

---

# Cálculos semiempíricos: el método de Hückel.

## Fundamentos y aplicaciones

---

P.A. Enríquez y M.P. Puyuelo  
Experimentación en Química Física.  
Área de Química Física,  
Departamento de Química,  
Universidad de La Rioja.  
1999

## 1. Teoría.

### 1.1. Postulados.

#### 1.1.1. Postulado 1. La separación $\sigma$ - $\pi$ .

El método de Hückel propone separar la función de onda molecular  $\psi$  en dos porciones que no interaccionan, asociadas al conjunto de los electrones  $\sigma$  y  $\pi$ . Esto se traduce en

$$E_{\text{tot}} = E_{\sigma} + E_{\pi} \quad (1)$$

donde  $E_{\text{tot}}$  es la energía electrónica  $E_{\text{el}}$  más la energía de repulsión  $V_{nn}$ .

Por otra parte, la suma de las energías está asociada a la suma de los hamiltonianos y al producto de las funciones de onda:

$$\psi(1, 2, \dots, k) = \psi_{\pi}(1, 2, \dots, k) \cdot \psi_{\sigma}(1, 2, \dots, n) \quad (2)$$

$$\hat{H}(1, 2, \dots, k) = \hat{H}_{\pi}(1, 2, \dots, k) + \hat{H}_{\sigma}(1, 2, \dots, n) \quad (3)$$

Ecuaciones que dan lugar a

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{\int \psi_{\sigma}^* \psi_{\pi}^* (\hat{H}_{\sigma} + \hat{H}_{\pi}) \psi_{\sigma} \psi_{\pi} d\tau}{\int \psi_{\sigma}^* \psi_{\pi}^* \psi_{\sigma} \psi_{\pi} d\tau} \\ &= \frac{\int \psi_{\sigma}^* \hat{H}_{\sigma} \psi_{\sigma} d\tau}{\int \psi_{\sigma}^* \psi_{\sigma} d\tau} + \frac{\int \psi_{\pi}^* \hat{H}_{\pi} \psi_{\pi} d\tau}{\int \psi_{\pi}^* \psi_{\pi} d\tau} \\ &= E_{\sigma} + E_{\pi} \end{aligned} \quad (4)$$

Si estas ecuaciones fuesen validas sería legítimo ignorar  $\psi_{\sigma}$  y minimizar  $E_{\pi}$  optimizando  $\psi_{\pi}$ , *pero no se puede satisfacer exactamente 3, debido al término de repulsión interelectrónica del hamiltoniano molecular:*

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\nu=1}^N \frac{Z_{\nu}}{r_{i\nu}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (5)$$

donde  $n$  es el número de electrones y  $N$  el de núcleos. El primer termino de la derecha de la ecuación representa la energía cinética, el segundo el potencial de interacción núcleo-electrón, y el tercero la repulsión interelectrónica.

Esto implica que

$$\hat{H} = \hat{H}_{\sigma} + \hat{H}_{\pi} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

Es decir que los electrones  $\sigma$  y  $\pi$  interaccionan, y el método no tiene en cuenta implícitamente esta interacción.

### 1.1.2. Postulado 2. La independencia de los electrones $\pi$ .

El método HMO asume además que la función de onda  $\psi_\pi$  es un producto de funciones de onda monoeléctricas,  $\chi_i(n)$ . Por tanto el hamiltoniano  $\hat{H}_\pi$  es la suma de un conjunto de operadores hamiltonianos monoeléctricos. Así para  $n$  electrones  $\pi$ ,

$$\psi_\pi(1, 2, \dots, n) = \chi_i(1) \cdot \chi_j(2) \cdots \chi_l(n) \quad (6)$$

$$\hat{H}_\pi(1, 2, \dots, n) = \hat{H}_\pi(1) + \hat{H}_\pi(2) + \cdots + \hat{H}_\pi(n) \quad (7)$$

y

$$E_i \equiv \frac{\int \chi_i^*(1) \hat{H}_\pi(1) \chi_i(1) d\tau(1)}{\int \chi_i^*(1) \chi_i(1) d\tau(1)} \quad (8)$$

Esto supone que la energía total de los electrones  $\pi$  es la suma de un conjunto de energías, monoeléctricas:

$$E_\pi = E_i + E_j + \cdots + E_n$$

Es decir, los electrones  $\pi$  son tratados como si fueran independientes.

## 1.2. El determinante secular.

La aplicación del método variacional al conjunto de electrones  $\pi$  da lugar a un determinante secular de dimensiones que dependen del número de átomos que contribuyen al sistema  $\pi$ . Para un sistema en el que contribuyen  $n$  átomos,

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (9)$$

donde

$$H_{ij} = \int \chi_i \hat{H}_\pi \chi_j d\tau \quad (10)$$

$$S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau \quad (11)$$

A la hora de evaluar el determinante secular se introducen las siguientes aproximaciones:

- La integral  $H_{ii} = \langle \chi_i | \hat{H} | \chi_i \rangle$ , *integral de Coulomb*, se interpreta como la energía media de un electrón en un orbital atómico  $\chi_i$  que experimenta el campo potencial del conjunto de la molécula. En esta aproximación, se considera que todos los carbonos  $sp^2$  están en campos idénticos independientemente del entorno de la molécula. A esta integral se le asocia una energía negativa,  $\alpha$ .
- La integral  $H_{ij} = \langle \chi_i | \hat{H} | \chi_j \rangle$ , *integral de resonancia o integral de enlace*, se asocia a la energía de solapamiento de dos orbitales atómicos,  $\chi_i$  y  $\chi_j$ . Su valor es 0 para átomos no enlazados y un número negativo,  $\beta$ , para átomos enlazados. Es decir se asume que las interacciones entre átomos vecinos son idénticas, y que los átomos que no están directamente enlazados.

