



UNIVERSIDAD DE MURCIA
FACULTAD DE CIENCIAS
MURCIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA-FÍSICA

ALBERTO REQUENA RODRIGUEZ, PROFESOR ADJUNTO NUMERARIO
Y PROFESOR AGREGADO INTERINO ADSCRITO AL DEPARTAMENTO
DE QUIMICA FISICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DE LA
UNIVERSIDAD DE MURCIA

CERTIFICA: Que D. FRANCISCO J. OLIVARES DEL VALLE ha
venido realizando bajo su dirección los tra
bajos para la elaboración de la Memoria ti-
tulada " CONTRIBUCION AL ESTUDIO TEORICO DEL
ENLACE DE HIDROGENO. AUTOASOCIACION EN META-
NOL" durante los cuatro últimos años para la
obtención del Grado de Doctor en Ciencias.

Y para que así conste, expido el presente
certificado en Murcia, a veinte de Diciembre
de mil novecientos setenta y nueve.

Fdo. A. REQUENA RODRIGUEZ

Mi gratitud más animosa vaya, por su valiosa dirección e inestimable amistad, al Doctor Requena Rodriguez, que pese a la separación inevitable y a mis conocimientos incipientes me ha enseñado y orientado pacientemente sin menoscabo de sacrificios.

Reconozco, igualmente, mi agradecimiento al Profesor Dr. Horta Zubiaga por sus orientaciones científicas y humanas y por su incondicional apoyo y confianza.

Al Dr. Remón Camacho, quien con su empuje y vitalidad humanas supo inculcar en mí un verdadero espíritu universitario.

Agradezco al Profesor Dr. Gomez Guillén el interés y la generosa disposición que me dispensó en todo momento.

Quiero testimoniar mi agradecimiento a los Profesores Dres. Serna Serna y Fernandez Alonso por haber aceptado gustosamente formar parte de este tribunal.

Al Dr. Saiz García y al Dr. García de la Torre por la ayuda y facilidades dispensadas para la realización del trabajo.

A D. Angel Lopez Piñeiro, compañero inseparable, por haber sido fuente de copiosas discusiones y enseñanzas.

Agradezco al Dr. Fuster Ortigosa su incondicional ayuda y aliento.

No puedo olvidar referirme a todos mis compañeros del Departamento de Química Física y del Centro de Cálculo de la Universidad de Extremadura, así como a los miembros del Centro de Proceso de Datos de la Universidad de Murcia por la comprensión y apoyo que me han prestado durante el desarrollo del trabajo.

Finalmente, a D. Alejandro Marin Murga por su labor eficiente en la ejecución de los programas y a la Sta. Maria Dolores Cruz Mendez por su abnegado trabajo en la elaboración física de la Meroria.

El pez más viejo del río
de tanta sabiduría
como amontonó, vivía
brillantemente sombrío.
Y el agua le sonreía.

Tan sombrío llegó a estar
(nada en el agua le divierte)
que después de meditar,
tomó el camino del mar,
es decir, el de la muerte.

Reíste tú junto al río,
niño solar. Y ese día
el pez más viejo del río
se quitó el aire sombrío.
Y el agua te sonreía.

(Miguel Hernández, "Cancionero y Romancero
de ausencias", 1938-1941)

A MIS PADRES

A MI ESPOSA Y A MIS HIJOS

I N D I C E

	.Comparación con los resultados obtenidos por otros autores.	39
II.A.5-	ENERGIAS ORBITALES	39-45
	.Estudio comparativo de las energías orbitales para las diferentes bases.	39-43
	.Potenciales de ionización	43-44
II.A.6-	CARACTERIZACIÓN DE LOS ORBITALES MOLECULARES	45-59
	.Participación de los Orbitales Atómicos en los Orbitales Moleculares.	45-56
	.Contribuciones totales de las diferentes Funciones Gaussianas.....	56-59
II.A.7-	DISTRIBUCION DE CARGA Y MOMENTO DIPOLAR	59-62
	.Poblaciones atómicas y de solapamiento para las bases empleadas.....	59-61
	.Bondad de las distintas bases para la descripción de la distribución de cargas.	61-62
II.A.8-	COMPONENTES DEL MOMENTO DIPOLAR	62-71
	II.A.8.1- <u>Contribuciones nuclear y electrónica</u>	62-66
	II.A.8.2- <u>Contribuciones orbitales</u>	66-71
II.B-	<u>ESTUDIO DEL DIMERO LINEAL DE METANOL</u>	72-91
II.B.1-	ELECCION DE LA BASE	72-75
	.Comportamiento de las diferentes bases	72-73
	.Requisitos de cálculo	73-75
II.B.2-	GEOMETRIA	75-77
II.B.3-	ENERGIAS	78-82
	.Energía mínima. Estabilización.	78
	.Energías orbitales.....	78
	.Calor de formación y constante de equilibrio monómero-dímero.....	78-82
II.B.4-	DISTRIBUCION DE CARGAS	82-87
	.Poblaciones atómicas y de solapamiento en función de la distancia R(O-O).....	82-86
	.Estructuras resonantes	86-87

I. INTRODUCCION	1-15
.Representación del enlace de hidrógeno	2
.Clasificación atendiendo a la fortaleza del enlace.	2
.Técnicas experimentales empleadas en su detección.	2
.Alteraciones en el espectro IR derivadas de la asociación por enlace de hidrógeno.	3
.Hipótesis formuladas para la explicación de las anomalías observadas en la vibración de tensión (A-H)	4-5
.Hipótesis de solapamiento de bandas. Situación experimental.	5-8
.La asociación por enlace de hidrógeno en la Teoría de Orbitales Moleculares.	8-14
.Enfoque de nuestro trabajo	14-15
II. TRATAMIENTO NO EMPIRICO	16-91
II.A- <u>ESTUDIO DEL MONOMERO DE METANOL</u>	17-71
II.A.1- ELECCION DE LA BASE	17-27
.Base mínima	17-21
.Bases extendidas	21-27
II.A.2- GEOMETRIA	27-28
II.A.3- ESTIMACION DEL LIMITE DE HARTREE-FOCK	28-36
.Necesidad de una evaluación indirecta del Límite de Hartree-Fock.	28-32
.Cálculo de las componentes de la energía molecular.	32-35
.Resultados para las distintas bases empleadas.	36
II.A.4- ENERGIA TOTAL	37-39
.Partición de energías para las bases empleadas.	37-38
.Optimización del exponente para las funciones 3d del oxígeno.	37

II.B.5.- MOMENTO DIPOLAR	87- 91
.Contribución inducida al momento dipolar.	87- 89
.Componentes orbitales del momento dipolar.	89- 91
III. TRATAMIENTO SEMIEMPIRICO	92-125
III.A- <u>ESTUDIO DEL MONOMERO</u>	93-103
III.A.1- INTRODUCCION.....	93- 95
III.A.2- GEOMETRIA	95-101
III.A.3- CONFORMACION	102-103
III.B- ESTUDIO DE LAS ESPECIES AUTOASOCIADAS	104-125
III.B.1- INTRODUCCION	104-107
III.B.2- ENERGIAS Y GEOMETRIAS	107-117
.Deficiencias del método MINDO/3	107-110
.Energías de enlace de hidrógeno y calores de formación.	110-113
.Constantes de equilibrio	114-116
.Especies presentes	117
III.B.3- ENERGIAS ORBITALES	118
III.B.4- DISTRIBUCION DE CARGAS	118-125
.Importancia del resto molecular.....	118-121
.Justificación electrostática de la estabilidad de los polímeros cíclicos	121-124
.Momentos dipolares	125
IV. ESTUDIO DE LA VIBRACION DE TENSION DEL GRUPO OH	126-207
IV.A- <u>MODELO</u>	127
IV.A.1- LOCALIZACION DE LA ENERGIA	127

IV.A.1.A-	<u>Definición</u>	127-128
IV.A.1.B-	<u>Localización de la energía para las vi-</u> <u>braciones del metanol</u>	128-134
	IV.A.1.B.1- Campo de fuerzas de valencia	128-132
	IV.A.1.B.2- Campo de fuerzas anármonicos	132-134
IV.A.2.	MODELO PSEUDO-DIATOMICO PARA LA VIBRACION DE TEN- SION DEL GRUPO OH EN LA MOLECULA DE METANOL.....	135-149
IV.B-	<u>COEFICIENTE DE ABSORCION INTEGRADA MOLAR DE UNA BANDA DE</u> <u>ABSORCION INFRARROJA</u>	150-164
IV.B.1-	MODELO I. Armonicidad mecánica y eléctrica.....	150-154
IV.B.2-	MODELO II. Anarmonicidad mecánica y armonicidad eléctrica.	154-159
IV.B.3-	MODELO III. Armonicidad mecánica y anarmonicidad eléctrica.	159-161
IV.B.4-	MODELO IV. Anarmonicidad mecánica y eléctrica.....	161-164
IV.C-	<u>APLICACION AL CALCULO DE LA INTENSIDAD DE LA BANDA FUNDAMEN-</u> <u>TAL OH EN EL METANOL</u>	165-207
IV.C.1-	INTRODUCCION	165-167
IV.C.2-	RESULTADOS AB INITIO PARA EL MONOMERO	167-185
	.Funciones potencial y momento dipolar	167-171
	.Frecuencias	171-173
	.Intensidades	173-174
	.Comportamiento de la distribución de cargas ante la vibración.....	175
	.Contribuciones orbitales a la derivada primera de la función momento dipolar.....	175-184
IV.C.3-	RESULTADOS AB INITIO PARA EL DIMERO	185-201
	.Funciones potencial y momento dipolar.....	185
	.Estabilizaciones de los orbitales mole- culares con la autoasociación.....	185-188
	.Comportamiento de la distribución de carga con la autoasociación.....	189-195
	.Frecuencias	196
	.Intensidades	196-199
	.Contribuciones orbitales al aumento del coeficiente de absorción integrada mo- lar.	200-201

IV.C.4- RESULTADOS SEMIEMPIRICOS PARA LAS ESPECIES AUTO- ASOCIADAS.	202-207
. Frecuencias	202
. Intensidades	202-207
CONCLUSIONES	208-216
BIBLIOGRAFIA	217-231
APENDICE A: TABLAS	232-266
APENDICE B: PROGRAMA DE CALCULO	267-282
B.I. INTRODUCCION	268
B.II. ESQUEMA DEL PROGRAMA	268-270
B.III. SISTEMA POLYATOM	270-278
B.IV. ORGANIZACION EN EL ORDENADOR	279-282
APENDICE C: PROGRAMA FJOV	283-289

I

INTRODUCCION

I. INTRODUCCION

El enlace de hidrógeno se puede representar de una forma general como A-H...B, siendo A un átomo más electronegativo que el hidrógeno (C,N,P,O,S,Se,F,Cl,Br,I) y B cualquier dador de electrones σ ó π (base de Lewis)¹.

La fortaleza de este enlace, mucho más debil que un enlace covalente, varía considerablemente con la naturaleza de A y de B². Se consideran débiles los que tienen una energía de enlace de hidrógeno menor que 3 kcal/mol, fuertes los que la tienen superior a 10 kcal/mol y normales entre 3 y 10 kcal/mol.

Experimentalmente se han empleado técnicas espectroscópicas³ (RMN^{4,5}, RSE⁶⁻⁸, etc.) y no espectroscópicas (presión de vapor⁹, viscosidad^{10,11}, medidas calorimétricas^{12,13}, constantes dieléctricas¹⁴) para detectar el puente de hidrógeno^{15,16} (PH), si bien las primeras han sido aplicadas con mayor profusión en los últimos años¹⁷⁻⁶⁵, especialmente el método infrarrojo, debido a la superioridad del mismo para la detección de complejos formados por PH, frente a aquellos otros métodos en los que se mide el promedio de alguna de las propiedades de las moléculas del soluto, como la polarización molar⁶⁶ y la viscosidad⁶⁷, por ser más específico, debido a la sensibilidad de los modos vibracionales a la presencia de enlaces de hidrógeno⁶⁹. En la tabla I-1 se representan los cinco modos normales característicos.

TABLA I-1
MODOS NORMALES CARACTERISTICOS EN EL PUENTE DE HIDROGENO

MODO NORMAL	SIMBOLO	REPRESENTACION	REGION
$A \leftarrow H \rightarrow B$	$\nu(A-H)$	A-H Tensión	3700-2500 cm^{-1}
$A \begin{array}{c} \uparrow \\ \text{---} H \dots B \\ \downarrow \end{array}$	$\delta(A-H)$	A-H Deformación	1700-1000 cm^{-1}
$A \text{---} H \dots B$	$\gamma(A-H)$	A-H Deformación	900-400 cm^{-1}
$A \text{---} H \begin{array}{c} \leftarrow \\ \dots B \\ \rightarrow \end{array}$	$\nu(H-B)$	H.B Tensión	400-100 cm^{-1}
$A \text{---} H \begin{array}{c} \uparrow \\ \dots B \\ \downarrow \end{array}$	$\delta(H.B)$	H.B Deformación	200- cm^{-1}

Desde un punto de vista teórico resultan muy interesantes los tres primeros, ya que, por aparecer en una zona en la que se dan otros tipos de vibraciones, que generalmente acompañan a las del PH ($\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{C-C})$, $\nu(\text{CH}_3)$, etc¹⁶), la asignación y estudio de aquellos en IR es, cuando menos, dudosa y en ocasiones conduce a conclusiones ambiguas e incluso contradictorias⁷⁰.

Cuando se origina el PH entre un grupo dador de protones A-H y un grupo aceptor B, se producen diversas modificaciones en el espectro IR de las especies no asociadas^{1,15,16}:

(1) Las bandas de absorción debidas a la vibración de tensión del enlace A-H (fundamentales y sobretonos) se desplazan hacia bajas frecuencias. Este desplazamiento oscila entre 30 y varios cientos de cm^{-1} . Este efecto es consecuencia del debilitamiento del enlace A-H y, por consiguiente, de la disminución de la constante de fuerza del modo de tensión $\nu(\text{A-H})$, acusada por la formación del PH.

(2) Las bandas de absorción desplazadas aparecen mucho más anchas que las correspondientes al grupo A-H libre.

(3) Además de este ensanchamiento, aumenta la intensidad de absorción integrada apreciablemente (entre 4 y 20 veces el valor original). La razón de este efecto notable está probablemente relacionada con el carácter sustancialmente electrostático que posee el enlace de hidrógeno y con la proporcionalidad que existe entre la intensidad de absorción y la variación del momento dipolar con la distancia internuclear A-H.

(4) Los modos de deformación A-H se desplazan hacia altas frecuencias. Estos desplazamientos son apreciablemente mas pequeños que los que se observan para las vibraciones de tensión. La formación del PH reduce la capacidad de deformación y, por consiguiente, aumentan las constantes de fuerza de estos modos.

(5) Los modos de deformación no manifiestan un ensanchamiento de la banda ni aumento de la intensidad de absorción apreciables.

(6) Aparecen nuevos modos de vibración, correspondientes a la tensión y deformación del enlace H...B, que se sitúan en la región de bajas frecuencias (IR lejano) como hemos indicado en la Tabla I-1.

(7) Los modos vibracionales del aceptor, B, se desplazan también con la formación del PH. Estos desplazamientos pueden ser hacia mayores o menores frecuencias, pero, en general, son muchos más pequeños que los de A-H.

Fijaremos nuestra atención en la vibración de tensión $\nu(\text{A-H})$

por ser la más sensible a la formación del PH. Existen diversas hipótesis que intentan explicar el desplazamiento a bajas frecuencias y el aumento apreciable de la intensidad integrada¹⁶:

1. Acoplamiento de modos $\nu(\text{A-H})$ y $\nu(\text{H.B})$ dando bandas del tipo $\nu(\text{A-H}) \pm n \nu(\text{H.B})$
2. Resonancia de Fermi de ν_{01} (A-H) con sobretonos o bandas de combinación que tienen frecuencias similar a la fundamental y la misma simetría.
3. Cambios de anarmonicidad mecánica
4. Solapamiento de bandas debidas a la presencia de diferentes tipos de especies asociadas.

Trabajos realizados en fase gaseosa han tratado de confirmar que el ensanchamiento de la banda $\nu(\text{A-H})$ es debido fundamentalmente a la combinación $\nu(\text{A-H}) \pm n \nu(\text{H.B})$ ⁷¹⁻⁷⁴. Este es el caso de un estudio de J. Arnold y col⁷⁵ en donde se asignan tres bandas del tipo $\nu_3 + \nu_1$, ν_3 y $\nu_3 - \nu_1$ al complejo CIH-dimetil éter con $\nu_3 = 2570 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_1 = 95 \text{ cm}^{-1}$. No obstante Bertie y Falk⁷⁶ y Lassegues y Huong⁷⁷ evidencian que la vibración $\nu(\text{CI-H})$, ν_3 , en este complejo no está localizada en 2570 cm^{-1} sino en una subbanda centrada a 2480 cm^{-1} ; (y aún más, la hipótesis inicial de J. Arnold⁷⁵ hay que rechazarla en base a que el espectro del $(\text{CD}_3)_2$ -DCL es el mismo que el del éter no deuterado⁷⁸).

El principal problema en la hipótesis 1 estriba en la dificultad de identificación de $\nu(\text{H.B})$ en el espectro, que ha de realizarse en IR lejano, zona en la que se manifiesta la absorción de una gran variedad de vibraciones^{79,80}.

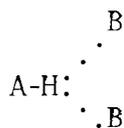
La hipótesis de resonancia de Fermi implica que las funciones de onda correspondientes a dos vibraciones de frecuencia muy próxima se mezclan en gran extensión y originan dos bandas, usualmente de igual intensidad, una a mayor y otra a menor frecuencia. Bertran y col⁸¹ describen los métodos de identificación de la resonancia de Fermi. Si bien en algunos casos ha permitido explicar la estructura de las subbandas de ν_{OH} ^{82,83}, la observación del mismo espectro en especies deuteradas y no deuteradas invalida la hipótesis⁸⁴. Es corriente encontrar en la literatura una atribución a la resonancia de Fermi, basada más en la exclusión de las restantes hipótesis formuladas que en la evidencia de la misma⁸⁵.

La influencia de la anarmonicidad mecánica sobre los cambios en el espectro infrarrojo de las bandas de tensión del A-H ha sido exa

minada por Sandorfy y col³¹. El efecto de la anarmonicidad es función de la fuerza del enlace de hidrógeno formado. Para enlaces de hidrógeno débiles la anarmonicidad disminuye⁸⁶, mientras que para enlaces fuertes y medios aumenta^{31,87}; no obstante, la extensión a enlaces de hidrógeno muy fuertes no puede hacerse debido a que la absorción no presenta picos definidos⁵⁰. Couzi y Huong⁸⁸ afirman que los resultados obtenidos no permiten deducir una conclusión general sobre la evolución de la anarmonicidad de un oscilador A-H en función de la importancia de las interacciones moleculares¹⁵ y agregan que los macizos de absorción $2\nu(\text{A-H})$, y sobre todo $3\nu(\text{A-H})$, presentan a menudo, varios máximos^{9,31,89-91} y que la falta de atribución de estos máximos múltiples hace difícil, e incluso puede falsear, la determinación de los coeficientes χ_e e γ_e . En disolventes poco perturbantes la formación de "complejos de contacto" entraña una ligera disminución de la anarmonicidad mecánica⁸⁸.

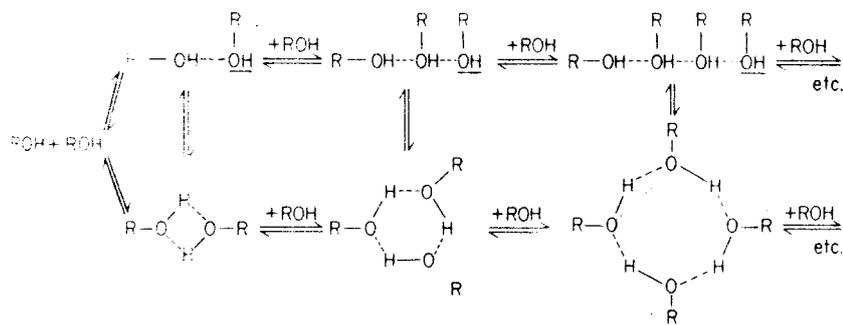
En casos concretos se han considerado modelos basados en un acoplamiento adiabático de $\nu(\text{A-H})$ con $\nu(\text{H.B})$, teniendo en cuenta la anarmonicidad del movimiento en $\text{A-H}\dots\text{B}$ ⁴³.

Finalmente, la cuarta hipótesis^{20,33,85,92-105} ha sido la más extensamente aceptada por los experimentalistas. Los perfiles infrarrojos para diferentes concentraciones se interpretan en términos de complejos de cadena lineal $\text{A-H}\dots\text{A-H}\dots\text{B}$, complejos bifurcados



y complejos de transferencia protónica, $(\text{A-H})_n \text{A}^- \dots \text{H}^+ \text{B}$ y $\text{A}^+ (\text{B}\dots\text{H}\dots\text{B})^+$. La problemática de esta hipótesis radica en la dificultad de determinar las especies asociadas presentes, consecuencia de la imposibilidad, por el momento, de su aislamiento^{38,59}.

El equilibrio entre las diversas especies autoasociadas de los alcoholes podemos esquematizarlo del siguiente modo³⁸:



BIBLIOGRAFIA EXPERIMENTAL SOBRE LAS ESPECIES PRESENTES DEL METANOL

AUTORES	DIMERO L.	DIMERO C.	TRIMERO L.	TRIMERO C.	TETRAMERO L.	TETRAMERO C.	OCTAMERO C.	ESTADO ^a	METODO ^b	AÑO
Weltner, Pitzer ¹⁰⁸	SI(+) ^c	SI	-	-	-	SI(+)	-	v	PVT	1951
Kretschmer y col. ³⁷⁷	SI	-	-	-	SI	SI(+)	-	v	PVT	1954
Inskeep y col. ^{378,379}	SI	SI	-	-	SI	SI(+)	-	v	PVT	1958-60
Berman ¹⁰⁹	SI	SI	-	-	-	SI	-	v	PVT	1968
Claque y col. ³⁸⁰	SI	-	-	-	-	-	-	v	PVT	1969
Tucker y col. ⁹²	NO	NO	SI(+)	SI	NO	NO	SI	v	PVT, IR	1962
Cheam y col. ³⁸¹	-	-	SI	-	-	-	-	v	DV	1970
Renner y col. ¹¹⁰	SI(+)	SI	SI	SI(+)	SI	SI(+)	-	v	CT	1977
Mecke ⁹	-	-	-	SI	-	-	-	s	PVT	1950
Cohen, Reid ⁴	-	-	-	SI	-	-	-	s	PVT	1956
Ens, Murray ³⁸²	-	-	-	-	-	SI(+)	-	s	PVT	1957
Liddel, Becker ⁶	-	SI(+)	-	-	-	-	-	s	IR	1957
Saunders, Hyne ⁵	-	-	-	-	SI	SI(+)	-	s	PVT	1958
Manguire, West ³	-	SI	-	-	-	-	-	s	IR	1961
Bellamy y col. ^{32,33}	SI	-	-	-	-	-	-	s	IR	1966
Patterson y col. ⁸	SI(+)	SI	-	-	-	-	-	s	IR	1967
Ibbitson, Moore ³⁰	SI	NO	SI	NO	-	-	-	s	CD, IR	1967
Fletcher, Heller ^{38,42}	-	-	-	-	SI	SI(+)	-	s	IR	1967-68
Sassa, Katayama ⁹⁶	-	-	-	-	-	SI(+)	-	s	IR	1973
Liu y col. ³⁸³	SI	SI(+)	-	-	-	-	-	s	IR	1974
Feeney, Walker ³⁴	-	-	-	-	SI(+)	SI	-	p	RMN	1966
Berman ¹⁰⁹	SI	SI	-	-	-	SI	-	p	PVT	1968
Dannhauser ¹⁴	SI	SI	-	-	SI	-	-	p	CD	1968

a) v=vapor; s=disolución; p= liquido puro.

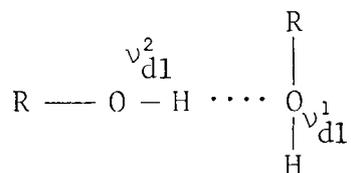
b) IR= Espectroscopía infrarroja; RMN= Resonancia Magnética Nuclear; CT= Conductividad Térmica; DV= Densidad de Vapor; CD= Constante Dieléctrica

c) (+) = especie predominante

La estabilidad relativa de los diferentes asociados determinará el grado de participación en las propiedades del conjunto y cada una de las especies contribuirá al espectro IR de distinto modo, dada la diversidad de formas de enlace O-H...O.

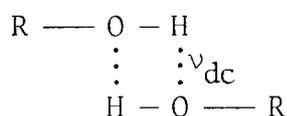
Así, para el caso del monómero, la contribución procederá únicamente de la vibración de tensión del enlace O-H, ν , caracterizada por una intensidad A° .

El dímero lineal

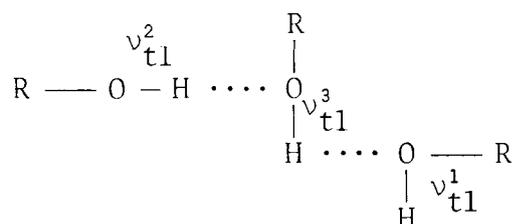


contribuirá con dos vibraciones del tipo $\nu(\text{O-H})$, una corresponderá al O-H asociado y otra al terminal, de intensidades A_{d1}^2 y A_{d1}^1 y de frecuencias ν_{d1}^2 y ν_{d1}^1 respectivamente, y ambas menores que las del monómero como consecuencia de la perturbación que supone la formación del PH.

El caso del dímero cíclico es diferente, ya que ambos oxígenos son aceptores y dadores de protones al mismo tiempo. Es de esperar que la frecuencia, ν_{dc} , sea aún menor que las anteriores.



En el trímero lineal aparece una nueva frecuencia, ν_{t1}^3 , de intensidad A_{t1}^3 , con características análogas a las del dímero cíclico:



En las especies superiores al trímero aparecen solamente las tres disposiciones del grupo O-H ya señaladas, por lo que podemos considerar los cuatro tipos siguientes de grupos autoasociados:

- a) Monomérico.
- b) Grupo terminal aceptor, que no actúa como dador. Este grupo se encuentra presente en todos los asociados de tipo lineal, pero no en los cíclicos.
- c) Grupo terminal dador, que no actúa como aceptor. Se encuentra presente en todos los asociados lineales.

- d) Grupo medio, que actúa como aceptor y como dador. Este grupo se encuentra presente en los asociados lineales superiores al dímero y en todos los cíclicos.

Es de esperar que como consecuencia de las distintas características, estos grupos contribuyan de una forma más o menos acusada a la constitución del espectro en la zona de bajas frecuencias inmediata a la banda monómerica, con la consiguiente aportación a la intensidad global, por lo que el ensanchamiento observado experimentalmente puede ser consecuencia del solapamiento de las diferentes bandas.

Para soluciones de alcoholes de fracción molar igual o inferior a 0'1, el macizo de absorción infrarrojo debido a los polímeros ha sido descompuesto, según los autores, en tres^{100,101} o cuatro⁹⁷⁻⁹⁹ componentes cuyas intensidades relativas se estudian en función de la concentración.

En el primero de los casos, Duboc asocia la banda de 3500 cm^{-1} a los dímeros y trímeros, la de 3340 a los tetrameros (para los alcoholes primarios) y la de 3200 cm^{-1} a una asociación tetraédrica alrededor del oxígeno. Estas ideas de hacer corresponder las bandas componentes a especies asociadas concretas han sido secundadas por otros autores^{23,33}, pero en ninguno de los casos se llega a un claro acuerdo. Así, Bellamy y Pace³³ estudiando el metanol proponen la banda de 3642 cm^{-1} para el monómero, la de 3534 para el dímero y la de 3346 cm^{-1} para los demás polímeros, en contraste con los resultados de Duboc y de otros autores²³.

En el segundo caso, las cuatro bandas componentes no se asocian a especies definidas^{25,83,97-99,106}, sino a diferentes tipos de enlaces de hidrógeno. Es el caso de Graja⁹⁷⁻⁹⁹, el cual hace corresponder la banda de 3500 cm^{-1} a un vibrador dador de protones y, por último, la de 3320 cm^{-1} a un O-H aceptor y dador de protones.

Entre los dos tipos de hipótesis de trabajo aparecen contradicciones, no solo en la discusión de la estructura del macizo, sino también en la interpretación general del espectro⁵⁹. No obstante, esta última parece ser la mas razonable¹⁰².

En lo que corresponde a la asignación de frecuencias hemos podido constatar que no existe una homogeneidad, a la hora de las asignaciones, por la misma complejidad del espectro; estando aún por identificar (en la mayor parte de los casos) las bandas componentes. Por otra parte, el desconocimiento de las intensidades IR en cada caso

es casi total, no existiendo valores experimentales que puedan considerarse como correctos¹⁶.

Finalmente, en cuanto a las especies presentes no existe un criterio homogéneo. A título de ejemplo citaremos que Weltner y Pitzer¹⁰⁸, estudiando el metanol en estado de vapor, llegan a la conclusión de que es posible la existencia del monómero, dímeros (con preferencia el lineal) y polímeros superiores, de los cuales, la mayor abundancia corresponde al tetrámero cíclico. Esta hipótesis fué confirmada posteriormente por Bergman¹⁰⁹. En 1977, Renner, Kucera y Blander¹¹⁰, en un estudio realizado empleando medias de conductividad térmica, han detectado metanol tetramérico a temperaturas de 325°K, especie que proponen como mas abundante para el metanol en fase gaseosa.

Mas desalentador es el caso del metanol en disolventes no polares, en donde no solo se presentan ambigüedades, sino también contradicciones. Mientras que Ibbitson y Moore¹¹¹, efectuando medidas IR y de constantes dieléctricas, encuentran mas evidente la presencia del monómero, dímero y trímero lineal, Liddel y Becker⁶ y Manguire y West¹¹², consideran más probable la presencia del monómero y dímero cíclico. Otros autores^{4,9}, empleando la técnica IR, consideran preferente la presencia del trímero cíclico, mientras que algunos³³ solo aprecian la existencia de la forma monómerica en equilibrio con el dímero lineal.

En la tabla I-2 se da una relación de las diferentes conclusiones, encontradas en la bibliografía, relativas a las especies autoasociadas presentes del metanol.

Ante las graves discrepancias existentes entre los diversos autores y el especial interés del problema, últimamente se vienen realizando una serie de estudios teóricos sobre los sistemas en los que se da el PH, empleando la teoría de Orbitales Moleculares, tanto en su versión semiempírica como no empírica o Ab Initio. Este tipo de trabajos está orientado, fundamentalmente, a la determinación de los posibles asociados y de sus correspondientes energías, con miras a elucidar que tipo de estructuras son las más estables desde un punto de vista energético.

Los primeros métodos que se aplicaron fueron los semiempíricos. Así, el método de Pariser-Parr-Pople (PPP)¹¹³⁻¹¹⁵ modificado¹¹⁶⁻¹²¹ (inclusión de electrones sigma) y el método de Huckel extendido (EHMO)¹²²⁻¹²⁸.

El método CNDO/2 (Desprecio Completo del Solapamiento Diferencial)¹²⁹⁻¹³³, sin embargo, proporciona mejores resultados que los dos anteriores para las energías de estabilización y las distancias de equilibrio O-O. Murthy, Davis y Rao¹²⁵ estudian el caso del metanol y del ácido fórmico encontrando que el dímero lineal del metanol es más estable que el cíclico y que los enlaces de hidrógeno en el trímero son más fuertes que los del dímero lineal. Esta última observación está en consonancia con los resultados encontrados por Bellamy y Pace³³. La energía de estabilización por enlace de hidrógeno calculada por Murthy y col¹²⁵ con CNDO/2 es de 6'5 kcal/mol, resultado bastante concordante con el experimental¹⁵: 6 kcal/mol. No obstante, en contraposición a este resultado, Hoyland y Kier¹³⁴, empleando el mismo método y efectuando modificaciones en la geometría, encuentran posible la formación del dímero cíclico, aunque no evidencias demasiado claras de que sea más abundante que el lineal. También hallan estable el tetramero cíclico, con una energía de formación de -23.92 Kcal/mol (experimentalmente¹¹⁰ se proponen \approx 24 kcal/mol). Por lo general, y según han comprobado otros autores^{139,140} más recientemente, el método CNDO/2 da una buena respuesta sobre las energías de enlace de hidrógeno.

El panorama Ab Initio es mucho más reducido; debido, posiblemente, a las elevadas necesidades de memoria auxiliar y de tiempo de cálculo al tratar moléculas con un relativamente alto número de átomos. Los únicos cálculos que hemos podido encontrar en la bibliografía, relativos a las especies autoasociadas del metanol, han sido realizados en base mínima y empleando funciones gaussianas. Así, del Bene¹³⁵ estudia diversos asociados lineales (dímeros y trímeros) del metanol y del agua empleando una base mínima STO-4G¹⁴¹. Recientemente, Curtiss^{107,136} empleando la misma base, ha realizado un cálculo sistemático sobre la serie $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ (con $n=3,4,5$ y 6) determinando las estabilidades relativas de los diversos polímeros, tanto cíclicos como lineales. Encuentra que todos ellos, a excepción del dímero, son más estables en forma cíclica que en forma lineal. Concluye que el tetramero cíclico es la forma más estable. Hecho puesto en evidencia por gran número de trabajos experimentales^{5,42,34,109,110}.

Es de esperar que una base más amplia proporcione resultados más fiables.

En cuanto a la determinación de las constantes de fuerza y fre

cuencias de vibración, también se han efectuado algunos cálculos empleando métodos Ab Initio^{137,138,142,143} y semiempíricos¹⁴⁴⁻¹⁵³ que ponen en evidencia la exactitud de los métodos no empíricos, sobre todo, cuando se usan bases extendidas o suficientemente grandes. Por ejemplo, 4-31G ó 6-31G¹⁵⁴ con funciones de polarización.

