) En muchos de los casos considerados hay muchos mo-

dos de descomposición que ocurren simultáneamente, cada uno con su propia velocidad de disociación, para dar diferentes fragmentos ionizados y neutros.

c) La vida media del ión-padre es mucho mayor que cualquiera de sus períodos de vibración, de tal manera que se establece una distribución estadística de los iones entre los estados.

Es razonable pensar que de todos los estados sólo unos cuantos contribuyen al complejo activado apto para descomponerse en un fragmento u otro.

Entonces, la clave es la suposición de que la interconvertibilidad entre los estados de los iones, es mucho más rápida que cualquier descomposición, de tal manera que la población de un estado activado no se afecta apreciablemente por la conversión irreversible del ión molecular a fragmentos ionizados ó neutros. Esto produce el cuasi-equilibrio entre los estados de energía E_1 , de donde la teoría toma su nombre.

La descomposición del estado activado, se puede tratar por la teoría de las velocidades absolutas de reacción,⁷ ligeramente modificada:

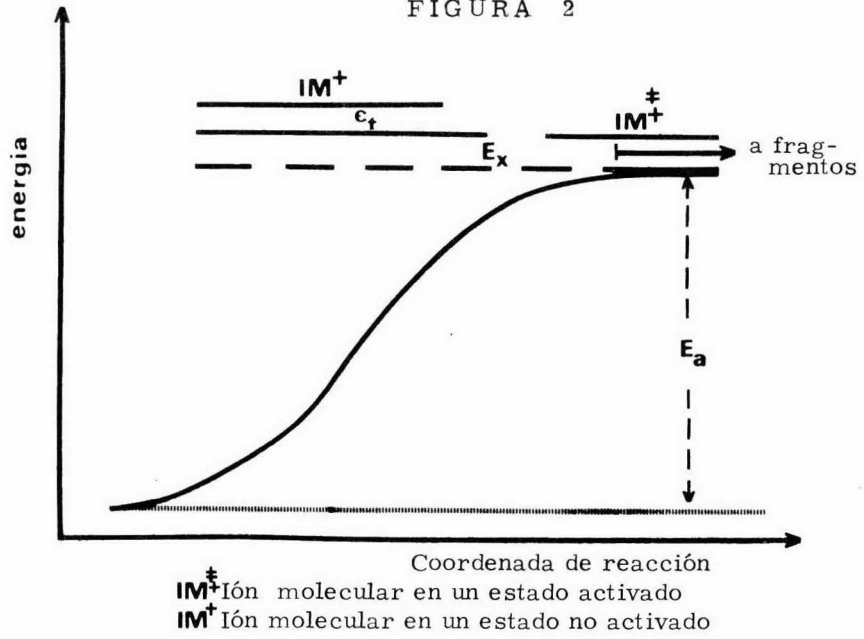
Si la altura de la barrera para la descomposición es llamada E_a , la energía remanente en los grados de libertad del complejo activado será $E_1 - E_a$. Esta aún puede ser subdividida, de tal manera que el exceso de energía que permanece en los grados de libertad internos del complejo activado sea E_x , mientras que en la coordenada de reacción (puede imaginarse como la longitud de la unión que se rompe) lleva una energía de traslación ϵ_T , cuando se alcanza la cima de potencial, como se puede ver en la figura 2.⁸

$$\text{Por lo tanto} \quad \epsilon_T = E_1 - E_a - E_x$$

Entonces, para obtener una expresión de la constante de la velocidad de reacción unimolecular es necesario conocer el número de complejos activados y de iones moleculares normales, así como el factor de cruce de la barrera de potencial.

Se puede calcular el número de estados del sistema que tienen energía entre E_1 y $E_1 + \delta E_1$, con el sistema en una configuración inicial. Si este número de estados es grande, se puede obte-

FIGURA 2



ner por una función de densidad, $\rho(E) \delta E$. El estado activado estará definido por una energía total entre E_1 y $E_1 + \delta E_1$ con una energía potencial E_a y una energía entre ϵ_τ y $\epsilon_\tau + \delta \epsilon$ en la coordenada de reacción, por lo que el número de estados activados se da por

$$\rho^\ddagger(E_1, E_a, \epsilon_\tau) \rho_\tau(\epsilon_\tau) \delta E \delta \epsilon$$

Por lo que la constante de la velocidad de reacción unimolecular se expresa como :

$$k = \int_0^{\epsilon_1 - E_{a1}} \frac{\rho^\ddagger(E_1, E_a, \epsilon_\tau)}{\rho(E_1)} \cdot \rho_\tau(\epsilon_\tau) f \cdot \frac{\delta E \delta \epsilon}{\delta E} \quad (I)$$

en donde f es el factor de frecuencia de cruce de la barrera de potencial.

Para poder utilizar la expresión de la k , se considerará:

La energía de traslación para un sistema en una longitud l (para el caso presente de la longitud recorrida en la cima de la barrera de potencial)

$$\epsilon = \frac{n^2 h^2}{8 \mu l^2} \quad \text{en la cual } \mu \text{ es la masa reducida.}$$

$$\text{entonces } n = \frac{2 l}{h} \sqrt{2 \mu \epsilon}$$

$$\text{y } \frac{dn}{d\epsilon} = \rho_{\tau}(\epsilon) = \frac{1}{h} \sqrt{2 \mu} \epsilon^{-1/2}$$

La frecuencia promedio de cruce de la barrera con una velocidad promedio v a lo largo de la longitud l en la coordenada de reacción se da con

$$f = \frac{v}{l} = \frac{1}{l} \sqrt{\frac{2 \epsilon}{\mu}}$$

substituyendo en (I)

$$k = \int_0^{\epsilon_1 - \epsilon_a} \frac{\rho^{\ddagger}(E_1, E_a, \epsilon_{\tau})}{\rho(E_1)} \cdot \frac{1}{h} \cdot d\epsilon_{\tau} \quad (\text{II})$$

En las aplicaciones que generalmente se han hecho de la ecuación (II), las funciones de densidad de estados se han calculado sólo para vibraciones internas, esto es, se considera al ión molecular como una colección de N osciladores armónicos débilmente acoplados y al complejo activado del ión molecular como una colección de $N-1$ de tales osciladores.

En general, la totalidad de los estados cuánticos⁹ de un sistema descrito por los números cuánticos n_1, n_2, \dots, n_N con energía igual o menor que E_0 , se dan aproximadamente por

$$W(E_0) = \int \int \dots \int dn_1 \dots \dots dn_N \quad (\text{III})$$

Por lo tanto el número de estados cuánticos para el ión molecular normal se calcula de la siguiente manera:

$$E_1 = E(n_1, n_2, \dots, n_N) = \sum_{J=1}^N \epsilon_J = \sum_{J=1}^N n_J h \nu_J$$

donde el cero de energía se considera como el estado fundamental vibratorio del sistema.

por lo tanto $\epsilon_J = n_J h \nu_J$

$$n_J = \frac{\epsilon_J}{h \nu_J}$$

$$dn_J = \frac{d\epsilon_J}{h \nu_J}$$

substituyendo en (III)

$$\begin{aligned} W(E_1) &= \int \int \dots \int \frac{d\epsilon_1}{h \nu_1} \dots \frac{d\epsilon_N}{h \nu_N} \\ &= \left[\prod_{J=1}^N \frac{1}{h \nu_J} \right] \int \dots \int d\epsilon_1 \dots d\epsilon_N \end{aligned}$$

usando la integral de Dirichlet:

$$W(E_1) = \prod_{J=1}^N (h \nu_J)^{-1} \frac{E_1^N}{N!} \quad (IV)$$

De igual manera se considera una colección de $N-1$ osciladores armónicos para el complejo activado.

$$E_x = E_1 - E_a - \epsilon_T = E(n_1, n_2, \dots, n_{N-1}) = \sum_{i=1}^{N-1} \epsilon_i^\ddagger = \sum_{i=1}^{N-1} n_i h \nu_i^\ddagger$$

por lo que $\epsilon_i^\ddagger = n_i h \nu_i^\ddagger$

$$n_i = \frac{\epsilon_i^\ddagger}{h \nu_i^\ddagger}$$

$$dn_i = \frac{d\epsilon_i^\ddagger}{h \nu_i^\ddagger}$$

Substituyendo en la ecuación (III):

$$W(E_x) = \int \cdots \int \frac{d \epsilon_1^\ddagger}{h \nu_1^\ddagger} \cdots \frac{d \epsilon_{N-1}^\ddagger}{h \nu_{N-1}^\ddagger}$$

$$W(E_x) = \left[\prod_{i=1}^{N-1} \frac{1}{h \nu_i^\ddagger} \right] \int \cdots \int d \epsilon_1^\ddagger \cdots d \epsilon_{N-1}^\ddagger$$

usando la integral de Dirichlet

$$W(E_x) = \prod_{i=1}^{N-1} (h \nu_i^\ddagger)^{-1} \frac{E_x^{N-1}}{(N-1)!}$$

finalmente

$$\rho(E_1) = \frac{d w(E_1)}{d E} = \prod_{j=1}^N (h \nu_j)^{-1} \frac{E_1^{N-1}}{(N-1)!}$$

$$\rho^\ddagger(E_1, E_a, \epsilon_\tau) = \frac{d w(E_x)}{d E} = \prod_{i=1}^{N-1} (h \nu_i^\ddagger)^{-1} \frac{E_x^{N-2}}{(N-2)!}$$