Atomo	Tipo de enlace	Numero de electrones	h	k
C	C=C	1	0.0	1.0
N	C=N	1	0.5	1.0
	(piridina)			
N	C-N	2	1.5	0.8
	(pirrol)			
O	C=O	1	1.0	1.0
	(carbonilo)			
O	C-O	2	2.0	0.8
	(furano o alcohol)			
F	C-F	2	3.0	0.7
Cl	C-Cl	2	2.0	0.4
Br	C-Br	2	1.5	0.3
S	C-S	2	1.5	0.4
	(tiofeno)			

Cuadro 1: Valores de h y k para varios tipos de átomos y enlaces. Ver [1] .

- La integral  $S_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle$ , *integral de solapamiento*, se hace igual a cero excepto cuando  $i=j$ . Si los orbitales atómicos están normalizados,  $S_{ij} = 1$ .

En el método de Hückel simple, los heteroátomos pueden incluirse introduciendo dos parámetros adicionales,  $h$  y  $k$ . El parámetro  $h$  se utiliza para modificar las integrales de Coulomb en las que intervienen heteroátomos de acuerdo con la expresión  $H_{ij} = \alpha + h\beta$ , donde  $\alpha$  y  $\beta$  tienen el mismo valor que para enlaces C-C. El valor de  $h$  aumenta con la electronegatividad del heteroátomo, y con el número de electrones  $\pi$  que proporciona al sistema. El parámetro  $k$  modifica las integrales de solapamiento. El valor de  $k$  depende del tipo de enlace y está dado por  $H_{ij} = k\beta$ . La tabla 1 recoge algunos valores de  $h$  y  $k$  para distintos tipos de enlace.

La teoría HMO también permite incorporar el efecto de sustituir hidrógeno por otros sustituyentes como grupos metilo[1]. En el caso de los grupos metilo su efecto se ha sugerido que este aporta electrones  $\sigma$  al carbono más próximo a éste; este efecto se traducirá en una menor densidad de electrones  $\pi$ .

Existen distintos modelos para incorporar este efecto al determinante secular:

- Modelo inductivo.** En este modelo, el grupo metilo no añade nuevos electrones al sistema  $\pi$  ni elementos al determinante secular. El efecto del grupo metilo se incluye en la integral de Coulomb correspondiente átomo de carbono ligado al grupo metilo,  $C_\alpha$  que toma el valor  $h_{C_\alpha} = -0,5$ .
- Modelo heteroatomo.** El grupo metilo se incluye como un heteroátomo que aporta dos electrones al sistema  $\pi$ .  $h_{Me} = 0,2$ ,  $k(C_\alpha - Me) = 0,7$ .
- Modelo conjugativo.** El carbono del grupo metilo y los átomos de hidrógeno se tratan como dos heteroátomos que contribuyen dos electrones al sistema  $\pi$ . En este modelo

Átomo	h	k
$C_\alpha$	-0.1	0.8
$C_{Me}$	-0.1	3.0
$H_3$	-0.5	

En ausencia de otra información utilizaremos el modelo conjugativo[12, 1].

Teniendo en cuenta las anteriores aproximaciones el determinante secular se reduce a

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} - E & \dots & H_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} & H_{n2} & \dots & H_{nn} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (12)$$

Para evaluarlo, los elementos del determinante se evalúan en términos de  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $E$  (y  $h$  y  $k$ , si es necesario). A continuación se dividen por  $\beta$ , haciendo la sustitución  $x = (\alpha - E)/\beta$ .

**Ejemplos de escritura del determinante secular.**

#### Butadieno

El determinante secular correspondiente al butadieno es

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

#### Ciclopropano

El determinante secular correspondiente al ciclopropano es

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

#### Pirrol

El determinante secular correspondiente al pirrol es

$$\begin{vmatrix} \alpha + 1,5 - E & 0,8\beta & 0 & 0 & 0,8\beta \\ 0,8\beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0,8\beta & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} x + 1,5 & 0,8 & 0 & 0 & 0,8 \\ 0,8 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0,8 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Para obtener las energías y los orbitales moleculares asociados a un determinante secular tenemos que resolver un problema de autovalores y autovectores. Para hacer esta tarea utilizaremos un programa. Si el determinante secular es pequeño podemos expandir el determinante secular y resolver la ecuación polinomial que resulta. La solución de la ecuación proporciona  $n$  raíces  $x_1, x_2, \dots, x_n$  del polinomio y  $n$  valores de  $E$  asociados a estas. A partir de las energías (autovalores) se obtienen los coeficientes (autovectores) de los orbitales atómicos asociados a cada orbital molecular. Este método se ilustra en el ejemplo (ver Löwe[1]).