El método CNDO/2 es bastante deficiente a la hora de calcular este tipo de magnitudes, dando desviaciones que, en la mayor parte de las veces superan el 150%^{144-146,153}. Recientemente han aparecido algunos cálculos^{147,152,153} empleando el método MINDO/3¹⁵⁵ (Desprecio Intermedio del Solapamiento Diferencial Modificado) apareciéndose mejoras en el cálculo de las constantes de fuerza y frecuencias, las cuales quedan, aproximadamente a un 10%¹⁵³ del valor experimental. Sin duda es uno de los mejores métodos semiempíricos para el cálculo de las constantes de fuerza y frecuencias. En la bibliografía no hemos encontrado ningún trabajo que aborde el estudio de las propiedades vibracionales del metanol y de sus especies autoasociadas empleando MINDO/3, posiblemente debido a la reciente aparición del método.

La intensidad absoluta infrarroja ha sido estudiada teóricamente por algunos autores empleando el método CNDO/2¹⁵⁶⁻¹⁶³.

No se han encontrado trabajos que empleen MINDO/3 para el cálculo de esta magnitud. Tampoco se ha encontrado bibliografía sobre la determinación de intensidades absolutas en la molécula de metanol, y menos aún de sus especies autoasociadas, empleando métodos semiempíricos. En cuanto al tratamiento Ab Initio, tan solo T-K.Ha y col¹⁴² determinan las derivadas de las componentes del momento dipolar, para algunos modos del metanol, empleando una base extendida de lóbulos gaussianos (GLF).

Finalmente completaremos esta panorámica bibliográfica, de los estudios teóricos que se han realizado sobre el metanol, con el cuadro temático que aparece en la tabla I-3. Está elaborado de acuerdo con la terminología de Boys¹⁶⁴, y las propiedades estudiadas se clasifican en cuatro grandes grupos:

1. Propiedades primarias
2. Propiedades derivadas
3. Propiedades primarias inducidas
4. Propiedades de interacción

Entre las propiedades primarias se encuentran las energías orbitales y total (sea en el estado fundamental o en cualquier excitado), la energía de enlace, el potencial de ionización, la población electró

nica y el momento dipolar.

Las propiedades que involucran cálculos para diversas configuraciones nucleares se denominan derivadas. Así, en este grupo entran las constantes de fuerza, geometrías, configuraciones óptimas, intensidades absolutas y funciones potencial.

La polarizabilidad y el índice de refracción son propiedades primarias inducidas debido a que contemplan el efecto de los campos externos sobre las moléculas y para su cálculo es necesario el conocimiento de un amplio espectro de estados y sistemas.

Por último están las propiedades de interacción que son todas aquellas involucradas en el estudio del comportamiento de sistemas interactuantes: energías de enlace, transferencia de carga, optimización de parámetros intermoleculares, etc.

TABLA I-3

PROPIEDADES ESTUDIADAS DEL METANOL EMPLEANDO METODOS
AB INITIO

1. PROPIEDADES PRIMARIAS

Energías orbitales y potencial de ionización.	W.H.Fink, L.C.Allen (1967) ¹⁷² S.Rothemberg (1969) ¹⁶⁸ B.V.Cheney, R.E.Christoffersen (1972) ¹⁷⁹ P.A.Kollman, W.F.Trager, E.Rothemberg, J.E.Williams (1973) ¹⁷⁴ L.M.Tel, S.Wolfe, I.G.Csizmadia (1973) ¹⁷⁶
Energías totales	W.H.Fink, L.C.Allen (1967) ¹⁷² L.Pedersen, K.Morokuma (1967) ¹⁶⁷ S.Rothemberg (1969) ¹⁶⁸ W.J.Hehre, J.A.Pople (1970) ¹⁶⁶ P.H.Owens, R.A.Wolf, A.Streitwieser, Jr. (1970) ¹⁷⁷ W.J.Hehre, R.Ditchfield, L.Radom, J.A.Pople (1970) ¹⁶⁵ L.Radom, W.J.Hehre, J.A.Pople (1971) ¹⁷⁰ L.Radom, W.J.Hehre, J.A.Pople (1972) ¹⁷¹ B.V.Cheney, R.E.Christoffersen (1972) ¹⁷⁹ S.Wolfe, L.M.Tel, I.G.Csizmadia (1973) ¹⁷⁵ P.C.Hariharan, J.A.Pople (1973) ¹⁷³ P.A.Kollman, W.F.Trager, S.Rothemberg, etc. (1973) ¹⁷⁴ L.M.Tel, S.Wolfe, I.G.Csizmadia (1973) ¹⁷⁶ E.Taillandier, D.J.David (1974) ¹³⁷ J.H. McCreery, G.G.Hall (1974) ¹⁸⁰ H.Umeyama, K.Morokuma (1976) ¹⁸⁴
Distribución de cargas y momento dipolar	L.Pedersen, K.Morokuma (1967) ¹⁶⁷ W.J.Hehre, J.A.Pople (1970) ¹⁷⁸ R.F.W.Bader (1971) ¹⁸¹ B.V.Cheney, R.E.Christoffersen (1972) ¹⁷⁹ P.A.Kollman, W.F.Trager, S.Rothemberg, etc. (1974) ¹⁷⁴

TABLA 3 (Continuación)

W.A.Lathan, L.Radom, W.J.Hehre, J.A.Pople (1973)¹⁸³
 L.M.Tel, S.Wolfe, I.G.Csizmadia (1973)¹⁷⁶
 T-K. Ha, R.Meyer, Hs.H.Gunthard (1973)¹⁴²
 E.Taillandier, D.J.David (1974)¹³⁷
 F.A.Momamy (1978)¹⁸²

2. PROPIEDADES DERIVADAS

Geometria
 F.O'shea, D.P.Santry (1973)¹⁸⁶
 E.Taillandier, D.J.David (1974)¹³⁷
 W.A.Lathan, L.A.Curtiss, W.J.Hehre, J.B.Lisle, J.A.Pople (1974)¹⁸⁵
 H.B.Schlegel, S.Wolfe, F.Bernardi (1977)¹³⁸

Campo de fuerza
 T-K. Ha, R.Meyer, Hs.H.Gunthard (1973)¹⁴²
 E.Taillandier, D.J.David (1974)¹³⁷
 H.B.Schelegel, S.Wolfe, F.Bernardi (1977)¹³⁸

Derivadas del momento dipolar
 T-K.Ha, R.Meyer, Hs.H.Gunthard (1973)¹⁴²

Barrera rotacional
 W.H.Fink, A.C.Allen (1967)¹⁷²
 L.Pedersen, K.Morokuma (1967)¹⁶⁷
 S.Rothemberg (1969)¹⁶⁸
 L.Radom, W.J.Hehre, J.A.Pople (1971)¹⁷⁰
 B.V.Cheney, R.E.Chridtoffersen (1972)¹⁷⁹
 L.Radom, W.J.Hehre, J.A.Pople (1972)¹⁷¹
 T-K. Ha, R.Meyer, Hs.H.Gunthard (1973)¹⁴²
 L.M.Tel, S.Wolfe, I.G.Csizmadia (1973)¹⁷⁶
 E.Taillandier, D.J.David (1974)¹³⁷

Potencial
 W.H.Fink, L.C.Allen (1967)¹⁷²
 L.Pedersen, K.Morokuma (1967)¹⁶⁷
 F.A.Momamy (1978)¹⁸²

3. PROPIEDADES INDUCIDAS

Propiedades magnéticas
 R.Ditchfield, D.P.Miller, J.A.Pople (1970)¹⁸⁷
 R.Ditchfield, D.P.Miller, J.A.Pople (1971)¹⁸⁸

Excitaciones electrónicas
 L.M.Tel, S.Wolfe, I.G.Csizmadia (1973)¹⁷⁶

Energía de hidrogenación
 W.J.Hehre, R.Ditchfield, L.Radom, J.A.Pople (1970)¹⁶⁵
 P.C.Hariharan, J.A.Pople (1973)¹⁷³
 J.H.McCreery, G.G.Hall (1974)¹⁸⁰

Acidez
 P.H.Owens, R.A.Wolf, A.Streiwieser, Jr (1970)¹⁷⁷
 S.Wolfe, L.M.Tel, I.G.Csizmadia (1973)¹⁷⁵
 P.A.Kollman, W.F.Trager, S.Rothemberg, etc. (1973)¹⁷⁴

TABLA 3 (Continuación)

4. PROPIEDADES DE INTERACCION

Heteroasociación	J.E.Del Bene (1971) ¹⁸⁹
	J.E.Del Bene (1973) ¹⁹⁰
	J.E.Del Bene (1973) ¹⁹¹
	J.E.Del Bene (1973) ¹⁹²
	H.Umeyama, K.Morokuma (1977) ¹⁹³
Autoasociación	J.E.Del Bene (1973) ¹⁸⁹
	L.A.Curtiss (1977) ¹³⁶
	L.A.Curtiss (1977) ¹⁰⁷

El primer paso en el estudio teórico del enlace por puente de hidrógeno es sin duda abordar el estudio del monómero. La determinación de la geometría y la distribución de carga van a ser factores decisivos para posibilitar la formación del enlace. En este sentido y en el contexto de un tratamiento no empírico la elección de la base es de primordial importancia para la descripción del sistema y la verificación de las propiedades conocidas experimentalmente para el monómero es indudablemente necesaria.

Hemos escogido dos grupos de bases, mínima y extendida (contraídas en este último caso) empleando diversas propuestas en la literatura, examinando la fiabilidad de los resultados e introduciendo las modificaciones oportunas para conseguir mejoras sustanciales en algunos casos que se concretan en haber obtenido la energía más baja que se ha conseguido hasta el momento presente y una distribución de carga y momento dipolar que se pueden considerar altamente satisfactorios.

Esta parte del estudio se encuentra reflejado en la sección II-A.

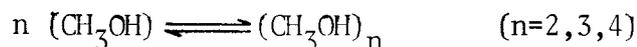
El estudio del dímero (Sección II-B) se orienta, una vez escogida la base más adecuada, a la determinación de las energías de enlace y calor de formación con objeto de poder obtener magnitudes termodinámicas que nos informen de las propiedades del equilibrio:



a fin de poder interpretar el comportamiento de la autoasociación y determinar la constante de equilibrio.

Del análisis de población y del momento dipolar para los sistemas monómero y asociado hemos llegado a constatar la enorme importancia que presenta, en la autoasociación, el resto molecular que no participa en la formación del puente, así como su naturaleza deslocalizada, lo que invalida el tratamiento simplista de considerar exclusivamente los tres centros A-H...B.

Dado que un tratamiento Ab Initio de las especies autoasociadas superiores al dímero es excesivamente costoso y que para poder interpretar de una forma más completa el comportamiento del metanol en su autoasociación es necesario considerar hasta el tetrámero, hemos estudiado el dímero, trímero y tetrámero en diversas conformaciones y en las variedades cíclica y lineal, empleando los métodos semiempíricos MINDO/3 y CNDO/2. Los resultados encontrados aparecen en la sección III, en donde se determinan las estabilidades relativas de las distintas especies y las constantes de los equilibrios:



En la sección IV se elabora una formulación, basada en la hipótesis de la localización de la energía potencial de vibración, con el objeto de determinar las frecuencias de la vibración de tensión del grupo OH en el monómero y especies autoasociadas, para el campo armónico y anarmónico, a partir de las funciones potencial construidas empleando los métodos Ab Initio y semiempíricos. Finalmente en esta misma sección se obtienen las expresiones de los coeficientes de absorción integrada considerando los diversos casos de anarmonicidad mecánica y eléctrica.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la buena representación que proporcionan los métodos empleados para poder interpretar el comportamiento de la banda de tensión del grupo OH en el espectro IR, al formarse el puente de hidrógeno.

II

TRATAMIENTO NO EMPIRICO

II.A.1 Elección de la base.-

Del análisis que hemos realizado sobre las publicaciones referidas a la construcción de bases gaussianas y su diferente ámbito de aplicación a los sistemas químicos¹⁹⁶⁻²⁶⁶, decidimos aplicar en nuestro estudio los siguientes tipos:

1. Base mínima, (BM)
2. Bases Doble Zeta:
 - a) Media (BDZM)
 - b) Completa (BDZHF)
 - c) Completa con funciones de polarización (BDZHFP_i)

atendiendo a los criterios que a continuación se exponen.

i) Base mínima.-

En las bases mínimas gaussianas que se vienen empleando, existe un tipo, propuesto por Hehre y col.¹⁴¹, que responde a las siglas STO-NG, en donde cada orbital de Slater (OTS) se reemplaza por una combinación de gaussianas primitivas (OTG) ajustadas, punto a punto, mediante la técnica usual de mínimos cuadrados. Este procedimiento fue usado por vez primera por Foster y Boys²⁵⁸ y posteriormente discutido en detalle por Reeves²⁵⁹ y Oohata, Takeda y Huzinaga²⁶⁰.

Las bases STO-NG presentan la ventaja de un menor requerimiento de memoria masiva y un tiempo de cálculo relativamente pequeño, dando resultados aceptables.

La convergencia en los resultados depende fundamentalmente del número de gaussianas que se empleen para generar el OTS. La serie propuesta por Hehre y col.¹⁴¹ va desde N=2 a N=6 y las desviaciones medias de la función gaussiana generada (FTG), respecto del OTS tomado como referencia, oscilan entre 10^{-4} para la STO-2G y 10^{-8} para la STO-6G.

Consultada la bibliografía sobre este tipo de bases hemos llegado a las siguientes conclusiones:

a) En las STO-NG, a medida que aumenta N se obtiene un mejor valor de la energía total, pero aumentan al mismo tiempo las necesidades de cálculo. Por ello será necesario mantener un compromiso, de forma que podamos disponer de un valor de energía suficientemente aceptable, sin que se nos grave demasiado

el tiempo de cálculo, bien sea por convergencia lenta o por elevado número de integrales a calcular, y las necesidades de memoria auxiliar.

Bajo este criterio y teniendo en cuenta algunos de los resultados encontrados por Hehre y col. (tabla II de la ref. 141) para un gran número de moléculas, puede decirse que la base STO-4G es la más indicada, por encontrarse en un punto, a partir del cual las mejoras energéticas obtenidas se pueden considerar pequeñas (tomando como referencia cálculos realizados empleando una base mínima de OTS): 0.1 u.a. aproximadamente. Por otra parte, supera en 4 y 1 u.a. a los valores de la energía proporcionados por las bases STO-2G y STO-3G, respectivamente.

El análisis efectuado con las energías de atomización (tabla III, ref. 141) nos conduce a la misma conclusión

b) Un comportamiento análogo al de las energías, se observa en la distribución de cargas¹⁴¹. La base STO-4G da una descripción aceptable, en principio, para emplearla con esta finalidad, y la utilización de una más completa (STO-5G y 6G) no supone una mejora sustancial.

c) Otras magnitudes que hemos tenido en cuenta son las propiedades monoeléctricas. Este tipo de propiedades ha sido estudiado recientemente por Goddard y Csizmadia²⁶⁴, empleando un elevado número de funciones de base, en la molécula de NH₃, poniendo de manifiesto que la base STO-4G es, presumiblemente, más adecuada que las STO-2G, -3G, -5G ó -6G para el estudio de las propiedades monoeléctricas de las moléculas. Señalando, además, que la proximidad entre el valor del momento dipolar, obtenido empleando las bases pequeñas (-2G y -3G), con el experimental, es debido a factores fortuitos y espúreos que no tienen ninguna significación. Estos mismos autores señalan que la base STO-4G puede considerarse como representativa de la clase STO-NG. Lo mismo ocurre con la 4-31G en el grupo N-31G²¹⁶.

Así pues, y resumiendo, desde el punto de vista energético, de la distribución de cargas, de las propiedades monoeléctricas y teniendo en cuenta las necesidades de cálculo, la base STO-4G es la que se nos presenta como más aconsejable para nuestro trabajo, pues resuelve las pequeñas incertidumbres que acompañan a la STO-2G y -3G y no se encuentra en el intervalo de convergencia lenta asociado a la STO-5G y -6G.

Para dar una mayor flexibilidad a la base, hemos creído conveniente evitar la restricción de que los exponentes de los OTG 2s y 2p sean iguales. Así pues, en nuestros cálculos:

$$\alpha_{2s} \neq \alpha_{2p}$$

Los exponentes y coeficientes que hemos empleado (Tabla II-1) son los aconsejados por Pople y col. en el programa GAUSSIAN 70²⁶⁵ con los factores de escala estandar¹⁴¹.

El número de integrales que se evalúan, para la molécula de metanol, asciende a 105 monoeléctricas y 5.565 bielectricas. Este número se reduce considerablemente haciendo uso de las propiedades de simetría de la molécula. El metanol pertenece al grupo C_s ya que posee un solo elemento de simetría, el plano σ que contiene los átomos H4, C1, O2 y H3 (figura II-I). En este caso, solo se hace el cálculo efectivo de 85 integrales monoeléctricas y 3189 bielectricas.

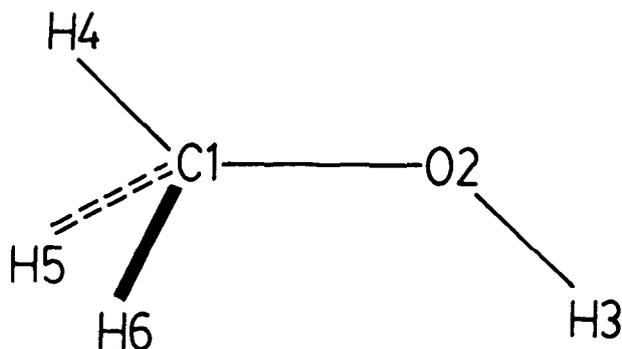


FIGURA II-I

Hemos de hacer constar también que se han considerado como cero todas aquellas integrales cuyo valor absoluto es menor que 10^{-10} .

El número de FTG construidas es de 14 (5 para el carbono y el oxígeno; una por cada hidrógeno) sobre un total de 56 OTG.

Con objeto de unificar la notación y puesto que las bases que describiremos a continuación, han de estar expresadas de forma menos estandar que las STO-NG, adoptaremos la propuesta por Neumann y Moskowitz²⁰⁴ en la que las funciones no contraídas se expresan por $(l_s l_p l_d / m_s m_p m_d)$, indicando l_s, l_p y l_d el número de OTG s, p y d respectivamente que se centran en los átomos distintos del hidrógeno, y m_s, m_p, m_d el número de las correspondientes funciones centradas en este último. l_p hace solo referencia al número de OTG p_x, p_y ó p_z de forma indistinta, considerándose que cada uno de los tipos x, y ó z tienen el mismo exponente.

Para las funciones contraídas la notación es: $\{L_s L_p L_d / M_s M_p M_d\}$, en donde L y M tienen el mismo significado que antes, pero esta vez referidos al número de FTG centradas en cada átomo.

T A B L A II-1

BASE MINIMA $(84/4)^1; \{ 21/1 \}$

NUMERO TOTAL DE FUNCIONES DE BASE = 14

NUMERO TOTAL DE GAUSIANAS PRIMITIVAS = 56

<u>GAUSIANA</u>	<u>FUNCION</u>	<u>COMPONENTE</u>	<u>ATOMO</u>	<u>TIPO</u>	<u>EXPONENTE</u>	<u>COEFICIENTE</u>
1	1	1	C	S ₁	167.7158108	0.0567524
2	1	2	C	S ₁	30.6899271	0.2601414
3	1	3	C	S ₁	8.5259979	0.5328461
4	1	4	C	S ₁	2.8297020	0.2916254
5	2	1	C	S ₂	34.3625698	-0.0119841
6	2	2	C	S ₂	5.9175191	-0.0547205
7	2	3	C	S ₂	0.4754979	0.5805587
8	2	4	C	S ₂	0.1812240	0.4770080
9	3	1	C	P	5.3199753	0.0571317
10	3	2	C	P	1.3793902	0.2857456
11	3	3	C	P	0.4862777	0.5517873
12	3	4	C	P	0.1935955	0.2632315
13	4	1	O	S ₁	306.1014824	0.0567524
14	4	2	O	S ₁	56.0128002	0.2601414
15	4	3	O	S ₁	15.5609692	0.5328461
16	4	4	O	S ₁	5.1645418	0.2916254
17	5	1	O	S ₂	58.8022308	-0.0119841
18	5	2	O	S ₂	10.1262307	-0.0547205
19	5	3	O	S ₂	0.8136858	0.5805587
20	5	4	O	S ₂	0.3101158	0.4770080
21	6	1	O	P	9.1036962	0.0571317
22	6	2	O	P	2.3604525	0.2857456
23	6	3	O	P	0.8321325	0.5517873
24	6	4	O	P	0.3312863	0.2632315
25	7	1	H	S ₁	8.0214201	0.0567524
26	7	2	H	S ₁	1.4678211	0.2601414
27	7	3	H	S ₁	0.4077768	0.5328461
28	7	4	H	S ₁	0.1353374	0.2916254

(1) W.J.Hehre, R.F.Steward, J.A.Pople; J.Chem.Phys., 51(6), 2657 (1969)

De acuerdo a esta notación, la base STO-4G vendrá representada por

$$(84/4) \rightarrow \{21/1\}$$

ii) Bases Doble Zeta .-

El hecho de que usando cualquier base STO-NG nos proporcione valores energéticos situados, en el mejor de los casos (STO-6G), a aproximadamente 1 u.a. del límite estimado de Hartree-Fock^{141,176}, nos ha llevado a la consideración de las bases extendidas.

Para poder describir de forma adecuada un átomo del segundo periodo son necesarias, al menos, de 9 a 11 OTG del tipo s y de 5 a 7 del tipo p¹⁹⁷. Esto trae consigo el problema de la evaluación y manejo de un gran número de integrales, incluso para moléculas pequeñas. Por ejemplo, si tenemos en cuenta que el número de integrales bielectrónicas requeridas para efectuar un cálculo SCF es de aproximadamente $n^4/4$, en donde n es el número de funciones de base, FTG, una molécula diatómica con átomos del segundo periodo estudiada con una base (117), es decir con 64 FTG, requerirá el cálculo de aproximadamente dos millones de integrales y su posterior manejo en cada ciclo SCF. Vemos que el uso de este tipo de bases para moléculas de mayor tamaño hace prohibitivo su estudio.

La solución a este problema fué propuesta por Clementi^{206,267} quien sugirió el uso de la contracción para reducir el número de funciones de base. La contracción consiste en reemplazar las funciones gaussianas de base individuales (OTG), γ_k , por apropiadas combinaciones lineales de éstas, llamadas funciones contraídas o GTF, χ_k . Es decir, sustituir la expresión

$$\phi = \sum_k C_k \gamma_k \quad (2.1)$$

por

$$\phi = \sum_k \{C_k \gamma_k + \sum_m C_m \chi_k\} \quad (2.2)$$

en donde el primer término puede o no aparecer.

Como ya han demostrado algunos autores^{197,204,205,246} el uso de la contracción afecta de alguna forma a la energía total obtenida ($\approx 0.008\%$), pero esta deficiencia se puede compensar con la posibilidad de estudiar sistemas más complejos que los diatómicos. Por supuesto, la forma de construir la contracción afectará más o menos al resultado²⁴⁶, sobre todo dependiendo del sistema en estudio. Así, mientras que para átomos tendrá especial importancia la contracción realizada en las funciones s, ya que estos orbitales son los que mayor energía aportan al sistema, y la contracción de los orbitales p no afectará apreciablemente al resultado, cuando se estudian sistemas moleculares

el efecto será inverso, pues dependiendo de la flexibilidad de la FTG p para describir las zonas de enlace, la representación del sistema será más o menos realista²⁴⁶.

Desde el punto de vista energético las dos bases más adecuadas para el estudio de los sistemas atómicos del segundo período son las propuestas por Huzinaga y Sakai²⁰⁵ y por Huzinaga y Arnau²¹¹, construidas mediante el empleo del método variacional de McWeeny²⁶⁸ (Tabla II-2).

a) Base Doble Zeta Media (BDZM).-

Comprende 11 OTG del tipo s y 6 del tipo p, (116), para los átomos de carbono y oxígeno, contraídas a 4 FTG tipo s y 2 tipo p (para cualquiera de los p_x, p_y ó p_z), {42}. Esta contracción es llamada de Doble Zeta, DZ, de forma análoga a cuando se usan OTS, por dos razones. En primer lugar, se usan dos funciones de base FTG por cada orbital atómico, y en segundo lugar el cálculo muestra que este tipo de bases es energéticamente equivalente, y en algunos casos supera, a una OTS DZ, como podemos comprobar en la tabla II-2.

Los coeficientes y exponentes propuestos por Huzinaga y Arnau²¹¹ para los átomos de carbono y oxígeno aparecen en la tabla II-3, en donde indicamos la forma de la contracción. Para el átomo de hidrógeno hemos empleado la base propuesta por Basch, Robin y Kuebler²⁴³, consistente en 4 OTG s contraídas en dos FTG de tres y una OTG respectivamente. El número total de FTG que hemos de emplear para la molécula de metanol asciende a 28, con un total de 74 OTG o gaussianas primitivas.

Una vez tenidas en cuenta las propiedades de simetría de la molécula y la identidad de algunas integrales, el número de éstas que se calculan, almacenan y manejan, asciende a 326 monoelectrónicas y 44.379 bielectrónicas.

b) Base Doble Zeta Completa o cercana al Limite de Hartree-Fock (BDZHF).-

La segunda base DZ que hemos empleado²⁰⁵ es la mejor de las encontradas en la bibliografía, sobre todo desde el punto de vista energético, y la hemos designado por BDZHF dado que su aplicación a los átomos proporciona un resultado muy próximo al límite de Hartree-Fock^{176,270}.

Consiste en 13 OTG tipo s y 7 tipo p contraídas en doble zeta, {42}, según el esquema (4,4,3,2;4,3). (Tabla II-4)

Para el átomo de hidrógeno hemos empleado la misma base que en la BDZM.

La base BDZHF involucra un número total de 28 FTG y 84 OTG en el cálculo de la molécula de metanol y el almacenamiento y manejo de 326 integrales monoelectrónicas y 44.379, al igual que la BDZM, dado que al emplear funciones contraídas, las integrales que se almacenan son las referidas a las FTG, y

TABLA II-2

ENERGIAS OBTENIDAS CON DIFERENTES BASES PARA
LOS ATOMOS DE CARBONO Y OXIGENO^a

Base ^b	Contracción	C	O	Referencia
(53)	-	-37'57913	-74'55139	266
STO-BS ^c	-	-37'62239	-74'54036	269
(84)	{32}	-37'63692	-74'70548	216
(93)	-	-37'66712	-74'80029	197
(53)	{53}	-37'66861	-74'79311	248
(94)	{32}	-37'67063	-74'76536	218
(104)	{32}	-37'67934	-74'78086	218.
(105) ^d	-	-37'68156	-74'79356	197,200
(95)	{32}	-37'68441	-74'79882	212
(95)	{42}	-37'68451	-74'79884	212
(95)	{43}	-37'68451	-74'79884	212
(95)	{53}	-37'68486	-74'80014	212
(95)	-	-37'68525	-74'80029	212
STO-BD ^e	-	-37'68668	-74'80418	269
(116)	{53}	-37'68716	-74'80599	213
(116)	{54}	-37'68716	-74'80599	213
(116)	{42}	-37'68727	-74'80610	211
(106)	-	-37'68732	-74'80630	197
(117)	-	-37'68741	-74'80775	246
(137)	{42}	-37'68753	-74'80699	205
(137)	-	-37'68806	-74'80812	205
Hartree-Fock		-37'68861	-74'80936	269
Eptal.		-37'85580	-75'11010	245

a)En unidades atómicas

b) (xxll),en donde xx=número de GTO del tipo s y ll=número de GTO del tipo p

c)Mejor base STO mínima

d)10 GTO tipo s de Whitten²⁰⁰ y 5 tipo s de Huzinaga¹⁹⁷

e)Mejor base STO Doble Zeta

TABLA II-3

BASE DOBLE ZETA.-

CONTRACCION: (3,3,2,3;3,3) Para Carbono y Oxígeno
S.Huzinaga, C.Arnau; *J.Chem.Phys.*, 52(5), 2224 (1970)

(3,1) Para Hidrógeno
H.Basch, M.B.Robin, N.A.Kuebler; *J.Chem.Phys.*, 47(4), 1201 (1967)

NUMERO TOTAL DE FUNCIONES DE BASE = 28

NUMERO TOTAL DE GAUSIANAS PRIMITIVAS = 74

<u>GAUSIANA</u>	<u>FUNCION</u>	<u>COMPONENTE</u>	<u>ATOMO</u>	<u>TIPO</u>	<u>EXPONENTE</u>	<u>COEFICIENTE</u>
1	1	1	C	S ₁	16371.073975	0.0212091
2	1	2	C	S ₁	2439.123901	0.1641402
3	1	3	C	S ₁	545.167664	0.8751069
4	2	1	C	S ₁	151.003820	0.0864566
5	2	2	C	S ₁	47.803990	0.2864408
6	2	3	C	S ₁	16.445663	0.6993655
7	3	1	C	S ₂	5.949118	0.7252186
8	3	2	C	S ₂	2.215878	0.3104605
9	4	1	C	S ₂	0.569371	0.4021057
10	4	2	C	S ₂	0.218110	0.5173873
11	4	3	C	S ₂	0.088433	0.1463189
12	5	1	C	P	24.178811	0.0408113
13	5	2	C	P	5.763492	0.2337098
14	5	3	C	P	1.799482	0.8158967
15	6	1	C	P	0.627382	0.4467469
16	6	2	C	P	0.223214	0.5043307
17	6	3	C	P	0.079618	0.1823456
18	7	1	O	S ₁	30263.290039	0.0217792
19	7	2	O	S ₁	4579.894775	0.1643343
20	7	3	O	S ₁	1035.746903	0.8741396
21	8	1	O	S ₁	286.974220	0.0837422
22	8	2	O	S ₁	90.841980	0.2813457
23	8	3	O	S ₁	31.204775	0.7060849
24	9	1	O	S ₂	11.275377	0.7172382
25	9	2	O	S ₂	4.155308	0.3197741
26	10	1	O	S ₂	1.158248	0.3832104
27	10	2	O	S ₂	0.443841	0.5154135
28	10	3	O	S ₂	0.175747	0.1709675
29	11	1	O	P	47.496772	0.0397867
30	11	2	O	P	11.560389	0.2342670
31	11	3	O	P	3.639041	0.8147982
32	12	1	O	P	1.257528	0.4517629
33	12	2	O	P	0.424926	0.5001864
34	12	3	O	P	0.142987	0.1967446
35	13	1	H	S	19.240600	0.0328280
36	13	2	H	S	2.899150	0.2312080
37	13	3	H	S	0.653410	0.8172380
38	14	1	H	S	0.177580	1.0000000

BASE DOBLE ZETA. -

CONTRACCION : (4,4,3,2;4,3) Para Carbono y Oxígeno

S. Huzinaga, Y. Sakai; *J.Chem.Phys.*, 50(3), 1371 (1969)

(3,1) Para Hidrógeno

H. Basch, M. B. Robin, N. A. Kuebler; *J.Chem.Phys.*, 47(4), 1201 (1967)

NUMERO TOTAL DE FUNCIONES DE BASE = 28

NUMERO TOTAL DE GAUSIANAS PRIMITIVAS = 84

<u>GAUSIANA</u>	<u>FUNCION</u>	<u>COMPONENTE</u>	<u>ATOMO</u>	<u>TIPO</u>	<u>EXPONENTE</u>	<u>COEFICIENTE</u>
1	1	1	C	S ₁	16067.1180420	0.0048811
2	1	2	C	S ₁	2365.8823853	0.0366617
3	1	3	C	S ₁	542.2975235	0.1923565
4	1	4	C	S ₁	148.2313099	0.8322686
5	2	1	C	S ₁	46.0078721	0.1405424
6	2	2	C	S ₁	15.8533380	0.3317091
7	2	3	C	S ₁	5.8801611	0.4481112
8	2	4	C	S ₁	2.2821385	0.2007059
9	3	1	C	S ₂	4.1833454	-0.1112077
10	3	2	C	S ₂	0.6169005	0.4573749
11	3	3	C	S ₂	0.2742436	0.6162865
12	4	1	C	S ₂	0.1339569	0.8810350
13	4	2	C	S ₂	0.0615619	0.1309742
14	5	1	C	P	42.0201001	0.0097223
15	5	2	C	P	8.9033200	0.0747567
16	5	3	C	P	2.5791700	0.3037803
17	5	4	C	P	0.8948700	0.7264809
18	6	1	C	P	0.3383030	0.5937565
19	6	2	C	P	0.1376100	0.4075774
20	6	3	C	P	0.0556450	0.0851843
21	7	1	O	S ₁	30518.0349121	0.0059697
22	7	2	O	S ₁	4547.8916016	0.0337769
23	7	3	O	S ₁	1044.4653931	0.2123907
24	7	4	O	S ₁	284.9689598	0.8164290
25	8	1	O	S ₁	91.6066551	0.1283700
26	8	2	O	S ₁	30.9867239	0.3187873
27	8	3	O	S ₁	11.5797110	0.4457520
28	8	4	O	S ₁	4.4835041	0.2288264
29	9	1	O	S ₂	8.7266833	-0.1059244
30	9	2	O	S ₂	1.1646190	0.4818735
31	9	3	O	S ₂	0.5064046	0.5893117
32	10	1	O	S ₂	0.2481748	0.8520446
33	10	2	O	S ₂	0.1228019	0.1597183
34	11	1	O	P	78.6029997	0.0116459
35	11	2	O	P	17.5167000	0.0831746
36	11	3	O	P	5.5442100	0.3040174
37	11	4	O	P	2.0515200	0.7118722
38	12	1	O	P	0.7942390	0.5204472
39	12	2	O	P	0.3055830	0.4588602
40	12	3	O	P	0.1123840	0.1321319
41	13	1	H	S ₁	19.2406001	0.0328280
42	13	2	H	S ₁	2.8991500	0.2312080
43	13	3	H	S ₁	0.6534100	0.8172380
44	14	1	H	S ₁	0.1775800	1.0000000

no a las OTG, aunque las referidas a estas últimas hayan sido evaluadas previamente.

c) Base Doble Zeta Completa con Funciones de Polarización (BDZHFP) .-

Con objeto de intentar trabajar en zona muy próxima al Limite de Hartree-Fock así como de dar una mayor flexibilidad a la base y obtener una distribución de cargas lo mas cercana a la realidad, hemos adicionado funciones de polarización a la base BDZHF. Esta adición se ha realizado en tres etapas con objeto de medir la influencia de las funciones de polarización, FP, en las propiedades por nosotros estudiadas.