Substituyendo en (II):

$$k = \int_0^{E_1 - E_a} \frac{\prod_{i=1}^{N-1} (h \nu_i^\ddagger)^{-1} \frac{E_x^{N-2}}{(N-2)!}}{\prod_{j=1}^N (h \nu_j)^{-1} \frac{E_1^{N-1}}{(N-1)!}} \cdot \frac{1}{h} d \epsilon_\tau$$

$$k = \left[\frac{E_1 - E_a}{E_1} \right]^{N-1} \frac{\prod_{j=1}^N \nu_j}{\prod_{i=1}^{N-1} \nu_i^\ddagger} \quad (VI)$$

Dada la dificultad de obtener los valores ν_1 y ν_j^\ddagger para esta última ecuación, se han efectuado múltiples simplificaciones tomando la forma¹⁰

$$k = \nu \left[\frac{E_1 - E_a}{E_1} \right]^{N-1}$$

donde ν es un factor de frecuencia

Aunque el significado de ν y N varían, ya que se utilizan como parámetros libres.¹¹

TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES ^{12, 13}

Introducción:

Para tratar con problemas de mecánica cuántica molecular, se han desarrollado dos aproximaciones las cuales son capaces de manejar sistemas multielectrónicos:

i) El método de Unión de las Valencias de Heitler-London-Pauling-Slater; originado desde un punto de vista químico, en donde los átomos son considerados el material con el cual se construye la molécula; de acuerdo con esto la función de onda molecular se construye con las funciones de onda de los electrones de los átomos individuales.

ii) El método del Orbital Molecular de Hund-Mulliken; es una extensión de la teoría de configuraciones electrónicas de Bohr, de átomos a moléculas, en este método a cada electrón se le asigna una función de onda monoeléctronica u orbital molecular.

Cada una de estas dos aproximaciones fundamentalmente muy diferentes, tienen sus ventajas, de tal manera que la valencia química encuentra su forma natural de ser en el método de unión de las valencias y el método de orbitales moleculares es más simple en describir procesos de excitación e ionización. Sin embargo, cuando los métodos se llevan hasta sus más altos refinamientos coinciden en la misma función de onda molecular. Desde un punto de vista matemático estos métodos difieren únicamente en tomar distintos puntos de partida.

Consideraciones Generales

El concepto básico del método del orbital molecular es encontrar las funciones de onda monoeléctronicas aproximadas para una molécula; el procedimiento más simple es dar a cada electrón una función de onda que dependa de las coordenadas espaciales del electrón, llamada orbital molecular.

$$\varphi_i^\mu = \varphi_i(X, Y, Z)^\mu$$

donde el supraíndice μ , indica al μ -esimo electrón y el subíndice i ,

se refiere a los diferentes orbitales moleculares.

La función de onda polielectrónica total se construye como un producto de los orbitales moleculares, recordando que el principio de exclusión de Pauli permite a cada orbital molecular estar ocupado por no más de dos electrones, esto es, un orbital molecular φ_i , no puede ocurrir más de dos veces en el producto de funciones de onda.

Un procedimiento más elaborado requiere que se dé a cada electrón una función de onda, la cual además de las coordenadas espaciales, contenga las coordenadas del spin del electrón, a la cual se llama función spin-orbital.

$$\begin{aligned}\psi_k^\mu &= \psi_k(X_k^\mu, Y_k^\mu, Z_k^\mu, S^\mu) \\ &= \varphi_{i(k)}(X_k^\mu, Y_k^\mu, Z_k^\mu) \eta_k(S^\mu) \\ &= \varphi_{i(k)}^\mu \eta_k^\mu\end{aligned}$$

donde k e i , se refiere a los distintos spin orbitales y orbitales moleculares respectivamente; siendo:

$$\eta_k^\mu \begin{cases} \alpha^\mu \\ \beta^\mu \end{cases}$$

Así, la función de onda polielectrónica total se construye como un producto antisimetrizado de spin orbitales:

$$\Phi = \Pi \sum_P (-1)^P \left\{ \varphi_1(1) \alpha(1) \varphi_1(2) \beta(2) \dots \varphi_n(2n) \beta(2n) \right\}$$

donde \sum_P es la operación de efectuar la suma de todas las permutaciones en las coordenadas de los electrones en los spin orbitales; si la permutación de las coordenadas es par, el sumando es positivo, si es impar el sumando es negativo, esto se denota con $(-1)^P$. Π es la constante de normalización, la que se encuentra por la ecuación $\int \Phi \Phi d\delta = 1$, con las restricciones $S_{ij} = \int \psi_i \psi_j d\tau = \delta_{ij}$, de tal manera

$\Pi = [(2n)!]^{-1/2}$ con $2n=N$, el número total de electrones.

EXPRESION DE LA ENERGIA EN CAPA CERRADA

La ecuación de Schroedinger para grandes sistemas consistentes de un conjunto de electrones y núcleos en interacción, esta dada por la operación del operador hamiltoniano total sobre la función de onda Ψ

$$\mathcal{H}^{\text{TOTAL}} \Psi = E^{\text{TOTAL}} \Psi$$

$$\text{donde } \mathcal{H}^{\text{TOTAL}} = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2} \sum_A M_A^{-1} \nabla_A^2 + \sum_{A < B} e^2 Z_A Z_B r_{AB}^{-1} - \frac{\hbar^2}{8\pi m^2} \sum_{\mu} \nabla_{\mu}^2 - \sum_A \sum_{\mu} e^2 Z_A r_{A\mu}^{-1} + \sum_{\mu < \nu} e^2 r_{\mu\nu}^{-1}$$

con M_A = masa núcleo A

Z_A = carga núcleo A

m y e = masa y carga del electrón

$r_{\mu\nu}$ = distancia entre μ y ν

los subíndices A y B se refieren a los núcleos

los subíndices μ y ν se refieren a los electrones

Por la linealidad del operador hamiltoniano y la aproximación de Born-Oppenheimer, la ecuación de Schroedinger se puede escribir como:

$$\mathcal{H}^{\text{TOTAL}} \Psi = (\mathcal{H}^{\text{electrónico}} + \mathcal{H}^{\text{nuclear}}) \Psi = E^{\text{TOTAL}} \Psi$$

$$\text{donde } E^{\text{TOTAL}} = E^{\text{electrónica}} + \sum_{A < B} e^2 Z_A Z_B r_{AB}^{-1}$$

Interpretando a $E^{\text{electrónica}}$ como la energía producida por el movimiento de los electrones en el campo de los núcleos estaciona-

rios y al segundo término como la energía de repulsión nuclear electrostática.

Así, la teoría de orbitales moleculares solo trabajará con funciones de onda electrónicas y el hamiltoniano electrónico. El hamiltoniano electrónico en unidades atómicas queda expresado por:

$$\mathcal{K} = -\sum_{\mu} 1/2 \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\lambda} \sum_{\mu} Z_{\lambda} r_{\lambda\mu}^{-1} + \sum_{\mu < \nu} \sum_{\mu\nu} r_{\mu\nu}^{-1}$$

y la energía electrónica por:

$$E^{\text{electrónica}} = \langle \Phi | \mathcal{K} | \Phi \rangle$$

Para evaluar esta integral se efectúan las manipulaciones matemáticas:

Se separa el operador hamiltoniano en partes monoeléctricas y bielectrónicas

$$\mathcal{K} = \mathcal{K}_1 + \mathcal{K}_2$$

donde $\mathcal{K}_1 = \sum_{\mu} \mathcal{K}^{\text{core}}(\mu)$ con $\mathcal{K}^{\text{core}}(\mu) = -1/2 \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\lambda} Z_{\lambda} r_{\lambda\mu}^{-1}$

y $\mathcal{K}_2 = \sum_{\mu < \nu} \sum_{\mu\nu} r_{\mu\nu}^{-1}$

Interpretando al operador $\mathcal{K}^{\text{core}}$ como el operador hamiltoniano monoeléctrico responsable de la energía de un electrón, moviéndose en el campo de los núcleos desnudos.

$$\text{Entonces } \langle \Phi | \mathcal{K} | \Phi \rangle = \langle \Phi | \mathcal{K}_1 | \Phi \rangle + \langle \Phi | \mathcal{K}_2 | \Phi \rangle$$

Evaluando las integrales resulta:

$$\langle \Phi | \mathcal{K}_1 | \Phi \rangle = 2 \sum_1^n H_{11}^1$$

$$\langle \Phi | \mathcal{K}_2 | \Phi \rangle = \sum_1^n \sum_3^n (2J_{13} - K_{13})$$

$$\text{donde } H_{11} = \int \varphi_1^* \mathcal{H}^{\text{core}} \varphi_1 d\tau$$

$$J_{1j} = \int \varphi_1^* \varphi_j^* \frac{1}{r^{\mu\nu}} \varphi_1^\mu \varphi_j^\nu d\upsilon^{\mu\nu} \quad (\text{Integral de Coulomb})$$

$$K_{1j} = \int \varphi_1^* \varphi_j^* \frac{1}{r^{\mu\nu}} \varphi_j^\mu \varphi_1^\nu d\upsilon^{\mu\nu} \quad (\text{Integral de Intercambio})$$

Por lo tanto

$$E^{\text{tot}} = E^{\text{nuc}} + 2 \sum_1^n H_{11} + \sum_1^n \sum_j^n (2J_{1j} - K_{1j}) \quad (\text{VII})$$

Interpretando los términos de la expresión de la energía: H_{11} , las integrales monoeléctricas, representan la energía de un electrón en el orbital φ_1 en el campo de los núcleos aislados. J_{1j} , las integrales bielectricas de Coulomb, representan la interacción entre las cargas esparcidas en las distribuciones $\varphi_1^* \varphi_j^*$ y $\varphi_1 \varphi_j$; estas integrales dan el valor de la repulsión electrónica total que tendrían todos los electrones si se movieran independientemente en los orbitales a que fueron asignados.