**Ejemplo: Energías y O.M. del radical alilo[1].**

El determinante secular del radical alilo viene dado por:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Las raíces del determinante secular son  $x=0$ ,  $x=\sqrt{2}$  y  $x=-\sqrt{2}$ ; las energías de los orbitales correspondientes son

$$E_1 = \alpha - E + \sqrt{2} \cdot \beta$$

$$E_2 = \alpha - E$$

$$E_3 = \alpha - E - \sqrt{2} \cdot \beta$$

Conocidos los autovalores, pueden obtenerse los autovectores asociados. De este análisis se obtienen los HMO:

$$\phi_i = \sum_j c_{ij} \cdot \chi_j \quad \begin{cases} \phi_1 = \frac{1}{2}\chi_1 + \frac{1}{\sqrt{(2)}}\chi_2 + \frac{1}{2}\chi_3 \\ \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{(2)}}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{(2)}}\chi_3 \\ \phi_3 = \frac{1}{2}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{(2)}}\chi_2 + \frac{1}{2}\chi_3 \end{cases}$$

Puesto que no hay orbitales degenerados, y puesto que en el radical alilo hay tres electrones  $\pi$ , los niveles de ocupación de los distintos orbitales en el estado fundamental son:  $n_1 = 2, n_2 = 1$  y  $n_3 = 0$

Finalmente,

$$\Psi_\pi = \phi_1(1) \cdot \phi_1(2) \cdot \phi_2(3)$$

$$E_\pi = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

Electron	Átomo		
	1	2	3
$\chi_1(1)$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$
$\chi_1(2)$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$
$\chi_2(3)$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
$q_i$	1	1	1

Cuadro 2: Valores de la densidad de enlace  $\pi$  sobre el átomo  $i$  para el radical alilo.

## 2. Aplicaciones.

### 2.1. Distribuciones de carga .

#### 2.1.1. Densidad de carga $\pi$ .

La densidad de carga  $\pi$  sobre el átomo  $i$ ,  $q_i$ , viene dada por

$$q_i = \sum_{k=1}^{\text{todos OM}} n_k c_{i,k}^* c_{i,k} \quad (13)$$

donde el índice  $k$  hace referencia al OM,  $c_{ik}$  es el coeficiente asociado al orbital atómico  $\chi_i$  en el orbital molecular  $k$ , y  $n_k$  es el número de electrones en el orbital molecular  $k$ <sup>1</sup>.

#### 2.1.2. Orden de enlace $\pi$ u orden de enlace móvil.

El orden de enlace  $\pi$  entre dos átomos enlazados  $i,j$ ,  $p_{ij}$  viene dado por

$$p_{ij} = \sum_{k=1}^{\text{todos OM}} n_k c_{i,k}^* c_{j,k} \quad (14)$$

### 2.2. Longitud de enlace.

Coulson (1939) propuso una expresión que relaciona el orden de enlace  $\pi$  y la longitud de enlace,  $R_{ij}$

$$R_{ij} = s - \frac{s - d}{1 + k \frac{(1-p_{ij})}{p_{ij}}} \quad (15)$$

donde  $s$  es la longitud de un enlace simple,  $d$  la longitud de un enlace doble,  $p_{ij}$  el orden de enlace  $\pi$ , y  $k$  un parámetro ajustable. En general,  $d = 1.337 \text{ \AA}$ , distancia de enlace del eteno; para el valor, puede utilizarse la distancia del enlace C-C del etano,  $1.54 \text{ \AA}$ , o un parámetro ajustable que depende del tipo de carbono.

Se han sugerido otras expresiones[1]. En general esta expresión funciona bien para anillos condensados, y su utilidad decrece en polienos acíclicos (por ejemplo, butadieno) o en enlaces entre anillos (por ejemplo, bifenilo).

<sup>1</sup>En OM degenerados, este puede no ser un número entero

### 2.3. Densidades de enlace $\pi$ y constantes de desdoblamiento hiperfino en espectros RSE.

La estructura hiperfina en espectros de resonancia de espín electrónico (ESR) es una consecuencia de la interacción del momento magnético de ciertos núcleos (generalmente protones) con el momento de espín del electrón desapareado. El valor de esta interacción disminuye con la distancia, y la contribución más importante está asociada a protones enlazados a carbonos que forman parte del sistema  $\pi$  (protones  $\alpha$ ) o separados de este por dos enlaces  $\sigma$  (protones  $\beta$ ). Este efecto es debido a la interacción de un electrón  $\pi$  desapareado con los electrones de espín  $\alpha$  y  $\beta$  de un enlace  $\sigma$ , de modo que su distribución espacial queda distorsionada generando una densidad de espín neta sobre el protón; se dice que los electrones  $\sigma$  sufren una polarización de espín por los electrones  $\pi$ .

La magnitud de esta polarización para un hidrógeno dependerá de la densidad de espín- $\pi$  de los átomos con que interacciona. La hipótesis más sencilla en este respecto, propone que la constante de desdoblamiento hiperfino,  $a_{H\mu}$ , para un hidrógeno enlazado directamente al carbono  $\mu$ , es proporcional a la densidad de espín- $\pi$ ,  $\rho_\mu$  de ese carbono:

$$a_{H\mu} = Q\rho_\mu \quad (16)$$

expresión conocida como ecuación de McConnell.

El modelo HMO predice que  $\rho_\mu$  en el carbono  $\mu$  es debido a la presencia de un electrón desapareado en el orbital molecular  $m$ , por tanto,  $\rho_\mu$  debe ser proporcional a  $|c_{\mu m}|^2$ . El factor de proporcionalidad se puede obtener de la comparación de los valores de  $a_{H\mu}$  para distintas familias de moléculas con los valores de  $|c_{\mu m}|^2$ . En general se observan comportamientos aproximadamente lineales para moléculas aromáticas policíclicas.

### 2.4. Potenciales redox.

Un gran número de hidrocarburos conjugados son fácilmente oxidables o reducibles en disolución utilizando métodos electroquímicos estándar. Ya que la oxidación supone retraer un electrón del orbital esperamos observar una correlación entre la energía del orbital HOMO, y el potencial de oxidación: el potencial de oxidación aumenta con la energía del orbital HOMO. Para el potencial de reducción esperamos observar un efecto semejante: el potencial de reducción aumentará con la energía del orbital LUMO.

Los gráficos de potenciales experimentales de oxidación y reducción frente a las energías de los orbitales HOMO y LUMO, muestran en general una buena correlación lineal con las energías de estos orbitales[1].