En una primera fase hemos situado funciones 3d en el átomo de oxígeno determinando el valor óptimo del exponente mediante una interpolación cuadrática (véase la sección II.A.4). El número de funciones (Tabla II-5) OTG adicionadas es de seis, con la forma

$$N (x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx). \exp(-\alpha_d r^2) \quad (2.3)$$

y que son equivalentes a las cinco funciones d independientes:

$$(3z^2-r^2, xz, yz, xy, x^2-y^2). \exp(-\alpha_d r^2) \quad (2.4)$$

A esta primera base la hemos designado por BDZHFP1. Su empleo modifica sensiblemente las necesidades, ya que ahora el número de FTG se hace igual a 34, mientras que las OTG aumentan hasta 90. Tengamos en cuenta que para las funciones 3d empleadas cada OTG es una FTG. El número de integrales manejadas sufre un incremento de casi el 200% : 451 monoelectrónicas y 91.276 bielectrónicas.

TABLA II-5
FUNCIONES DE POLARIZACION

ATOMO	FB	BDZHFP1		BDZHFP2		BDZHFP3	
		exp.	coef.	exp.	coef.	exp.	coef.
C1	3d	-	-	-	-	0.83 ^b	1.00
O2	3d	0.60	1.00	0.60	1.00	0.60	1.00
H3	2p	-	-	1.16 ^a	1.00	1.16	1.00
H4	2p	-	-	-	-	1.16	1.00
H5	2p	-	-	-	-	1.16	1.00
H6	2p	-	-	-	-	1.16	1.00

a) Referencias 214 y 271

b) Referencia 249

En la segunda etapa hemos añadido a la BDZHFP1 funciones p centradas en el átomo de hidrógeno hidroxílico. La nueva base, que denominaremos por BDZHFP2, comprende 93 OTG contraídas a 37 FTG. Requiere el cálculo y manejo de 521 integrales monoeléctricas y 127.645 bielectrónicas una vez tenidas en cuenta las propiedades de simetría del metanol. Dado que el proceso de optimización de las funciones de polarización p del hidrógeno se encarece bastante y a la vista de la poca influencia que origina en el resultado final^{214,275} hemos tomado el exponente propuesto por Dunning²¹⁴ que coincide con el hallado por nosotros en un estudio posterior sobre la influencia de las funciones de polarización en la molécula de agua²⁷¹. (Tabla II-5)

Finalmente, hemos realizado un tercer cálculo incluyendo funciones de polarización en todos los átomos. El valor del exponente en las funciones d del átomo de carbono se ha tomado igual a 0.83 (tabla II-5), según lo propuesto por Hariharan y Pople²⁴⁹. Esta base, que hemos designado por BDZHFP3, es la más completa de las usadas y comprende 108 OTG contraídas a 52 FTG. El número de integrales monoeléctricas involucradas en el proceso es de 1.058 y 475.668 bielectrónicas. El tiempo de cálculo requerido para este número de integrales se eleva, aproximadamente, a 3 h. de Unidad Central de Proceso (CPU) en el Ordenador UNIVAC 1108 del Ministerio de Educación y Ciencia, y el proceso iterativo de formación y diagonalización de la matriz de Hartree-Fock (HF) se hace bastante costoso, ya que para una media de diecinueve iteraciones el tiempo total es de 13 h., que se reparten en 10 h. de entrada/salida y manejo de memoria auxiliar y 3 h. de CPU.

II.A.2 Geometría .-

El esfuerzo de cálculo requerido para obtener una geometría óptima imposibilita el tratamiento de moléculas de tamaño mediano y grande .

En la aproximación RHF las contracciones DZ no dan las geometrías correspondientes a las bases sin contracción, pero, fortuitamente, dan geometrías muy similares a las determinadas experimentalmente. Así mismo, para bases no tan completas la geometría predicha se ve mucho menos afectada por la base elegida²⁷². Además, el empleo de la geometría experimental es una práctica muy común entre los autores²⁷³⁻²⁸⁴ y los resultados obtenidos pueden ser calificados de satisfactorios.

No obstante, hemos efectuado un test de la flexibilidad de la base STO-4G empleando tres tipos de geometrías²⁸⁵:

- a) Experimental
- b) Estandar
- c) Optimizada por el método semiempirico MINDO/3

La geometría estandar emplea los valores propuestos anteriormente por Pople y Gordon²⁸⁶ y la del apartado c proviene de la optimización completa efectuada con el método MINDO/3¹⁵⁵ que proporciona resultados muy realistas y el proceso de optimización es suficientemente económico como para justificar su empleo.

En la tabla II-6 se detallan las geometrías citadas en las tablas II-7 y II-8 los resultados obtenidos.

Teniendo en cuenta que el margen de error con el que van acompañadas las medidas experimentales ²⁹³ oscila entre 0'01 a 0'03 Å y ± 3°, margen en el que se encuentran comprendidas las geometrías consideradas, la experimental es la que se presenta como mejor desde el punto de vista energético, evitando el problema de la optimización que, por otra parte, no ofrece mejoras sustanciales.

Tel, Wolfe y Csizmadia¹⁷⁶ calcularon las energías para la molécula de metanol empleando las geometrías experimental y estandar con una base DZ y obtuvieron un resultado análogo al obtenido por nosotros empleando la base mínima STO-4G.

De todo lo expuesto podemos concluir que lo mas acertado es el empleo de la geometría experimental, que es la que se presenta como mejor energéticamente y evita el problema de la optimización, que no ofrece, por otra parte, mejoras sustanciales.

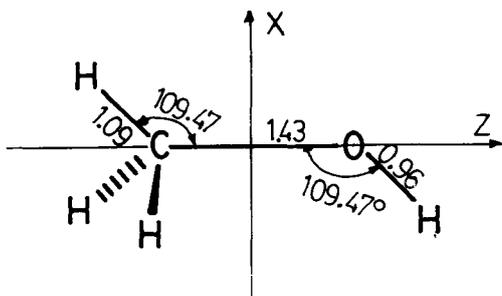
II.A.3 Estimación del Límite de Hartree-Fock.-

Debido a que el Hamiltoniano de la ecuación de autovalores resuelta no incluye los efectos relativistas y a que la función de onda monodeterminantal empleada en el proceso SCF no describe la correlación electrónica, la energía total obtenida, por resolución de las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan es siempre superior al valor experimental en la cantidad $E_R + E_C$. Siendo E_R la energía relativista y E_C la energía debida a la correlación electrónica, es decir:

$$E_{HF} = E_{EXP} - E_R - E_C \quad (2.5)$$

GEOMETRIA ESTANDAR: GS (en Å)^a

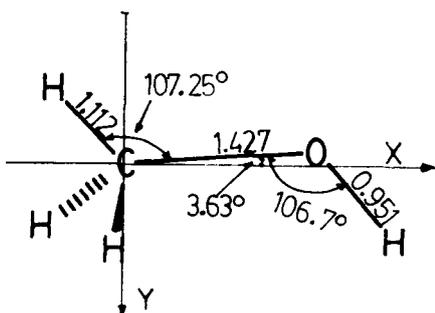
COORDENADAS (en u.a.)



ATOMO	X	Y	Z
C1	0'0	0'0	-1'3492803
O2	0'0	0'0	1'3492803
H3	-1'7104074	0'0	1'9539929
H4	1'9438067	0'0	-2'0365109
H5	-0'9719033	-1'6833860	-2'0365109
H6	-0'9719033	1'6833860	-2'0365109

a)Valores tomados de la referencia 286

GEOMETRIA OPTIMA^aMINDO/3: GM (en Å)^b

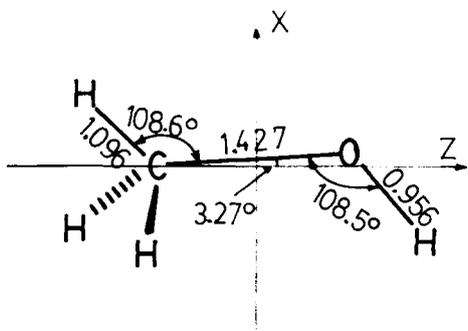


ATOMO	X	Y	Z
C1	0'0	0'0	0'0
O2	2'7004044	0'0	0'0
H3	3'2169016	1'7220039	0'0
H4	-0'6233607	-2'0069919	-0'0053290
H5	-0'8202502	0'9575192	-1'6929967
H6	-0'8175668	0'9475982	1'7013115

a)Dado que el método MINDO/3 subestima la distancia C-O, la hemos mantenido fija a 1'427 Å, valor experimental (Ref. 287), optimizando todos los demás parámetros moleculares.

b)Este método aparece descrito en la referencia n° 155.

GEOMETRIA EXPERIMENTAL^a:GE (en Å)



ATOMO	X	Y	Z
C1	0'0	0'0	-1'3462132
O2	0'1570000	0'0	1'3462132
H3	-1'5160000	0'0	2'0288868
H4	1'9468742	0'0	-2'0524273
H5	-0'9734371	-1'6860425	-2'0524273
H6	-0'9734371	1'6860425	-2'0524273

a)Referencias 172,287-292

TABLA II-6

TABLA II-7

ENERGIAS STO-4G PARA EL METANOL EMPLEANDO VARIAS GEOMETRIAS

ENERGIAS ^a	GEOMETRIAS ^b :	GS ^c	GM ^d	GE ^e
Energía cinética , T	=	114'241410	114'195136	114'233462
Energía potencial monoeléctronica , V(1)	=	-350'786205	-350'230484	-350'708298
Energía monoeléctronica , H= T + V(1)	=	-236'544796	-236'035349	-236'474836
Energía potencial bielectrónica , V(1,2)	=	81'994584	81'741092	81'954216
Energía potencial electrónica , V(E) = V(1)+V(1,2)	=	-268'791622	-268'489395	-268'754082
Energía electrónica ,E(E) = H + V(1,2)	=	-154'550213	-154'294258	-154'520620
Energía de repulsión nuclear, V(N)	=	40'219064	39'963133	40'188502
Energía potencial, V = V(E) + V(N)	=	-228'572559	-228'526264	-228'565582
Virial , -V/T	=	2'000785	2'001191	2'000864
Energía total ,E = E(E) + V(N)	=	-114'331150	-114'331125	-114'332219

a) En unidades atómicas. (1 u.a. = 627'51 Kcal/mol = 27'212 e.v.)

b) Conformación alternada

c) Geometría estandar

d) Geometría MINDO/3

e) Geometría experimental

T A B L A II-8
ENERGIAS ORBITALES^a

OM	GS ^b	GM ^c	GE ^d
1A'	-20'430127	-20'439900	-20'434040
2A'	-11'198158	-11'197170	-11'197388
3A'	- 1'280942	-1'287994	-1'283926
4A'	-0'881645	-0'873081	-0'880248
5A'	-0'612834	-0'615277	-0'616044
1A''	-0'577031	-0'564498	-0'574365
6A'	-0'532797	-0'520836	-0'525883
7A'	-0'408338	-0'417885	-0'412848
2A''	-0'355941	-0'359891	-0'358459
8A'	0'565057	0'581162	0'574013
9A'	0'669870	0'643717	0'656526
3A''	0'697241	0'667704	0.692854
10A'	0'721572	0'697429	0.716510

- a) En unidades atómicas
b) Geometria estandar
c) Geometria MINDO/3
d) Geometria experimental

Así pues, en un cálculo riguroso HF solo nos es posible llegar al valor E_{HF} , al que se le suele denominar Límite de Hartree-Fock (LHF). No obstante, este límite nunca puede ser alcanzado en los cálculos moleculares debido a que sería necesario emplear un conjunto de base de dimensión infinita y una geometría totalmente optimizada.

Para nuestro caso, al ser la molécula de metanol suficientemente grande, es imposible poder llegar al LHF. A pesar de ello, podemos efectuar una evaluación indirecta de este límite para enjuiciar el grado de bondad o exactitud de las bases empleadas.

Por una parte, se puede considerar que la energía experimental de la molécula es igual a la suma de cinco componentes: 1) La energía atómica total, E_A , 2) La energía de atomización, E_{AT} , 3) La energía de rotación, E_{ROT} , 4) La energía de vibración, E_{VIB} , y finalmente, 5) La energía de traslación, E_T :

$$E_{EXP} = E_A + E_{AT} + E_{ROT} + E_{VIB} + E_T \quad (2.6)$$

La energía de los átomos puede ser evaluada de dos formas completamente distintas. Una de ellas es simplemente sumando los sucesivos potenciales de ionización^{294, 295}:

$$E_A = - \sum_{i=1}^n I_i \quad (n = n^\circ \text{ total de electrones}) \quad (2.7)$$

De este modo, los valores recomendados²⁹⁴ para la energía experimental (estado fundamental) de los átomos de carbono, oxígeno e hidrógeno son:

$$\begin{aligned} H &: -0'5000 \text{ u.a.} \\ C &: -37'8558 \text{ u.a.} \\ O &: -75'1101 \text{ u.a.} \end{aligned}$$

El otro método consiste en partir de las energías HF exactas (que ya han sido calculadas para algunos átomos²⁹⁶) y añadir los correspondientes valores de la energía relativista y de correlación.

En la tabla II-9 aparece el cálculo realizado para los tres átomos componentes del metanol.

Atendiendo a esta tabla, la energía atómica (para los átomos separados) del metanol será de -114'9780 u.a..

La segunda componente, E_{AT} , viene dada por la expresión:

$$E_{AT} = - \sum_{i=1}^m D_i \quad (m = \text{Todos los enlaces}) \quad (2.8)$$

en donde D_i son las energías de disociación correspondientes a cada enlace. El valor encontrado para esta magnitud²⁹⁷⁻²⁹⁹ se eleva a -479'7 kcal/mol, es decir, -0'7644 u.a..

La energía vibracional en el cero absoluto viene dada por la expresión:

$$E_{\text{VIB}} = \frac{1}{2} hc \sum v_i \quad (2.9)$$

en donde el sumatorio se extiende a todas las vibraciones normales con frecuencias fundamentales observadas, v_i (en cm^{-1}). Escrita en unidades apropiadas, esta expresión queda en la forma:

$$E_{\text{VIB}} \text{ (u.a.)} = 2'2781932 \cdot 10^{-6} \sum v_i \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Efectuando el cálculo para las frecuencias fundamentales del metanol^{287,305-6} hemos obtenido:

$$E_{\text{VIB}} = -0'0500 \text{ u.a.}$$

Para E_{ROT} se suele suponer el valor clásico^{110,247} de $\frac{3}{2} RT$ para moléculas no lineales, RT para las lineales y 0 para los átomos. Así mismo, E_{T} adopta un valor idéntico.

El resultado final para la energía experimental del metanol aparece en la tabla II-10.

Para poder calcular el LHF hemos de estimar la energía relativista y de correlación molecular. La energía relativista se supone que es la misma en la molécula que en los átomos separados³⁰¹; así:

$$E_{\text{R}}^{\text{mol}} = \sum_{i=1}^n E_{\text{R}}^{\text{at}} = -0'0140 - 0'050 = -0'064 \text{ u.a.}$$

en donde $n = \text{C1, O2, H3-H6}$.

La energía de correlación molecular se puede determinar como la suma de dos términos, uno es la contribución atómica de correlación, que es la misma que para los átomos separados, y otra, energía de correlación molecular extra, que aparece con los pares de electrones implicados en los enlaces de la molécula.

Podemos calcular la energía de correlación para el metanol, según el procedimiento seguido por Tel, Wolfe y Csizmadia¹⁷⁶, efectuando la siguiente suma:

$$\begin{aligned} E_{\text{C}}(\text{CH}_3\text{OH}) &= E_{\text{C}}(\text{CH}_2=\text{O}) + E_{\text{C}}(\text{H}_2) = \\ &= E_{\text{C}}^{\text{at}}(\text{CH}_2=\text{O}) + E_{\text{C}}^{\text{ext}}(\text{CH}_2=\text{O}) + E_{\text{C}}^{\text{ext}}(\text{H}_2) \end{aligned} \quad (2.10)$$

y según los valores proporcionados por Hollister y Sinanoglu (método II)³⁰⁷, para la energía extra de correlación:

$$E_{\text{C}}(\text{CH}_3\text{OH}) = (-0'416) + (-0'137) + (-0'0419)^{247} = -0'594 \text{ u.a.}$$

Y teniendo en cuenta la expresión

$$E_{\text{LHF}} = E_{\text{EXP}} - E_{\text{R}}^{\text{mol}} - E_{\text{C}}^{\text{mol}} - E_{\text{R}} - E_{\text{C}} \quad (2.11)$$

hallamos el valor estimado del Límite de Hartree-Fock :

TABLA II-9

PARTICION DE LA ENERGIA^a
DE LOS ATOMOS

ENERGIA	ATOMO		
	C	O	H
E _{HF} ^b	-37'68861	-74'80936	-0'50000
E _C ^c	- 0'1580	- 0'2580	0'0
E _R ^d	- 0'0140	- 0'0500	0'0
TOTAL	-37'8606	-75'1174	-0'50000

a)Energías en u.a.

b)Referencia 269

c)Referencias 300-302

d)Referencias 301,303,304

TABLA II-10

ENERGIA EXPERIMENTAL DEL METANOL

COMPONENTE	ENERGIA ^a
ATOMICA	-114'9780
ATOMIZACION	- 0'7644
VIBRACIONAL	- 0'0500
ROTACIONAL	- 0'0014
TRASLACIONAL	- 0'0014
TOTAL	-115'8078

a)En unidades atómicas

$$E_{\text{LHF}} = -115'8078 + 0'594 + 0'0028 + 0'064 = -115'147 \text{ u.a.}$$

En la tabla II-11 aparece esquematizado todo el cálculo anterior.

TABLA II-11

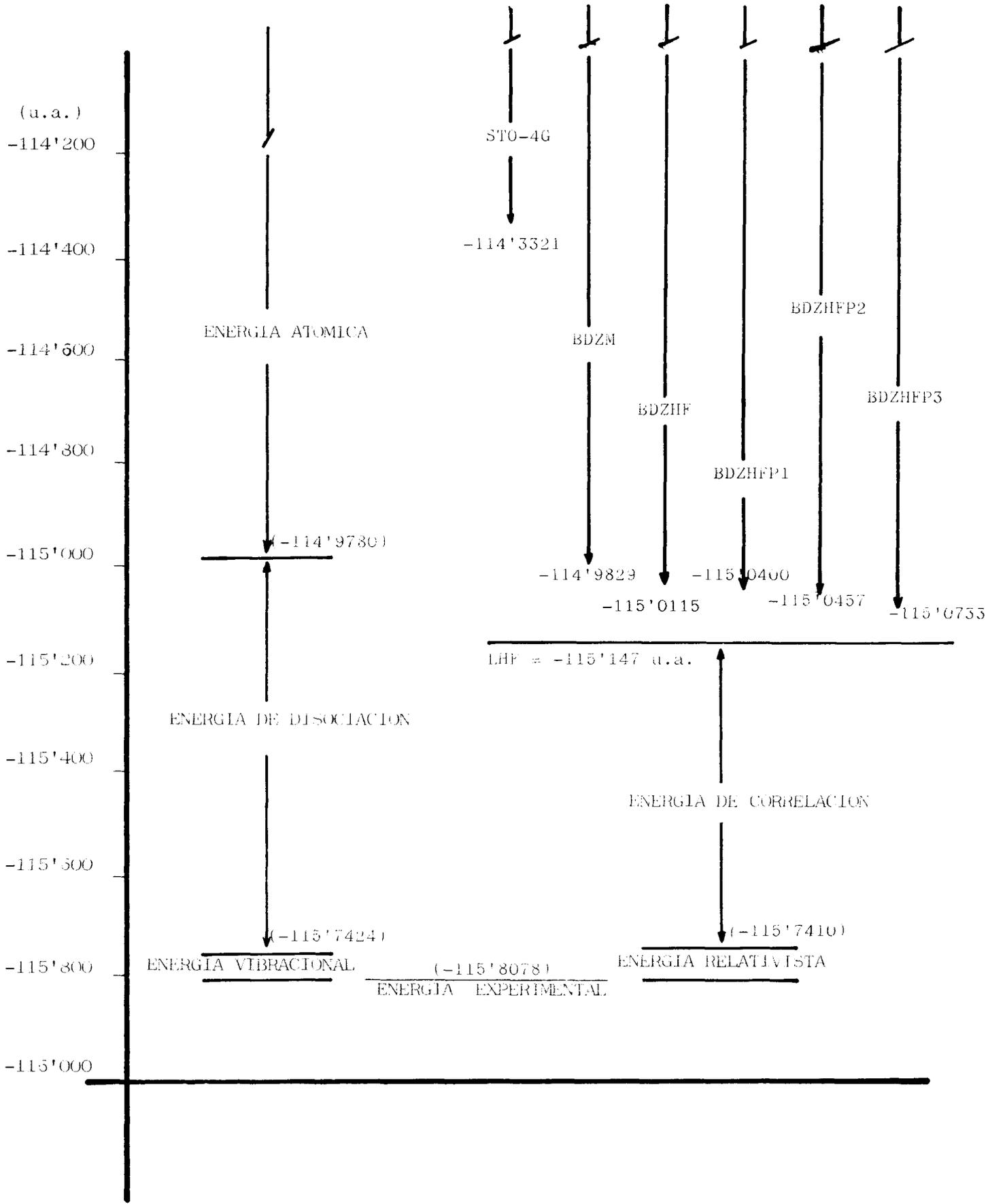
PARTICION DE LA ENERGIA MOLECULAR

COMPONENTE	ENERGIA ^a
ATOMICA TOTAL HF (Atomos separados)	-114'9780
ATOMIZACION	- 0'7644
VIBRACIONAL	- 0'0500
EXPERIMENTAL	-115'8078
RELATIVISTA	- 0'0640
CORRELACION MOLECULAR	- 0'5940
LIMITE DE HARTEE-FOCK	-115'1470

a) Energía en u.a.

Hemos de hacer notar que la diferencia de 0'02 u.a. entre el LHF estimado por nosotros y el hallado por Csizmadia y col.¹⁷⁶ (-115'127 u.a.) se debe fundamentalmente al empleo de diferentes fuentes bibliográficas.

En la figura II-II representamos las diversas magnitudes relacionadas con el LHF y las energías totales encontradas para el metanol empleando las bases descritas anteriormente.



ESTIMACION DEL LIMITE DE HARTREE-FOCK
 COMPARACION ENTRE LAS BASES USADAS

FIGURA II-II

II.A.4 Energía Total .-

En la tabla II-12 se muestran los resultados que hemos encontrado para las energías con el empleo de las diversas bases. Como puede observarse, el uso de una base mínima o DZ puede suponer una disminución en la energía total de hasta 0'67 u.a. (425'30 kcal/mol). Esta disminución es mucho menos acusada, aunque significativa (38'8 kcal/mol), con la introducción de funciones de polarización, bien sea de forma parcial o total, pues solo se aprecia variación en la segunda cifra decimal. No obstante esta pequeña disminución, dada la proximidad a la que nos encontramos del LHF, supone un mejoramiento sustancial de la función de onda molecular que, como veremos mas adelante, da una mejor y más flexible descripción de la distribución de cargas.

También se evidencia en esta tabla el papel preponderante que poseen las funciones 3d sobre las funciones 2p que se incluyen en los átomos de hidrógeno. Así, mientras que la adición de las funciones 3d en el átomo de oxígeno (BDZHFP1) ocasiona una disminución en la energía total de 0'0284 u.a., el uso en el hidrógeno hidroxílico de un conjunto de funciones 2p (BDZHFP2) solo contribuye con $\approx 0'0058$ u.a., es decir, un 16% de la disminución total. Este resultado es equivalente al obtenido por Dunning²¹⁴ en su extenso estudio sobre el empleo de las FP en la molécula de agua. Dunning encuentra que la inclusión de funciones 3d en el oxígeno produce una disminución en la energía total de 0'0263 u.a.

Dada la apreciable disminución encontrada hemos realizado una serie de cálculos con el fin de optimizar el valor del exponente para las funciones gaussianas 3d del oxígeno.

En las inmediaciones al valor óptimo del exponente orbital, la energía se puede escribir como un desarrollo en serie

$$E(\Delta\xi) = E(\xi_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \xi^2} \right)_0 (\Delta\xi)^2 + \dots \quad (2.12)$$

en donde $\Delta\xi = \xi - \xi_0$ y la derivada segunda de la energía, $\partial^2 E / \partial \xi^2$, evaluada en el valor óptimo de ξ, ξ_0 , representa la curvatura de la función energía. Así, si el valor de esta derivada segunda es pequeño, una variación apreciable del exponente conduce a una pequeña alteración en el valor de E. Para hacernos una idea del alcance de este razonamiento podemos decir que, para una curvatura de $\partial^2 E / \partial \xi^2 = 0'02$, un cambio en el exponente de 0'1 conduce a una variación en la energía total de 0'0001 u.a.

Atendiendo a esto, y efectuando cálculos en los que los incrementos del exponente de la gaussiana oscilan entre 0'1 y 0'2 (para un intervalo de 0'2 a 1'5), hemos determinado el valor óptimo ξ_0 mediante una interpolación cuadrá-

TABLA II-12

PARTICION DE ENERGIAS PARA LAS BASES EMPLEADAS^a

BASE	ENERGIA TOTAL	ENERGIA CINETICA	ENERGIA POTENCIAL	VIRIAL	ENERGIA ELECTRONICA	ENERGIA NUCLEAR
STO-4G	-114'33212	114'233380	-228'565502	2'00086	-154'520624	40'188502
BDZM	-114'98295	115'261310	-230'244250	1'99758	-155'171450	
BDZHF	-115'01148	115'209218	-230'220699	1'99828	-155'199981	
BDZHFP1 ^b	-115'03070	115'182100	-230'212680	1'99868	-155'219100	
BDZHFP1 ^c	-115'03366	115'170960	-230'204610	1'99881	-155'222160	
BDZHFP1 ^d	-115'03630	115'137687	-230'173992	1'99912	-155'224804	
BDZHFP1 ^e	-115'03768	115'128350	-230'166020	1'99921	-155'226170	
BDZHFP1 ^f	-115'03888	115'120860	-230'159730	1'99929	-155'227380	
BDZHFP1 ^g	-115'03987	115'116530	-230'156390	1'99933	-155'228370	
BDZHFP1 ^h	-115'03997	115'120250	-230'160200	1'99930	-155'228470	
BDZHFP2	-115'04570	115'125800	-230'171480	1'99930	-155'234200	
BDZHFP3	-115'07331	115'085290	-230'158600	1'99990	-155'261808	

a)En unidades atómicas.

b)Exponente en las funciones d del oxígeno:1'5; c)Exp.= 0'4; d) Exp.= 1'1; e)Exp.=1'0; f) Exp.=0'9; g)Exp.=0'8

h)Exp.=0'6.

tica,obteniendo un resultado de 0'60.

A excepción de la base STO-4G, en donde el valor absoluto de la energía cinética es inferior al de la energía total, y por consiguiente el virial se mantiene algo mayor de dos, todas las demás bases empleadas proporcionan un valor de $-V/T$ algo inferior a dos. La base más extensa de las empleadas, BDZHFP3, es la que da un mejor virial (a 0'0001 de 2'0), encontrándose a tan solo 0'074 u.a. del LHF.

Si comparamos los resultados que hemos obtenido con los de otros autores (tabla II-13 y figura II-III) podemos constatar la superioridad energética de la base STO-4G frente a la STO-3G, la posición intermedia de la base BDZM y la considerable mejora en el resto de las bases empleadas.

Podemos señalar además, que la energía conseguida con las bases BDZHFP es el más cercano al LHF de los hallados en bibliografía. Tan solo la base 6-31G con funciones de polarización en todos los átomos¹⁷³ es equivalente, aunque inferior, a la BDZHFP2. La base BDZHFP3 es la que se encuentra más próxima al LHF.

La diferencia de 0'00014 u.a. (0'088 kcal/mol) hallada entre nuestro trabajo (BDZHF) y el de Tel, Wolfe y Csizmadia¹⁷⁶ empleando la misma base (codificada en la tabla II-13 como 16) puede ser debido a las diferentes condiciones de trabajo así como a los distintos criterios tenidos en cuenta para la autoconsistencia y el desprecio de algunas integrales bielectrónicas. En nuestro trabajo se han despreciado todas aquellas integrales cuyo valor es inferior a 10^{-11} u.a. y el límite establecido entre la iteración n y la $n-1$ para finalizar el proceso autoconsistente se ha hecho igual a 10^{-10} .

II.A.5 Energías Orbitales .-

En la tabla II-14 aparecen las energías orbitales para las diversas bases empleadas.

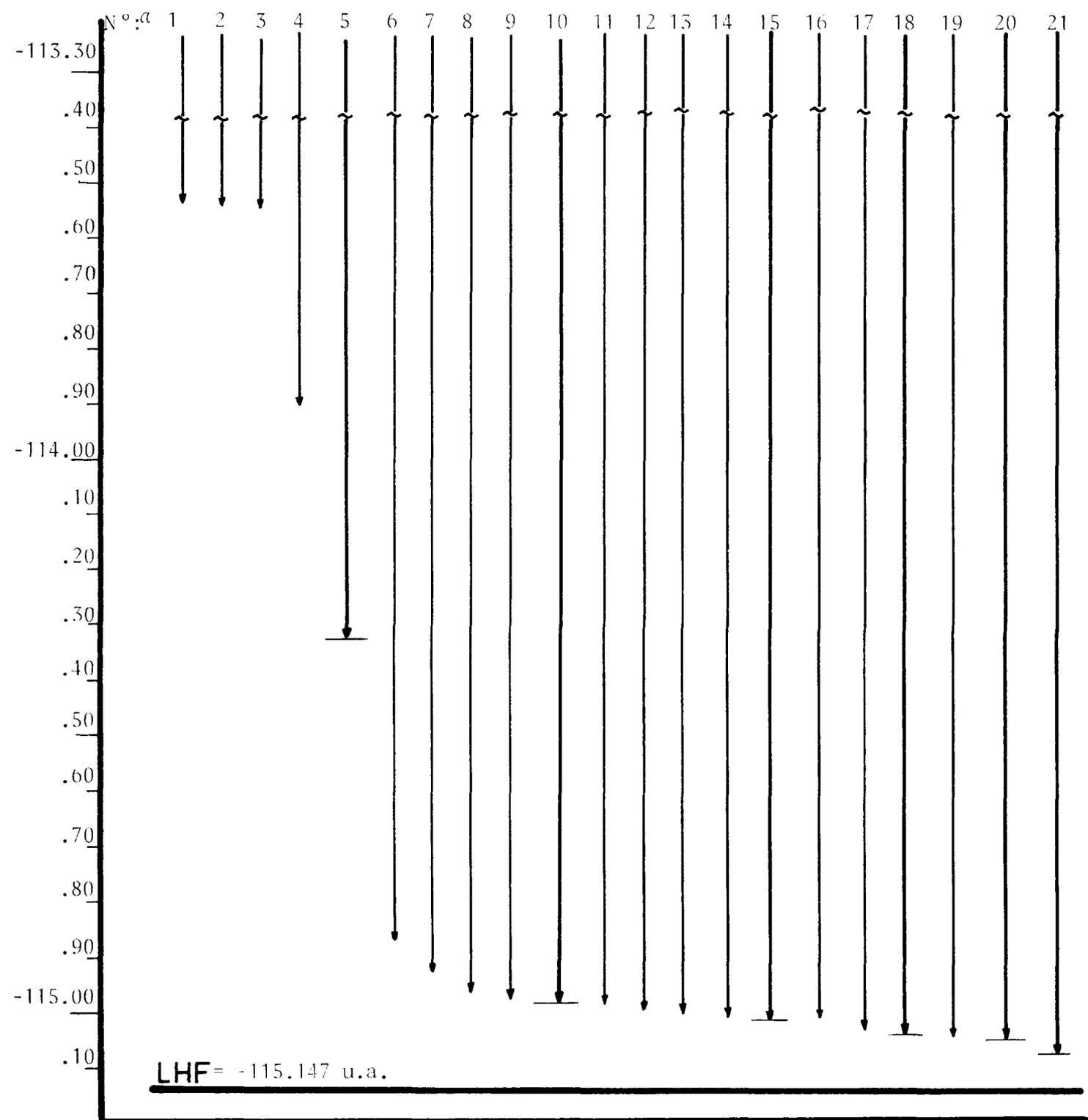
Al pasar de base mínima a doble zeta las energías orbitales disminuyen. Esta disminución también se hace notar con la extensión de la base, apreciándose las más acusadas en los orbitales internos como el 1A' y el 2A'. En este último caso podemos observar que la base BDZHF mantiene su orbital molecular (OM) 2A' algo más elevado (menos estable) que la BDZM, posiblemente debido a que en esta última base el OM 2A' posee un mayor carácter s (el OM 2A', para todas las bases, se encuentra prácticamente localizado en el orbital atómico, OA, 1s del carbono) que en la BDZHF, como consecuencia de su diferente construcción (véase sección II.A.8).