K_{1j} , las integrales bielectricas de intercambio; contribuyen con signo negativo, por lo que reducen la energía de interacción entre los electrones de spines paralelos en los diferentes orbitales φ_1 y φ_j .

Ecuaciones de Hartree-Fock para Orbitales Moleculares

Ahora el problema consiste en encontrar el mejor producto antisimetrizado de spin orbitales, esto es, el producto para el cual la energía alcanza su valor mínimo, por la variación de la contribución de todas las funciones monoeléctricas $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$, en el determinante de Slater; esto por supuesto no dará la Φ correcta para un sistema de capa cerrada, sino más bien la aproximación más cercana en forma de un determinante de spin orbitales. Por lo que el problema matemático central es la minimización de la expresión de la energía, variando los orbitales moleculares dentro de los límites permitidos por los requisitos de ortogonalidad de los orbitales moleculares φ_1 .

Entonces, cuando cada orbital φ_1 se varía una cantidad $\delta\varphi_1$,

la variación en la energía es:

$$\delta E = 2 \sum_1 \delta H_{11} + \sum (2 \delta J_{1j} - \delta K_{1j})$$

Para simplificar esta expresión es necesario definir:

$$\text{El operador de Coulomb } \mathbf{J}_1^\mu \varphi^\mu = \left[\int \frac{\varphi_1^{*\mu} \varphi_1^\nu}{r^{\mu\nu}} d v^\nu \right] \varphi^\mu$$

$$\text{El operador de Intercambio } \mathbf{K}_1^\mu \varphi^\mu = \left[\int \frac{\varphi_1^{*\nu} \varphi^\nu}{r^{\mu\nu}} d v^\nu \right] \varphi_1^\mu$$

Los cuales son lineales y hermitianos.

Con estos operadores definidos las integrales J_{1j} y K_{1j} se pueden expresar como:

$$J_{1j} = \int \varphi_1^{*\mu} \mathbf{J}_j \varphi_1^\mu d v^\mu = \int \varphi_j^{*\mu} \mathbf{J}_1 \varphi_j^\mu d v^\mu$$

$$K_{1j} = \int \varphi_1^{*\mu} \mathbf{K}_j \varphi_1^\mu d v^\mu = \int \varphi_j^{*\mu} \mathbf{K}_1 \varphi_j^\mu d v^\mu$$

Por lo que la expresión de la energía queda como:

$$\begin{aligned} \delta E = & 2 \sum_1 \int (\delta \varphi_1^*) \mathcal{K}^{\text{core}} + \sum_j (2 \mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \varphi_1 d v + \\ & + 2 \sum_1 \int (\delta \varphi_1) \mathcal{K}^{*\text{core}} + \sum_j (2 \mathbf{J}_j^* - \mathbf{K}_j^*) \varphi_1^* d v \quad (\text{VIII}) \end{aligned}$$

Con las restricciones de ortogonalidad

$$\int (\delta \varphi_1^*) \varphi_j d v + \int (\delta \varphi_j) \varphi_1^* d v = 0 \quad (\text{IX})$$

A fin de que E pueda alcanzar su mínimo absoluto, es necesario, aunque no suficiente, que $\delta E = 0$, para cualquiera de los $\delta \varphi_1$ en (VIII), que sea compatible con las restricciones (IX). La técnica matemática normal para resolver estos problemas es el método de multiplicadores indeterminados de Lagrange, el cual se resume así:

Multiplicar cada ecuación (IX) por un factor a ser deter-

minado después, llamado multiplicador de Lagrange; sumarlas todas a δE para dar $\delta E'$, con esto, el problema de encontrar condiciones para $\delta E = 0$, con cualquier elección de los $\delta \varphi_i$ compatible con (IX), es ahora el problema de hallar las condiciones para las cuales $\delta E' = 0$ con cualquier elección de los $\delta \varphi_i$ sin restricciones, y al mismo tiempo se obtienen los valores apropiados de los multiplicadores de Lagrange. Por lo cual multiplicando las ecuaciones (IX) por el multiplicador de Lagrange $-2\epsilon_{j1}$ se obtiene:

$$-2 \sum_{j1} \epsilon_{j1} \int (\delta \varphi_i^*) \varphi_j d\nu - 2 \sum_{j1} \epsilon_{j1} \int (\delta \varphi_j) \varphi_i^* d\nu = 0$$

sumando a (VIII) se obtiene

$$\begin{aligned} \delta E' = & 2 \sum_i \int (\delta \varphi_i^*) \left[\left\{ \mathcal{K}^{\text{core}} + \sum_j (2 \mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \right\} \varphi_i - \sum_j \varphi_j \epsilon_{j1} \right] d\nu + \\ & + 2 \sum_i \int (\delta \varphi_i) \left[\left\{ \mathcal{K}^{\text{core}} + \sum_j (2 \mathbf{J}_j^* - \mathbf{K}_j^*) \right\} \varphi_i^* - \sum_j \varphi_j^* \epsilon_{j1} \right] d\nu \end{aligned}$$

las condiciones para $\delta E' = 0$ son:

$$\begin{aligned} \left\{ \mathcal{K}^{\text{core}} + \sum_j (2 \mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \right\} \varphi_i &= \sum_j \varphi_j \epsilon_{j1} \\ \left\{ \mathcal{K}^{\text{core}} + \sum_j (2 \mathbf{J}_j^* - \mathbf{K}_j^*) \right\} \varphi_i^* &= \sum_j \varphi_j^* \epsilon_{j1} \end{aligned} \quad (X)$$

Donde se puede hacer evidente la equivalencia de las ecuaciones (X). Ahora se define el operador de interacción electrónica total G y al operador hamiltoniano de Fock F como:

$$G = \sum_1 (2 \mathbf{J}_1 - \mathbf{K}_1)$$

$$F = \mathcal{K}^{\text{core}} + G$$

Por lo tanto los mejores orbitales moleculares tienen que satisfacer:

$$F \varphi_1 = \sum_j \varphi_j \epsilon_{j1}$$

Estas ecuaciones diferenciales difieren de las ecuaciones de onda monoeléctricas ordinarias, en que tienen un conjunto ϵ_{j1} en el miembro derecho, en lugar de un solo valor propio, esto surge porque las soluciones al conjunto de ecuaciones de onda no son únicas.

Si se efectúa una transformación, por medio de una matriz unitaria:

$$\psi_1 = \sum_j T_{1j} \psi_j \quad \text{con} \quad \sum_k T_{1k}^* T_{kj} = \delta_{1j} \quad (\text{XII})$$

y si se substituye en las ecuaciones diferenciales (XI), se encuentra un conjunto similar de resultados (con la redefinición apropiada de los operadores de Coulomb y de Intercambio), con la única diferencia real de que las constantes ϵ_{1j} se rempazan por

$$\epsilon'_{k1} = \sum_{1j} T_{k1}^* \epsilon_{1j} T_{j1}$$

En estas condiciones es deseable eliminar la indeterminación del problema y fijar los orbitales moleculares de una forma unívoca. Para esto, dado que los ϵ_{1j} forman una matriz hermitiana, existe una transformación unitaria de la forma (XII), la cual hará diagonalizada la matriz de multiplicaciones de Lagrange. Por lo tanto

$$H' \psi_1 = \epsilon_1 \psi_1 \quad (\text{XII})$$

A este conjunto de ecuaciones se les conoce como ecuaciones de Hartree-Fock, las cuales establecen que los orbitales moleculares que dan el mejor producto antisimetrizado de spin orbitales, son funciones propias del operador hermitiano de Fock.

Así, en general, el procedimiento para evaluar las ecuaciones de Hartree-Fock es esencialmente un proceso de prueba y error; primero se propone un conjunto de soluciones de prueba χ_1, χ_2, \dots , que permitirán el cálculo de los operadores de Coulomb y de Intercambio que a su vez permitirá la evaluación de una primera aproximación del operador de Fock. Las funciones propias de este operador $\chi_1'', \chi_2'', \dots$, constituyen un segundo conjunto de funciones de prueba, este procedimiento hasta que los orbitales no varíen dentro de ciertos límites de tolerancia. Estos orbitales finalmente obtenidos se dice que son autoconsistentes con el campo potencial que generan, y el procedimiento se conoce como Método del Campo Autoconsistente para Orbitales Moleculares (S. C. F. M. O.).