### 2.5. Espectros fotoelectrónicos.

El lector interesado puede ampliar detalles sobre este tema en las referencias [1] y [4].

### 2.6. Energía electrónica $\pi$ y aromaticidad.

El lector interesado puede ampliar detalles sobre este tema en la referencia [1].

### 2.7. Índices de reacción.

Los resultados del método de Hückel pueden ser utilizados para predecir la reactividad frente a reactivos nucleófilos, electrófilos o radicálicos de distintas posiciones en la molécula. Esta información se basa en comparar las densidades electrónicas en distintas posiciones de la molécula y en el mecanismo de la reacción. Una explicación detallada de estos índices, de su aplicación y sus limitaciones está más allá de los objetivos del curso y remitimos al lector interesado al texto de Löwe[1]. Aquí nos limitaremos a describir brevemente alguno de ellos y como evaluarlos.



### 2.7.1. Atom self-polarizability, $\pi_{rr}$ .

Este índice es una medida de la facilidad con que la densidad electrónica localizada en un átomo puede disminuir o aumentar como consecuencia de la aproximación de un reactivo nucleófilo o electrófilo.

El índice se evalúa como

$$\pi_{rr} \equiv \frac{\partial q_r}{\partial \alpha_r} = 4 \sum_j^{\text{ocupados}} \sum_k^{\text{no ocupados}} \frac{c_{rj}^2 c_{rk}^2}{E_j - E_k} \quad (17)$$

La mayor contribución a este coeficiente corresponde a los orbitales HOMO y LUMO. Fukui[1, Capítulo 8, ref 17] denominó a estos orbitales como *orbitales de frontera* y propuso que la sustitución electrofílica se produce en las posiciones donde el coeficiente  $c_{r \text{ HOMO}}^2$  es mayor, mientras que la sustitución nucleofílica se produce en aquellas posiciones en que el coeficiente  $c_{r \text{ LUMO}}^2$  es mayor.

### 2.7.2. Índice de valencia libre, $F_r$ .

En un ataque radicalico no cabe esperar que efectos electrostáticos o de polarización sean importantes. Para estas reacciones se ha propuesto un coeficiente que mide la capacidad residual de enlace de cada átomo tras tener en cuenta del enlace  $\pi$ .

$$F_r = \sqrt{3} - \sum_s^{\text{atomosvecinos}} p_{rs} \quad (18)$$

Estos índices hacen referencia a las etapas iniciales de la reacción. Existen otros índices que hacen referencia a la estructura del estado de transición. Uno de estos es la *energía de localización* ( $L$ ,  $L_+$ ,  $L_-$ ) que se define como la energía  $\pi$  perdida por la interrupción del sistema  $\pi$ . Una descripción más detallada de este índice puede encontrarse en el texto de Lowe y en las referencias 21 y 22 del capítulo 8 de éste[1].

## 2.8. Reacciones de transferencia de protón en estados electrónicos excitados.

Para ciertas moléculas se produce una tautomerización en el estado excitado. Estos procesos suelen ocurrir para moléculas en las que hay grupos amina o hidroxilo con un átomo de hidrógeno en una posición próxima a un grupo carbonilo u otra posición con capacidad de aceptar un protón. En estados excitados  $\pi \pi^*$ , la especie tautomerizada puede tener menor energía, lo que invierte el orden respecto al estado fundamental y favorece la reacción de transferencia del protón.

Los cálculos de HMO pueden utilizarse para predecir si esta reacción es energéticamente favorable. La transferencia del protón en el estado excitado si la energía  $\pi$  total del primer estado excitado de la molécula original ( $S_1^o$ ) es mayor que la del tautómero ( $S_1^t$ ). Además puede ocurrir que en el estado fundamental la energía del estado  $S_0^o$  sea menor que la energía del estado  $S_0^t$  que favorecería la transferencia inversa del protón. En general, los cambios en orden de enlace y densidad de carga  $\pi$  son también consistentes con la transferencia de carga del protón.

### 3. Prácticas.

#### 3.1. Práctica A.

Para dos moléculas de la tabla 3 que le serán asignadas por el profesor de prácticas realice los siguientes ejercicios:

- A Determine el grupo puntual al que pertenece la molécula.
- B Utilizando el programa SHMO construya el diagrama de niveles de energía de los OM y determine a que representación irreducible del grupo puntual corresponde cada uno de ellos.
- C. Identifique la transición de dipolo  $\pi \rightarrow \pi^*$  permitida de menor energía.
- D. Usando el valor  $\beta = 20.0$  kcal/mol calcule la energía de la molécula y la energía de resonancia por electrón  $\pi$ .
- E. Determine los órdenes de enlace y distribuciones de carga para ambas moléculas. Dibuje un diagrama de líneas para cada molécula en el que se indiquen las distribuciones de carga y los ordenes de enlace  $\pi$ .

#### 3.2. Práctica B.

Para una molécula y su tautómero de la tabla 4 que le serán asignadas por el profesor de prácticas realice los siguientes ejercicios:

- A Construya el diagrama de niveles de energía de los OM de la molécula y su tautómero en su estado fundamental y el primer estado excitado, indicando la configuración de los electrones  $\pi$ .
- B Calcule las energías del estado fundamental y el primer estado excitado de la molécula y su tautómero. Dibuje un diagrama de niveles a escala, identificando a los estados de la molécula original como  $S_0^o, S_1^o$ , y del tautómero como  $S_0^t, S_1^t$ . Indique si las reacciones de transferencia de protón son favorables energéticamente.
- C. Determine la energía de la primera transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$  para la molécula y el tautómero. En base a estos cálculos, ¿cual es la diferencia de energías entre el origen de las bandas de absorción y fluorescencia si hay un proceso de transferencia de carga?
- D. Determine las densidades de carga y órdenes de enlace para los estados fundamental y excitado de la molécula y su tautómero.
- E. ¿Espera que el tautómero sufra una reacción de transferencia de carga en el estado fundamental?