TABLA II-13

RESUMEN BIBLIOGRAFICO SOBRE LAS ENERGIAS TOTALES
ENCONTRADAS EN ANTERIORES TRABAJOS PARA EL METANOL

Nº	Base empleada	Energia Total (u.a.)	Virial	Referencia
1	STO-3G ^a	-113'54502	-	165
2	STO-3G	-113'54550	-	166
3	STO-3G	-113'55281	-	177
4	GTO med. ^b	-113'90470	2'00718	167
5	STO-4G	<u>-114'33212</u>	2'00086	N.T. ^l
6	4-31G ^c	-114'87020	-	169-171
7	GLF-min. ^d	-114'93430	-	168
8	LEMAO-6G ^e	-114'96508	-	165
9	GLF-DZ ^f	-114'98010	-	142
10	BDZM	<u>-114'98295</u>	1'99758	N.T.
11	6-31G ^g	-114'98682	-	173
12	GLF-DZ	-114'99566	1'99984	172
13	GTF-DZ ^h	-115'00410	-	174
14	GTF-DZ ⁱ	-115'00875	-	175
15	BDZHF	<u>-115'01148</u>	1'99828	N.T.
16	GTF-DZ ⁱ	-115'01162	2'00340	176
17	6-31G* ^j	-115'03387	-	173
18	BDZHFP1	<u>-115'03997</u>	1'99930	N.T.
19	6-31G** ^k	-115'04501	-	173
20	BDZHFP2	<u>-115'04570</u>	1'99930	N.T.
21	BDZHFP3	<u>-115'07331</u>	1'99990	N.T.
22	LHF	-115'147	2'00000	N.T.

- a) Ref. 141; b) (52/2) según la nomenclatura de Moskowitz.Ref.204;
c) Ref.154; d) Función construida con lóbulos gaussianos : (3s¹⁰,1p⁵/1s⁵), según xn^z, en donde z representa el número de OTG, del tipo n, agrupadas en x FTG. Refs. 168 y 311; e)Ref. 312; f) Refs. 142 y 200; g) Refs. 218; h) (1055/422), en donde se emplean funciones de Whitten (Ref.200) para los orbitales s y las de Huzinaga (Ref. 197) para los p; i) Esta base es igual que la BDZHF; j) Se añaden 6 gaussianas d a la base 6-31G de cada átomo de carbono y oxígeno; k) Se añade a la base descrita en j tres orbitales p por cada átomo de hidrógeno; l) Nuestro trabajo.



a) El número de orden corresponde a la descripción dada en la Tabla II-15

ENERGIA TOTAL DE LA MOLECULA DE METANOL

FIGURA II-111

TABLA II-14

ENERGIAS ORBITALES DEL METANOL^a

ORBITAL	STO-4G	BDZM	BDZHF	BDZHFP1 ^b	BDZHFP2	BDZHFP3
1A'	-20'43389	-20'49373	-20'53586	-20'53103	-20'53040	-20'532195
2A'	-11'19749	-11'30187	-11'28215	-11'27622	-11'27644	-11'273454
3A'	- 1'28383	- 1'34046	- 1'35684	- 1'34146	- 1'34175	- 1'344075
4A'	- 0'88028	- 0'93407	- 0'93566	- 0'92999	- 0'93006	- 0'924745
5A'	- 0'61603	- 0'66997	- 0'68191	- 0'68102	- 0'68042	- 0'681180
1A''	- 0'57440	- 0'62064	- 0'62424	- 0'61689	- 0'61714	- 0'616722
6A'	- 0'52591	- 0'58194	- 0'58599	- 0'58488	- 0'58498	- 0'585417
7A'	- 0'41280	- 0'48212	- 0'49197	- 0'49518	- 0'49501	- 0'496711
2A''	- 0'35835	- 0'43701	- 0'44811	- 0'44295	- 0'44344	- 0'446148
8A'	0'57405	0'32973	0'26930	0'28000	0'28004	0'279965
9A'	0'65649	0'38034	0'36573	0'36865	0'36854	0'372547
3A''	0'69278	0'40225	0'37259	0'37793	0'37777	0'381472
10A'	0'71644	0'40565	0'38064	0'38647	0'38621	0'390301

a)Energías en u.a.

b)El exponente tomado para las funciones d es 0'6

En la tabla II-14 puede observarse cómo el aumento de la energía orbital es consecuencia de la mayor o menor flexibilidad de la base. Al incluir FP (BDZHFP1-3) todas las energías orbitales sufren un aumento (a excepción de la correspondiente al OM 7A') de aproximadamente 0'01 u.a. Del análisis de la distribución electrónica (sección II.A.8), podemos observar que la estabilización del OM 7A', con la inclusión de funciones de polarización, va acompañada de una migración de la carga descrita por el OA $2p_x$ del átomo de oxígeno hacia el $2p_x$ del átomo de carbono, produciéndose una disminución de la población de solapamiento en el enlace O2-H3 y un aumento en los enlaces C1-O2 y C1-H4. Cuando se incluyen FP en el hidrógeno hidrofílico (BDZHFP2) la estabilización originada por la BDZHFP1, en el OM 7A', se ve disminuida y al mismo tiempo aumenta la población en el enlace O2-H3, disminuyendo la del C1-O2 (tabla II-22). El efecto de incluir FP en el átomo de carbono, origen de una mayor estabilización del OM 7A', vuelve a hacer aumentar la población de solapamiento del enlace C1-O2, pero ya solo se observan apreciables modificaciones en los enlaces C-H del grupo metilo y en las poblaciones atómicas de sus átomos constituyentes. De todo esto podemos concluir, que existe una estrecha relación entre la estabilización de los OM y la flexibilidad que se introduzca en la población electrónica como consecuencia de emplear FP.

Esta flexibilidad se hace patente en la BDZHFP1 en la que, al incluir las FP 3d en el átomo de oxígeno, se facilita la polarización de la carga, situada en torno al oxígeno, hacia el átomo de carbono, a través de su OA $2p_x$, produciéndose un aumento de la población sobre el enlace C1-O2.

También se pone en evidencia (tabla II-14) la deficiencia de las bases DZ para la correcta descripción de los potenciales de ionización, PI. En general, se suelen mantener más elevados que el experimental en aproximadamente un 10%.

Los potenciales de ionización calculados según el teorema de Koopmans³⁰⁸⁻³¹⁰ aparecen en la figura II-IV .

Se evidencia cómo la base HF que menor potencial de ionización tiene es la BDZHFP1, la cual posee FP exclusivamente en el oxígeno. El orbital 2A'' es de naturaleza n y, como veremos en la sección II.A.7, el electrón puesto en juego, por consiguiente, pertenece al par libre del oxígeno. Este hecho también lo hemos observado en los resultados que encuentra Dunning²¹⁴ al estudiar la molécula de agua empleando diversas bases con funciones de polarización. Según se puede ver en la tabla III de la referencia 214, el PI para el agua, estudiada con funciones 3d en el oxígeno solamente, toma un valor medio (entre los diversos casos) de 13'65 e.v., mientras que cuando se emplean funciones de polarización en todos los átomos, su valor es 13'68 e.v. La dife-

rencia es de 0'03 e.v. En nuestro caso esta diferencia es de 0'09 e.v. La mejora en el PI de las base BDZHFP1 frente a la BDZHF es de 0'14 e.v., análoga a la encontrada por Dunning²¹⁴.

En la tabla II-15 se dan los resultados obtenidos por otros autores a título comparativo.

La falta de coincidencia con el resultado experimental se debe, principalmente, a las aproximaciones inherentes en el uso del teorema de Koopmans, ya que no se contempla ni la reorganización electrónica en los estados iónicos ni la diferencia de energías de correlación entre los estados fundamental y excitados²⁰⁴. Evidentemente los PI pueden mejorarse via cálculo SCF de los estados ionizados suponiendo que se puedan estimar las diferencias en la energía de correlación.

El valor proporcionado por la base STO-4G y, en general, por las bases pequeñas, próximo al experimental, es, en este contexto, casual. Desde luego, la diferencia con respecto a ésta, de los valores encontrados para bases más extensas (y sobre todo por aquellas que incluyen FP) se explica por la deslocalización y consiguiente estabilización que suponen estas últimas.

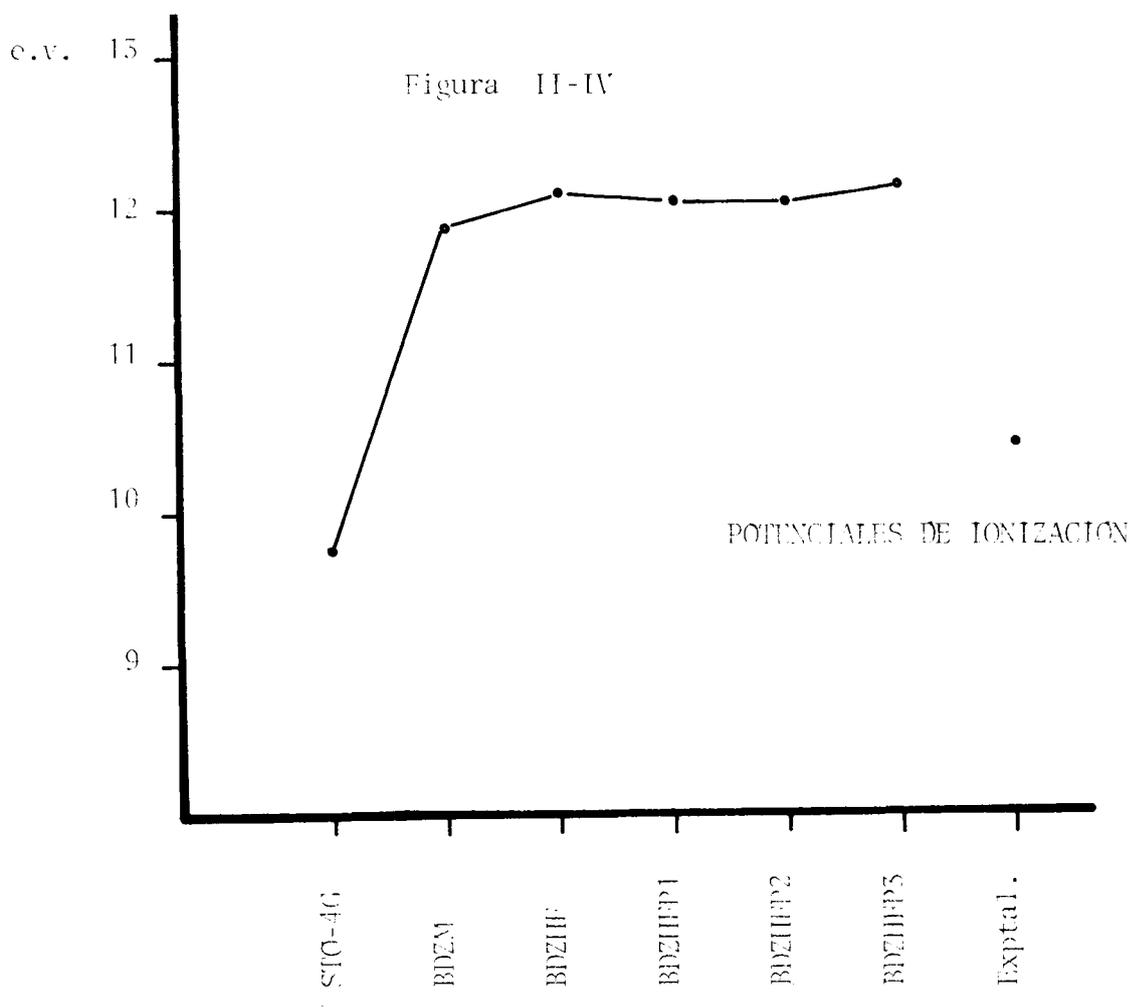


TABLA II-15

ENERGIAS ORBITALES Y POTENCIALES DE IONIZACION

OM	BASE			
	GLF min ¹⁶⁸	GLF-DZ ¹⁷²	GTF-DZ ¹⁷⁴	GTF-DZ ¹⁷⁶
1A'	-20'4595 ^a	-20'4596	-20'5424	-20'5338
2A'	-11'3269	-11'3274	-11'2784	-11'2821
3A'	- 1'3290	- 1'3293	- 1'3624	- 1'3568
4A'	- 0'9299	- 0'9302	- 0'9334	- 0'9356
5A'	- 0'6689	- 0'6695	- 0'6863	- 0'6819
1A''	- 0'5776	- 0'5781	- 0'5857	- 0'5860
6A'	- 0'4771	- 0'4776	- 0'4945	- 0'4920
2A''	- 0'4331	- 0'4331	- 0'4478	- 0'4481
PI ^b	11'7853	11'7856	12'1853	12'1935(10'46) ^c

a) Energías orbitales en u.a. (1 u.a. = 27'21161 eV.)

b) Potencial de ionización calculado empleando el teorema de Koopmans³⁰⁸⁻³¹⁰ en e.v.

c) Valor experimental. Ref. 313

II.A.6 Caracterización de los Orbitales Moleculares.

En las tablas A-1 a A-6 (apéndice A) aparecen los coeficientes atómicos óptimos de cada OM de forma que pueda apreciarse sin dificultad la aportación de cada átomo. Esta aportación ha sido calculada de forma individual por cada función de base empleando el método de análisis de población de Mulliken³¹⁴⁻³¹⁷ y aparece en las tablas II-16 a II-21.

Se aprecia que para todas las bases, los OM 1A' y 2A' son de naturaleza 1s, ya que se encuentran prácticamente localizados en estos orbitales atómicos del oxígeno y carbono respectivamente. Solo la base BDZM presenta sustanciales diferencias como consecuencia de su especial contracción. La población que albergan los OM 1A' y 2A' procede de las funciones 1s y 2s del oxígeno y carbono respectivamente. Así, el OM 1A' posee un 35% de naturaleza 1s_O (el subíndice indica el átomo) y un 65% de naturaleza 2s_O, mientras que el 2A' un 30% 1s_C y un 70% 2s_C. Este efecto origina un exceso de carga total aportada por las funciones 2s_O y 2s_C. El comportamiento de la base BDZHF es más adecuado.

TABLA II-16

CONTRIBUCION DE LAS FUNCIONES DE BASE A LOS ORBITALES MOLECULARES
BASE STO-4G

CENTRO	CAPA	CONTRIBUCION TOTAL	CONTRIBUCION POR ORBITAL MOLECULAR								
			1A'	2A'	3A'	4A'	5A'	1A''	6A'	7A'	2A''
C1	1s	1'99482	0'00000	1'98872	0'00091	0'00513	0'00001	0'00000	0'00001	0'00004	0'00000
	2s	1'17097	-0'00015	0'01361	0'18797	0'96675	0'00076	0'00000	-0'00294	0'00497	0'00000
	2p _x	1'04391	0'00000	0'00000	0'00002	0'00001	0'46868	0'00000	0'42778	0'14740	0'00000
	2p _y	1'02382	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'92941	0'00000	0'00000	0'09420
	2p _z	0'82926	-0'00023	0'00000	0'07678	0'05022	0'15085	0'00000	0'41709	0'13455	0'00000
O2	1s	1'99841	1'99180	0'00000	0'00546	0'00047	0'00017	0'00000	0'00001	0'00050	0'00000
	2s	1'82150	0'00909	-0'00012	1'47664	0'10610	0'05270	0'00000	0'00415	0'17294	0'00000
	2p _x	1'36560	0'00001	0'00000	0'03234	0'01803	0'50133	0'00000	0'00134	0'81255	0'00000
	2p _y	1'97272	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'33718	0'00000	0'00000	1'63555
	2p _z	1'15489	0'00000	-0'00014	0'01407	0'13064	0'15173	0'00000	0'53873	0'31986	0'00000
H3	1s	0'80535	-0'00053	-0'00002	0'17945	0'07820	0'30404	0'00000	0'10958	0'13462	0'00000
H4	1s	0'92788	0'00000	-0'00069	0'00859	0'21692	0'10144	0'00000	0'49332	0'10829	0'00000
H5	1s	0'92543	0'00000	-0'00068	0'00888	0'21375	0'13415	0'36671	0'00547	0'08214	0'13502
H6	1s	0'92543	0'00000	-0'00068	0'00888	0'21375	0'13415	0'36671	0'00547	0'08214	0'13502

TABLA II-17

CONTRIBUCION DE LAS FUNCIONES DE BASE A LOS ORBITALES MOLECULARES
 BASE BDZM (116/4) → {42/2}

CENTRO	CAPA	CONTRIBUCION TOTAL	CONTRIBUCION POR ORBITAL MOLECULAR									
			1A'	2A'	3A'	4A'	5A'	1A''	6A'	7A'	2A''	
C1	1s	0'83788	0'00000	0'81665	0'00286	0'01819	0'00010	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000
	2s	2'43152	-0'00002	1'18399	0'22775	1'15589	0'00850	0'00000	0'00000	0'00207	0'00000	0'00000
	2p _x	1'25065	0'00000	0'00000	0'00052	-0'00029	0'45121	0'00000	0'49936	0'29985	0'00000	0'00000
	2p _y	1'19939	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	1'0011	0'00000	0'00000	0'19829	0'00000
	2p _z	0'77435	0'00000	0'00000	0'07524	0'07218	0'16012	0'00000	0'39295	0'07392	0'00000	0'00000
O2	1s	0'81558	0'78578	0'00000	0'02389	0'00242	0'00099	0'00000	0'00019	0'00230	0'00000	0'00000
	2s	3'02175	1'21438	0'00001	1'51324	0'10789	0'05020	0'00000	0'01402	0'12204	0'00000	0'00000
	2p _x	1'54959	0'00001	0'00000	0'04193	0'02748	0'71270	0'00000	0'00735	0'76011	0'00000	0'00000
	2p _y	1'96829	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'50989	0'00000	0'00000	1'45839	0'00000
	2p _z	1'29132	0'00000	0'00002	0'02119	0'19750	0'15327	0'00000	0'63922	0'30010	0'00000	0'00000
H3	1s	0'58060	-0'00008	-0'00001	0'10160	0'07341	0'25240	0'00000	0'07365	0'07963	0'00000	0'00000
H4	1s	0'67978	0'00000	-0'00019	-0'00061	0'11758	0'03217	0'00000	0'36766	0'16317	0'00000	0'00000
H5	1s	0'72601	0'00000	-0'00020	-0'0038	0'12388	0'08918	0'24450	0'00176	0'09904	0'17166	0'00000
H6	1s	0'72601	0'00000	-0'00020	-0'0038	0'12388	0'08918	0'24450	0'00176	0'09904	0'17166	0'00000

CONTRIBUCION DE LAS FUNCIONES DE BASE A LOS ORBITALES MOLECULARES
 BASE BDZHF (137/4) → {42/2}

CENTRO	CAPA	CONTRIBUCION TOTAL	CONTRIBUCION POR ORBITAL MOLECULAR									
			1A'	2A'	3A'	4A'	5A'	1A''	6A'	7A'	2A''	
C1	1s	1'99828	0'00000	1'99581	0'00041	0'00204	0'00001	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000
	2s	1'25745	0'00025	0'00373	0'11079	1'05849	0'04714	0'00000	0'03185	0'00520	0'00000	0'00000
	2p _x	1'21018	0'00000	0'00000	0'00009	-0'00037	0'38477	0'00000	0'48651	0'32916	0'00000	0'00000
	2p _y	1'14328	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'93201	0'00000	0'00000	0'21120	0'00000
	2p _z	0'71161	0'00010	0'00000	0'05948	0'05246	0'16200	0'00000	0'37317	0'06439	0'00000	0'00000
O2	1s	1'99837	1'99519	0'00000	0'00284	0'00021	0'00006	0'00000	0'00000	0'00007	0'00000	0'00000
	2s	1'91415	0'00434	0'00000	1'61176	0'09808	0'05503	0'00000	0'01748	0'12745	0'00000	0'00000
	2p _x	1'52565	0'00001	0'00000	0'04438	0'03068	0'70111	0'00000	0'03477	0'71471	0'00000	0'00000
	2p _y	1'96206	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'57029	0'00000	0'00000	1'39170	0'00000
	2p _z	1'34129	0'00000	-0'00002	0'02522	0'19747	0'21164	0'00000	0'66740	0'23958	0'00000	0'00000
H3	1s	0'57317	0'00016	0'00002	0'10410	0'06607	0'25959	0'00000	0'04359	0'09964	0'00000	0'00000
H4	1s	0'76829	-0'00001	0'00014	0'01485	0'16766	0'03427	0'00000	0'34155	0'20984	0'00000	0'00000
H5	1s	0'79812	-0'00001	0'00016	0'01303	0'16360	0'07219	0'24885	0'00184	0'09997	0'19840	0'00000
H6	1s	0'79812	-0'00001	0'00016	0'01303	0'16360	0'07219	0'24885	0'00184	0'09997	0'19840	0'00000

TABLA II-19

CONTRIBUCION DE LAS FUNCIONES DE BASE A LOS ORBITALES MOLECULARES
 BASE BDZHP1 (1371/4) → { 421/2 }

CENTRO	CAPA	CONTRIBUCION TOTAL	CONTRIBUCION POR ORBITAL MOLECULAR									
			1A'	2A'	3A'	4A'	5A'	1A''	6A'	7A'	2A''	
C1	1s	1'99828	0'00000	1'99585	0'00039	0'00202	0'00001	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000
	2s	1'23239	0'00006	0'00353	0'12971	1'03879	0'04174	0'00000	0'01945	-0'00090	0'00000	0'00000
	2p _x	1'18003	0'00000	0'00000	0'00002	0'00024	0'34649	0'00000	0'42512	0'40816	0'00000	0'00000
	2p _y	1'12762	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'90695	0'00000	0'00000	0'00000	0'22068
	2p _z	0'68105	0'00004	0'00000	0'05032	0'06213	0'14716	0'00000	0'36343	0'05796	0'00000	0'00000
O2	1s	1'99782	1'99467	0'00000	0'00283	0'00021	0'00005	0'00000	0'00000	0'00006	0'00000	0'00000
	2s	1'89572	0'00538	0'00012	1'59809	0'09694	0'04648	0'00000	0'02785	0'12085	0'00000	0'00000
	2p _x	1'54003	0'00000	0'00000	0'03300	0'02692	0'75013	0'00000	0'05755	0'67243	0'00000	0'00000
	2p _y	1'96459	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'58515	0'00000	0'00000	1'37943	0'00000
	2p _z	1'37728	0'00000	-0'00001	0'02040	0'21856	0'22193	0'00000	0'72201	0'19439	0'00000	0'00000
	d _z	0'02121	-0'00007	0'00000	0'01466	0'00720	0'00230	0'00000	0'00060	-0'00347	0'00000	0'00000
	d _{xx}	-0'01405	-0'00006	0'00000	-0'01414	0'00106	0'00178	0'00000	0'00031	-0'00300	0'00000	0'00000
	d _{yy}	0'04289	-0'00008	-0'00006	0'03397	0'00050	0'01084	0'00000	0'00062	-0'00290	0'00000	0'00000
	d _{zz}	0'00185	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00121	0'00000	0'00000	0'00064	0'00000
	d _{xy}	0'00685	0'00000	0'00000	0'00016	0'00123	-0'00012	0'00000	0'01062	-0'00506	0'00000	0'00000
	d _{xz}	0'00156	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00368	0'00000	0'00000	-0'00212	0'00000
	d _{yz}											
	H3	1s	0'53249	0'00007	0'00001	0'10212	0'05606	0'24445	0'00000	0'02319	0'10657	0'00000
H4	1s	0'78180	0'00000	0'00018	0'01042	0'16639	0'02645	0'00000	0'34710	0'23126	0'00000	0'00000
H5	1s	0'81529	0'00000	0'00019	0'00902	0'16087	0'08014	0'25150	0'00107	0'11810	0'20068	0'00000
H6	1s	0'81529	0'00000	0'00019	0'00902	0'16087	0'08014	0'25150	0'00107	0'11810	0'20068	0'00000

TABLA II-20

CONTRIBUCION DE LAS FUNCIONES DE BASE A LOS ORBITALES MOLECULARES
 BASE BDZHFP2 (1371/41) → { 421/21 }

CENTRO	CAPA	CONTRIBUCION TOTAL	CONTRIBUCION POR ORBITAL MOLECULAR										
			1A'	2A'	3A'	4A'	5A'	1A''	6A'	7A'	2A''		
C1	1s	1'99828	0'00000	1'99584	0'00039	0'00202	0'00001	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	
	2s	1'22722	0'00005	0'00352	0'11954	1'04555	0'03952	0'00000	0'01955	-0'00051	0'00000	0'00000	
	2p _x	1'18090	0'00000	0'00000	0'00003	0'00016	0'34954	0'00000	0'42361	0'40755	0'00000	0'00000	
	2p _y	1'12754	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'90644	0'00000	0'00000	0'00000	0'22110	
	2p _z	0'67875	0'00004	0'00000	0'04800	0'06154	0'14786	0'00000	0'36536	0'05597	0'00000	0'00000	
O2	1s	1'99781	1'99467	0'00000	0'00284	0'00021	0'00005	0'00000	0'00000	0'00006	0'00000	0'00000	
	2s	1'88142	0'00537	0'00012	1'58350	0'09561	0'04739	0'00000	0'02785	0'12158	0'00000	0'00000	
	2p _x	1'50614	0'00000	0'00000	0'02639	0'02405	0'72988	0'00000	0'05904	0'66738	0'00000	0'00000	
	2p _y	1'95515	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'58285	0'00000	0'00000	1'37230	0'00000	
	2p _z	1'36596	0'00000	0'00000	0'23554	0'21168	0'21731	0'00000	0'72012	0'19329	0'00000	0'00000	
	d _{xx}	-0'00459	-0'00008	0'00000	-0'00788	0'00449	0'00150	0'00000	0'00033	-0'00295	0'00000	0'00000	
	d _{yy}	-0'01323	-0'00006	0'00000	-0'01333	0'00113	0'00173	0'00000	0'00033	-0'00302	0'00000	0'00000	
	d _{zz}	0'04170	-0'00008	-0'00006	0'03243	0'00056	0'01126	0'00000	0'00061	-0'00301	0'00000	0'00000	
	d _{xy}	0'00163	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00105	0'00000	0'00000	0'00058	0'00000	
	d _{xz}	0'00410	0'00000	0'00000	-0'00030	0'00072	0'00001	0'00000	0'00105	-0'00539	0'00000	0'00000	
	d _{yz}	0'00151	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00404	0'00000	0'00000	-0'00253	0'00000	
	H3	1s	0'59872	0'00009	0'00001	0'13935	0'06297	0'26060	0'00000	0'02456	0'11114	0'00000	0'00000
		p _x	0'02100	0'00000	0'00000	0'01138	0'00364	0'00413	0'00000	0'00181	0'00003	0'00000	0'00000
p _y		0'00986	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00238	0'00000	0'00000	0'00748	0'00000	
p _z		0'00778	0'00000	0'00000	0'00272	0'00000	0'00048	0'00000	0'00213	0'00245	0'00000	0'00000	
H4	1s	0'78145	0'00000	0'00018	0'01129	0'16566	0'02705	0'00000	0'34373	0'23353	0'00000	0'00000	
H5	1s	0'81544	0'00000	0'00020	0'01006	0'16000	0'08114	0'25162	0'00096	0'11094	0'20054	0'00000	
H6	1s	0'81544	0'00000	0'00020	0'01006	0'16000	0'08114	0'25162	0'00096	0'11094	0'20054	0'00000	

TABLA II-21

CONTRIBUCION DE LAS FUNCIONES DE BASE A LOS ORBITALES MOLECULARES

BASE BDZHFP3 (1371/41) → {421/21}

CENTRO	CAPA	CONTRIBUCION TOTAL	CONTRIBUCION POR ORBITAL MOLECULAR										
			1A'	2A'	3A'	4A'	5A'	1A''	6A'	7A'	2A''		
C1	1s	1'99811	0'00000	1'99575	0'00038	0'00197	0'00001	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	
	2s	1'09851	0'00006	0'00356	0'10606	0'93841	0'03754	0'00000	0'01382	-0'00094	0'00000	0'00000	
	2p _x	1'12329	0'00000	0'00000	0'00000	0'00013	0'32050	0'00000	0'40197	0'40066	0'00000	0'00000	
	2p _y	1'06780	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'85630	0'00000	0'00000	0'21150	0'00000	
	2p _z	0'67721	0'00007	0'00000	0'06193	0'05308	0'14874	0'00000	0'36047	0'05292	0'00000	0'00000	
	d _{xx}	0'01079	0'00000	-0'00008	-0'00230	0'00798	0'00000	0'00000	0'00389	0'00131	0'00000	0'00000	
	d _{yy}	0'00893	0'00000	-0'00009	-0'00274	0'00631	0'00353	0'00000	0'00000	0'00193	0'00000	0'00000	
	d _{zz}	0'01144	0'00001	-0'00006	0'01215	-0'00632	0'00051	0'00000	0'00405	0'00110	0'00000	0'00000	
	d _{xy}	0'00681	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00352	0'00000	0'00000	0'00329	0'00000	
	d _{xz}	0'01037	0'00000	0'00000	0'00000	0'00004	0'00059	0'00000	0'00082	0'00892	0'00000	0'00000	
	d _{yz}	0'01426	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'01426	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	
	O2	1s	1'99781	1'99465	0'00000	0'00284	0'00010	0'00006	0'00000	0'00001	0'00005	0'00000	0'00000
		2s	1'87325	0'00535	0'00013	1'59703	0'09032	0'04807	0'00000	0'03204	0'11831	0'00000	0'00000
2p _x		1'50520	0'00000	0'00000	0'02678	0'02556	0'73517	0'00000	0'06948	0'64822	0'00000	0'00000	
2p _y		1'94720	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'59859	0'00000	0'00000	1'34860	0'00000	
2p _z		1'36297	0'00000	0'00002	0'02132	0'22849	0'21528	0'00000	0'71053	0'18732	0'00000	0'00000	
d _{xx}		-0'00301	-0'00008	0'00000	-0'00604	0'00471	0'00147	0'00000	-0'00031	-0'00276	0'00000	0'00000	
d _{yy}		-0'01244	-0'00006	0'00000	-0'01250	0'00110	0'00174	0'00000	0'00018	-0'00290	0'00000	0'00000	
d _{zz}		0'03073	-0'00008	-0'00006	0'02287	0'00099	0'00959	0'00000	-0'00016	-0'00275	0'00000	0'00000	
d _{xy}		0'00110	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00110	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	
d _{xz}		0'00646	0'00000	0'00000	-0'00024	0'00084	0'00003	0'00000	0'00927	-0'00344	0'00000	0'00000	
d _{yz}		0'00343	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00478	0'00000	0'00000	-0'00135	0'00000	
H3		1s	0'59481	0'00007	0'00001	0'13719	0'06337	0'26553	0'00000	0'02226	0'10637	0'00000	0'00000
		2p _x	0'02077	0'00001	0'00000	0'01104	0'00354	0'00426	0'00000	0'00189	0'00003	0'00000	0'00000
	2p _y	0'00972	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00249	0'00000	0'00000	0'00723	0'00000	
	2p _z	0'00782	0'00000	0'00000	0'00266	0'00000	0'00052	0'00000	0'00188	0'00275	0'00000	0'00000	
H4	1s	0'83792	0'00000	0'00024	0'01341	0'19408	0'02415	0'00000	0'35973	0'24633	0'00000	0'00000	
	2p _x	0'01042	0'00000	0'00002	0'00019	0'00476	0'00007	0'00000	0'00388	0'00151	0'00000	0'00000	
	2p _y	0'00120	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00120	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	
	2p _z	0'00220	0'00000	0'00000	0'00016	0'00039	0'00097	0'00000	0'00001	0'00067	0'00000	0'00000	

TABLA II-21 (Continuación)
 CONTRIBUCION DE LAS FUNCIONES DE BASE A LOS ORBITALES MOLECULARES
 BASE BDZHFP3 (1371/41) → { 421/21 }

CENTRO	CAPA	CONTRIBUCION TOTAL	CONTRIBUCION POR ORBITAL MOLECULAR								
			1A'	2A'	3A'	4A'	5A'	1A''	6A'	7A'	2A''
H5	1s	0'87209	0'00000	0'00026	0'01254	0'18539	0'08902	0'26229	0'00036	0'11563	0'20620
	2p _x	0'00316	0'00000	0'00001	0'00005	0'00110	-0'00002	0'00000	0'00042	0'00004	0'00000
	2p _y	0'00783	0'00000	0'00002	0'00015	0'00320	0'00182	0'00108	0'00002	0'00153	0'00000
	2p _z	0'00234	0'00000	0'00000	0'00015	0'00035	0'00001	0'00000	0'00078	-0'00001	0'00000
H6	1s	0'87209	0'00000	0'00026	0'01254	0'18539	0'08902	0'26229	0'00036	0'11563	0'20620
	2p _x	0'00316	0'00000	0'00001	0'00005	0'00110	-0'00002	0'00000	0'00042	0'00004	0'00000
	2p _y	0'00783	0'00000	0'00002	0'00015	0'00320	0'00182	0'00108	0'00002	0'00153	0'00000
	2p _z	0'00234	0'00000	0'00000	0'00015	0'00035	0'00001	0'00000	0'00078	-0'00001	0'00000

Para estos dos orbitales no se aprecian modificaciones con la inclusión de funciones de polarización. Pese a que en todas las bases un 99,8% aproximadamente de la población electrónica en los OM 1A' y 2A' está aportada por las FTG 1s de los átomos de oxígeno y carbono respectivamente, encontramos una menor aportación para la base STO-4G. Esto es consecuencia de las irregularidades que presentan las bases mínimas en la región cercana a los núcleos³¹⁸. Como veremos más adelante este tipo de bases también son inadecuadas para una correcta descripción cuantitativa en regiones tan importantes como la zona de enlace y la próxima a los pares libres³¹⁹⁻³²⁰.