CALCULOS

Se utilizaron dos programas de cálculo, el PCILO[‡] que por sus características es bastante adecuado para estudios conformacionales y el CNDO/2,[‡] muy apropiado para el análisis de la población electrónica.

El procedimiento seguido fue:

I) Obtención de la geometría, con el programa PCILO, de las moléculas bajo estudio con base en:

a) Datos cristalográficos de moléculas análogas.¹⁴

b) Optimización de la geometría en los casos en los cuales no se dispone de datos experimentales apropiados, aplicando el criterio de mínima energía.

17-Norfilocladano: se encontró directamente de datos de rayos X,¹⁴ del p-Bromobencensulfonato de Beyeran-3 α -ol (sin el metilo 17); figura 1a, Tabla I.

Filocladano: se obtuvo por adición de un metilo en el C₁₃ del 17-Norfilocladano y optimización de su conformación; figura 1b, Tabla I.

Filocladeno: obtenido por la adición de un doble enlace exocíclico (C₁₃-C₁₇) al filocladano y la variación de los anillos C y D; figura 1c, tabla II.

Kaureno: se encontró por acoplamiento de los datos cristalográficos de los anillos A y B del p-Bromobencensulfonato de Beyeran 3 α -ol, y los anillos C y D del 7-hidroxicaurenólido,¹⁴ por variaciones de los ángulos de valencia C₁C₁₀C₉ y C₁₀C₉C₁₁, así como de los ángulos dihedros de C₁₄ y de C₁₃; figura 1d, tabla II.

II) Con los parámetros geométricos resultantes se efectuaron los cálculos con el programa CNDO/2, para evaluar las densidades electrónicas e índices de unión de las moléculas neutras, cationes y bicationes de los compuestos citados. Los resultados se presentan en las tablas III, IV y figuras 3, 4, 5 y 6.

[‡] Ver apéndice.

TABLA I

Molécula de 17-Norfilocladano

Carbón	Coordenada X	Coordenada Y	Coordenada Z
C 1	-0.5390	0.7208	1.2484
C 2	0.0000	0.0000	0.0000
C 3	1.5050	0.0000	0.0000
C 4	2.1631	1.3923	0.0000
C 5	1.5541	2.1472	1.2472
C 6	2.1401	3.5439	1.4707
C 7	1.8763	3.9481	2.9015
C 8	0.4360	3.9438	3.3241
C 9	-0.3022	2.6267	2.8476
C 10	-0.0002	2.1698	1.3859
C 11	-1.7824	2.6669	3.1864
C 12	-2.0451	3.0929	4.6269
C 13	-1.2250	4.3322	5.0130
C 14	0.2531	4.0486	4.8314
C 15	-0.3798	5.2316	2.8973
C 16	-1.4565	5.4269	3.9637
C 17	3.6480	1.2166	0.2245
C 18	1.9281	2.1015	-1.3432
C 19	-0.7356	3.0492	0.3176

Molécula de Filocladano

C 1	-0.5390	0.7208	1.2484
C 2	0.0000	0.0000	0.0000
C 3	1.5050	0.0000	0.0000
C 4	2.1631	1.3923	0.0000
C 5	1.5541	2.1472	1.2472
C 6	2.1401	3.5439	1.4707
C 7	1.8763	3.9481	2.9015
C 8	0.4360	3.9438	3.3241
C 9	-0.3022	2.6267	2.8476
C 10	-0.0002	2.1698	1.3859
C 11	-1.7824	2.6669	3.1864
C 12	-2.0451	3.0929	4.6269
C 13	-1.2250	4.3322	5.0130
C 14	0.2531	4.0486	4.8314
C 15	-0.3798	5.2316	2.8973
C 16	-1.4565	5.4269	3.9637
C 17	-1.2713	6.8001	4.6358
C 18	3.6480	1.2166	0.2245
C 19	1.9281	2.1015	-1.3432
C 20	-0.7356	3.0492	0.3176

TABLA II

Carbón	Molécula de Filocladeno		
	Coordenada X	Coordenada Y	Coordenada Z
C 1	-0.5390	0.7208	1.2484
C 2	0.0000	0.0000	0.0000
C 3	1.5050	0.0000	0.0000
C 4	2.1631	1.3923	0.0000
C 5	1.5541	2.1472	1.2472
C 6	2.1401	3.5439	1.4707
C 7	1.8763	3.9481	2.9015
C 8	0.4360	3.9438	3.3241
C 9	-0.3022	2.6267	2.8476
C 10	-0.0002	2.1698	1.3859
C 11	-1.7824	2.6669	3.1864
C 12	-2.0461	3.1163	4.6196
C 13	-1.2250	4.3322	5.0130
C 14	0.2531	4.0486	4.8314
C 15	-0.3679	5.2129	2.9035
C 16	-1.4279	5.3913	3.9683
C 17	-2.3563	6.3647	4.0159
C 18	3.6480	1.2166	0.2245
C 19	1.9281	2.1015	-1.3432
C 20	-0.7356	3.0492	0.3176

Molécula de Kaureno

C 1	-2.0176	3.6666	-1.2302
C 2	-3.4886	3.8319	-0.8091
C 3	-3.7446	3.1314	0.4981
C 4	-3.4744	1.6153	0.4963
C 5	-1.9833	1.4527	0.0000
C 6	-1.5000	0.0000	0.0000
C 7	0.0000	0.0000	0.0000
C 8	0.7640	1.1794	-0.6481
C 9	-0.0238	2.2728	-1.3633
C 10	-1.5815	2.1799	-1.3211
C 11	0.4768	2.7003	-2.7548
C 12	2.0111	2.9134	-2.7610
C 13	2.6850	1.8431	-1.9054
C 14	1.7118	0.6173	-1.7293
C 15	1.7946	1.5819	0.4475
C 16	2.8413	2.2980	-0.4678
C 17	3.7952	3.1980	-0.0613
C 18	-4.5077	0.8748	-0.3676
C 19	-3.5819	1.1168	1.9197
C 20	-2.2261	1.5781	-2.6164

TABLA III

Carbón No.	17-Norfilocladano	Filocladano.	Filocladeno
C 1	3.957	3.958	3.957
C 2	3.987	3.987	3.987
C 3	3.982	3.983	3.983
C 4	3.921	3.922	3.922
C 5	3.968	3.969	3.968
C 6	3.969	3.970	3.970
C 7	3.989	3.989	3.989
C 8	3.939	3.938	3.938
C 9	3.933	3.932	3.933
C 10	3.938	3.938	3.938
C 11	3.995	3.996	3.996
C 12	3.977	3.979	3.970
C 13	3.973	3.976	3.978
C 14	3.972	3.972	3.970
C 15	4.009	4.010	4.016
C 16	3.985	3.963	3.956
C 17	4.017	4.013	4.070
C 18	4.027	4.017	4.018
C 19	4.034	4.027	4.027
C 20	- - -	4.034	4.034

DENSIDADES ELECTRONICAS

CALCULADAS CON EL METODO CND O/ 2

TABLA IV

Unión C - C	17-Norfilocladano	Filocladano	Filocladeno
1 - 2	0.988	0.988	0.988
1 - 10	0.891	0.893	0.891
2 - 3	1.040	1.039	1.040
3 - 4	0.944	0.946	0.945
4 - 5	0.865	0.868	0.866
5 - 6	0.956	0.959	0.957
5 - 10	1.003	1.002	1.003
6 - 7	0.986	0.986	0.985
7 - 8	1.028	1.028	1.026
8 - 9	0.828	0.825	0.826
8 - 14	0.939	0.936	0.935
8 - 15	0.969	0.969	0.975
9 - 10	0.866	0.866	0.865
9 - 11	1.029	1.029	1.029
11- 12	1.000	0.999	0.999
12- 13	0.997	0.999	0.988
13- 14	1.003	1.004	0.998
13- 16	0.988	0.967	0.979
15- 16	1.018	0.997	1.006
16- 17	- - - -	1.018	1.947
4 - 17	1.014	- - - -	- - - -
4 - 18	1.004	- - - -	- - - -
10- 19	1.010	- - - -	- - - -
4 - 18	- - - -	1.014	1.014
4 - 19	- - - -	1.004	1.004
10- 20	- - - -	1.010	1.010