Molécula 1	Molécula 2
benceno	clorobenceno
benceno	piridina
benceno	toulueno
naftaleno	1-cloronaftaleno
naftaleno	quinoxalina
naftaleno	quinolina
piridina	pirimidina
piridina	4-cloropirimidina
piridina	3,5-cloropirimidina
1,4-dicloronaftaleno	quinoxalina
tolueno	clorobenceno
tolueno	priridina

Cuadro 3: Compuesto a analizar en la práctica A.

Molécula	Referencia
o-hydroxyacetofenona	[5]
7-hidroxi-1-indanona	[5]
Salicilamida	[5]
2-(2'-hidroxifenil)-banzotiazol	[6]
1,5-dihidroxiantraquinona	[7]
2,5-bis-(2-benzotiazolil)hidroquinona	[7]

Cuadro 4: Moléculas a analizar en la práctica B.

## A. Apéndice. Ejemplo de un fichero entrada.

Para hacer el cálculo SHMO con el programa **SHUCKEL** es necesario escribir un fichero de datos que contenga la siguientes información:

**Título** Un texto contenido entre dos comillas.

**NAtoms** Este valor corresponden al número de átomos que contribuyen al sistema  $\pi$ . Determina la dimensión de la matriz secular y el número de orbitales moleculares calculados.

**NPiel** Número de electrones del sistema  $\pi$ . El programa utiliza este valor para calcular la ocupación de los distintos orbitales moleculares en el estado fundamental, la energía del sistema  $\pi$  y algunos índices de reacción.

**Matriz\_Huckel** El determinante secular.

**Test** Este valor debe ser cero (entero, sin punto decimal). Con el valor 1 el programa hace uso de una serie de rutinas que permiten comprobar que el cálculo de los coeficientes de los orbitales moleculares y sus energías es correcto.

A continuación puede se incluye el fichero de entrada que correspondería al cálculo del ciclobutadieno.

```
'CICLOBUTADIENO'      ! Título
4                      ! NAtoms
4                      ! NPiel
0.0 1.0 0.0 1.0        ! Matriz_Huckel
1.0 0.0 1.0 0.0
0.0 1.0 0.0 1.0
1.0 0.0 1.0 0.0
0                      ! Test
```

## B. Apéndice. Ejemplo de un fichero salida.

Los resultados recogidos en el fichero de salida pueden agruparse:

**Datos de entrada** Título, NAtoms, NPiel y Matriz\_Huckel

**Resultados de la evaluación de los autovalores y autovectores** El programa utiliza la rutina de la librería IMSL, EVCSF, para resolver encontrar los valores de los coeficientes (matriz de autovectores) y las energías (autovalores) asociadas con la matriz de Hückel.

El programa escribe incluye como resultados:

1. el coeficiente *EVSCF* que es una mediada de la bondad de los valores de los autovalores y autovectores calculados. Se considera excelente cuando  $EVSCF < 1$ .
2. lista de autovalores.
3. matriz de autovectores.

**Descripción de los orbitales.** Para cada tipo de orbital incluye:

- **Degeneración.** Número de orbitales con la misma energía.
- **Ocupación.** Número de electrones en el orbital.
- **Energía.** Calculada como  $E = \alpha + \text{autovalor} \beta$
- **Coefficientes del orbital.**  $\chi_i = c_1(i)p_1 + c_2(i)p_2 \cdots + c_n(i)p_n$

**Orbitales HOMO y LUMO.** Tipo, degeneración y energía.

**Energía del sistema  $\pi$ .**

**Indices de reacción.** Incluye los índices:

- **Densidad de carga.**
- **Orden de enlace.**
- **Indice de valencia libre.**
- **Atom self polarizability.**
- **Cuadrado de los coeficientes de los orbitales HOMO y LUMO.**

El fichero de resultados correspondiente al fichero de entrada anterior es

```

CICLOBUTADIENO

NAtoms      4
NPiel       4
Matriz de Huckel

    .000    1.000    .000    1.000
    1.000    .000    1.000    .000
    .000    1.000    .000    1.000
    1.000    .000    1.000    .000

EVSCF Performance index =    .050

Autovalores
    2.000    .000    .000   -2.000

Matriz de autovectores
    .500    .500    .500    .500
    .707    .000   -.707    .000
    .000   -.707    .000    .707
   -.500    .500   -.500    .500

Tipo      1 Degeneracion    1 Ocupacion 2.00
E = alfa + ( 2.000) beta
c(i)
    .500    .500    .500    .500

Tipo      2 Degeneracion    2 Ocupacion 1.00
E = alfa + ( .000) beta
c(i)
    .707    .000   -.707    .000
c(i)
    .000   -.707    .000    .707

Tipo      3 Degeneracion    1 Ocupacion .00
E = alfa + (-2.000) beta
c(i)
   -.500    .500   -.500    .500

HOMO: Tipo      2 Degeneracion    2
E = alfa + ( .000) beta