El OM 3A' aparece con una contribución media del 75% procedente del OA 2s del átomo de oxígeno a la que se suman contribuciones de $\approx 10\%$ del OA 2s del carbono y un 9% procedente del 1s del hidrógeno hidroxílico. Este orbital, al igual que los dos anteriores, está descrito por todas las bases de manera análoga. Se aprecia que, con la inclusión de funciones de polarización en el hidrógeno H3, el orbital 1s de éste átomo contribuye en mayor grado que cuando no están presentes. Este aumento en la contribución se ve compensado por una disminución de la correspondiente al 2s del oxígeno, aunque en este último también se encuentren presentes funciones de polarización.

Por los átomos que se ven implicados es de esperar que, con la vibración, este OM sufra modificaciones sustanciales, sobre todo en cuanto a su aportación al momento dipolar, repercutiendo de forma apreciable en la intensidad de absorción, como se verá en la sección IV-D. La base STO-4G da valores demasiado altos para las contribuciones del 1s (H3) y 2s (C1) y algo bajo para el 2s (O2).

El orbital 4A' se puede decir que es del tipo σ_{CH_3} ya que la participación por FTG se reparte en un 50% para las 2s del C1 y un 9% para cada uno de los hidrógenos del grupo metilo. También se observa un porcentaje, relativamente alto, de participación de los OAs 2s (5%) y $2p_z$ (11%) del átomo de oxígeno. En términos generales todas las bases responden de forma análoga, si bien se pueden apreciar algunas diferencias, sobre todo en la STO-4G, que presenta algo elevadas las contribuciones de los hidrógenos. La presencia de funciones de polarización en el oxígeno (Tabla II-19) origina un aumento de la aportación $2p_z$ de este átomo al OM y una disminución de la correspondiente al 2s del carbono; el efecto de incluir a continuación funciones 2p en el hidrógeno hidroxílico no origina ninguna alteración. Finalmente, al incluir funciones de polarización en todos los

átomos, se produce un desplazamiento de las aportaciones hacia el $2p_z$ del oxígeno y los $1s$ de los hidrógenos del grupo metilo, al mismo tiempo que la contribución del $2s$ del carbono se ve disminuida. En la figura II-V representamos los desplazamientos de los centros de gravedad de carga negativa (CGC) frente a la extensión de la base. Podemos ver, efectivamente, el desplazamiento del CGC originado en el OM 4A' al pasar de base mínima a base DZ con funciones de polarización.

El OM 5A' se puede caracterizar del tipo σ , ya que las contribuciones más elevadas proceden de los OA $2p_x$ y $2p_z$ de los átomos de carbono y oxígeno. Así el $2p_x$ del oxígeno contribuye con un 37% y el $2p_x$ con un 18%; los $2p_z$ del carbono y oxígeno aportan un 8% y un 11% respectivamente. También el hidrógeno H3 contribuye en forma nada despreciable (14% a este OM).

La base STO-4G sigue presentando diferencias respecto a las demás, pues asigna una contribución de aproximadamente el 5% procedente de los OA $1s$ de los hidrógenos del grupo metilo, mientras que nivela las aportaciones del C1 y O2 a este OM; la inclusión de funciones de polarización origina efectos acusados apreciándose un pequeño incremento de la participación $2p_x$ del átomo de oxígeno, con detrimento de la correspondiente $2p_x$ del carbono. De ahí que se produzca un desplazamiento del CGC (Fig II-V). En este caso el desplazamiento es más acusado que en el OM 4A' observándose una polarización de la carga hacia el átomo de oxígeno al aumentar la flexibilidad de la base. La repercusión en el CGC al pasar de base mínima a base doble zeta es más notoria que cuando en estas últimas se incluyen funciones de polarización.

Igualmente le ocurre al OM 1A'' (Fig II-V), siguiente en valor energético. Este OM, de características π , presenta una elevada aportación (48-50% $2p_y$) por parte del carbono, y a medida que la base se va haciendo más completa la aportación del oxígeno se va haciendo más acusada. La base STO-4G sigue dando relevancia a los hidrógenos (en este caso a los que están fuera del plano) y presenta una diferencia de aportaciones desproporcionadas entre los átomos de carbono y oxígeno (47% para uno y 17% para el otro).

En cuanto al OM 6A', presenta una contribución del 36% procedente del átomo de oxígeno (OA $2p_z$) y un 20% del carbono (OA $2p_x$). También el H4 y el OA $2p_z$ del carbono presentan una apreciable contribución (18%), por lo que su CGC se encuentra situado en el segundo cuadrante del sistema de referencia que hemos escogido (Fig II-V).

La inclusión de funciones $3d$ en el oxígeno origina un incremento de su

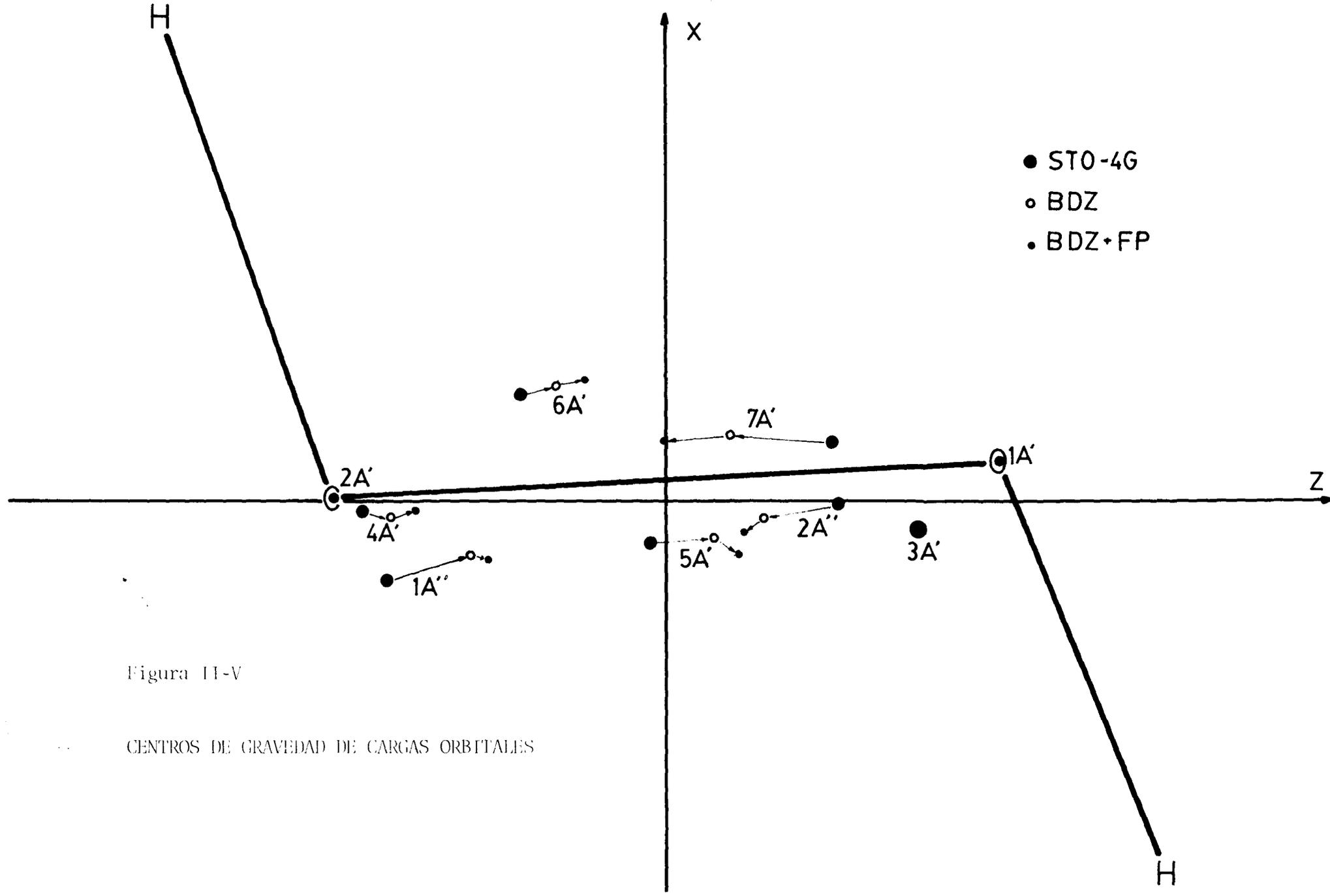


Figura II-V

CENTROS DE GRAVEDAD DE CARGAS ORBITALES

aportación y una disminución de la procedente del carbono. Este efecto es casi inapreciable al completar más la base (BDZHFP2 y BDZHFP3), posiblemente debido a que estas funciones son las que más implicadas se ven en el OM 6A'. Tampoco en este caso la base STO-4G responde satisfactoriamente, ya que no solo sobreestima la aportación del H4 sino que también hace contribuir al OA 1s del H3 (6%) (Tabla II-16).

El OM 7A' puede ser considerado de naturaleza n_{O_x} por la elevada contribución del átomo de oxígeno (49% del total); también participan, con menor relevancia, el orbital $2p_x$ del átomo de carbono (20%) y el hidrógeno H4. En este caso, las funciones de polarización hacen disminuir la contribución del oxígeno, mientras que la correspondiente al carbono. También se aprecia un aumento en los otros tres hidrógenos.

La base STO-4G se comporta con cierta normalidad, a excepción de la aportación correspondiente al carbono, que la subestima. Esto es consecuencia de la poca flexibilidad de la base STO-4G, ya que si observamos la figura II-V, podemos comprobar cómo al aumentar la flexibilidad de la base (DZ y DZ+FP) se produce un desplazamiento del CGC hacia el centro del enlace C-O. Es decir, se produce un aumento de la densidad electrónica en la región internuclear a expensas de la región periférica de pares libres: la densidad electrónica en esta región se hace más difusa para minimizar las repulsiones electrónicas.

Finalmente, el orbital 2A'', pese a ser del tipo π está prácticamente localizado en el átomo de oxígeno (70%) por lo que podríamos asignarle el carácter n_{O_y} . A este orbital llega una participación del 10% por cada orbital 1s de los átomos H5 y H6, así como del $2p_y$ perteneciente al carbono. La inclusión de funciones de polarización provoca una disminución de la aportación del oxígeno y un desplazamiento del CGC hacia la región central del enlace C-O, como ocurría en el caso del OM 7A' (Fig II-V).

La base STO-4G sigue sobreestimando las contribuciones del oxígeno en detrimento de las del carbono.

A todo este amplio resumen sobre las participaciones de los OA (ó FTG) en los OM, se le pueden añadir algunas connotaciones relativas a las contribuciones totales de cada FTG en el sistema molecular.

En general, y a excepción de la BDZM, todos los cálculos realizados dan un resultado coherente, si bien la STO-4G eleva un poco la participación de los hidrógenos y proporciona escasa diferencia entre los tres del grupo metílico (como es natural el hidrógeno que está expuesto a los pares libres del

oxígeno ha de ser algo diferente de los otros dos). Esto se hace patente en las demás bases, que asignan una participación menor al H4 que al H5 y H6.

La base BDZM solo presenta problemas de tipo interpretativo en las contribuciones que da de los OA 1s y 2s, en donde se pierde el sentido físico y el significado de los OA, ya que da una participación de hasta tres electrones (?) procedentes del 2s. En este caso sería más conveniente el hablar simplemente de una aportación s en general, que sí es coherente con los demás resultados. A modo de sugerencia sería interesante el revisar la contracción de las OTG s que aparecen en esta base, pues posiblemente se puedan mejorar resultados efectuando un mejor "balanceo"³¹⁸ de la base .

Con la inclusión de funciones de polarización 3d en el oxígeno (BDZHFP1), la flexibilización de la base, hace que la contribución de dicho átomo aumente en aproximadamente 0,06 e⁻, que proceden, en su mayor parte, del átomo de carbono y del hidrógeno hidroxílico. Hay que hacer notar que la pérdida de participación por parte de estos dos átomos es superior a la ganancia del oxígeno. Efectivamente, se aprecia un aumento en la contribución de los hidrógenos del metilo, aumento algo más sustancial en los que se encuentran fuera del plano.

En general, las bases DZ y DZ+FP originan un aumento de la densidad electrónica localizado en los núcleos y procedentes de las regiones inmediatas; este aumento presenta la forma de un pico muy agudo³²¹ dado que al ser mas flexibles las bases el CGC orbital se desplaza hacia las zonas interatómicas o de enlace.

Al incluir posteriormente funciones 2p en el hidrógeno hidroxílico (BDZHFP2) solo se consigue aumentar la participación de dicho átomo en $\approx 0.1e^-$; con manifiesta procedencia del átomo de oxígeno. Esto repercute de forma clara en un fortalecimiento del enlace O2-H3 que, como podemos ver en la tabla II-22, ya no variará aún cuando se incluyan funciones de polarización en todos los átomos (BDZHFP3). Esto es importante, ya que si se puede conseguir una buena representación del enlace O-H sin necesidad de incluir FP en toda la molécula, el estudio del enlace de hidrógeno se reduce, no solo en tiempo de cálculo sino también en requerimientos de memoria auxiliar, sin pérdida de exactitud.

Efectivamente, el efecto de la inclusión de FP en el grupo metilo (tabla II-21) solo afecta de forma sustancial a este grupo, permaneciendo el O-H en situación análoga a la que poseía en el caso de la BDZHFP2. El car-

TABLA II-22

POBLACIONES ATOMICAS Y DE SOLAPAMIENTO

BASE	C1	O2	H3	H4	H5	H6	C1-O2	O2-H3	C1-H4	C1-H5 (H6)
STO-4G	6'06278	8'31313	0'80533	0'92788	0'94543	0'94543	0'54203	0'51614	0'76110	0'75296
BDZM	6'49379	8'64653	0'58060	0'67978	0'72601	0'72601	0'50461	0'57137	0'71343	0'70415
BDZHF	6'32079	8.74151	0.57317	0'76829	0'79812	0'79812	0'23298	0'45796	0'77424	0'75346
BDZHFP1	6'21938	8'83575	0'53248	0'78180	0'81529	0'81529	0'24745	0'43471	0'80754	0'74967
BDZHFP2	6'21269	8'73760	0'63736	0'78145	0'81544	0'81544	0'23800	0'53323	0'80596	0'75086
BDZHFP3	6'02753	8'71323	0'63312	0'85246	0'88682	0'88682	0'35277	0'53434	0'83508	0'69268
(105/5) ¹⁷⁴	6'269	8'628	0'613	0'811	0'840	0'840	0'389	0'550	0'770	0'776
(73/3) ¹³⁷	6'341	8'442	0'696	0'823	0'849	0'849	0'515	0'524	0'769	0'765
(137/4) ¹⁷⁶	6'322	8'747	0'573	0'768	0'798	0'798				
GTO med ¹⁶⁷	6'343	8'468	0'688	0'804	0'852	0'852				
STO-3G ¹⁷⁸	6'136	8'350	0'789	0'986	1.006	1.006				

bono ve disminuida su participación en beneficio de los hidrógenos.

II.A.7. Distribución de carga y momento dipolar

Otras propiedades primarias estudiadas son la distribución de carga sobre los átomos y poblaciones de enlace. Estas propiedades tienen un elevado interés para nosotros ya que en la formación del enlace de hidrógeno las interacciones electrostáticas y de transferencia de carga poseen una singular importancia.^{193,273-279}

Dado que la intensidad infrarroja es directamente proporcional al cambio de la función momento dipolar con la coordenada normal, tendrá una importancia decisiva la elección de una base adecuada para la descripción de la población y de su modificación con la configuración nuclear.

En la tabla II-22 presentamos los resultados que hemos encontrado sobre las poblaciones atómicas totales y de solapamiento según las distintas bases empleadas. También hemos incluido a título comparativo los valores hallados por otros autores^{137,167,174,176,178}.

A la vista de la tabla II-22 podemos destacar lo siguiente:

1. La base mínima STO-4G da una carga negativa sobre los átomos de carbono y de oxígeno algo menor de lo adecuado, mientras que sitúa un defecto de carga en los hidrógenos del metilo e hidroxílico. Pese a este defecto, que también se hace patente en la STO-3G¹⁷⁸, el momento dipolar resultante (tabla II-23) es próximo al experimental, aunque un poco bajo. Precisamente debido a la poca carga que sitúa en C1 y O2, y a que la componente z del momento dipolar (tabla II-23) es algo más pequeña que la encontrada experimentalmente, podríamos hacernos pensar que subestima la carga centrada en los pares libres del oxígeno. Esto no es cierto, pues, como hemos podido ver en la anterior sección, no es precisamente una subestimación de la densidad de carga de los pares libres lo que hace la base STO-4G, sino todo lo contrario. La acumulación de carga en esta zona está originada por la rigidez de la base. No obstante, dado que tambien sobreestima la carga situada en la zona del grupo metilo, el efecto anterior se compensa con exceso (Fig II- V).

Pudiera pensarse por analogía de estos resultados con los de la BDZHFP3 (la base mas completa con la que hemos trabajado), que la STO-4G da resultados bastante aceptables a pesar de sus defectos. Sin embargo, hemos de tener en cuenta los comentarios realizados anteriormente, en donde se ha desglosado detalladamente el origen y distribución de las contribuciones de carga por parte de los OA a los OM. Pusimos de relieve, en la mayor parte de los casos, el comportamiento anómalo de la base

TABLA II-23

MOMENTO DIPOLAR^a Y COMPONENTES^b

BASE	μ_x	μ_z	μ	θ
STO-4G	-0'5217	-0'2956	1'52	57° 12'
BDZM	-0'7239	-0'4949	2'22	52° 23'
BDZHF	-0'7547	-0'5104	2'32	52° 40'
BDZHFP1	-0'6051	-0'4157	1'86	52° 13'
BDZHFP2	-0'6067	-0'4188	1'87	52° 8'
BDZHFP3	-0'6103	-0'3852	1'83	54° 29'
Exptal. ²⁹²	-0'567	-0'348	1'69	55° 12'

a) En unidades atómicas

b) En debyes. 1 u.a. = 2'541539 D

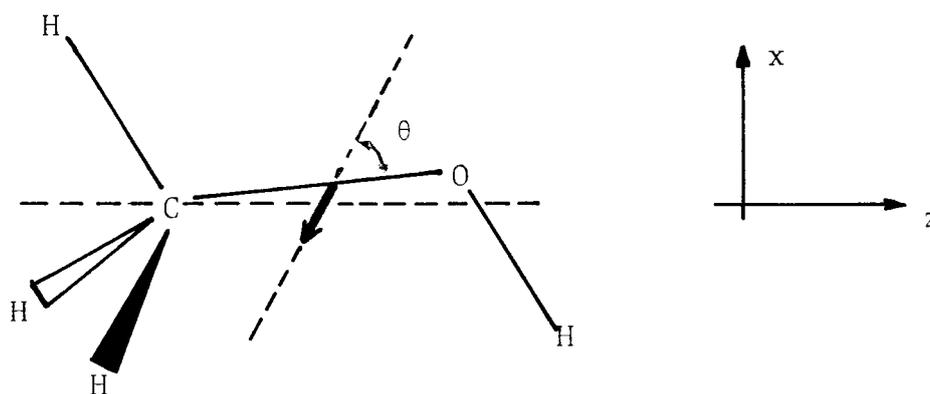


FIGURA II-VI

STO-4G que no da respuestas realistas. Así, es lógico pensar que estos últimos resultados que comentamos puedan ser fruto de un cúmulo de errores o defectos compensados que no dan una clara visión de la realidad, en acuerdo con los comentarios que a este respecto han hecho otros autores^{276,322-324}. Esto conduce a preguntarnos si son fiables, en cuanto a conclusiones, algunos de los trabajos que se realizan sobre el puente de hidrógeno empleando una base mínima como la STO-3G ó -4G, a la vista de la importancia trascendental que tienen los efectos electrostáticos y de transferencia de carga en este tipo de unión³²⁵, como antes apuntábamos. Esta es una de las razones que justifica nuestro trabajo de búsqueda de la mejor base, antes de decidimos por alguna en concreto.

2. En términos generales el empleo de una base DZ provoca un aumento de la población sobre los átomos C1 y O2, y una disminución de la correspondiente a los hidrógenos. Podemos destacar que, de los cuatro hidrógenos que están presentes en el metanol, el que se encuentra cargado más negativamente es el hidroxílico, H3, seguido del que se encuentra en el plano, H4, y finalmente, de los dos hidrógenos del metilo que se encuentran fuera del plano. Estas diferencias son escasas en la base STO-4G y se hacen más patentes en la BDZM y BDZHF.

También en la base BDZM encontramos ciertas anomalías debido a que sitúa sobre el carbono y oxígeno cargas muy similares, mientras que posee una elevada población de solapamiento en el enlace C1-O2 (Tabla II-22). El momento dipolar de este tipo de bases suele ser elevado²⁷⁶, si bien, la dirección y, por consiguiente las componentes están en bastante buen acuerdo con los resultados experimentales (6% de error).

La base BDZHF también proporciona resultados para el momento dipolar y sus componentes que son demasiado elevadas. Esto nos lleva, necesariamente, a incluir funciones de polarización para reducir aún más la rigidez impuesta por la base a la distribución de cargas.

3. La inclusión de funciones 3d en el oxígeno afecta sustancialmente a la distribución de cargas, según hemos comentado anteriormente, y por ende al momento dipolar, originando un descenso en su valor de ≈20%. Este resultado coincide con el encontrado por Dunning²¹⁴, Wahl³²⁶⁻³²⁷ y Moskowitz³²⁸ en su estudio de la molécula de agua (18%). También advierten estos autores una disminución sustancial del momento cuadrupolar y de las fuerzas netas ejercidas sobre los átomos.

Así como el módulo del momento dipolar disminuye apreciablemente

(Tabla II-23), también sus componentes lo hacen, pero de una forma tan equilibrada y paralela que no afecta prácticamente a la dirección del vector.

El hecho de introducir funciones 2p en el hidrógeno hidroxílico solo implica una pequeña (0,1) transferencia de carga desde las inmediaciones del O2 hacia la zona del H3³²⁹, pues no solo aumenta la población en H3 y disminuye en O2 sino que también se refuerza el enlace O2-H3 (Tabla II-22); además, tanto el momento dipolar (módulo) como sus componentes (dirección) permanecen invariables (Tabla II-23), aunque sí puede apreciarse un aumento de la componente z (algo menor el de la x) como consecuencia del desplazamiento de carga originado.

Finalmente la base BDZHFP3, con su gama completa de funciones de polarización, solo consigue modificar (aunque en gran medida) la distribución de cargas situadas sobre los átomos del grupo metilo, sin producir alteraciones apreciables en el grupo O-H, que permanece idéntico al de la base BDZHFP2. La disminución del momento dipolar es pequeña comparada con la que se consiguió al pasar de BDZHF a la BDZHFP1 (2%). No obstante, debido a un decrecimiento de la componente μ_z , que no se ve acompañado con la μ_x , el ángulo θ (Tabla II-23 y Fig II-VI) sufre un aumento, de tal forma, que queda a menos de 1° del valor experimental.

De todo esto y de lo comentado anteriormente puede sacarse en conclusión que la base BDZHFP2 (y en cierto modo la BDZHFP1) es la más satisfactoria, en principio para estudiar el puente de hidrógeno, sobre todo debido a las extraordinarias necesidades de cálculo que requiere la BDZHFP3.

II.A.8. Componentes del momento dipolar

II.A.8.-1 Contribuciones nuclear y electrónica.

Para ahondar un poco más en el comportamiento de las distintas bases ante la distribución de cargas, dada la importancia que el tema tiene para nosotros, hemos realizado un análisis sobre las contribuciones de los OM al momento dipolar según sus componentes.

El momento dipolar molecular lo hemos calculado como valor de expectación del operador monoelectrónico momento dipolar:

$$\mu_\alpha = \sum_k Z_k (r_{k\alpha} - A_\alpha) - 2 \sum_i \langle \phi_i | r_{i\alpha} - A_\alpha | \phi_i \rangle \quad (2.13)$$

en donde el primer término corresponde a la contribución nuclear y el segundo a la electrónica. α representa a las componentes x, y ó z (en nuestro caso solo tienen sentido x y z, ya que la molécula posee un plano de simetría).

tría perpendicular al eje $Y Y'$); k es un índice relativo a los núcleos Y_k y Z_k su correspondiente carga. El sumatorio \sum_i está extendido a todos los orbitales moleculares ocupados ϕ_i y, finalmente, A_α representa el origen de coordenada sobre el que se va a situar el vector μ

El momento dipolar es invariante con relación al origen de coordenada en el que se calcula²⁰⁴; no obstante, las contribuciones electrónicas y nuclear no lo son. En nuestro trabajo hemos considerado como origen para las componentes de este momento al origen de coordenadas situado en el punto medio del enlace C1-O2 (Fig II-IV).

Las contribuciones electrónicas y nuclear para cada una de las bases aparecen en la tabla II-24. En la figura II-VII aparece su representación.

La componente nuclear permanece invariable, ya que no hay cambio de geometría, y situada en el tercer cuadrante con un valor para la componente z aproximadamente cinco veces superior al de la componente x . Todas las componentes electrónicas calculadas se sitúan en el cuarto cuadrante y, a excepción de las obtenidas con las bases BDZHFP1 y BDZHFP2 que prácticamente son iguales, todas presentan apreciables diferencias respecto a una aproximación a la componente electrónica experimental; y decimos aproximación debido a que hemos deducido su módulo y orientación a partir del valor experimental que poseemos y suponiendo que la componente nuclear calculada coincide con la experimental.

Si consideramos esta componente electrónica experimental como punto de referencia, podemos efectuar un test de la respuesta que sobre la distribución de cargas dan las distintas bases. Así, ya que la componente nuclear es común para todas, la mayor proximidad en cuanto a módulo y componentes será una estimación de la exactitud con que una base describe el entorno electrónico de los núcleos.

Podemos constatar en la figura II-VII y Tabla II-24, que la base STO-4G tiene un exceso en su componente z , lo cual implica un defecto en su descripción de la carga situada sobre el átomo de carbono. También la componente x es un poco más pequeña, lo que da lugar a que el vector componente electrónica se sitúe por encima del experimental formando un ángulo menor con el eje $Z Z'$.

Un comportamiento contrario al anterior es el que se observa en las bases doble zeta BDZM y BDZH, que disminuyen su componente z y su módulo, lo que trae como consecuencia que al sumarle la componente nuclear $|\vec{\mu}|$ sea superior en un 30%, aproximadamente, al experimental. La razón de este

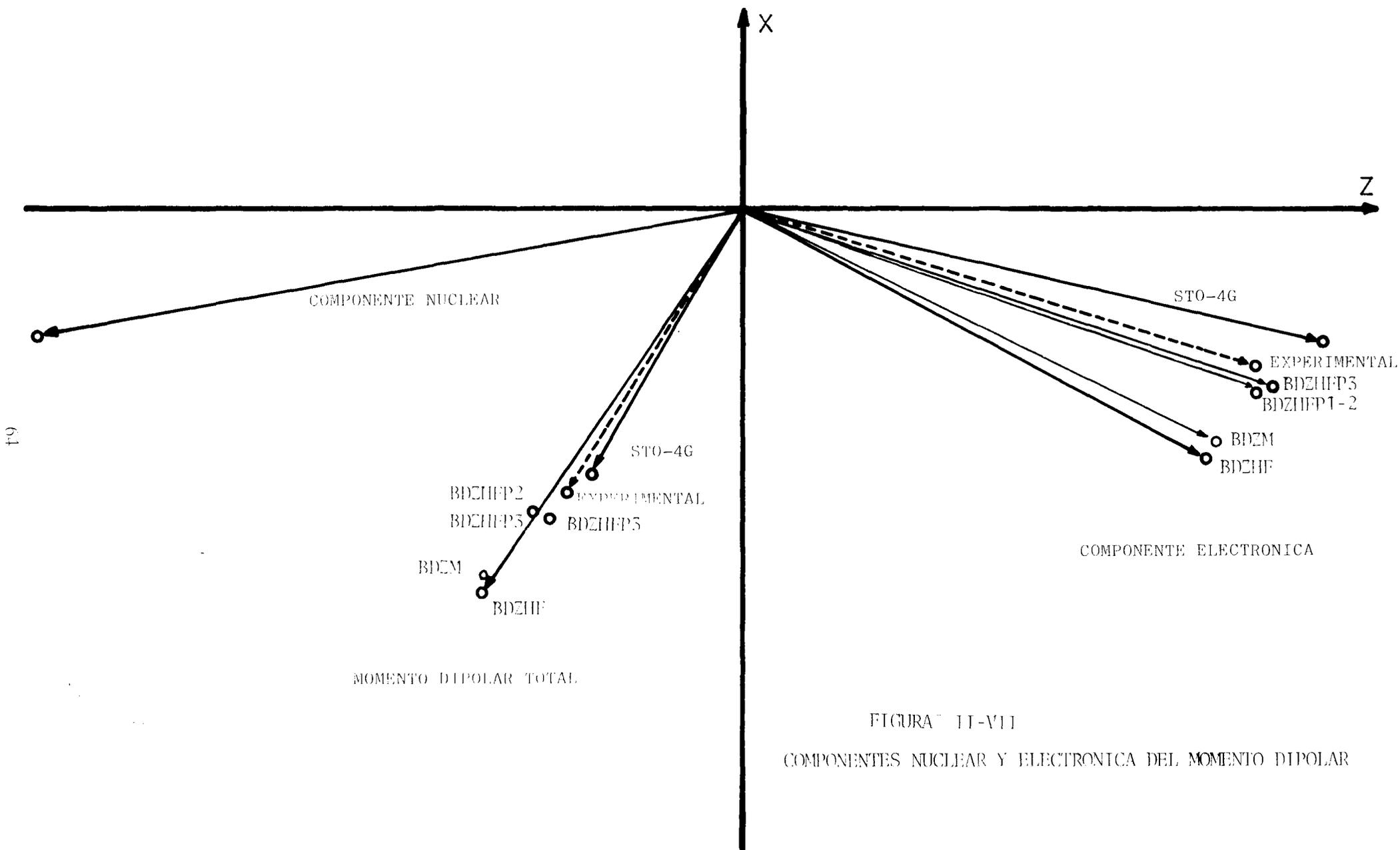


FIGURA II-VII
 COMPONENTES NUCLEAR Y ELECTRONICA DEL MOMENTO DIPOLAR

MOMENTO DIPOLAR Y COMPONENTES POR ORBITALES

COMPONENTES X							
BASE :	STO-4G	BDZM	BDZHF	BDZHFP1	BDZHFP2	BDZHFP3	
NUCLEAR	-0'2600	-0'2600	-0'2600	-0'2600	-0'2600	-0'2600	-0'2600
ELECTRONICA	-0'2617	-0'4639	-0'4947	-0'3451	-0'3467	-0'3503	-0'3503
TOTAL	-0'5217	-0'7239	-0'7547	-0'6051	-0'6067	-0'6103	-0'6103
1A'	0'3134	0'3130	0'3132	0'3134	0'3134	0'3134	0'3134
2A'	-0'0000	-0'0000	-0'0000	-0'0000	-0'0000	-0'0000	-0'0000
3A'	-0'2517	-0'2733	-0'2625	-0'2032	-0'2029	-0'2041	-0'2041
4A'	-0'0948	-0'1776	-0'1030	-0'0691	-0'0704	-0'0687	-0'0687
5A'	-0'3674	-0'2726	-0'3680	-0'4361	-0'4269	-0'4328	-0'4328
6A'	0'9260	0'8845	0'9746	0'9485	0'9441	0'9852	0'9852
7A'	0'4148	0'5006	0'5577	0'4915	0'4965	0'5007	0'5007
1A''	-0'6600	-0'4461	-0'4362	-0'4628	-0'4641	-0'4901	-0'4901
2A''	-0'0186	-0'1245	-0'1810	-0'2371	-0'2430	-0'2534	-0'2534

COMPONENTES Z							
BASE :	STO-4G	BDZM	BDZHF	BDZHFP1	BDZHFP2	BDZHFP3	
NUCLEAR	-1'4360	-1'4360	-1'4360	-1'4360	-1'4360	-1'4360	-1'4360
ELECTRONICA	1'1404	0'9411	0'9255	1'0203	1'0172	1'0508	1'0508
TOTAL	-0'2956	-0'4949	-0'5104	-0'4157	-0'4188	-0'3852	-0'3852
1A'	2'6921	2'6917	2'6919	2'6921	2'6921	2'6921	2'6921
2A'	-2'6925	-2'6992	-2'6921	-2'6922	-2'6922	-2'6921	-2'6921
3A'	2'0665	2'0291	2'0448	2'0758	2'0754	2'0877	2'0877
4A'	-2'4182	-2'2659	-2'1871	-2'1980	-2'2013	-2'1603	-2'1603
5A'	-0'1121	0'3445	0'4483	0'5546	0'5442	0'5776	0'5776
6A'	-1'1701	-0'9405	-0'8553	-0'6802	-0'6655	-0'6257	-0'6257
7A'	1'2906	0'6246	0'3985	0'0359	0'0349	0'0775	0'0775
1A''	-2'2634	-1'6649	-1'5043	-1'4690	-1'4671	-1'4346	-1'4346
2A''	1'4667	0'9323	0'7297	0'6607	0'6624	0'5820	0'5820

comportamiento se debe a un incremento de la carga situada en los átomos de carbono y oxígeno, lo cual hace aumentar la componente x mientras que disminuye apreciablemente la población en los hidrógenos. Como ya hemos visto antes, este efecto es consecuencia de la mayor flexibilidad de la base .

Solo las bases con funciones de polarización presentan una componente electrónica suficientemente próxima a la estimación experimental. Prácticamente poco se gana con el empleo de alguna de estas bases en particular respecto de las otras dos, sobre todo entre la BDZHFP1 y BDZHFP2 que coinciden casi exactamente (Tabla II-24). La poca diferencia que hay entre estas bases y la BDZHFP3 radica en que la población electrónica que antes se situaba en el carbono se ha visto disminuida y transferida, casi en forma equivalente, a los hidrógenos del metilo, lo que hace que el módulo de la componente electrónica sufra un pequeño incremento ($\approx 3\%$).