INDICES DE UNION
CALCULADOS CON EL METODO CNDO / 2

17-NORFILOCLADANO

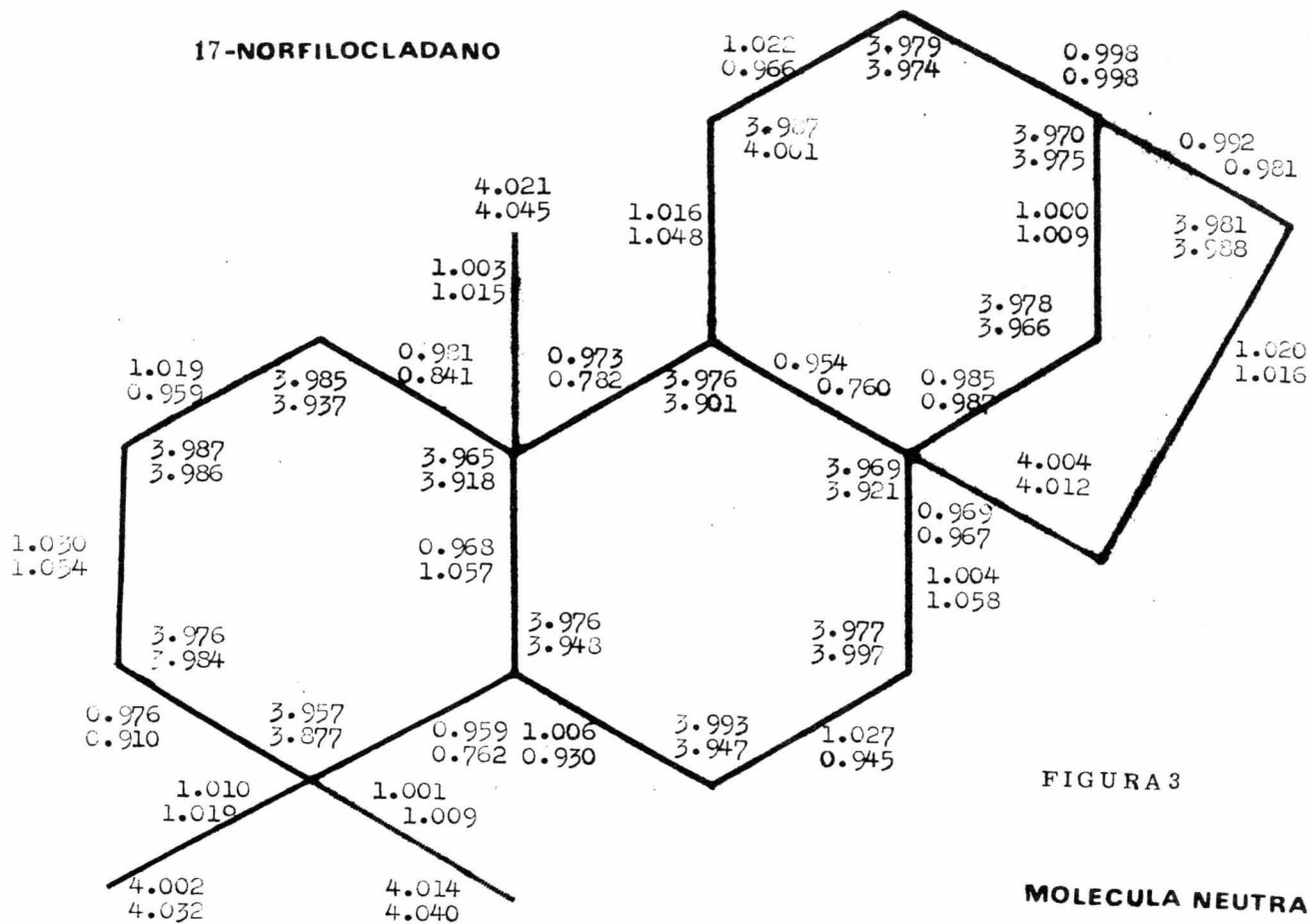


FIGURA 3

MOLECULA NEUTRA

BICATION

FILOCLADANO

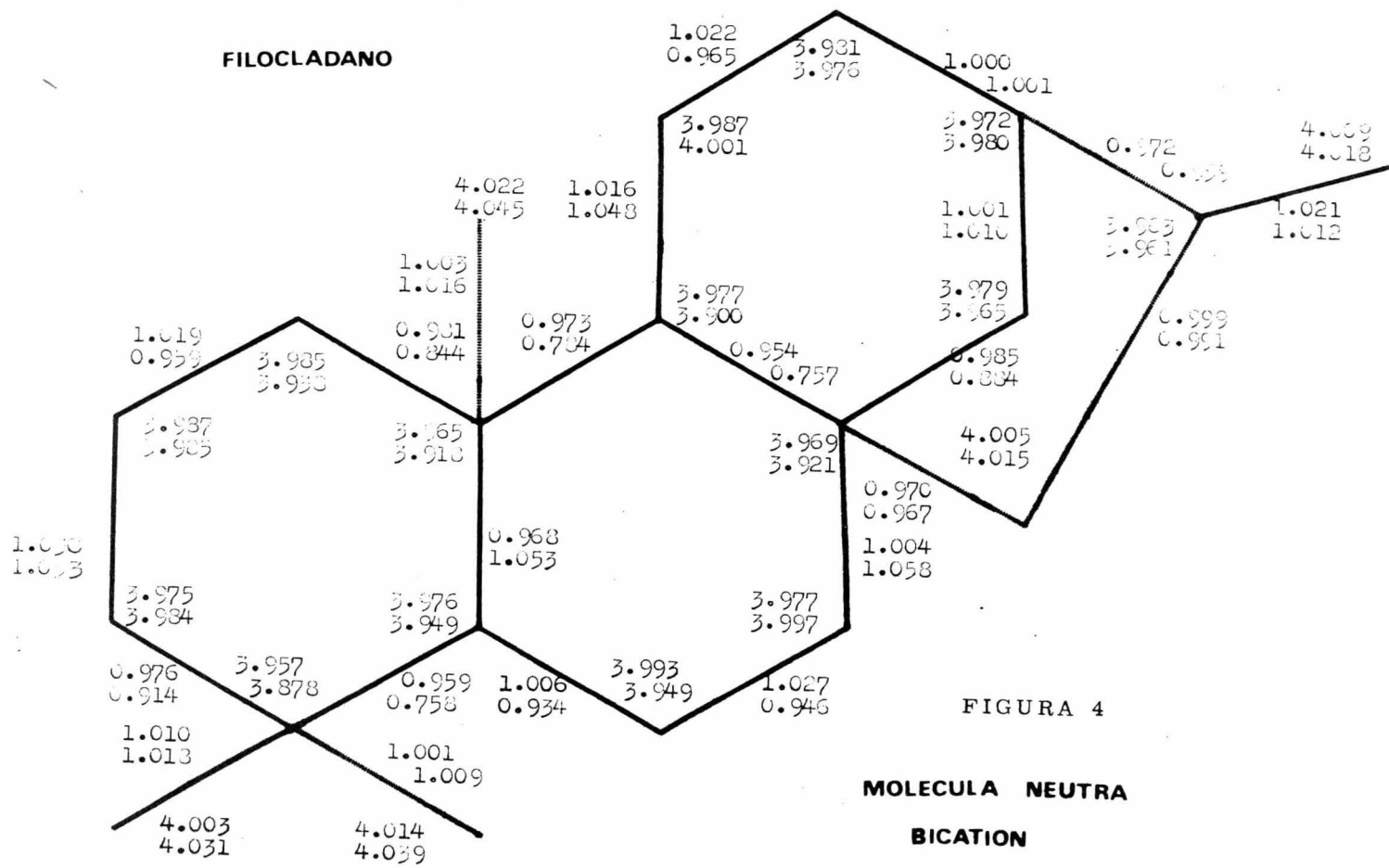


FIGURA 4

**MOLECULA NEUTRA
BICATION**

FILOCLADENO

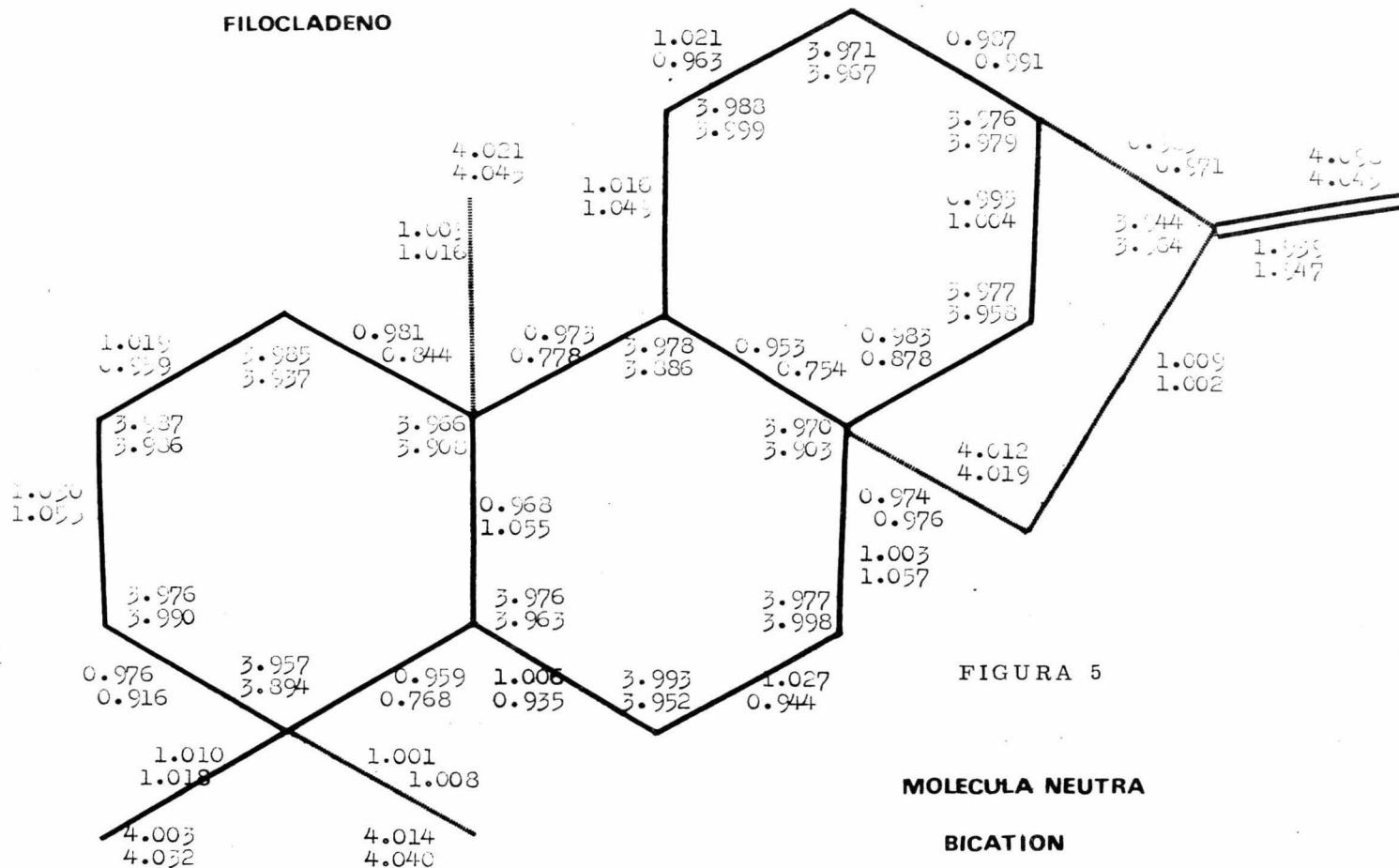


FIGURA 5

MOLECULA NEUTRA

BICATION

KAURENO

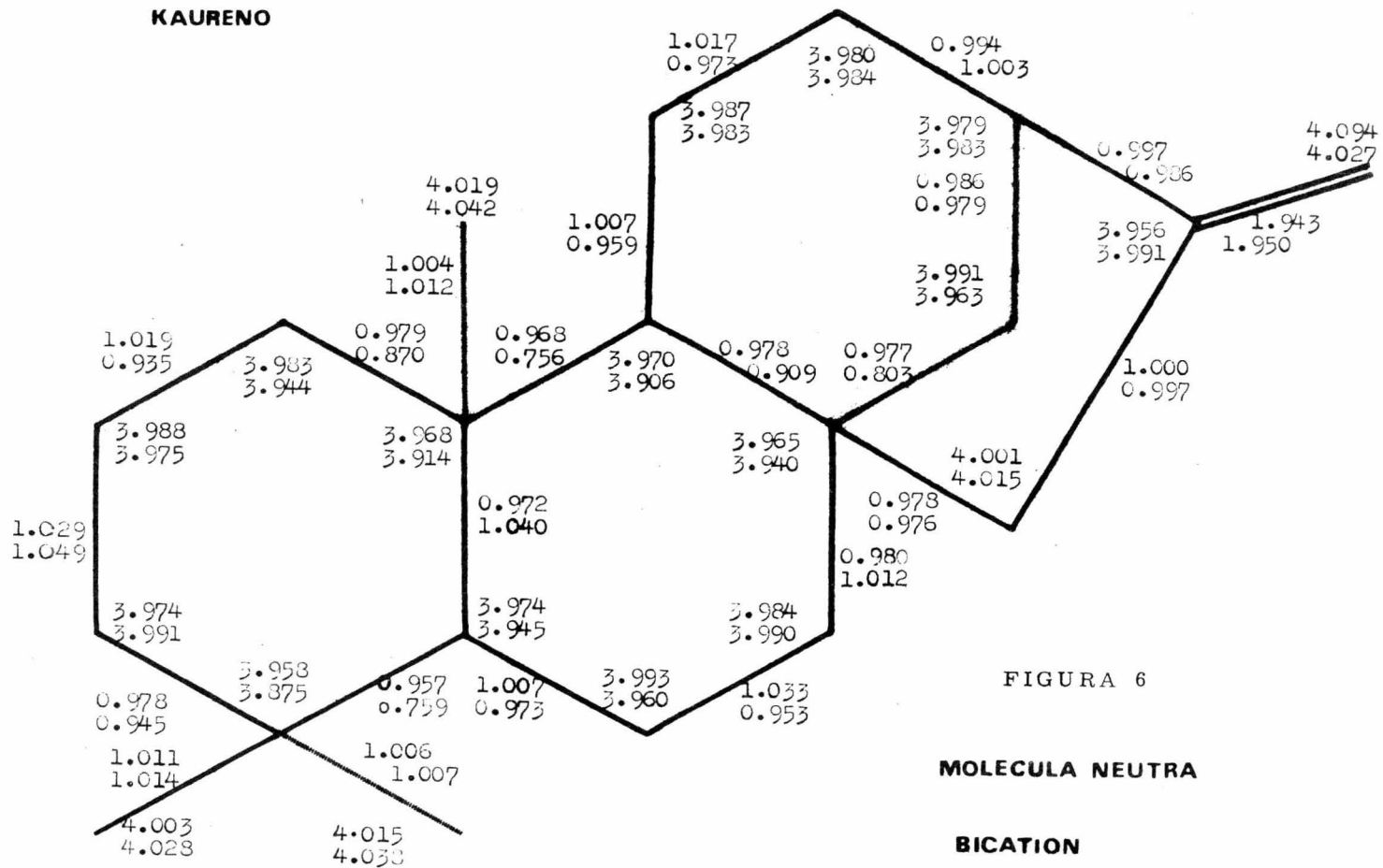


FIGURA 6

MOLECULA NEUTRA

BICATION

DISCUSION

El estudio de las poblaciones en la interpenetración de orbitales atómicos (overlap population), calculadas de los coeficientes de L.C.A.O. muestran lineamientos cuantitativos, los cuales pueden tomarse como una medida de las fuerzas de unión y de anti-unión. Además, se puede establecer por cálculo en los coeficientes de L.C.A.O., estadísticas acerca de la distribución de la población electrónica entre los átomos de una molécula y entre los diferentes orbitales en cada átomo, a pesar de no utilizar métodos de S.C.F. L.C.A.O. de gran refinamiento.

En un deseo de correlacionar estabilidades moleculares y por lo tanto reactividad, con las cantidades derivables de las funciones de onda CNDO/2, para las cuales el análisis de población en la interpenetración de Mulliken²¹ no es apropiado, se han introducido distintos conceptos de índice de unión entre dos átomos como medida del carácter de enlace.^{22, 23}

En el caso de espectrometría de masas la elección de un índice de unión que describa la población electrónica en los enlaces químicos es de crucial importancia, ya que todo el análisis de la fragmentación involucrará a esta medida de la fuerza de la unión. Así la aplicación directa del análisis de población, de Mulliken, no puede ser utilizado, dado que en la construcción de la matriz de densidad

$$P_{\mu\nu} = \sum_1^{\infty} N_i C_{i\mu} C_{i\nu} S_{\mu\nu}$$

el desprecio de la diferencial de interpenetración, en el método CNDO/2 la convierte únicamente¹⁵ en:

$$P_{\mu\mu} = \sum_1^{\infty} N_i C_{i\mu} C_{i\mu} \quad \text{ya que} \quad S_{\mu\nu} = 0 \text{ para } \mu \neq \nu$$

Para tal efecto se han ideado índices de unión del tipo²²

$$\sum P_{\mu\nu}^2$$

Con el objeto de definir un índice de unión apropiado, que además

esté directamente relacionado con la energía de la unión es necesario hacer el siguiente análisis:

La energía entre dos átomos puede dividirse²⁹ como:

$$E_{AB} = E_{AB}^{(1)} + E_{AB}^{(2)} + E_{AB}^{(3)}$$

donde

$$E_{AB}^{(1)} = 2 \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \beta_{AB}$$

$$E_{AB}^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B P_{\mu\nu}^2 \gamma_{AB} \quad \text{que representa la esta-}$$

bilización debida al intercambio electrónico

$$E_{AB}^{(3)} = P_{AA} P_{BB} \gamma_{AB} + Z_A Z_B / R_{AB} - (P_{AA} Z_B + P_{BB} Z_A) \gamma_{AB}$$

que representa las interacciones electrostáticas nucleares.

Se puede hacer notar²³ que $E^{(2)}$ y $E^{(3)}$ tienen tendencias opuestas y que generalmente su suma se anula. Así la energía de la unión es directamente proporcional a:

$$\sum P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$$

utilizándose entonces esta cantidad como índice de unión apropiado.

La discusión del proceso de fragmentación se efectúa con base en el índice de unión de Wiberg y los resultados experimentales de kaureno y filocladeno⁴⁻⁶ (tabla V, figuras 7 y 8). Para 17-Norfilocladano y filocladano, la discusión es netamente predictiva debido a que sus espectrogramas no han sido reportados en la literatura.

1.- Los resultados de los cálculos no explican la aparición del ión M-15. Con base en el % de marca de kaureno y filocladeno, y de los iones metaestables para la pérdida, se puede postular que el ión M-15, proviene de un ión molecular de estructura muy diferente a la molécula neutra.