```

LUMO: Tipo 3 Degeneracion 1  
E =  $\alpha + (-2.000) \beta$

$E_{\pi} = 4.0000 \alpha + (4.0000) \beta$

#### INDICES DE REACCION

Densidad electrones  $\pi$  sobre atomos

$q_i(1)=1.000 \quad q_i(2)=1.000 \quad q_i(3)=1.000 \quad q_i(4)=1.000$

Orden de enlace  $\pi$

$p_{ij}(1,2)=.500 \quad p_{ij}(1,3)=.000 \quad p_{ij}(1,4)=.500$

$p_{ij}(2,3)=.500 \quad p_{ij}(2,4)=.000$

$p_{ij}(3,4)=.500$

Indices de valencia libre

$Fr(1)=.732 \quad Fr(2)=.732 \quad Fr(3)=.732 \quad Fr(4)=.732$

Atom self polarizability

$Pirr(1)=-.312 \quad Pirr(2)=-.312 \quad Pirr(3)=-.312 \quad Pirr(4)=-.313$

HOMO -  $c(I)^2$

$c^2(1)=.0000 \quad c^2(2)=.5000 \quad c^2(3)=.0000 \quad c^2(4)=.5000$

LUMO -  $c(I)^2$

$c^2(1)=.2500 \quad c^2(2)=.2500 \quad c^2(3)=.2500 \quad c^2(4)=.2500$

### C. Apéndice. Ejemplo de análisis de resultados del cálculo de Hückel.

El ciclobutadieno pertenece al grupo de simetría  $D_{4h}$ .

A partir de los resultados del apéndice B podemos construir el diagrama de energías y orbitales moleculares de la figura 1.

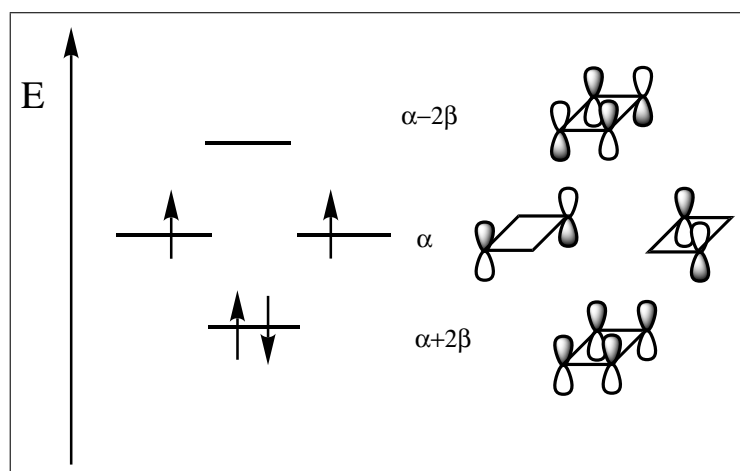


Figura 1: Diagrama de energías de los orbitales moleculares del ciclobutadieno junto con los OM asociados.

#### C.1. Determinación de la simetría de los OM.

Se puede demostrar que los orbitales moleculares que caracterizan a una molécula son bases para una representación irreducible del grupo puntual de simetría al que pertenece esta. Esto quiere decir que al aplicar las operaciones de simetría a las que pertenece la molécula a los distintos orbitales moleculares obtenemos el orbital multiplicado por una constante (si es base para una representación de orden 1) o una combinación lineal de dos o más orbitales (si forma parte de una base para una representación irreducible de orden 2 o superior). En la práctica esto se traduce en que para determinar la simetría de un orbital molecular hay que construir la tabla de caracteres de la RI asociada al orbital molecular.

Para simplificar la construcción de la tabla de caracteres tendremos en cuenta que

$$D_{4h} \equiv D_4 \otimes i$$

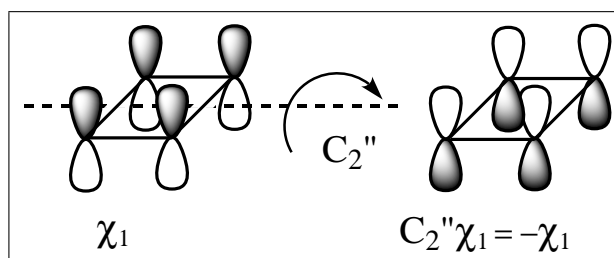
Consideremos el orbital  $\chi_1$

$$\chi_1 = 0,5 p_1 + 0,5 p_2 + 0,5 p_3 + 0,5 p_4$$

Al aplicar sobre el orbital molecular las operaciones de simetría del grupo  $D_4$  y la inversión,  $i$  obtenemos

$$\begin{aligned} E \chi_1 &= \chi_1 & C_4 \chi_1 &= \chi_1 & C_2 \chi_1 &= \chi_1 \\ C_2' \chi_1 &= -\chi_1 & C_2'' \chi_1 &= -\chi_1 & i \chi_1 &= -\chi_1 \end{aligned}$$



Figura 2: Efecto de la operación  $C_2''$  sobre el orbital  $\chi_1$ .

La tabla de caracteres asociada a este orbital es

	$E$	$C_4$	$C_2$	$C_2'$	$C_2''$	$i$	
$\Gamma_1$	1	1	1	-1	-1	-1	$A_{2u}$

Los caracteres de la tabla corresponden a la representación irreducible  $A_2$  del grupo  $D_4$  y el orbital es antisimétrico respecto de la inversión (*ungerade*).