II.A.8.2. Contribuciones orbitales

Finalmente, en la figura II-VIII hemos representado las contribuciones orbitales a la componente electrónica del momento dipolar para poder apreciar más claramente las posibles desviaciones en la descripción de las poblaciones electrónicas.

En definitiva se representan los vectores

$$-2 \langle \phi | (\vec{r}_{i\alpha} - A_\alpha) | \phi_i \rangle \quad \alpha = x, z$$

$$\phi_i = 1A', 2A', \dots, 2A''$$

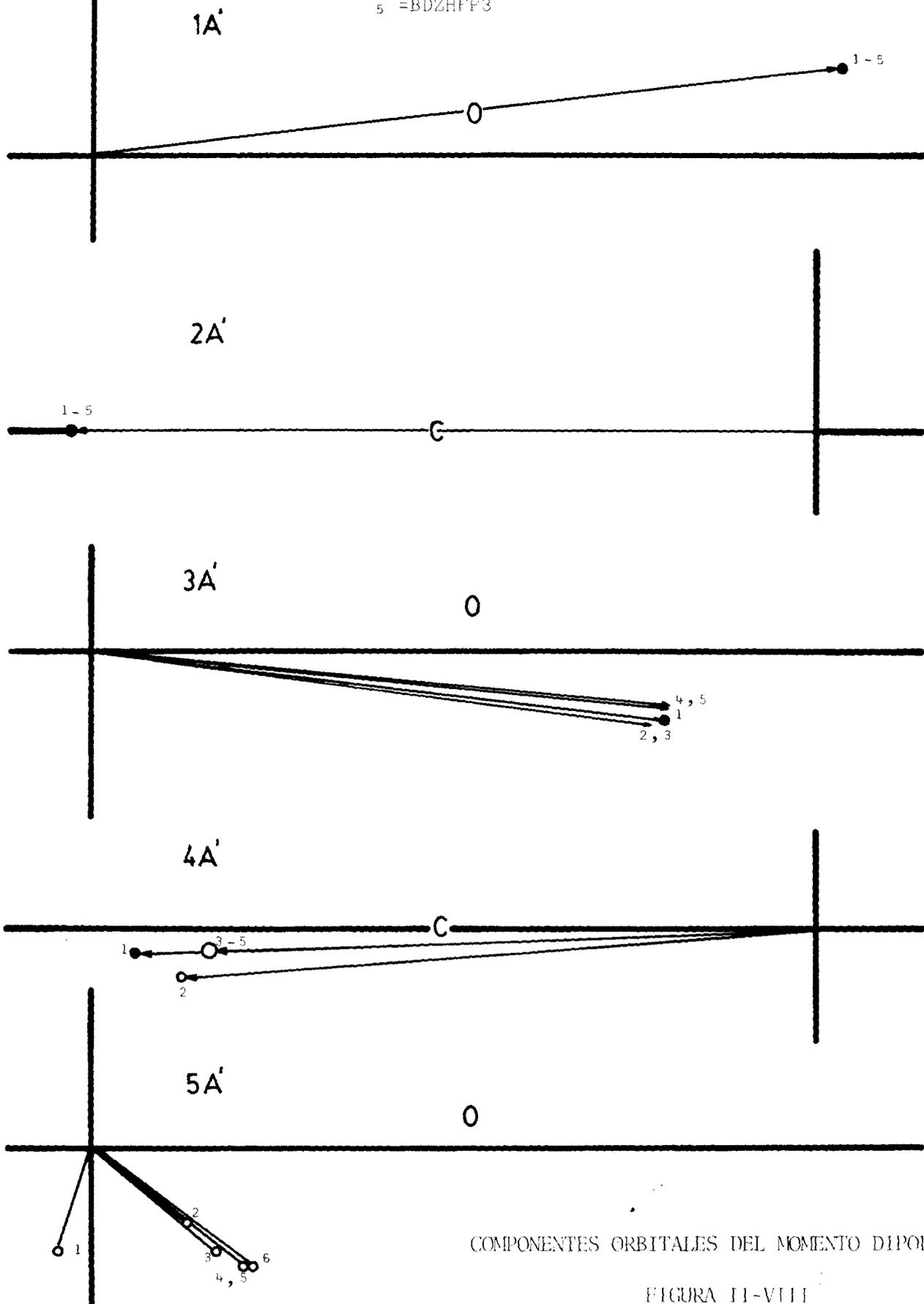
Podemos comprobar que las contribuciones orbitales 1A' al momento dipolar son idénticas para todas las bases empleadas, ocurriendo lo mismo con las del OM 2A'. Esto es debido a que todas ellas localizan la población en los átomos de oxígeno y de carbono respectivamente.

No ocurre lo mismo para los demás orbitales, en donde se aprecian grandes diferencias, sobre todo en los más altos energéticamente. En los orbitales 3A' y 4A' (fig II-VIII) las desviaciones son escasas, pero sin embargo existe una distinción clara en donde sitúan los centros de carga (Fig II-V) los tres grupos de bases con las que hemos trabajado (base mínima, base doble zeta y base doble zeta más funciones de polarización).

Es el orbital 5A' y siguientes (Fig II-VIII) en donde la base STO-4G se comporta de una forma más anómala, dando por consiguiente, unas contribuciones orbitales al momento dipolar que, a nuestro juicio, no nos parece correcta .

De todo esto y de las conclusiones a las que hemos llegado

- 1 =STO-4G
- 2 =BDZM
- 3 =BDZHF
- 4 =BDZHFP1 y BDZHFP2
- 5 =BDZHFP3



COMPONENTES ORBITALES DEL MOMENTO DIPOLAR

FIGURA II-VIII

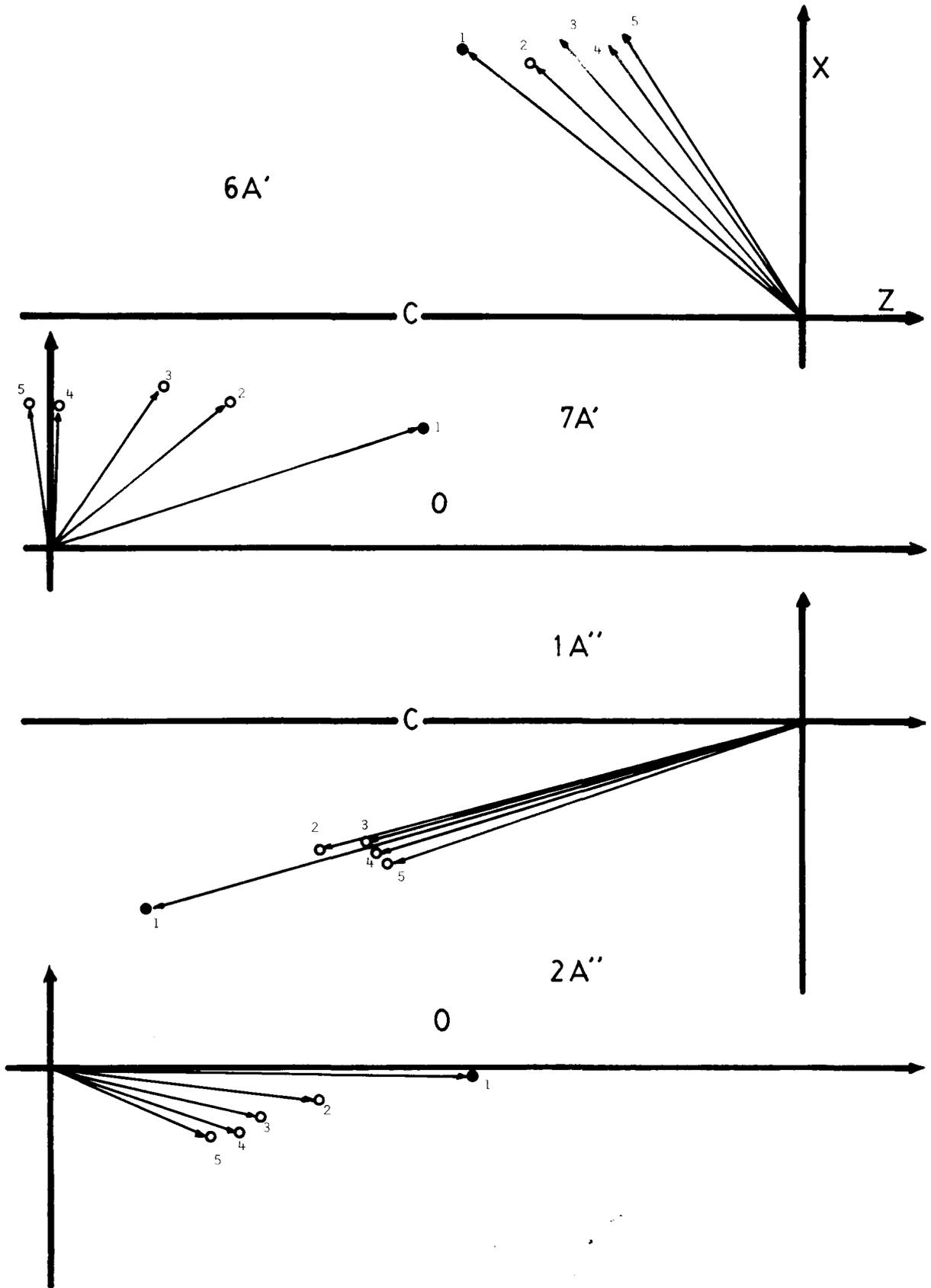


FIGURA II-VIII (Continuación)

en las secciones anteriores podemos concretar lo siguiente:

1. La base STO-4G presenta un comportamiento anormal en la localización de las cargas, mientras que las demás bases lo hacen más correctamente, aún cuando hay sensibles diferencias y muestra una convergencia al aumentar el tamaño, hacia el valor experimental.

2. El valor relativamente próximo del momento dipolar total proporcionado por la STO-4G solo puede provenir de una compensación de los errores observados en las contribuciones orbitales.

3. El empleo de las bases BDZHFP1 y BDZHFP2 es aconsejable frente al uso de la BDZHFP3, ya que las mejoras conseguidas por esta última no son muy significativas comparadas con los resultados que proporcionan las primeras. Incluso la base BDZHF podría servir como punto de partida por estar en un término medio entre las deficiencias de la STO-4G y la exactitud de las que poseen funciones de polarización.

En las Tablas II-25 y II-26 se dan los resultados encontrados por otros autores junto a los nuestros.

Según podemos constatar (tabla II-26) la base STO-3G proporciona un valor del momento dipolar inferior al experimental, localizando una carga positiva en el átomo de carbono y negativa en los hidrógenos H5 y H6 del grupo metilo (tabla II-25). Este comportamiento también ha sido detectado por otros trabajos anteriores sobre las distribuciones de cargas¹⁷⁸ y geometría molecular³³⁰, encontrándose una subestimación de los valores del momento dipolar para moléculas de átomos de la primera fila del sistema periódico y una sobreestimación para los de la segunda. La razón de este hecho es debido, según hemos apuntado anteriormente, a que las bases mínimas, como la STO-3G, presentan deficiencias espúreas de forma y sin explicación física^{322,323}.

Los resultados proporcionados por Taillandier y David¹³⁷, empleando una base OTG (73)3, nos parecen sorprendentes y habría que efectuar un análisis de las contribuciones orbitales al momento dipolar para juzgar la fiabilidad de sus resultados, ya que energéticamente se sitúan en -114,684 u.a, encontrándose, por lo tanto, entre las bases gaussianas mínimas y las dobles zeta medias, y bien pudiera estar afectada de un proceso de compensación de errores similar al que hemos encontrado en la base STO-4G. Cabe resaltar por último, que la geometría optimizada por estos autores presenta grandes diferencias con respecto a la experimental y por tanto la distribución de cargas no es comparable.

TABLA II-25

CARGAS NETAS

BASE	ATOMO				
	C1	O2	H3	H4	H5, H6
STO-3G ¹⁷⁸	+0'136	-0'350	+0'211	+0'014	-0'006
GTO med. ¹⁶⁷	-0'343	-0'468	+0'318	+0'196	+0'148
(7,3/3) ¹³⁷	-0'341	-0'442	+0'304	+0'177	+0'151
(10,5/5) ¹⁷⁴	-0'269	-0'628	+0'387	+0'189	+0'160
(13,7/4) ¹⁷⁶	-0'322	-0'747	+0'427	+0'232	+0'202
STO-4G	-0'063	-0'313	+0'195	+0'072	+0'055
BDZM	-0'494	-0'646	+0'419	+0'320	+0'274
BDZHF	-0'321	-0'742	+0'427	+0'232	+0'202
BDZHFP1	-0'219	-0'836	+0'468	+0'218	+0'185
BDZHFP2	-0'213	-0'738	+0'363	+0'219	+0'185
BDZHFP3	-0'028	-0'713	+0'367	+0'148	+0'113

TABLA II-26

MOMENTO DIPOLAR Y COMPONENTES

BASE	μ^a	μ_x^b	μ_y^b	μ_z^b
FM ^e	2'02	-	-	-
STO-3G ^d	1'42	-	-	-
STO-3G ¹⁷⁸	1'51	-	-	-
4-31G ¹⁸³	2'12	-	-	-
4-31G ^d	2'34	-0'714	-	-0'589
(7,3/3) ¹³⁷	1'76	-	-	-
GLF-DZ ¹⁴²	2'33	-0'739	-	-0'544
GTF-DZ ¹⁷⁶	2'32	-0'755	-	-0'511
STO-4G	1'52	-0'522	-	-0'296
BDZM	2'22	-0'724	-	-0'495
BDZHF	2'32	-0'755	-	-0'510
BDZHFP1	1'86	-0'605	-	-0'416
BDZHFP2	1'87	-0'607	-	-0'419
BDZHFP3	1'83	-0'610	-	-0'385
Exptal. ²⁹²	1'69	-0'567	-	-0'348

a) En Debyes. b) en u.a. (1 u.a. = 2'5418 Debyes) c) Empleando fragmentos moleculares. Referencia 179. d) Método de potenciales moleculares electrostáticos empleando las bases STO-3G y 4-31G. Véase referencia 182.

II. B. ESTUDIO DEL DIMERO LINEAL DE METANOL

II.B.1. Elección de la base.-

Con objeto de elegir, entre las bases anteriormente empleadas, la mas adecuada para estudiar el dímero de metanol, vamos a considerar los siguientes puntos de discusión.

a) Comportamiento de las distintas bases.

Si hacemos un breve análisis de la discusión de resultados realizada en la sección II-A, podemos concluir:

1) La base STO-4G no puede ser aceptada para el estudio del dímero dada las apreciables anormalidades con que proporciona la distribución de cargas, sobre todo en la zona de pares libres del átomo de oxígeno. Además, el valor energético que consigue se encuentra relativamente apartado del LHF. De su empleo suponemos que no podrán sacarse conclusiones consistentes dado el comportamiento arbitrario que hemos venido observando.

2) De las bases doble zeta estudiadas la que se comporta de forma más coherente y realista es la BDZHF, tanto en las energías que proporciona como en la distribución de cargas. Su flexibilidad es comparable a la que posee la BDZM pero los centros de gravedad de las cargas orbitales presentan una mejor disposición. Esta base presenta el inconveniente de sobreestimar el valor del módulo del momento dipolar, debido quizás, a que situa un exceso de población en las inmediaciones del átomo de carbono (Tabla II-22). No obstante las poblaciones en los átomos del grupo hidroxílico son muy comparables a las obtenidas por bases mas completas. La BDZM, al igual que la STO-4G da una elevada población de solapamiento en el enlace C-O (Tabla II-22).

3) Finalmente, a excepción del valor encontrado para las energías no encontramos sustanciales diferencias en los resultados que proporcionan las bases BDZHFP. Lógicamente la BDZHFP3 está más próxima a los resultados experimentales de que disponemos, pero las propiedades de un grupo tan característico como el hidroxílico en esta molécula, se describen de una forma similar en las tres bases.

A nuestro juicio el orden de prioridad que le asignaríamos a cada base es el siguiente:

- n° 1 : BDZHFP2
- n° 2 : BDZHF
- n° 3 : BDZM
- n° 4: STO-4G

El uso de la base BDZHFP3 no nos parece necesario pues sólo consigue mejorar la descripción de la distribución de cargas en el grupo metilo, aumentando la flexibilidad que ya de por sí poseía la BDZHF. En cuanto a la BDZHFP1 no nos parece, en principio, aconsejable su uso dado que polariza demasiado (respecto a las BDZHF y BDZHFP) el enlace OH (Tabla II-22).

b) Necesidades de cálculo

Los factores tiempo de cálculo y necesidades de memoria auxiliar son extremadamente importantes a la hora de realizar un estudio ab initio, ya que condicionan considerablemente el tamaño del sistema a tratar.

Teniendo en cuenta que la molécula de metanol, por nosotros estudiada, es ya de por sí bastante compleja, el dímero sobrepasa apreciablemente las cotas normales en un tratamiento no empírico, sobre todo, empleando bases como las descritas en la sección II-A de esta memoria. Por todo ello es preciso realizar una estimación de las necesidades de cada una de ellas al formar el sistema autoasociado.

En la tabla II-27 mostramos, a título comparativo, el número de integrales y el tiempo total (Tiempo de Unidad Central de Proceso mas tiempo de Entrada/Salida) de un cálculo SCF para cada una de las bases anteriormente aludidas, empleadas en el sistema monomérico.

TABLA II-27

BASE	FB	OTG	M ^a	B ^b	TIEMPO TOTAL (horas)
STO-4G	14	56	105	3189	0'25
BDZM	28	84	326	44.379	2'00
BDZHF	28	74	326	44.379	2'10
BDZHFP1	34	90	451	91.276	4'00
BDZHFP2	37	93	521	127.645	8'00
BDZHFP3	52	108	1058	475.668	18'00

a) I. Monoeléctricas

b) I. Bielectricas

Se hace patente en esta tabla el aumento considerable de tiempo de cálculo que supone el incrementar el número de FB, sobre todo cuando este número ya es elevado. Téngase presente que estos tiempos serían superiores de no considerar las propiedades de simetría del metanol (que pertenece al grupo C_s), ya que al tener en cuenta el plano de simetría reducimos el número de integrales a calcular, y el tratamiento de la matriz HF se hace mas simple, pudiendo ser diagonalizada por bloques.

Dado que el dímero de metanol no posee ninguna propiedad de simetría, no podemos valernos de ello para reducir el tiempo de cálculo. En la tabla II-28 presentamos una estimación global, por extrapolación, de las necesidades que requeriría el dímero empleando cada una de las bases y considerando que se calculan todas las integrales.

Tabla II-28

BASE	FB	OTG	N^b	B^c	TIEMPO TOTAL ^a (horas)
STO-4G	28	112	406	82.621	≈ 3'45
BDZM	56	148	1596	1.274.406	≈ 54'25
BDZHF	56	168	1596	1.274.406	≈ 54'25
BDZHFP1	68	180	2346	2.753.031	≈ 100
BDZHFP2	74	186	2775	3.851.700	≈ 164
BDZHFP3	104	216	5460	14.908.530	≈ 634

a) Valor estimado a partir de los datos de la tabla II-27

b) I. Monoeléctricas

c) I. Bielectricas

Como podemos ver, a partir de la base BDZHFP1 el cálculo se hace prohibitivo, e incluso las 54 h requeridas para el cálculo con las bases doble zeta superan en gran medida las posibilidades normales. Solo la base mínima STO-4G se encuentra en un margen aceptable de aplicabilidad.

Es necesario destacar que los valores dados en la tabla II-28 son los que resultan de suponer que se calculan todas las integrales y un mínimo de 20 iteraciones.

En la realidad, el número de integrales bielectricas es algo menor, dado que, por una parte, a partir de un determinado valor mínimo (1×10^{-11} , en nuestro caso) algunas integrales se desprecian, y por otra,

se cumple que

$$\langle ij / kl \rangle = \langle ij / lk \rangle = \langle ji / kl \rangle = \langle ji / lk \rangle = \langle kl / ij \rangle = \langle kl / ji \rangle = \langle lk / ij \rangle = \langle lk / ji \rangle$$

Concretamente, un cálculo realizado con la BDZHF para el dímero de metanol teniendo en cuenta las anteriores consideraciones, solo necesita evaluar 874280 integrales bielectrónicas, es decir, un 68'6% de las indicadas en la tabla II-28.

Como conclusión podemos decir que el estudio del dímero de metanol empleando una base del tipo BDZHFP puede considerarse, en principio, irrealizable, dadas las actuales condiciones de cálculo que disponemos. Además, el problema se complica, si consideramos que el estudio del dímero no comprende un solo proceso SCF sino que lleva aparejados una serie de cálculos con objeto de optimizar los parámetros intermoleculares.

Teniendo en cuenta los dos puntos anteriores nos hemos decidido por emplear la BDZHF que, pese a las importantes necesidades de cálculo que requiere, está dentro de nuestras posibilidades y su uso no está especialmente afectado por factores fortuitos.

II.B.2. Geometría

De los dos tipos de dímeros que puede formar el metanol, es el lineal el que se presenta como más estable¹⁰⁸⁻¹¹¹, dado que el cíclico al no poder disponer los tres átomos implicados en el puente en forma colineal o próxima a la colineal, posee energías de enlace de hidrógeno anormalmente débiles^{38,273}. Recientemente, Renner, Kucera y Blander¹¹⁰ han estudiado el metanol en fase de vapor, empleando medidas de conductividad térmica y han llegado a la conclusión de que todos los polímeros cíclicos son más estables que los lineales, a excepción del dímero en el que el comportamiento es inverso.

Para poder describir la estructura del dímero lineal es necesario seleccionar en cada uno de los monómeros (que mantienen rígida su geometría, e igual a la experimental) un eje intramolecular, al que denominaremos eje principal. Para el caso de la molécula de agua o de formaldehído este eje principal coincide con el eje C₂ de simetría que posee. Esto no ocurre para la molécula de metanol, ya que no posee ningún eje de simetría. Así pues, se elige como eje principal la bisectriz del ángulo C1-O2-H3 (fig II-I). La disposición relativa de la molécula dadora y aceptora de protones se describe en función de la orientación de ambos ejes principales respecto a la distancia intermolecular (eje intermolecular), R y a cinco ángulos (Figura II-IX).

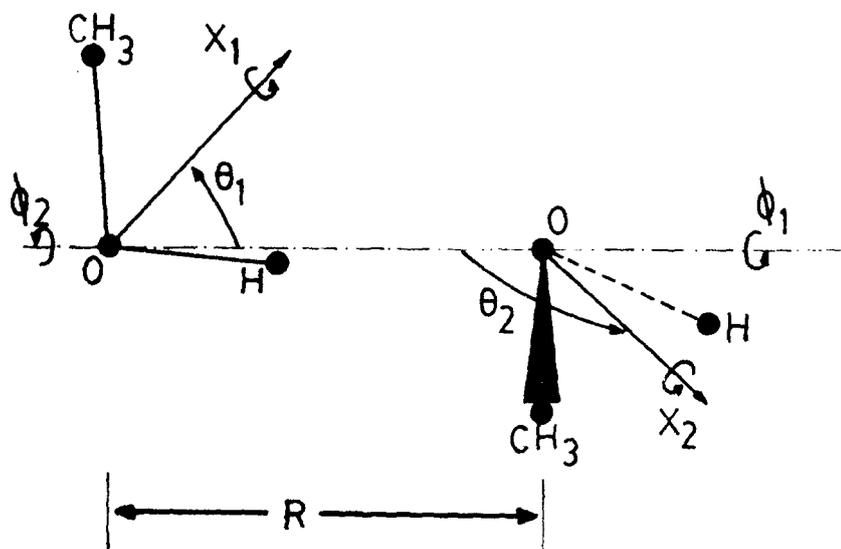


FIGURA II-IX

Este sistema de coordenadas intermoleculares, usado por Curtiss y Pople para el dímero de agua¹⁹⁵ es muy conveniente para la descripción de los movimientos intermoleculares del dímero¹⁹⁴.

En el proceso de optimización de parámetros la posición inicial de la que se parte es aquella en la que los ejes principales de ambos monómeros coinciden con el eje intermolecular. El ángulo θ_1 será el que forma el eje principal del dador y el eje intermolecular, midiendo x_1 su rotación respecto al primero. Paralelamente, los ángulos θ_2 y x_2 describen la disposición de la molécula aceptora. θ_1 y θ_2 pueden combinarse en un solo ángulo, θ , el cual mide la rotación del eje principal del dador alrededor del eje intermolecular.

En nuestro caso hemos realizado tres cálculos variando cada parámetro intermolecular de forma independiente y efectuando una interpolación para conseguir el valor óptimo del parámetro con energía mínima.

En la tabla II-29 aparecen los parámetros intermoleculares obtenidos para el dímero de metanol empleando la base BDZHF, y, a título comparativo, los encontrados por otros autores empleando una base mínima STO-3G.

TABLA II-29

PARAMETROS INTERMOLECULARES DEL DIMERO DE METANOL

\bar{i}	NT ^a	DEL BENE ¹⁰⁹	CURTISS Y POPLÉ ^b
R	2'66	2'74	2'832 (2'974)
θ_1	53'35°	51'90°	55'65° (57'3°)
θ_2	115'35°	132'00°	148'6° (119'6°)
χ_1	0'00°	0'00°	0'0° (0'0°)
χ_2	90'00°	85'00°	90'0° (90'0°)
$\phi = \phi_1 + \phi_2$	172'00°	180'00°	180'0° (180'0°)

a) Nuestro trabajo

b) Estos parámetros corresponden al dímero de agua empleando la base 4-31G. Entre paréntesis aparecen los obtenidos por estos mismos autores con una optimización parcial empleando la 6-31G*. Vease referencia 195.

c) El valor experimental es del 2'65 Å. Vease referencia 15

d) Valor experimental: 2'98 Å (T.R.Dyke, J.S. Muentner, J. Chem. Phys. 60, 2929 (1974))

Dado que, a excepción de la distancia intermolecular O-O, no poseemos más datos experimentales, unicamente podemos comparar nuestros resultados con los obtenidos por otros autores en el mismo sistema o sistemas análogos. La distancia R obtenida se puede considerar muy aceptable dada su proximidad al valor experimental, y es comparable con el resultado obtenido por Del Bene y Pople para la molécula de agua, empleando la base 6-31G con funciones de polarización en el átomo de oxígeno.

II.B.3. Energías

En las tablas II-30 y II-31 aparecen las diferentes energías para el sistema de dos moléculas de metanol aproximándose según el eje intermolecular y la disposición definida por los parámetros ángulares dados en la tabla II-29.

La energía mínima SCF, $E^{\text{SCF}} = -230'0314105$, se ha determinado por interpolación y le corresponde una distancia O-O de 2'663 Å. Este resultado presenta un acuerdo razonable con el valor encontrado experimentalmente (2'65 Å) así como el valor calculado de la energía de enlace. La energía de enlace se define como la diferencia entre las energías mínimas de los subsistemas y la energía mínima de la supermolécula o sistema enlazado. El valor que hemos obtenido empleando este método resulta ser de $B = -5'30$ kcal/mol. Este resultado también es comparable a los experimentales (≈ 6 kcal/mol)¹⁵ aunque un poco bajo, debido precisamente a que la distancia de enlace de hidrógeno ha sido sobreestimada en aproximadamente 0'05 Å.

En la tabla II-32 aparecen reflejadas las energías de los OM que se localizan en el aceptor y dador comparados con los correspondientes al monómero. Se puede comprobar que al producirse el puente de hidrógeno la molécula aceptora sufre una estabilización en sus energías orbitales de aproximadamente 0'03 u.a. (19 kcal/mol). El efecto en la molécula dadora de protones es inverso, pues sus energías orbitales sufren una disminución de estabilidad, que es algo superior a la estabilización producida en los correspondientes de la molécula aceptora.³⁶²

Entre paréntesis aparecen los tipos que hemos asignado a los OM del dímero según la nomenclatura usada para el monómero y después de haber analizado los vectores propios. Para el último orbital ocupado del dímero, la energía de ionización calculada según el teorema de Koopmans es de 10'98 ev; al compararla con la del monómero, 12'19 ev, encontramos que la energía de ionización del dímero es aproximadamente 1'21 ev inferior a la del anterior.

Una magnitud importante que puede dar cuenta de la exactitud del cálculo realizado y de la que disponemos de valores experimentales es el calor de formación o calor de reacción del sistema autoasociado.

TABLA II-30

ENERGIAS PARA EL DIMERO LINEAL DE METANOL VARIANDO LA DISTANCIA O-O

BASE BDZHF

ENERGIA ^a	R_{OO}^b	∞	2'665	2'660	2'655
CINETICA		230'418436	230'484625	230'486691	230'487755
POT - MONOELECTRONICA		-703'447320	-802'385635	-802'542122	-802'696213
MONOELECTRONICA		-473'028876	-571'901016	-572'055435	-572'208460
POT-BIELECTRONICA		162'688910	212'159756	212'237690	212'314175
POT-ELECTRONICA		-540'818397	-590'225883	-590'304436	-590'382042
ELECTRONICA		-310'399964	-359'741264	-539'817749	-359'894287
REPULSION NUCLEAR		80'577004	129'709871	129'786350	129'863083
POTENCIAL		-460'441398	-460'516014	-460'518089	-460'518959
VIRIAL		1'998284	1'998034	1'998025	1'998019
TOTAL		-230'022960	-230'031395	-230'031399	-230'031204

a) En u.a.

b) En A

TABLA II-31

ENERGIAS ORBITALES^a DEL DIMERO LINEAL DE METANOL AL VARIAR LA DISTANCIA O-O

BASE BDZHF

OM	2'665	2'660	2'655
1	-20'568901	-20'569201	-20'569135
2	-20'478101	-20'477818	-20'477516
3	-11'303722	-11'303783	-11'303898
4	-11'251324	-11'251137	-11'251007
5	-1'391805	-1'392068	-1'392231
6	-1'308157	-1'307919	-1'307690
7	-0'960034	-0'960156	-0'960292
8	-0'902969	-0'902826	-0'902705
9	-0'718882	-0'719141	-0'719358
10	-0'660022	-0'660187	-0'660357
11	-0'646439	-0'646559	-0'646670
12	-0'607000	-0'606947	-0'606895
13	-0'587798	-0'587638	-0'587498
14	-0'552729	-0'552679	-0'552645
15	-0'523985	-0'523979	-0'523953
16	-0'478241	-0'478417	-0'478532
17	-0'446701	-0'446410	-0'446429
18	-0'403871	-0'403650	-0'403449

a) En u.a.

TABLA II-32

ENERGIAS^a DE LOS O.M. DEL DIMERO LOCALIZADOS EN EL ACEPTOR Y DADOR

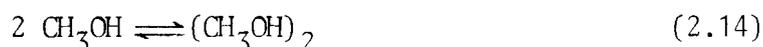
ACEPTOR			MONOMERO		DADOR				
N ^b	TIPO	Δ ^c	E	TIPO	E	N	TIPO	Δ	E
1	(1A')	-0'033	-20'56920	1A'	-20'53586	2	(1A')	0'058	-20'47782
3	(2A')	-0'022	-11'30378	2A'	-11'28215	4	(2A')	0'031	-11'25114
5	(3A')	-0'035	-1'39207	3A'	-1'35684	6	(3A')	0'049	-1'30792
7	(4A')	-0'025	-0'96016	4A'	-0'93566	8	(4A')	0'033	-0'90283
9	(5A')	-0'037	-0'71914	5A'	-0'68191	10	(5A')	0'022	-0'66019
11	(1A'')	-0'022	-0'64656	1A''	-0'62424	13	(1A'')	0'037	-0'58764
12	(6A')	-0'021	-0'60695	6A'	-0'58599	14	(6A')	0'033	-0'55268
15	(7A')	-0'032	-0'52398	7A'	-0'49197	17	(7A')	0'046	-0'44641
16	(2A'')	-0'030	-0'47842	2A''	-0'44811	18	(2A'')	0'044	-0'40365

a) En u.a.

b) El número de orden en el dímero a partir del de menor energía

c) ΔE = Energía orbital dímero-Energía orbital monómero.

Experimentalmente se puede obtener la entalpía de autoasociación para el dímero de metanol correspondiente a la reacción



El cambio en la entalpía de reacción³⁶¹ standard ΔH°, es el calor absorbido cuando la reacción se lleva a cabo a temperatura y presión constante. Este cambio se puede relacionar con el correspondiente a la energía ΔE°, mediante la expresión

$$\Delta H^\circ = \Delta E^\circ + \Delta(pv) \quad (2.15)$$

Para el tipo de sistemas que estudiamos puede suponerse que la energía de correlación y la contribución relativista de los monómeros infinitamente separados se conserva prácticamente constante una vez formado el enlace de hidrógeno²⁴⁷, ya que no se produce cambio en el número de pares de electrones.

En el contexto de la aproximación de Born-Oppenheimer la energía total puede escribirse como:

$$E^{\circ} = E_{e1} + E_{VIB} + E_{ROT} + E_T \quad (2.16)$$

en donde E_{e1} , E_{VIB} , E_{ROT} y E_T son las energías electrónica, vibracional, rotacional y traslacional respectivamente.

La componente electrónica viene dada por,

$$E_{e1} = E_{HF} + E_{CORR} + E_{REL} \quad (2.17)$$

en donde E_{HF} , E_{CORR} y E_{REL} son las energías Hartree-Fock, de correlación y relativista respectivamente.