2.- La notable disminución de los índices de unión en las

uniones $C_1 - C_2$ y $C_3 - C_4$, hacen suponer la pérdida de etileno con una probabilidad relativa $A_3 \rangle B_7 \sim C_1$. Pero no se puede inferir la migración de doble enlace sospechada para filocladeno.

3.- Fragmentación en el anillo A

Por la disminución que sufren los índices de unión, en los iones, es de suponerse una probabilidad de fragmentación relativa de $A_2 \rangle A_4 \rangle A_1 \rangle A_5 \rangle A_3$. Las cuales correlacionan bastante bien con el espectrograma reportado,⁵ así como el % de marca y los iones metaestables.

4.- Fragmentación en el anillo B

De manera similar, por el análisis de los índices de unión, la probabilidad de fragmentación relativa se supone como $B_3, B_4 \rangle B_1, B_2 \rangle B_5, B_6$.

Es de notar, que los cálculos no predicen nada acerca de la intensidad relativa de las parejas de fragmentaciones : B_1, B_2 ; B_3, B_4 y B_5, B_6 .

CONCLUSIONES

La teoría de orbitales moleculares es útil en la predicción de las principales características observadas en el espectro de masas. Esta utilidad se incrementa si se cuenta con datos cristalográficos para construir la geometría de las moléculas en estudio.

Es importante hacer notar que para fines de predicción, es necesario solo efectuar cálculos en molécula neutra y bication, en donde se muestran mas intensamente los efectos de la pérdida de electrones.

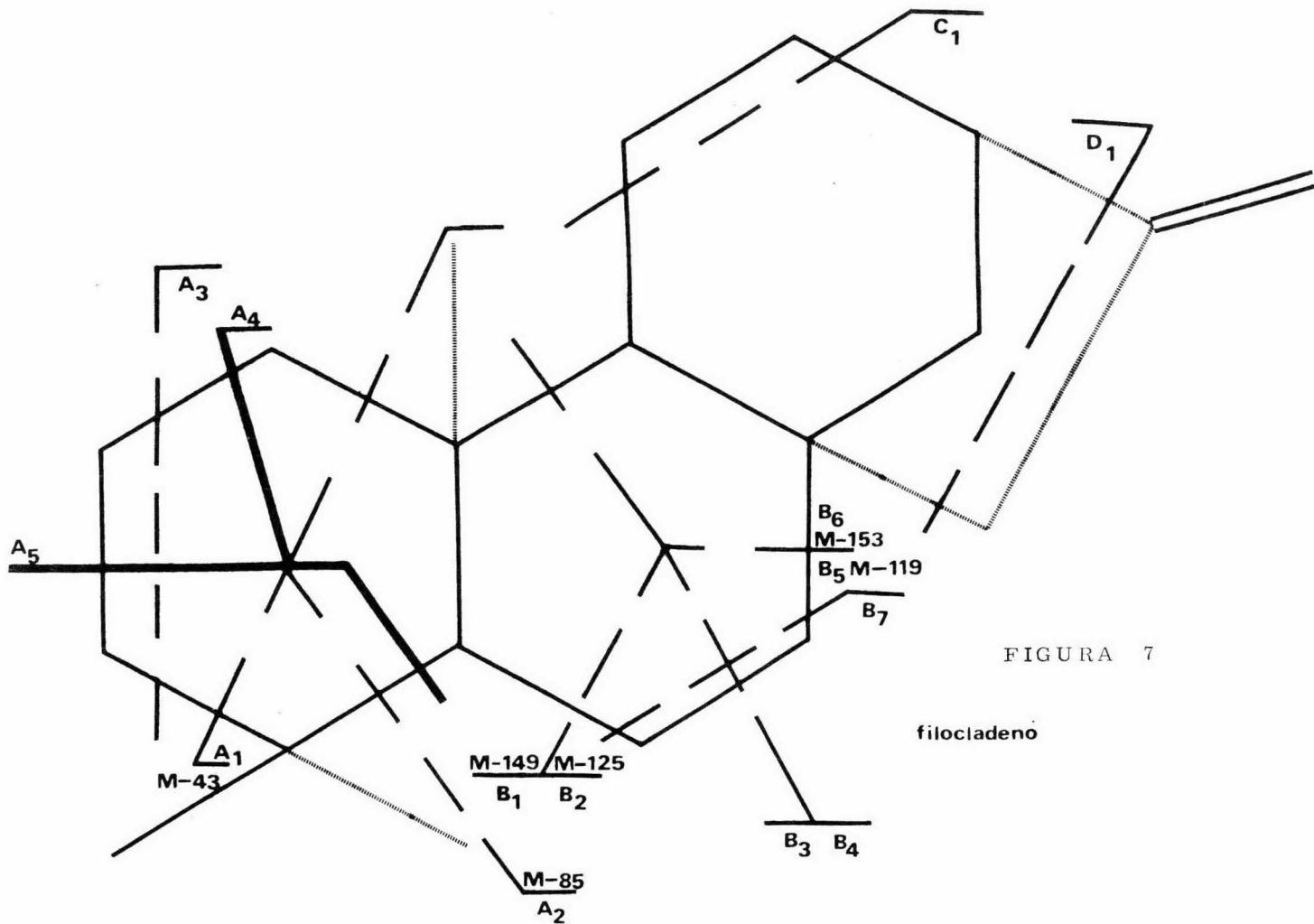


FIGURA 7

filocladeno

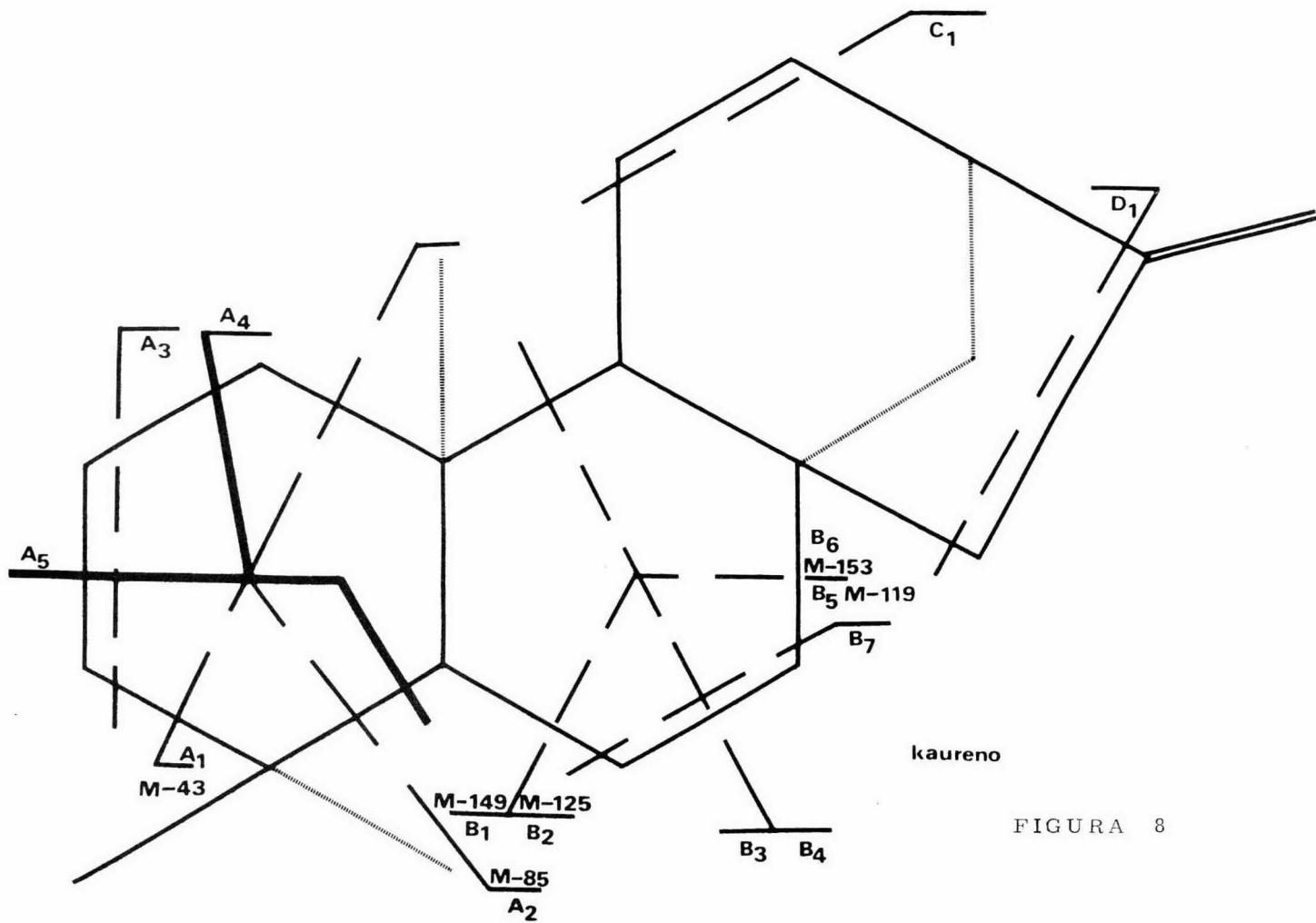


FIGURA 8

TABLA V

Fragmentación	Pérdida	m/g	% Intensidad Kaureno	% Marca Kaureno	% Intensidad Filoclad.	% Marca Filoclad.	m Metaest. #
Pérdida metilo	M-15	257	40	95	17	95	242.8 c
Perdida A ₃							
de B ₇	M-28	244	5	95	3	62	218.9 c
etileno C ₁							
A ₁	M-42	230	29	80	8	0	
	M-43	229	85	80	22	61	192.8 c
A ₂	M-85	187	39	93	10	100	128.6 c
A ₄	M-71	201	11	75	3	73	148.5 c
A ₅	M-56	216	8	97	3	100	
	M-57	215	8	100	3	95	
B ₁	M-148	124	20	32	7	19	
	M-149	123	62	12	27	21	55.6 cK
B ₂	M-124	148	38	99	12	100	
	M-125	147	42	82	13	80	79.4 c
B ₃	M-134	138	6	21	1	28	
	M-135	137	35	8	11	37	69.0 cK
B ₄	M-139	133	32	59	16	92	65.0 cK
B ₅	M-119	153	--	--	--	--	
B ₆	M-153	119	41	77	22	52	