Los orbitales  $\chi_2$  y  $\chi_3$

$$\begin{aligned}\chi_2 &= 0,707 p_1 - 0,707 p_3 \\ \chi_3 &= -0,707 p_2 + 0,707 p_4\end{aligned}$$

están degenerados. En este caso la aplicación del operador de simetría  $\hat{O}$  sobre los orbitales resulta en

$$\begin{aligned}\hat{O} \chi_2 &= a_1 \chi_2 + a_2 \chi_3 \\ \hat{O} \chi_3 &= a_3 \chi_2 + a_4 \chi_3\end{aligned}$$

En este caso es conveniente adoptar una notación matricial, de modo que

$$\hat{O} \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 & a_2 \\ a_3 & a_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix}$$

Aplicando las distintas operaciones de simetría obtenemos

$$\begin{aligned}E \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} & C_4 \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} \\ C_2 \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} & C_2' \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} \\ C_2'' \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} & i \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix}\end{aligned}$$

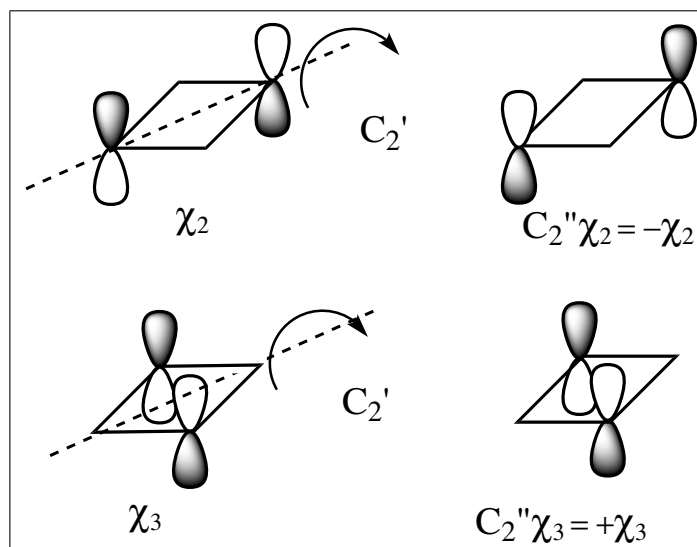


Figura 3: Efecto de la operación  $C_2'$  sobre los orbitales  $\chi_2$  y  $\chi_3$ .

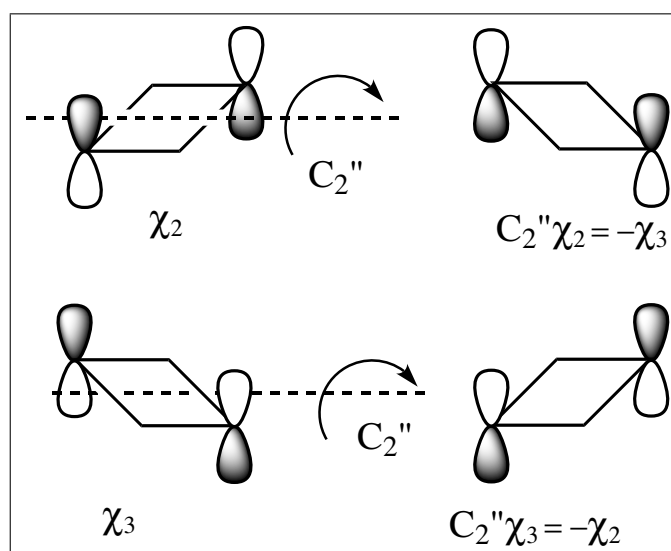


Figura 4: Efecto de la operación  $C_2''$  sobre los orbitales  $\chi_2$  y  $\chi_3$ .

La tabla de caracteres asociada a estos orbitales es

	$E$	$C_4$	$C_2$	$C_2'$	$C_2''$	$i$	
$\Gamma_2$	2	0	-2	0	0	2	$E_g$

Por último, analizaremos el orbital  $\chi_4$

$$\chi_4 = -0,5 p_1 + 0,5 p_2 - 0,5 p_3 + 0,5 p_4$$

Aplicando las operaciones de simetría del grupo al orbital  $\chi_4$

$$E\chi_4 = \chi_4 \quad C_4\chi_4 = -\chi_4 \quad C_2\chi_4 = \chi_4$$

$$C_2'\chi_4 = -\chi_4 \quad C_2''\chi_4 = \chi_4 \quad i\chi_4 = -\chi_4$$

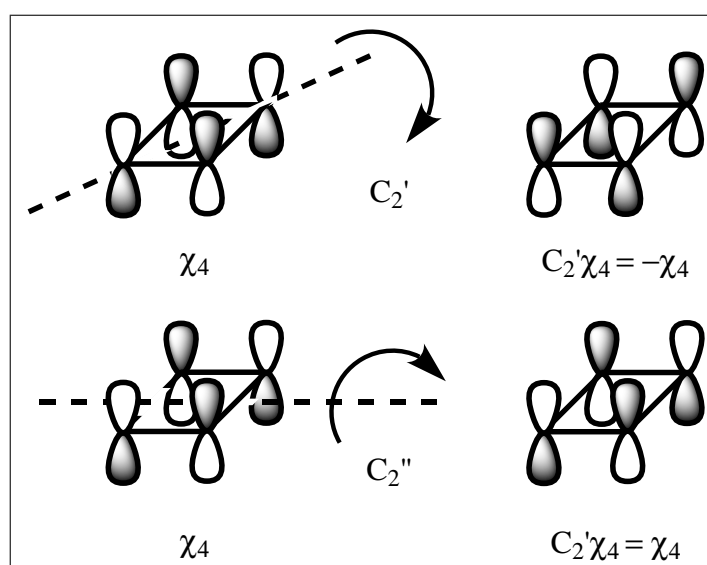


Figura 5: Efecto de la operación  $C_2'$  y  $C_2''$  sobre el orbital  $\chi_4$ .