Para la energía traslacional puede suponerse el valor clásico de $\frac{3}{2} RT$, y de forma análoga, para moléculas no lineales la energía rotacional es igual a $\frac{3}{2} RT$. De este modo, la expresión (2.15) queda en la forma:

$$\Delta H^{\circ} = \Delta E_{e1} + \Delta E_{VIB} - 4RT$$

Para valores próximos a la temperatura ambiente se puede escribir:

$$E_{VIB}(T) = E_{VIB}(0) + \sum_i h \nu_i / (\exp(h\nu_i/RT) - 1) \quad (2.18)$$

en donde ν_i es la frecuencia del i -ésimo modo normal y el sumatorio se extiende a todas las frecuencias fundamentales. $E_{VIB}(0)$ es la energía vibracional en el cero absoluto e igual a $\frac{1}{2} h \sum_i \nu_i$

La expresión (2.18) puede evaluarse a partir de las frecuencias vibracionales del dímero y de los monómeros. Desafortunadamente no es posible conocer por el momento las frecuencias intermoleculares del dímero de metanol. Por ello hemos estimado $E_{VIB}(T)$ a partir de las frecuencias calculadas por Curtiss y Pople¹⁹⁵ para el dímero de agua empleando la base 4-31G y un campo de fuerzas armónico. El valor obtenido para $\Delta E_{VIB}(325^{\circ})$ es de 4.5 kcal/mol

Finalmente usando la energía electrónica que aparece en la tabla II-30 se obtiene un valor de ΔH° de -3'37 kcal/mol, el cual está en excelente acuerdo con los resultados experimentales^{108,110} que encuentran para ΔH° un valor de aproximadamente -3'2 kcal/mol

El cambio en la energía libre estandar ΔF° , viene dado por

$$\Delta F^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \quad (2.19)$$

Usando esta expresión y el valor de ΔS° encontrado por Weltner y Pitzer¹⁰⁸, $\Delta S^{\circ} = -16'5$ cal/mol $^{\circ}K$, para la reacción de dimerización del metanol, se puede obtener:

$$\Delta F^{\circ} = 1'9925 \text{ kcal/mol}$$

Con lo cual podremos calcular la constante de dimerización, mediante la expresión:

$$K_2 = \exp(-\Delta F^{\circ} / RT) \quad (2.20)$$

que resulta ser $K_2 = 4'57 \cdot 10^{-2} \text{ atm}^{-1}$, valor bastante próximo al encontrado experimentalmente¹¹⁰ por medidas de conductividad térmica para el metanol en estado de vapor.

TABLA II-33

PROPIEDADES TERMODINAMICAS ENCONTRADAS PARA EL DIMERO DE METANOL
 TEMPERATURA : 325 °K

PROPIEDAD	BASE BDZHF	EXPERIMENTAL
$\Delta H^{\circ a}$	-3'37	-3'22 ^d ; -3'3 ^e
$\Delta S^{\circ b}$	-	-16'50 ^d
$\Delta F^{\circ a}$	1'99	-
K_2^c	$4'57 \cdot 10^{-2}$	$3'62 \cdot 10^{-2f}$

a) En kcal/mol

b) En cal/mol.°K

c) En atm⁻¹

d) Referencia 108

e) G.S. Kell, G.E. McLaurin; J.Chem.Phys., 51, 4345 (1969)

f) Obtenido por interpolación a partir de los datos proporcionados por Renner y col.¹¹⁰

II.B.4. Distribución de cargas

El proceso de autoasociación lleva consigo un fenómeno de redistribución de cargas especialmente importante que condiciona posteriormente su comportamiento y propiedades.

En la tabla II-34 aparecen las poblaciones atómicas y de solapamiento para el dímero y monómero al variar la distancia R_{OO} .

Podemos observar:

1°) Se produce una pérdida global de carga en el aceptor de protones. Esta carga se transfiere al dador y aumenta a medida que se aproximan ambas moléculas.

2°) El efecto causado en la molécula aceptora podemos esquematizarlo en la figura II-X, en donde ↑ significa aumento de la población y ↓ disminución.

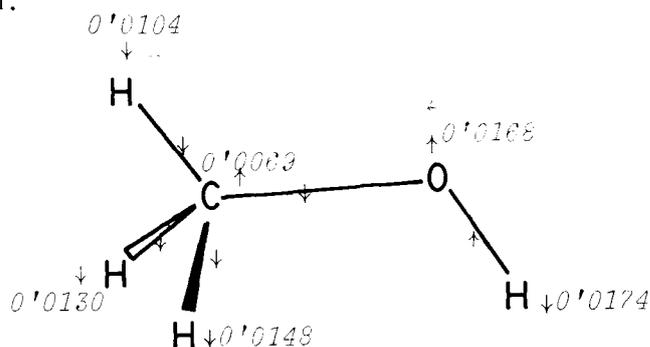


Figura II-X

Se observa un aumento de la población en el átomo de oxígeno a consecuencia de un incremento de las densidades electrónicas en los orbitales de valencia de características $p(x \text{ y } z)$ que no llega a ser compensado por la disminución en el $2s$ y $2p_y$.

También el carbono aumenta su población, aunque en menor cuantía. Todos los átomos de hidrógeno en la molécula sufren una disminución en la población.

Por otro lado, la carga situada en torno al átomo de oxígeno se polariza hacia el hidrógeno del puente apareciendo una población de solapamiento, que vemos en la tabla II-34, con el valor de $0'0419 e_0$. Este efecto observado es muy importante sobre todo por que pone de manifiesto la naturaleza deslocalizada del puente de hidrógeno: al formarse el puente, parte de la población situada en los pares libres de la molécula aceptora se transfieren hacia la molécula dadora, como consecuencia de ello, el oxígeno aceptor polariza hacia sí las poblaciones de los átomos C1 y H3. Este último se ve especialmente afectado pues su población disminuye en cantidad superior a la que aumenta la del oxígeno, debido principalmente a que se sitúa en la zona del enlace O2-H3. Como puede comprobarse la población de solapamiento en este enlace sufre un incremento.

Por su parte, el átomo de carbono estabiliza su población haciendo disminuir la correspondiente a los hidrógenos.

Finalmente podemos decir de la molécula aceptora que la mayor polaridad del enlace O2-H3 es una de las principales razones que avalan la formación de polímeros superiores y la no aditividad de la energía de estabilización en las especies autoasociadas sucesivas .

3°) El proceso en la molécula dadora aparece esquematizado en la figura II-XI:

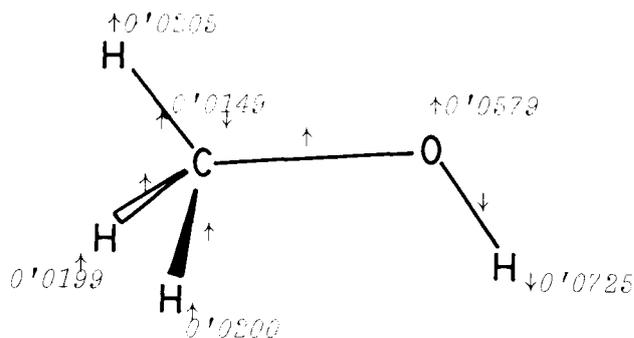


Figura II-XI

Vemos que la población situada en el átomo de hidrógeno que forma el puente disminuye apreciablemente, polarizándose la carga hacia el átomo de oxígeno O22 y hacia el resto de la molécula.

Anteriormente Coulson y Danielson³⁶⁴ realizaron un tratamiento mecano-cuántico del enlace de hidrógeno reducido al sistema O-H...O. Estos autores consideran que existe una resonancia entre las siguientes estructuras.

- | | | | |
|------|-----------------|-----------------|--|
| I. | A:H | :B | Covalente pura. Sin transferencia de carga |
| II. | A: ⁻ | H ⁺ | :B Iónica pura. Sin transferencia de carga |
| III. | A ⁺ | :H ⁻ | :B Iónica pura. Sin transferencia de carga |
| IV. | A: ⁻ | H : | B ⁺ Covalencia H-B. Transferencia de carga |
| V. | A. | H: ⁻ | .B ⁺ Covalencia A-B. Transferencia de carga |

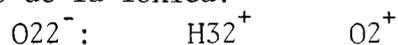
La contribución de cada una de ellas a la configuración total es aproximadamente de un 70,5% para la I, un 8,8% para la II, un 0,7% para la III, un 19,4% para la IV y, finalmente un 0,8% para la V.

Así pues, la mayor contribución corresponde a la estructura covalente pura sin transferencia de carga y a una covalencia en el enlace H-B con una pequeña transferencia de carga.

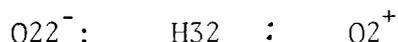
De acuerdo a los resultados que hemos encontrado para nuestro dímero de metanol podemos llegar a las siguientes conclusiones:

- 1.- El sistema asociado por puente de hidrógeno no puede reducirse única y exclusivamente a los tres átomos implicados puesto que debido a la deslocalización de la carga se produce un reagrupamiento muy apreciable en los restantes átomos. Por ejemplo, la molécula aceptora sufre una polarización en cadena que origina un aumento de la población en el átomo de carbono y una disminución en los átomos de hidrógeno. Así mismo, en la molécula dadora de protones la carga transferida desde el aceptor no se localiza en el hidrógeno del puente o como población de solapamiento en el enlace O-H, sino que se produce un aumento muy significativo de la población en el oxígeno y en los hidrógenos del grupo metilo.
- 2.- La disminución de la población en el hidrógeno del puente y en el enlace O-H de la molécula dadora es bastante apreciable, lo cual indica que se produce una reducción en la importancia de la estructura covalente pura I en

beneficio de la iónica:



No obstante, el cambio en la población de solapamiento del grupo hidroxílico $O22-H32$ ($-0.0256 e_0$) es inferior al producido en el puente $H32...O2$ ($+0.0422 e_0$), consecuencia de un aumento en la contribución de la estructura covalente del tipo



y del proceso de transferencia de carga.

Este resultado ya ha sido analizado anteriormente por otros autores²⁷³ para el dímero de agua, solo que en este caso la variación encontrada en el átomo $H32$ es algo menor, lógicamente debido a que a medida que el resto molecular (H en el agua y CH_3 en el metanol) posee mayor afinidad electrónica sigma, el enlace de hidrógeno se hace más fuerte, corroborando así, por otra parte, la naturaleza electrostática de dicho enlace.

Finalmente, podemos decir que el aumento en la población del $O22$ (oxígeno de la molécula dadora de protones) y del $H3$ (hidrógeno libre de la molécula aceptora) favorece la formación de nuevos asociados con mayor energía por puente de hidrógeno, lo cual explica la no aditividad de esta energía al formarse los polímeros superiores. Este hecho está en consonancia con resultados experimentales³³ en los que se observa que el átomo de oxígeno del grupo dador se hace más básico y que el hidrógeno de la molécula aceptora es más ácido, una vez formado el dímero.

II.B.5. Momento dipolar

Un efecto importante que se observa en dos sistemas asociados por puentes de hidrógeno es la aparición de una contribución inducida al momento dipolar que aumenta a medida que se aproximan.

Para poder determinar el grado de esta polarización hemos hallado el valor del momento dipolar (componentes y módulo) para las moléculas dadora y aceptora de acuerdo a la disposición que adoptan en el dímero y suponiendo que no existe interacción alguna, es decir, que se encuentran separadas a una distancia infinita. El cálculo se realiza tomando como referencia el origen del sistema de coordenadas elegido para el dímero.

En la tabla II-35 aparecen los resultados encontrados

TABLA II-35

COMPONENTES DEL MOMENTO DIPOLAR^a

COMPONENTE		MONOMERO ACEPTOR	MONOMERO DADOR	DIMERO
NUCLEAR	$\left\{ \begin{array}{l} \mu_x^N \\ \mu_y^N \\ \mu_z^N \end{array} \right.$	= -77'300990	39'303860	-37'9971
		= 2'433613	24'952160	27'3858
		= -16'983696	0'000000	-16'9847
ELECTRONICA	$\left\{ \begin{array}{l} \mu_x^E \\ \mu_y^E \\ \mu_z^E \end{array} \right.$	= 76'408290	-39'814333	36'2013
		= -2'616867	-24'193243	-26'9380
		= 17'062857	0'000000	17'0147
TOTAL	$\left\{ \begin{array}{l} \mu_x^T \\ \mu_y^T \\ \mu_z^T \end{array} \right.$	= -0'892700	-0'510473	-1'7958
		= -0'183254	0'759817	0'4477
		= 0'079161	0'000000	0'0310
MODULO ^b	μ	= 2'32	2'32	4'70
SUMA VECTORIAL:		μ	= 3'86 D	

a) En u.a.

b) En Debyes. (1.u.a. = 2'541539 D)

suponiendo que no hay interacción mutua, el momento dipolar total de un sistema de dos moléculas de metanol se puede calcular mediante una simple adición vectorial del momento dipolar de ambos subsistemas. Los valores que hemos hallado por este procedimiento son:

$$\begin{aligned} \mu_x &= -1'4032 \text{ u.a.} \\ \mu_y &= 0'5757 \text{ u.a.} \quad \mu = 3'86 \text{ D} \\ \mu_z &= 0'07916 \text{ u.a.} \end{aligned}$$

Como podemos ver, el momento dipolar del dímero es aproximadamente 0.84 Debyes superior al de ambos monómeros. Por otra parte, a medida que es-

tos últimos se alejan de la posición de equilibrio (Tabla A-7. Apéndice A) el módulo del momento dipolar disminuye, lo que nos induce a pensar que a grandes distancias converge hacia el valor de 3'86 D.

Para la geometría de energía mínima, las componentes del momento dipolar sufren los incrementos (Δ =monómeros-dímeros)

$$\Delta\mu_x = 0'3926 \text{ u.a.} = 1'00 \text{ Debyes (Dirección + x)}$$

$$\Delta\mu_y = 0'1280 \text{ u.a.} = 0'33 \text{ Debyes (Dirección + y)}$$

$$\Delta\mu_z = 0'0482 \text{ u.a.} = 0'12 \text{ Debyes (Dirección + z)}$$

comparadas con los valores calculados para la estructura equivalente de los sistemas en ausencia de interacción. Esto indica una polarización de las cargas al formarse el dímero que se acusa sensiblemente en la dirección del eje XX', sobre el cual se encuentra el grupo O-H...O, y con el sentido ACEPTOR \rightarrow DADOR. También en la dirección YY' aparece un incremento apreciable, debido al aumento de población en el grupo metilo de la molécula dadora, que se encuentra situado en la dirección positiva de dicho eje.

En la tabla II-36 aparecen las componentes orbitales del momento dipolar para los monómeros y el dímero respecto al sistema de referencia de este último. Hemos separado las contribuciones orbitales del dador y aceptor de acuerdo a la localización de cada OM y con objeto de hacer más patentes las polarizaciones encontradas.

Podemos ver que los OM más polarizados son el 5A', 6A', 7A' y 4A'. De estos orbitales, como ya hemos podido ver anteriormente, el 5A' y 7A' son los que mayor contribución aportan al puente de hidrógeno. Por una parte, el 5A', sitúa su centro de gravedad de cargas (Figura II-V) en el enlace CO del metanol, aunque bastante próximo al oxígeno dado su elevado porcentaje de participación y, por otro lado, el 7A' es el OM que alberga los pares libres del oxígeno. Los OM 4A' y 6A' nos informan sobre las repercusiones de la formación del puente de hidrógeno en el grupo metilo y enlace C-O, respectivamente.

Como podemos observar en la tabla II-36, con la formación del puente, aparece una fuerte polarización hacia la zona positiva del eje de las XX', en la molécula dadora, del OM 5A' y como consecuencia de la cual, aumenta la población en el átomo de oxígeno.

Podemos ver también, que los OM que contribuyen, con especial carácter al enlace OH en la molécula dadora, y los de los pares libres tanto en la aceptoras como la dadora, son los que se encuentran más

COMPONENTE X						
OM	ACCEPTOR			DADOR		
	MONOMERO	DIMERO	Δ^a	MONOMERO	DIMERO	Δ
1A'	-6'4405	-6'4404	0'900	3'6133	3'6134	0'000
2A'	-10'2452	-10'2451	0'000	5'3574	5'3574	0'000
3A'	-7'2914	-7'1267	-0'165	3'3238	3'2484	0'075
4A'	-10'0055	-9'8324	-0'173	5'0451	4'9753	0'070
5A'	-8'4533	-7'5882	-0'865	3'8496	-0'3427	4'192
1A''	-9'7453	-9'2482	-0'497	4'4794	4'5061	-0'026
6A'	-8'3348	-5'0995	-3'235	5'5861	2'8471	2'799
7A'	-7'7367	-4'2999	-3'437	4'6668	3'8138	0'353
2A''	-8'1557	-8'1774	0'022	3'8928	3'8376	0'055
COMPONENTE Y						
1A'	-0'0002	-0'0002	0'000	0'0007	0'0007	0'000
2A'	0'6259	0'6259	0'000	5'1041	5'1042	0'000
3A'	-0'1041	-0'0960	-0'200	0'8184	0'8403	-0'022
4A'	0'5139	0'5287	-0'015	4'6867	4'7311	-0'044
5A'	0'0843	0'1654	-0'081	2'3737	1'4772	0'897
1A''	0'3107	0'4456	-0'135	4'1270	4'4012	-0'274
6A'	0'7079	1'4423	-0'734	3'0691	3'0081	0'061
7A'	0'3783	0'8068	-0'429	1'9563	1'5122	0'444
2A''	0'1002	0'1386	-0'038	2'0573	1'8057	0'252
COMPONENTE Z						
1A'	0'0001	0'0001	0'000	0'0000	0'0000	0'000
2A'	-3'7707	-3'7707	0'000	0'0000	0'0000	0'000
3A'	-0'1312	-0'1095	-0'022	0'0000	-0'0011	0'001
4A'	-3'3208	-3'2351	-0'086	0'0000	-0'0189	0'019
5A'	-1'2748	-1'0069	-0'268	0'0000	-0'6112	0'611
1A''	-2'5947	-2'3413	-0'253	0'0000	0'0034	0'003
6A'	-3'0345	-2'4663	-0'568	0'0000	-0'6483	0'648
7A'	-1'7670	-1'4322	-0'335	0'0000	-0'0660	0'066
2A''	-1'1690	-1'3097	0'140	0'0000	-0'0011	0'001

a) (monómero-dímero)

fuertemente polarizados. Es también de destacar, que aparece una apreciable polarización en la molécula dadora, (cuyas contribuciones orbitales z no poseen componente z en las moléculas sin interacción) en la dirección del eje ZZ' , posiblemente debida a las modificaciones orginadas en los hidrógenos del grupo metilo con la formación del puente.

III

TRATAMIENTO SEMIEMPIRICO

III.A.1. Introducción

El uso de los métodos semiempíricos facilita el estudio de sistemas relativamente grandes y por ello hemos decidido su empleo para poder abarcar una gama mas extensa de especies autoasociados. No obstante el grado de subjetividad con el que se elaboran las parametrizaciones de estos métodos hace que sus resultados deban tomarse con cierta precaución y las conclusiones, en algunos casos no puedan ser generalizadas. Otro defecto que poseen estos métodos es el de dar respuesta acertada a algunas magnitudes mientras que otras se obtienen con elevados errores.^{1,33}

La aplicación de los métodos semiempíricos en sistemas asociados por puentes de hidrógeno ha sido extenso, si bien el estudio de la autoasociación en el metanol solo ha sido tratada de forma parcial y buscando comportamientos dentro de una generalidad^{125,126,134,331-336}. La mayor parte de ellos emplean el método CNDO/2^{125,126,134,331,333,334} en la parametrización estandar o modificada, mientras que otros emplean INDO³³², EHMO^{125,126} o PCILO³³⁶.

Los resultados encontrados pueden resumirse en la siguiente forma.

Se pone de manifiesto de forma clara^{125,126,134,333} que el dímero cíclico de metanol es menos estable que el lineal, pues su energía de formación calculada es aproximadamente un 50% menor. Murthy, Davis y Rao¹²⁵ encuentran que el método EHMO no halla el mínimo para el dímero cíclico, mientras que CNDO/2 da una distancia R(O-O) de 2'1Å, con una energía de enlace de hidrógeno de 1'7 kcal/mol. Tanto el método EHMO como CNDO/2 dan una distancia de equilibrio R(O-O), para el dímero lineal, de 2'8 y 2'6 Å respectivamente, y una energía por enlace de hidrógeno, que en el caso del EHMO es bastante menos realista (1'3 kcal/mol) que en el del CNDO/2 (6.46 kcal/mol), teniendo en cuenta que los resultados experimentales¹⁵ dan una distancia R(O-O) aproximadamente igual a 2'66 Å y una energía de enlace de hidrógeno de ~ 6 kcal/mol. Por otra parte, Hoyland y Kier¹³⁴ también encuentran una energía para el dímero lineal bastante próxima al valor experimental y algo superior a Murthy y colaboradores: -6'52 kcal/mol. Este dímero, con una distancia R_{O-O} de 2'53 Å también lo hallan mas estable que el cíclico ($\Delta E = 2'55$ kcal/mol). Una optimización de parámetros intermoleculares los lleva, no obstante, a predecir una geometría para el dímero cíclico que la reseñamos en la figura III-I.

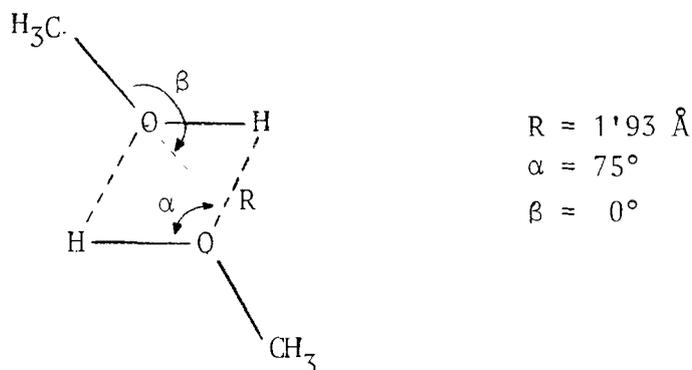


FIGURA III-I

Un reducido estudio del trímero¹²⁵ y del tetrámero¹³⁴ predicen su estabilidad y la concordancia de los resultados CNDO/2 con los experimentales. Se destaca también en estos trabajos la pequeña transferencia de carga desde la molécula dadora a la aceptora^{125,126,134,333} y la propiedad de no aditividad de la energía con la formación de las especies sucesivas.

Pese a los buenos resultados energéticos que proporciona el método CNDO/2, cuando queremos estudiar propiedades vibracionales no encontramos una respuesta aceptable. Así, las constantes de fuerza calculadas mediante CNDO/2 pueden llegar a dar errores de hasta el 150%^{144,145,152,153}

Resumiendo, los estudios semiempíricos realizados sobre el metanol y sus especies asociadas son relativamente escasos a pesar de la importancia que estos sistemas poseen, sobre todo desde el punto de vista estructural y vibracional. En este último caso, ninguno de los métodos empleados anteriormente (EHMO y CNDO/2) da una respuesta realista y aceptable.

Por otra parte, los estudios realizados no profundizan lo suficiente en fenómenos tan importantes como la transferencia de carga y la no aditividad de la energía, quedándose reducidos a un estudio de estabilidades relativas entre pequeños asociados y a una descriptiva sobre el comportamiento de las poblaciones electrónicas.

MINDO/3¹⁵⁵ figura entre los métodos semiempíricos más difundidos y utilizados últimamente y proporciona valores muy aceptables para los calores de formación, momento dipolar y las geometrías de equilibrio en las moléculas¹⁵⁶. También otra magnitud que satisfactoriamente puede ser comparada con la experimental es la frecuencia de vibración, según un amplio estudio de Dewar y Ford¹⁴⁷. Precisamente para nuestro trabajo necesitamos un método que proporcione buenas geometrías de equilibrio, ya que estudiamos la estructura de las especies presentes y hemos de optimizar los parámetros

intermoleculares. Además, una distribución de cargas que proporcione un buen momento dipolar, puede suponerse en principio, dará una razonable respuesta a la hora de estudiar las intensidades absolutas y las interacciones entre sistemas, sobre todo cuando en estas interacciones predominan las del tipo electrostático, cual es nuestro caso. Finalmente, es de esperar que una buena función energía, dará una constante de fuerza y frecuencia bastante realistas.

III.A.2. Geometría

Para efectuar la elección de la mejor geometría monomérica, vamos a tener en cuenta la respuesta para las siguientes magnitudes:

Distancias de enlace
Ángulos de enlace
Calores de formación
Momento dipolar

Podemos distinguir cuatro casos a la hora de estudiar el metanol con el método MINDO/3.

A) Geometría optimizada por el método MINDO/3 empleando el proceso de optimización de Davidon-Fletcher-Powell.³³⁷⁻³³⁹

La geometría optimizada se consigue obligando al programa a realizar el proceso de optimización para la hipersuperficie de potencial variando todos los ángulos, distancias de enlace y ángulos diedros. Los valores finales son independientes de los valores dados a los parámetros inicialmente. De todas formas hemos empleado los valores aconsejados por POPLE y SEGAL^{130,131} para CNDO/2.

Los valores encontrados aparecen en la tabla III-1.

Podemos observar:

1) Que la distancia C-O se subestima en aproximadamente $0'1 \overset{\circ}{\text{Å}}$ al compararla con el valor experimental²⁸⁷ (un 8% aproximadamente).

2) El valor de la distancia O-H, es bastante semejante al valor experimental por lo que puede darse por aceptable.

3) También las distancias C-H difieren del valor experimental, pero en este caso se obtiene una sobreestimación (error = 3%). A pesar de todo, puede considerarse un valor aceptable.

4) El ángulo COH es también comparable, dado que el valor experimental, $108' 53^\circ$, se diferencia tan solo en 2° del valor calculado.

5) También la diferencia entre el calor de formación obtenido, $-50' 65 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, y el experimental $-47' 96^{340} \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, es algo acusada, no obstante el

TABLA III-1

RESULTADOS MINDO/3 PARA DIVERSAS GEOMETRIAS DEL MONOMERO^a
DE METANOL

PARAMETRO	MODELO	A	B	C	D	EXPTAL ^g
r (C1-H4) ^b		1'118	1'112	1'094	1'095	1'094
r (C1-O2)		1'340	1'429	1'429	1'433	1'429
r (O2-H3)		0'951	0'951	0'9451	0'991	0'9451
∠ (H4-C1-O2) ^c		107'78	107'25	108'63	107'7	108'63
∠ (C1-O2-H3)		110'80	106'69	108'53	103'8	108'53
∠ α ^d		4'74	3'63	3'27	0	3'27
H _F ^e		-50'65	-46'81	-45'66	-28'70	-47'96 ^h
μ ^f		1'484	1'70	1'71	1'68	1'70 ⁱ

a) Según los modelos descritos en la sección III A.2

b) En Å

c) En grados

d) $Til = \frac{1}{3} [(H5-C1-O2) + (H6-C1-O2) - 2 (H4-C1-O2)]$

e) En kcal/mol

f) En Debyes

g) Veáanse referencias: 287-291

h) Ref. 340

i) Ref. 292

porcentaje de error es menor debido a que se manejan magnitudes mayores: 4%.

A la vista de lo anteriormente expuesto, podemos resaltar que la mayor divergencia que presenta el cálculo es el de la distancia CO, y que además esta divergencia es tan acusada, que puede representar un motivo de error a la hora de evaluar el momento dipolar, pese a que la distribución de cargas en la molécula sea adecuada. Efectivamente, el valor del momento dipolar calculado, 1'48D, difiere del valor experimental, 1'70D²⁹², en aproximadamente 0'22D., esto es, se calcula con un error de un 20%.

B) Geometría optimizada por el método MINDO/3 empleando el proceso de optimización de DFP manteniendo fija la distancia C-O al valor experimental.

Se efectúan diversos cálculos para distintos valores del enlace CO encontrándose las mejores condiciones para la distancia 1'429 Å valor que concuerda con el experimental, anteriormente aludido²⁸⁷.

Empleando esta técnica, con objeto obtener una mas aceptable distancia CO y un mejor momento dipolar, encontramos los resultados que aparecen en la tercera columna de la tabla III-1.

Podemos observar lo siguiente:

1) La geometría encontrada por MINDO/3 a la distancia fija $d_{CO}=1.429 \text{ \AA}$ presenta un acuerdo excelente al ser comparada con los resultados experimentales.

2) El momento dipolar calculado coincide exactamente con el valor del momento dipolar experimental, 1'7 Debyes.

3) La diferencia entre el calor de formación calculado y la encontrada para metanol monomérico experimentalmente es -1'16 kcal/mol, semejante a la encontrada para la optimización completa con MINDO/3 solo que en este caso es por defecto. (Para el caso aludido, el calor de formación era de -50'6, lo que da una diferencia de 2 kcal/mol).

Por tanto, podemos afirmar que este cálculo es concordante con los resultados experimentales.

C) Cálculo MINDO/3 empleando la geometría experimental y sin optimizar ningún parámetro.

Los resultados que hemos encontrado empleando esta geometría aparecen en la cuarta columna de la tabla III-1.

Como podemos observar, los resultados que se han encontrado empleando esta geometría, están también en bastante buen acuerdo con los

experimentales, por lo que podía constituir una aceptable geometría base para la formación de los asociados.

D) Cálculo MINDO/3 empleando una geometría obtenida anteriormente por cálculos ab initio y sin optimizar ningún parámetro.

La geometría ab initio elegida es la obtenida por Pople y col³⁴¹. empleando base mínima STO-3G.

Como podemos ver, aunque el valor del momento dipolar sea aceptable, el calor de formación es demasiado pequeño, y su error es casi del 70%.

A la vista de lo anteriormente expuesto concluimos que tanto la geometría experimental como la optimizada por MINDO/3 (manteniendo fija la distancia del enlace C-O al valor experimental) proporcionan resultados satisfactorios. Hemos adoptado la segunda (a la que llamaremos geometría MINDO/3) porque la concordancia obtenida es ligeramente superior y por el hecho de que el haber optimizado el resto de parámetros, al construir la geometría, esta será más consecuente con las restricciones derivadas de su parametrización.

Esto se pone de manifiesto examinando el valor proporcionado para el momento dipolar, que aparece en la tabla III-2, en la que se han incluido también, a título comparativo, los resultados que hemos obtenido con CNDO/2 para las geometrías MINDO/3 y experimental. La superioridad de MINDO/3 frente a CNDO/2 es notoria y se puede colegir que el haber considerado fijo el valor experimental la distancia de enlace C-O ha proporcionado una distribución de carga adecuada y un buen acuerdo con la experiencia.

Finalmente, en la tabla III-3 aparecen las energías orbitales obtenidas con geometría MINDO/3 y experimental, empleando MINDO/3 y CNDO/2. Si la comparamos, con la Ab Initio obtenida para geometría experimental, podemos constatar la superioridad de MINDO/3 frente a CNDO/2 en los OM ocupados, lo que se traduce en un valor para el potencial de ionización más acorde con el experimental (Tabla III-4)

TABLA III-2

DISTRIBUCION DE CARGAS Y MOMENTO DIPOLAR^a

METODO	ATOMO					μ_x	μ_y	μ_z	θ^b
	C1	O2	H3	H4	H5 (H6)				
MINDO/3 ^c	+0'380	-0'450	+0'240	-0'030	-0'070	-1'46	-0'87	1'7	55°35'
CNDO/2 ^c	+0'130	-0'240	+0'140	-0'001	-0'016	-1'67	-1'00	1'95	55°28'
CNDO/2 ^d	+0'130	-0'240	+0'140	+0'002	-0'015	-1'66	-0'99	1'93	55°55'
Exptal ^e	-	-	-	-	-	-1'44	-0'88	1'70	55°12'

a) En Debyes

b) Este ángulo aparece definido en la figura II-VI.

c) Geometría MINDO/3

d) Geometría experimental

e) Referencia 292

TABLA III-3

ENERGIAS ORBITALES^a

MINDO/3 (Geom.MINDO/3)	CNDO/2 (Geom.Exp.)	CNDO/2 (Geom.MINDO/3)	AB INITIO ^b (Geom.Exp.)
			-20' 53586
			-11' 28215
-1' 1418	-1' 5981	-1' 5988	-1' 35684
-0' 9074	-1' 1355	-1' 1289	-0' 93566
-0' 6188	-0' 8684	-0' 8722	-0' 68191
-0' 5482	-0' 8291	-0' 8214	-0' 62424
-0' 5068	-0' 7201	-0' 7158	-0' 58599
-0' 4505	-0' 6100	-0' 6124	-0' 49197
-0' 4160	-0' 5699	-0' 5704	-0' 44811
0' 0709	0' 2769	0' 2706	0' 26931
0' 1282	0' 2993	0' 2959	0' 36573
0' 1371	0' 3164	0' 3050	0' 37260
0' 1399	0' 3455	0' 3438	0' 38064
0' 1979	0' 3838	0' 3816	0' 46510

(a) Valores en u.a.(1 u.a.= 27'21161 e.v.)

(b) El cálculo AB INITIO se corresponde con la base BDZHF.

TABLA III-4

ENERGIAS MINDO/3 y CNDO/2

ENERGIA	MINDO/3 (Geom.Op.)	CNDO/2 (Geom Exp.)	CNDO/2 (Geom.MINDO/3)	EXPER.
Energía Total, ^a E	-497'620	-777'004	-776'979	-
Energía Rep.Nuclear ^a V(N)	542'868	685'588	681'890	-
Energía electrónica ^a V(E)	-1040'489	-1462'594	-1458'870	-
Calor de formación, ^b H _f ^o	-46'819	-	-	-47'96(298°) ^d
Energía de enlace, ^a E _e	-	47'675	-47'648	-
Potencial de Ionización, ^{a,c} PI	11'32	15'51	15'52	10'84 ^e

a) Valores en e.v.

b) Valores en kcal/mol

c) Valores calculados según el Teorema de Koopmans

d) E.S.Domalski, J.Phys.Chem.Ref.Data., 1(2), 221 (1972)

e) K.Watanabe, J.Chem.Phys., 26, 542 (1957)

III.A.3. Conformación

Con objeto de encontrar la conformación de mínimo contenido energético, a partir de la cual se construirán las especies autoasociadas, se han considerado las dos siguientes:

III.A.3.1 Conformación alternada.

En este caso, en ángulo diedro formado entre los dos pares de ángulos de enlace C1-O2-H3 H4-C1-O2 es de 180°. En la bibliografía se le asigna la mayor estabilidad²⁸⁵.