c confirmado en Kaureno y Filocladeno
cK confirmado en Kaureno

RESUMEN DE DATOS EXPERIMENTALES
DE
KAURENO Y FILOCLADENO .

Cruz, R, R. Castillo ,F. García Jiménez. Org. Mass.
Spectrom. en prensa.

A P E N D I C E

1) CNDO^{15, 16} (Complete Neglect of Differential Overlap)

En este método, los electrones de valencia se asignan en pares a orbitales moleculares φ_i , los cuales son combinaciones lineales de los orbitales atómicos de valencia:

$$\varphi_i = \sum_p c_{ip} \chi_p$$

En la normalización de estos orbitales moleculares φ_i , las integrales de interpenetración S_{pq} , entre diferentes orbitales atómicos se desprecian.

La densidad electrónica total, para los electrones de valencia se expresa como:

$$\rho = 2 \sum_i^{\text{occ}} \varphi_i^2 = \sum_{pq} P_{pq} \chi_p \chi_q$$

donde P_{pq} constituye a la matriz de densidad de carga y orden de unión, definida por:

$$P_{pq} = 2 \sum_i^{\text{occ}} c_{ip} c_{iq}$$

en donde la suma se efectúa sobre los orbitales moleculares ocupados. La matriz de densidad de carga y orden de unión contiene la información completa de la población electrónica en la molécula. Los elementos diagonales P_{qq} contienen la carga total asociada con el orbital atómico χ_q . La densidad de carga electrónica total asignada en el átomo A, está dada por:

$$P_{AA} = \sum_q^A P_{qq}$$

donde la suma sobre todos los orbitales atómicos de valencia pertenecientes a A.

Los coeficientes del orbital molecular, son los valores propios de la matriz hamiltoniana de Fock formada por:

$$F_{pp} = -1/2 (I_p + A_p) + \left[(P_{AA} - Z_A) - 1/2 (P_{pp} - 1) \right] \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} + Z_B) \gamma_{AB} \quad \text{y} \quad \text{(XIII)}$$

$$F_{pq} = \beta^0 S_{pq} - 1/2 P_{pq} \gamma_{AB}$$

En las ecuaciones XIII y XIV, los orbitales atómicos χ_p y χ_q , pertenecen a los átomos A y B respectivamente.

Interpretación:

I_p y A_p son los potenciales atómicos y afinidad

electrónica asociados con χ_p , de tal manera que el primer término de la derecha de la ecuación XIII, representa la electro - negatividad de Mulliken del orbital. Z_A es la carga de core del átomo A (igual a la carga nuclear menos el número de electrones de capas internas no considerados explícitamente).

γ_{AB} es el promedio de la energía de repulsión coulombica entre un electrón de valencia en A y otro en B; entonces el término medio de la ecuación XIII da el efecto desestabilizador de un exceso neto de carga electrónica en el átomo A (si $P_{AA} > Z_A$). El término final de XIII, da el potencial de coulomb en χ_p , atribuido al exceso neto de carga en los otros átomos en la molécula.

Los elementos fuera de la diagonal dados en XIV, usan una integral semiempírica de resonancia, proporcional a la interpenetración S_{pq} ; la constante de proporcionalidad β_{AB} , dependen solamente de la naturaleza de los átomos A y B. El término final es una corrección atribuible a la repulsión electrónica.

La especificación completa de las constantes y el origen de las integrales se encuentra en las referencias 15 y 16.

II) PCILO¹⁷⁻¹⁹ (Perturbative Configuration Interaction using Localized Orbitals).

El método pertenece a los procedimientos que utilizan todos los electrones de valencia, tomando en cuenta las repulsiones interelectrónicas, va más allá de la aproximación del Campo Autoconsistente en el cálculo de la energía en el estado fundamental, por la incorporación de una fracción apreciable de energía de correlación.

La idea fundamental es escoger un conjunto razonable de orbitales de unión y de antiunión localizados en las uniones químicas. Tal conjunto se puede construir a base de orbitales híbridos χ_j ; los orbitales de unión se obtienen como una combinación lineal de los distintos híbridos tomados de dos en dos; los de antiunión se obtienen como un orbital ortogonal al de unión:

$$\bar{\phi} = C_{11} \chi_{11} + C_{12} \chi_{12}$$

$$\bar{\phi}^* = C_{12} \chi_{12} - C_{11} \chi_{11}$$

Los orbitales así formados, se usan para construir un determinante de Slater completamente localizado, este determinante representa la función de onda de orden cero para el estado fundamental del sistema. Los orbitales de antiunión se utilizan para construir los estado excitados para generar una matriz de interacción de configuraciones. Así, la energía y la función de onda del estado fundamental del sistema se obtiene por

una expansión perturbativa de Rayleigh-Schroedinger, truncada después del tercer orden. Como una simplificación técnica, se retienen las principales hipótesis del CNDO/2, como la hipótesis del completo desprecio de la diferencial de interpenetración y el procedimiento general de parametrización.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- H.M. Rosenstock, M.B. Wallenstein, A. L. Warhaftig y H. Eyring. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. 38, 667 (1952).
- 2.- Loew, G., Chadwick, M. y D. Smith. *Org. Mass Spectrom.* 7, 1241, (1973).
- 3.- John, R. A. W. y F. A. Mellon. *Ann Chem. Soc. B* 70, 7, (1973).
- 4.- García Jiménez, F. y R.I. Reed. *Rev. Latinoamer. Quim.* 3, 140 (1973).
- 5.- García Jiménez, F. y R.I. Reed. *Rev Latinoamer. Quim.* 6, 175, (1975).
- 6.- Cruz, R. R. Castillo, F. García Jiménez. *Org. Mass Spectrom.* en prensa.
- 7.- Glasstone, S. Laidler, K. y U. Eyring. *Mc. Graw Hill. N.Y.* 1941.
- 8.- Knewstubb, P.F. *Mass Spectrometry and Ion-Molecule reactions.* Cambridge Univ. Press. 1969.
- 9.- Rubio, F. formulación no publicada.
- 10.- a) Yeo, A.N. H. y D. H. Williams. *Org. Mass Spectrom.* 5, 136, (1971).
b) Chupka, W. J. *Chem. Phys.* 30, 191, (1959).
- 11.- Rosenstock, H. J. *Chem. Phys.* 34, 2182, (1961)
- 12.- Roothaan, C.C.J. *Rev. Mod. Phys.* 23, 69, (1951)
- 13.- People, J.A. y D. L. Beveridge. *Approximate molecular orbital Theory.* Mc. Graw-Hill. NY. 1970.
- 14.- Hanson, G., M. Mc Laughlin y G. A. Sim. *J. Chem. Soc. Perkin II.* 1124 (1972).
- 15.- People, J. A., D. P. Santry y G.A. Segal *J. Chem. Phys.* 43, S 129 (1965).
- 16.- People, J.A. y G. A. Segal *J. Chem. Phys.* 43, S 136 (1965).
- 17.- Diner, S., J.P. Malrieu y P. Claverie. *Theor. Chim. Acta.* 13, 1, (1969)
- 18.- Malrieu, J.P., P. Claverie y S. Diner. *Theor. Chim. Acta.* 13, 18, (1969).
- 19.- Diner, S., J. P. Malrieu, F. Jordan y M. Gilbert. *Theor. Chim. Acta.* 15, 100 (1969).
- 20.- Jordan, F., M. Gilbert, J.P. Malrieu y U. Pincelli. *Theor. Chim. Acta.* 15, 211 (1969).
- 21.- Mulliken, R.S. *J. Chem. Phys.* 23, 1833, 1841, 2338, 2343 (1955)
- 22.- Wiberg, K. B. *Tetrahedron.* 24, 1083, (1968).
- 23.- Ehrenson, S. y S. Seltzer. *Theor. Chim. Acta.* 20, 17 (1971)
- 24.- Gordon, M.S., *J. Chem. Soc.* 91, 3122, (1969).