La tabla de caracteres asociada a estos orbitales es

	$E$	$C_4$	$C_2$	$C_2'$	$C_2''$	$i$	
$\Gamma_3$	1	-1	1	-1	1	-1	$B_{2u}$

Teniendo en cuenta la simetría de los orbitales moleculares y su ocupación, la configuración electrónica del estado fundamental es

$$(a_{2u})^2 (e_g)^2 (b_{2u})^0$$

El primer estado excitado corresponde a la excitación de un electrón desde el orbital HOMO al LUMO, y la configuración electrónica correspondiente es

$$(a_{2u})^2 (e_g)^1 (b_{2u})^1$$

## C.2. Determinación de los estados electrónicos de la molécula compatibles con la configuración electrónica.

Para determinar la simetría de los estados electrónicos compatibles con la configuración del estado fundamental de la molécula

$$(a_{2u})^2 (e_g)^2 (b_{2u})^0$$

realizaremos el producto directo de las RI asociadas a cada uno de los OM ocupados. Para realizar el producto directo de la representaciones tendremos en cuenta que  $D_{4h} \equiv D_4 \otimes i$ . Así tendremos [8, 9, 10] que

$$\begin{aligned} A_{2u} \otimes A_{2u} \otimes E_g \otimes E_g &= A_{1g} \otimes E_g \otimes E_g \\ &= E_g \otimes E_g \end{aligned}$$

El producto de estas representaciones es una representación reducible que se reduce a

$$A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g}$$

De acuerdo con este resultado tenemos los siguiente posibles estados:

$$\text{Tripletes : } {}^3A_{1g}, {}^3A_{2g}, {}^3B_{1g}, {}^3B_{2g}$$

$$\text{Singletes : } {}^1A_{1g}, {}^1A_{2g}, {}^1B_{1g}, {}^1B_{2g}$$

Sin embargo, el principio de exclusión de Pauli limita los estados permitidos a

$${}^3A_{2g}, {}^1A_{1g}, {}^1B_{1g}, {}^1B_{2g}$$

y de acuerdo con las reglas de Hund esperamos que el estado de menor energía sea  ${}^3A_{1g}$ .

Para determinar la simetría del primer estado excitado realizaremos la misma serie de operaciones

$$\begin{aligned} A_{2u} \otimes A_{2u} \otimes E_g \otimes B_{2u} &= A_{1g} \otimes E_g \otimes B_{2u} \\ &= B_{2u} \otimes E_g \\ &= E_u \end{aligned}$$

de acuerdo con este resultado tenemos los estados excitados compatibles con esta configuración:

$${}^3E_u, {}^1E_u$$

**¿Cuál es la transición de dipolo permitida de menor energía  $\pi \rightarrow \pi^*$ ?**

La intensidad de una transición entre dos estados electrónicos viene dada por [11, 8, 9, 10]

$$I = \int \Psi_i^* \hat{\mu}_{if} \Psi_f d\tau \quad (19)$$

donde  $\Psi_i$  y  $\Psi_f$  son las funciones de onda de los estados inicial y final respectivamente y  $\hat{\mu}_{if}$  es el momento de la transición.

Para que la integral 19 no sea cero debe cumplirse:

La regla de selección de espín:  $\Delta S = 0$

Al menos una de las representaciones irreducibles asociadas a  $\Psi_f^* \hat{\mu}_{if} \Psi_i$  es  $A_{1g}$

La primera condición se cumple puesto que ambos estados son tripletes. Para contrastar la segunda realizaremos el producto directo de las representaciones irreducibles asociadas a cada función. Para hacer esto hay que tener en cuenta que las componentes  $\mu_x$ ,  $\mu_y$ , y  $\mu_z$  son base para las mismas representaciones irreducibles que las coordenadas  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ;

las representaciones irreducibles a las que están asociadas estas coordenadas están indicadas en la tabla de caracteres de grupo puntual de simetría.

Sí consideramos la componente  $\mu_z$  tendremos

$$\begin{aligned} E_u \otimes A_{2u} \otimes A_{2g} &= E_u \otimes A_{1u} \\ &= E_g \end{aligned}$$

la contribución de esta componente a la integral es cero.

Ahora repetimos el análisis para las componentes  $\mu_x$  y  $\mu_y$

$$\begin{aligned} E_u \otimes E_u \otimes A_{2g} &= \{A_{2g} \oplus A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g}\} \otimes A_{2g} \\ &= A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus B_{2g} \oplus B_{1g} \end{aligned}$$

En este caso, la descomposición del producto directo conduce a una RI del tipo  $A_{1g}$  lo que indica que la transición está permitida. Por tanto, la transición de dipolo permitida de menor energía es la  $A_{2g} \rightarrow E_u$

## Referencias

- [1] Löwe, *Quantum Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Edition. , Academic Press,1993.
- [2] I.N. Levine *Química Cuántica*, A.C.,1987.
- [3] R.S. Moog en W.J. Moore Ed., *Physical Chemistry: Developing a Dynamic Curriculum* , American Chemical Society,1993; Chapter 18.
- [4] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 5<sup>th</sup> Edition. , Oxford University Press,1995.
- [5] T.Nishiya, S. Yamauchi, N. Hirota, Y. Fujiwara, *J. Am. Chem. Soc.* , 1986,**108**, 3880.
- [6] P.F. Barbara, L.E. Brus, P.M. Rentzepis, *J. Am. Chem. Soc.* , 1980,**102**, 5631.
- [7] N.P. Ernsting, A. Mordzinski, B.J. Dick, *J. Phys. Chem.* , 1987,**91**, 1404.
- [8] F.A. Cotton, *La teoría de Grupos Aplicada a la Química* , Limusa,1988.
- [9] D.C. Harris and M.D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy* , Dover, 19...
- [10] D.M. Bishop, *Group Theory and Spectroscopy* , Dover
- [11] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, Wiley,1987.
- [12] A. Streitweiser Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemist*, Wiley, 1966.