Así, Tel, Wolfe y Csizmadia¹⁷⁶, mediante un cálculo Ab Initio le encuentran una estabilidad de 1'59 kcal/mol., respecto de la otra conformación extrema. El valor experimental es de 1'07 kcal/mol²⁹².

III.A.3.2 Conformación eclipsada.

En este caso, el ángulo diedro anteriormente aludido es de cero grados. Encontrándose mayores repulsiones estéricas y por consiguiente menor estabilidad²⁸⁵. El estudio que hemos realizado para las dos conformaciones del metanol monomérico se ha extendido a los cuatro tipos de geometría ya discutidos. De esta forma hemos encontrado los resultados que aparecen en la tabla III-5.

TABLA III-5

RESULTADOS MINDO/3

I) Geometría optimizada totalmente por el método MINDO/3. (El valor dado corresponde al calor de formación).

Conformación eclipsada: -49'85099 kcal/mol

Conformación alternada: -50'65825 kcal/mol

Altura de la barrera de potencial: 0'8072 kcal/mol

II) Geometría experimental

Conformación eclipsada: -45'17656 kcal/mol

Conformación alternada: -45'66270 kcal/mol

Altura de la barrera de potencial: 0'48614 kcal/mol

III) Geometría ab initio¹⁰⁷

Conformación eclipsada: -24'45014 kcal/mol

Conformación alternada: -28'70831 kcal/mol

Altura de la barrera de potencial: 4'25817 kcal/mol

IV) Geometría obtenida optimizando todos los parámetros a excepción del enlace C-O. (1.429 Å) por el método MINDO/3

Conformación eclipsada: -46'17549 Kcal/mol

Conformación alternada: -46'81889 kcal/mol

Altura de la barrera de potencial: 0'6434 kcal/mol

Se observa una mayor estabilidad para la forma alternada en acuerdo con otros autores^{137,142,167,170-172} aunque la altura de la barrera no es satisfactoria.

III-B.1. Introducción

Dedicamos este apartado al estudio semiempírico de las especies autoasociadas de metanol. El objetivo es tratar de esclarecer cuales son las posibles especies presentes (desde el punto de vista energético) en fase gaseosa. La interacción entre las moléculas de metanol es mediante puente de hidrógeno y puede resultar muy representativa para determinar configuraciones en grupos de moléculas pequeñas en las que se da este tipo de enlace y ser un primer paso en el estudio de la estructura del metanol en fase líquida y sólida.

Experimentalmente se han empleado muchos métodos para estudiar estas interacciones entre moléculas de metanol en fase gaseosa¹⁰⁸⁻¹¹⁰. La teoría de orbitales moleculares se ha mostrado capaz de dar cuenta de este tipo de interacción molecular^{125,134,135,107,136,363} sobre todo en el caso del agua. Pretendemos en este apartado determinar las estabilidades relativas de las especies autoasociadas, para tratar de dar cuenta de algunas observaciones experimentales del metanol en fase gaseosa.

Hemos extendido el estudio hasta el tetrámero lineal y cíclico (Figuras III-II y III-III), incluyendo los diversos tipos de conformaciones optimizando los parámetros intermoleculares en el caso de las lineales y considerando ciclos planos en el caso de los cíclicos. La estructura del dímero cíclico corresponde a la propuesta por Morokuma y Pedersen²⁷³ para la molécula de agua y las estructuras del trímero y tetrámero cíclicos se han construido de acuerdo con los resultados experimentales de Coburn y Grunwald²⁵ (Fig. III-III) y teniendo en cuenta el modelo general de hibridación propuesto por Del Bene¹⁸⁹⁻¹⁹².

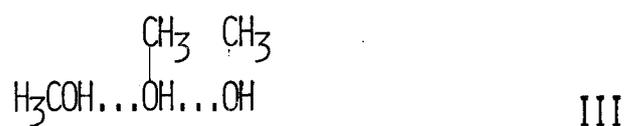
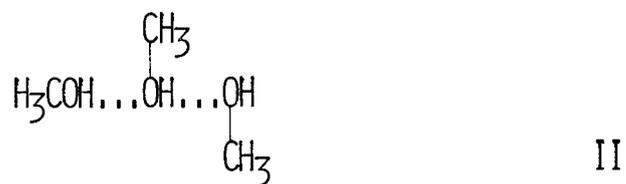
Las especies asociadas se forman manteniendo fija la geometría del monómero y optimizando los parámetros intermoleculares descritos en la figura II-IX. El proceso de optimización que hemos seguido para estos parámetros esta basado en el método de Davidson-Fletcher y Powell³³⁷⁻³³⁹ que lleva incorporado el método MINDO/5. El primer problema con el que nos encontramos a la hora de formar el dímero, empleando MINDO/3, es que proporciona una energía de enlace muy baja, del orden de 0.018 kcal/mol y una distancia R(O-O) muy elevada, 4'63 Å, frente al valor experimental 2'65 Å. Este hecho ya ha sido señalado anteriormente por nosotros¹⁵³ y por otros autores¹⁵².

POLIMEROS DE CADENA ABIERTA

A. DIMERO



B. TRIMEROS



C. TETRAMEROS

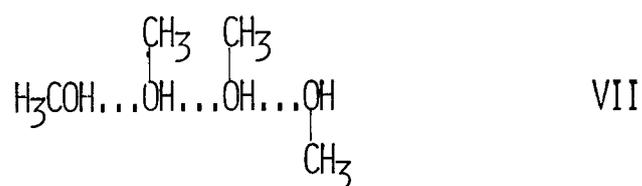
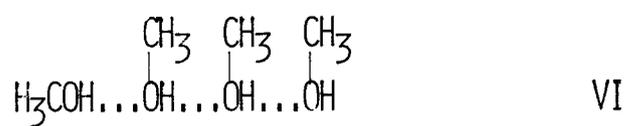
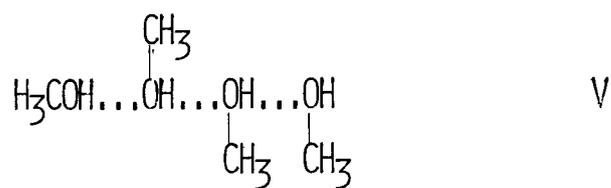
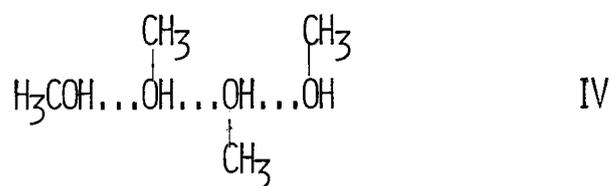
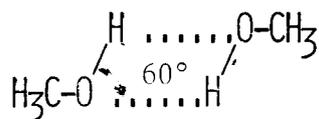


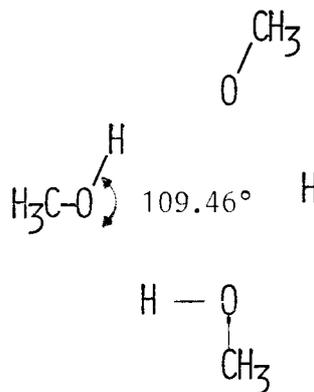
Figura III-II

POLIMEROS CICLICOS

A. DIMERO²⁴⁸



B. TRIMERO²⁴⁹



C. TETRAMERO²⁴⁹

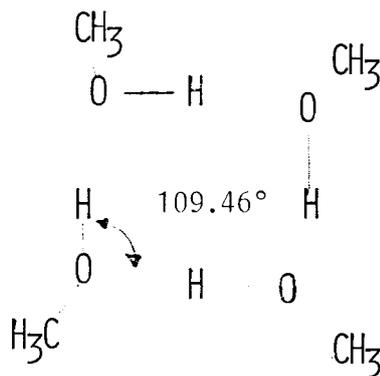


Figura III-III

La sobreestimación de la fuerza repulsiva para O-O da lugar a una desestabilización de la especie autoasociada. Silver¹⁵³ sugiere una modificación de la energía de repulsión core-core (expresión que es empírica en el método MINDO/3). De esta forma la densidad de carga permanecería inalterada y por tanto, las propiedades eléctricas, que sí son adecuadamente predichas para moléculas que presentan enlaces de hidrógeno.

En las figuras III-IV y III-V aparece esquematizado el proceso de optimización de la distancia O...H por MINDO/3. Puede observarse que, pese a que no encuentra mínimo, la disposición de los dos monómeros es similar a la que hallan Del Bene¹⁸⁹ y Curtiss^{194,195} en su cálculo STO-3G.

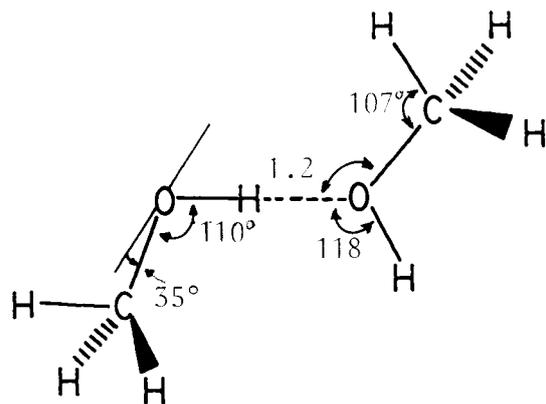
En la figura III-V aparece el dímero con la geometría inicial y la geometría final obtenida por MINDO/3.

Con objeto de aprovechar la buena geometría que puede proporcionar MINDO/3 y ver si el método responde de alguna forma a los procesos que tienen lugar con la formación del puente de hidrógeno, aunque no nos encontremos en "su" mínimo, hemos forzado a que la distancia O-O se mantenga fija e igual al valor experimental (2'65 Å). Esta decisión puede ser arbitraria, en principio, pero si para datos conocidos el comportamiento es adecuado, puede llevarnos a algunas conclusiones válidas.

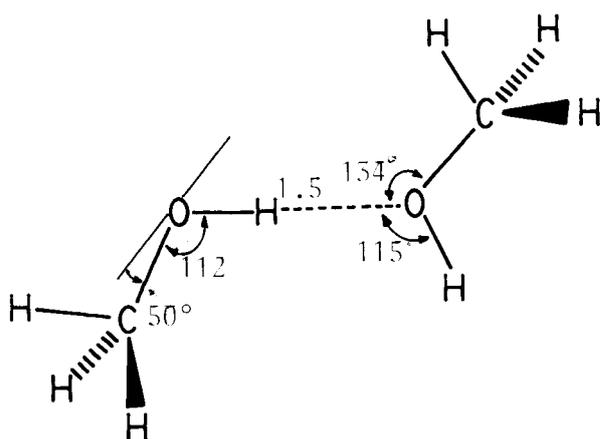
III.B.2. Energías y geometrías

En la tabla III-6 exponemos los resultados encontrados al optimizar con MINDO/3 los parámetros intermoleculares manteniendo fija la distancia R(O-O). Como puede verse el resultado es análogo al encontrado empleando otros métodos^{189,194,195} e incluso podíamos decir más realista, si se tiene como válido el modelo general de hibridación¹⁸⁹⁻¹⁹². Las propiedades encontradas para este dímero las resumimos a continuación.

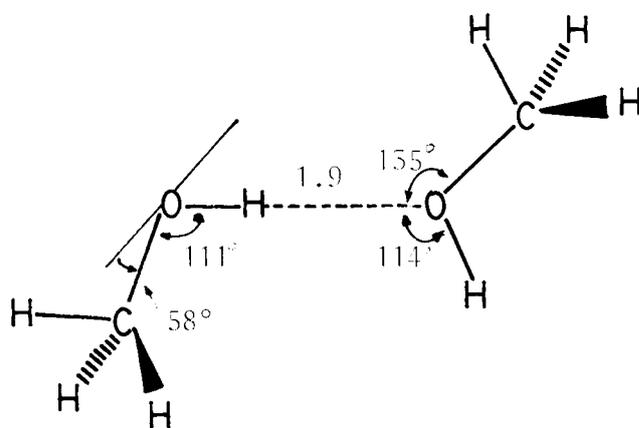
El calor de formación, Tabla III-7, después del proceso de optimización es de -79.2441 kcal/mol; excesivamente bajo debido a que no nos encontramos en el mínimo de la hipersuperficie para el parámetro R(O-O).



-57.86 Kcal/mol



-81.06 Kcal/mol



-91.51 Kcal/mol

FIGURA III-IV

FIGURA 111-V

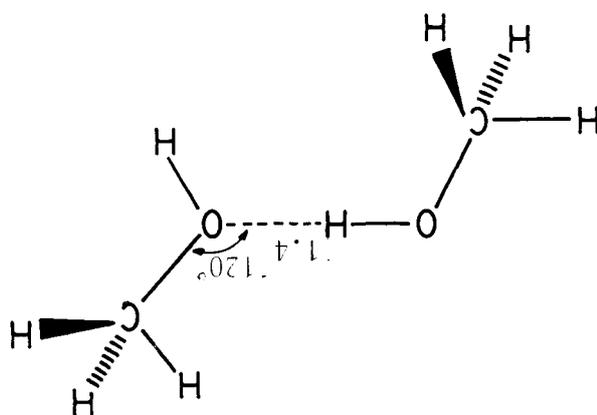
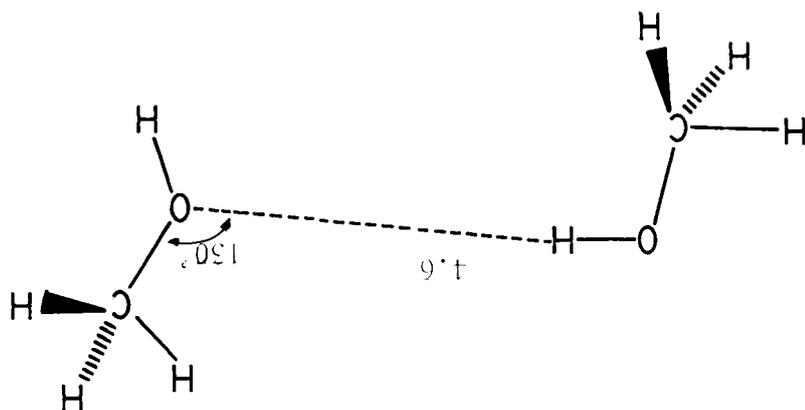


TABLA III-6

GEOMETRIAS

Parámetro	MINDO/3	STO-3G ¹⁸⁹	Exp ¹⁵
R, Å	2 '65	2 '74	2 '65
θ_1	50 '35	51 '90	
$\phi = \phi_1 + \phi_2$	175 '00	180 '00	
χ_1	0 '00	-1 '00	
χ_2	91 '00	85 '00	
θ_2	120 '12	132 '00	

TABLA III-7

ENERGIAS

	MINDO/3 (e.v.)	CNDO/2
Calor de formación ¹	-79 '2441	-----
Energía Electrónica	-2846 '9267	-3729 '4740
Energía Nuclear	1852 '3099	2175 '3880
Energía Total	-994 '616	-1554 '0860
Potencial de Ionización ²	10 '8833	-15 '0417

1. En kcal/mol

2. Calculado empleando el teorema de Koopsmans.

En la última columna aparecen los resultados encontrados por CNDO/2 empleando la geometría obtenida por MINDO/3.

Si bien este último método no da una energía de enlace de hidrógeno razonable, por los motivos aludidos anteriormente, el método CNDO/2 con la geometría obtenida por MINDO/3 sí proporciona muy buenos valores.

Así, considerando que la energía de enlace de hidrógeno viene dada por:

$$\Delta E = E_{\text{ASOCIADO}} - E_{\text{MONOMEROS}} = -1554'200 - 2(776'9792) = -5'58 \text{ kcal/mol.}$$

Valor muy próximo al experimental¹⁵ que es ~ 6 kcal/mol. Esto confirma la habilidad del método CNDO/2 para predecir las energías de enlace de

hidrógeno^{134,331-333,384} y la de MINDO/3 para la construcción de geometrias.

En lo que sigue, dada la incapacidad del método MINDO/3 para la predicción de energías de enlace de hidrógeno, emplearemos el método CNDO/2 y siempre sobre las geometrías MINDO/3 construidas por optimización de los parámetros intermoleculares.

En las tablas III-8 y III-9 aparecen los resultados que hemos encontrado para los diversos asociados del metanol. Como puede verse, las energías dadas por CNDO/2 son excelentes (lo cual implica que también lo son las geometrías MINDO/3) y no solo están de acuerdo con resultados previos sino que también se ajustan más a los resultados experimentales. En la tabla III-10 se hace un resumen sobre las conclusiones a las que podemos llegar con los valores encontrados. Especialmente podemos destacar que la energía de asociación del tetrámero cíclico coincide prácticamente con el valor experimental y que se aprecia un efecto de no aditividad de la energía que va haciéndose mas patente a medida que el asociado aumenta de rango. Así por ejemplo, ateniéndonos a la energía de estabilización del dímero lineal, que posee un puente de hidrógeno, el trimero LI, debería poseer una energía de estabilización de $-11'16$ kcal/mol, ya que está constituido por dos puentes de hidrógeno. Sin embargo, su energía de estabilización es de $-11'56$, es decir, $0'4$ kcal/mol mas estable. Para el caso del tetrámero lineal, este efecto es mas patente, pues de poseer $3(5'58) = 16'74$ presentan una energía de estabilización que va de $1'08$ a $1'26$ kcal/mol. Finalmente el tetrámero cíclico presenta una energía de estabilización en exceso de $1'00$ kcal/mol. Este efecto de no aditividad de la energía por enlace de hidrógeno puede decirse que es una consecuencia del fenómeno de transferencia de carga y de reestructuración electrónica que tiene lugar con la formación del puente. Las razones las aludiremos a continuación al estudiar la distribución de cargas.

En la tercera columna de la tabla III-9 podemos ver la energía por enlace de hidrógeno para las diversas especies estudiadas. Se puede observar que dentro de cada especie asociada, y a excepción del dímero cíclico, la variedad cíclica es siempre mas estable que la lineal, no existiendo gran diferencia entre los asociados lineales de una misma especie. Vemos que el tetrámero cíclico el asociado mas estable encontrado, con una energía de estabilización de $-23'32$ kcal/mol comparable a medidas experimentales¹¹⁰, que le asignan una estabilidad de

-23'73 kcal/mol.

En la tabla III-10 damos una relación de las proporciones de estabilización que hemos encontrado para las especies lineales y cíclicas. Para estas últimas adjuntamos datos encontrados anteriormente por otros autores empleando métodos Ab Initio en base mínima.

TABLA III-8

ESPECIE	ENERGIA ¹ MINDO/3	ENERGIA ¹ CNDO/2 (Geom.Op.MINDO)
MONOMERO	-497'620	-776'979
DIMERO L.	-999'617	-1554'200
DIMERO C.	-994'380	-1554'058
TRIMERO L.I.	-1491'610	-2331'438
TRIMERO L.II	-1491'609	-2331'436
TRIMERO C.	-1490'442	-2331'505
TETRAMERO L.I.	-1988'615	-3108'689
TETRAMERO L.II.	-1988'615	-3108'691
TETRAMERO L.III.	-1988'619	-3108'690
TETRAMERO L.IV.	-1988'611	-3108'697
TETRAMERO C.	-1987'930	-3108'937

1) Valores en e.v.

TABLA III-9

ESPECIE	ENERGIA POR ENLACE DE HIDROGENO ³		
	MINDO/3	CNDO/2 ²	E(Enlace) ¹
DIMERO L.	14'36	-5'58	-5'58
DIMERO C.	9'92	-1'16	-2'32
TRIMERO L.I.	14'41	-5'78	-11'56
TRIMERO L.II.	14'42	-5'75	-11'50
TRIMERO C.	18'59	-4'36	-13'09
TETRAMERO L.I.	14'33	-5'94	-17'82
TETRAMERO L.II.	14'33	-5'96	-17'88
TETRAMERO L.III.	14'30	-5'95	-17'85
TETRAMERO L.IV.	14'37	-6'00	-18'00
TETRAMERO C.	14'70	-5'88	-23'32

(1) $E_{\text{enlace}} = E(\text{monómero})_n - n \cdot E(\text{monómero})$. Según cálculos CNDO/2

(2) $E_{\text{enlace}}/n^{\circ}$ de enlaces de hidrógeno

(3) Valores en kcal/mol.

TABLA III-10

RESUMEN SOBRE LAS PROPIEDADES ENCONTRADAS PARA
LOS POLIMEROS DEL METANOL EMPLEANDO METODOS SEMIEMPIRICOS

Proporciones de estabilización: (DIMERO/TRIMERO/TETRAMERO)

POLIMEROS LINEALES: (): valores promedio

1/(2.07)/(3.20)

POLIMEROS CICLICOS:

{1 / 4.0 / 7.1}

{1 / 2.8 / 6.2}¹

{1 / 3.40 / 8.9}²

PREVISIONES:

1. Polímero mas estable. TETRAMERO CICLICO
2. Polímero menos estable: DIMERO CICLICO
3. La estabilidad aumenta a medida que aumenta el número de monómeros asociados (*)
4. Los valores obtenidos para la energía de enlace de hidrógeno concuerdan con los resultados experimentales.
5. Las geometrías optimizadas por MINDO/3, pese a la restricción de que $R=2.65 \text{ \AA}$, pueden considerarse aceptables dada la similitud de estos resultados con los hallados por otros autores, especialmente para el dímero lineal, cíclico y trímero, empleando el método CNDO/2⁴.

- (1) Polímeros ciclicos del agua. J.E. Del Bene, J.A. Pople, J.Chem.Phys. 52, 4858 (1970)
- (2) Polímeros del metanol. Cálculos AB INITIO empleando base STO-3G. L.A. Curtiss, J.Chem.Phys., 67(3), 1144 (1977)
- (3) Los puntos 1-4 estan de acuerdo con los resultados experimentales hallados sobre metanol en fase gaseosa mediante medidas de conductividad térmica: T.A. Renner, G.H. Kucera, M. Blander, J. Chem.Phys., 66(1), 177 (1977)
- (4) A.S.N. Murthy, R.E. Davis, C.N.R. Rao, Theoret.Chim.Acta(Berl.)13,81 (1969)
J.R. Hoyland, L.B. Kier, Theoret.Chim.Acta(Berl.) 15,1 (1969)
A.S.N. Murthy, S.N. Bhat, C.N.R. Rao, J.Chem.Soc.,(A), 1251 (1970)
- (*) Siendo mas estables los asociados cíclicos que los lineales, a excepción del dímero.

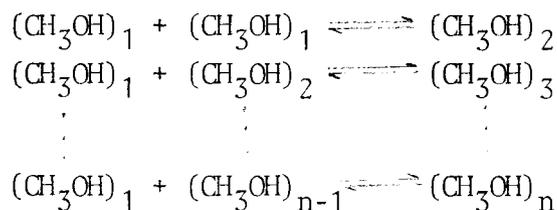
En la Tabla III-10A aparecen los calores de formación, energías libres y constantes de equilibrio para las diversas especies de acuerdo al modelo



y obtenidas según el procedimiento descrito en la sección II.B.3.

Puede apreciarse la elevada constante de equilibrio del dímero lineal frente a la del cíclico y las del trímero y tetrámero cíclicos frente a las correspondiente de las especies lineales. Estos resultados confirman lo dicho anteriormente (Tabla III-10) que las especies más estables son las cíclicas excepto en el caso del dímero.

Finalmente, hemos construido una tabla de gran valor informativo, sobre los diversos equilibrios que pueden darse de acuerdo al modelo de reacción

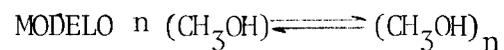


considerando tanto asociados cíclicos como lineales y teniendo en cuenta tan solo aquellos conformómeros que son más estables dentro de cada especie (Tabla III-10B). Podemos ver que el equilibrio monómero-dímero (casos 1 y 2) se encuentra mucho más desplazado en el caso del lineal que en el del cíclico, si a esto unimos que el equilibrio Dímero lineal \rightleftharpoons Dímero cíclico (caso 3) se ve más favorecido por el sentido inverso, dado que en ese caso ΔF° poseería un valor negativo, podemos afirmar que la casi totalidad del dímero se encuentra en forma lineal, encontrándose el cíclico como oligómero. Además, la pequeña cantidad de dímero cíclico que pueda existir reacciona para dar trímeros y tetrámeros preferentemente cíclicos (casos 6, 7, 11 y 12), equilibrios cuyas constantes son muy elevadas.

Por su parte el dímero lineal también interviene, aunque de forma moderada en la formación de trímeros (caso 5) y tetrámeros (caso 9) cíclicos. El trímero lineal pasa casi en su totalidad a trímero cíclico (caso 8) y tetrámero cíclico (caso 15). Por último, el tetrámero puede decirse que se encuentra en su totalidad en forma de tetrámero cíclico.

Resumiendo, podemos decir que las especies presentes que pueden

TABLA III-10A



ESPECIE	ΔE_{e1}^b	$\Delta E_{VIB}^{b,e}$	Δ^a	$\Delta H^{\circ b}$	$\Delta S^{\circ c, f}$	$\Delta F^{\circ b, g}$	$k^{d, h}$
DIMERO L	-5'58	4'5	-2'58	-3'66	-16'5	1'70	$7'19 \times 10^{-2}$
DIMERO C	-2'32	4'5	-2'58	-0'40	-16'5	4'96	$4'62 \times 10^{-4}$
TRIMERO L.I.	-11'56	9'0	-5'17	-7'73	-44'2	6'64	$3'43 \times 10^{-5}$
TRIMERO L.II	-11'50	9'0	-5'17	-7'67	-44'2	6'70	$3'12 \times 10^{-5}$
TRIMERO C	-13'09	9'0	-5'17	-9'26	-44'2	5'11	$3'66 \times 10^{-4}$
TETRAMERO L.I	-17'82	13'5	-7'75	-12'07	-81'0	14'26	$2'58 \times 10^{-10}$
TETRAMERO L.II	-17'88	13'5	-7'75	-12'13	-81'0	14'20	$2'83 \times 10^{-10}$
TETRAMERO L.III	-17'85	13'5	-7'75	-12'10	-81'0	14'23	$2'70 \times 10^{-10}$
TETRAMERO L.IV	-18'00	13'5	-7'75	-12'25	-81'0	14'08	$3'40 \times 10^{-10}$
TETRAMERO C	-23'32	13'5	-7'75	-17'57	-81'0	8'76	$1'29 \times 10^{-6}$

a) $\Delta = \Delta E_{\text{TRASLACIONAL}} + \Delta E_{\text{ROTACIONAL}} + \Delta(\text{pv})$

b) En Kcal/mol

c) En cal/mol^{°k}

d) En atm⁻¹

e) Cálculos basados en el número de grados de libertad de acuerdo a las vibraciones intermoleculares. Ref.107

f) El valor para el dímero ha sido tomado de la ref.108, para el trímero de la 92 y para el tetrámero de la 110.

g) Temperatura considerada: 325°k

h) $R = 1'9872 \times 10^{-3}$ kcal/mol^{°k}

EQUILIBRIOS PARA LAS ESPECIES AUTOASOCIADAS DEL METANOL ⁶

EQUILIBRIO	ΔE_{el}^a	ΔE_{VIB}^a	Δ^b	$\Delta H^{\circ a}$	$\Delta S^{\circ c}$	$\Delta F^{\circ a}$	k^d
1. $2CH_3OH \rightleftharpoons (CH_3OH)_2 L^e$	-5'58	4'5	-2'58	-3'66	-16'5	1'70	$7'19 \times 10^{-2}$
2. $2(CH_3OH) \rightleftharpoons (CH_3OH)_2 C$	-2'32	4'5	-2'58	-0'40	-16'5	4'96	$4'62 \times 10^{-4}$
3. $(CH_3OH)_2 L \rightleftharpoons (CH_3OH)_2 C$	3'26	0	0	3'26	0	3'26	$6'42 \times 10^{-3}$
4. $(CH_3OH)_2 L + CH_3OH \rightleftharpoons (CH_3OH)_3 L$	-5'97	4'5	-2'58	-4'05	-27'70	4'95	$4'67 \times 10^{-4}$
5. $(CH_3OH)_2 L + CH_3OH \rightleftharpoons (CH_3OH)_3 C$	-7'52	4'5	-2'58	-5'60	-27'70	3'40	$5'15 \times 10^{-3}$
6. $(CH_3OH)_2 C + CH_3OH \rightleftharpoons (CH_3OH)_3 L$	-9'25	4'5	-2'58	-7'33	-27'70	1'68	$7'47 \times 10^{-2}$
7. $(CH_3OH)_2 C + CH_3OH \rightleftharpoons (CH_3OH)_3 C$	-10'79	4'5	-2'58	-8'87	-27'70	0'13	$8'17 \times 10^{-1}$
8. $(CH_3OH)_3 L \rightleftharpoons (CH_3OH)_3 C$	-1'55	0	0	-1'55	0	-1'55	11'0
9. $2(CH_3OH)_2 L \rightleftharpoons (CH_3OH)_4 C$	-12'38	4'5	-2'58	-10'46	-48'00	5'14	$3'51 \times 10^{-4}$
10. $2(CH_3OH)_2 L \rightleftharpoons (CH_3OH)_4 L$	-6'85	4'5	-2'58	4'93	-48'00	10'67	$6'67 \times 10^{-8}$
11. $2(CH_3OH)_2 C \rightleftharpoons (CH_3OH)_4 L$	-13'40	4'5	-2'58	-11'48	-48'00	4'12	$1'69 \times 10^{-3}$
12. $2(CH_3OH)_2 C \rightleftharpoons (CH_3OH)_4 C$	-18'93	4'5	-2'58	-17'01	-48'00	-1'41	8'91
13. $(CH_3OH)_2 L + (CH_3OH)_2 C \rightleftharpoons (CH_3OH)_4 L$	-10'12	4'5	-2'58	-8'20	-48'00	7'40	$1'06 \times 10^{-5}$
14. $(CH_3OH)_2 L + (CH_3OH)_2 C \rightleftharpoons (CH_3OH)_4 C$	-15'66	4'5	-2'58	-13'74	-48'00	1'86	$5'59 \times 10^{-2}$
15. $(CH_3OH)_3 L + CH_3OH \rightleftharpoons (CH_3OH)_4 C$	-11'99	4'5	-2'58	-10'07	-36'80	1'89	$5'37 \times 10^{-2}$
16. $(CH_3OH)_3 L + CH_3OH \rightleftharpoons (CH_3OH)_4 L$	-6'46	4'5	-2'58	-4'54	-36'80	7'42	$1'02 \times 10^{-5}$
17. $(CH_3OH)_3 C + CH_3OH \rightleftharpoons (CH_3OH)_4 C$	-10'45	4'5	-2'58	-8'53	-36'80	3'43	$4'91 \times 10^{-3}$
18. $(CH_3OH)_3 C + CH_3OH \rightleftharpoons (CH_3OH)_4 L$	-4'91	4'5	-2'58	-2'99	-36'80	8'96	$9'32 \times 10^{-7}$
19. $(CH_3OH)_4 L \rightleftharpoons (CH_3OH)_4 C$	-5'53	0	0	-5'53	0	-5'53	5267'47

a) En Kcal/mol ; b) $\Delta = \Delta E_{tras.} + \Delta E_{rot.} + \Delta(pv)$; c) En cal/mol.°K ; d) En atm⁻¹ ; e) Especie lineal: L ; Especie cíclica : C ; f) Véanse notas de la tabla III-10A

proponerse, de acuerdo a los cálculos que hemos realizado, son las siguientes:

- . MONOMERO
- . DIMERO LINEAL
- . TRIMERO CICLICO
- . TETRAMERO CICLICO

encontrándose como oligómeros los restantes; es decir el dímero cíclico el trímero lineal (en mayor cantidad) y el tetrámero lineal.

III.B.3. Energías orbitales

La autoasociación origina una variación energética de los orbitales moleculares originales de cada monómero implicado. Así, encontramos que los orbitales de la molécula que actúa como aceptor de protones se estabilizan disminuyendo en su energía (Figura III-VI). Por el contrario, los correspondientes a la molécula dadora aumentan en energía. Este fenómeno ya ha sido señalado anteriormente por otros autores en interacciones dador-aceptor de sistemas con capas completas³⁸⁴⁻³⁸⁵. Este es un factor fundamental para distinguir entre una normal formación de enlace covalente (en donde todos los OM aumentan en energía) y la formación de un enlace intermolecular entre especies que poseen todas las capas completas.

Es importante destacar que este aumento o disminución no es constante, sino que va disminuyendo en magnitud a medida que la cadena se va haciendo más grande, convergiendo hacia un valor límite de energía.

III.B.4. Distribución de cargas

En la figura III-VII aparecen las distribuciones de carga obtenidas por los métodos CNDO/2 y MINDO/3 para cada uno de los asociados lineales estudiados.

Podemos ver:

1º) Al formarse el dímero se produce una transferencia de carga, desde la molécula aceptora de protones a la dadora, de $0'011 e_0$ para MINDO/3 y $0'017 e_0$, para CNDO/2. Ambos métodos dan una respuesta análoga. El orden de magnitud de esta transferencia de carga es el mismo que el obtenido mediante cálculos Ab Initio en base mínima¹⁸⁹. Esta transferencia de carga origina un aumento apreciable en el oxígeno de la molécula dadora y una disminución de la carga del hidrógeno libre (monomérico o no enlazado) de la molécula aceptora. Esto es lo que induce a afirmar que la formación de un nuevo puente de hidrógeno a través de cualquiera de estos dos átomos producirá una energía de estabilización más alta que la que se ha puesto en juego para la formación del dímero, ya que la energía electrostática será superior. Esta puede ser la razón de la presencia de una no aditividad de la energía de estabilización como igualmente hemos indicado al estudiar el dímero en la Sección II. Vemos que pese a las restricciones de los métodos semiempíricos usados, su respuesta es tan adecuada como la que se obtiene mediante un método Ab Initio. Incluso podemos decir que superan a cálculos STO-3G ya que hacen patente un aumento de la carga en el oxígeno dador que no se aprecia en cálcu

CARGAS NETAS Y TRANSFERENCIAS DE CARGA

MINDO/5

CNDO/2

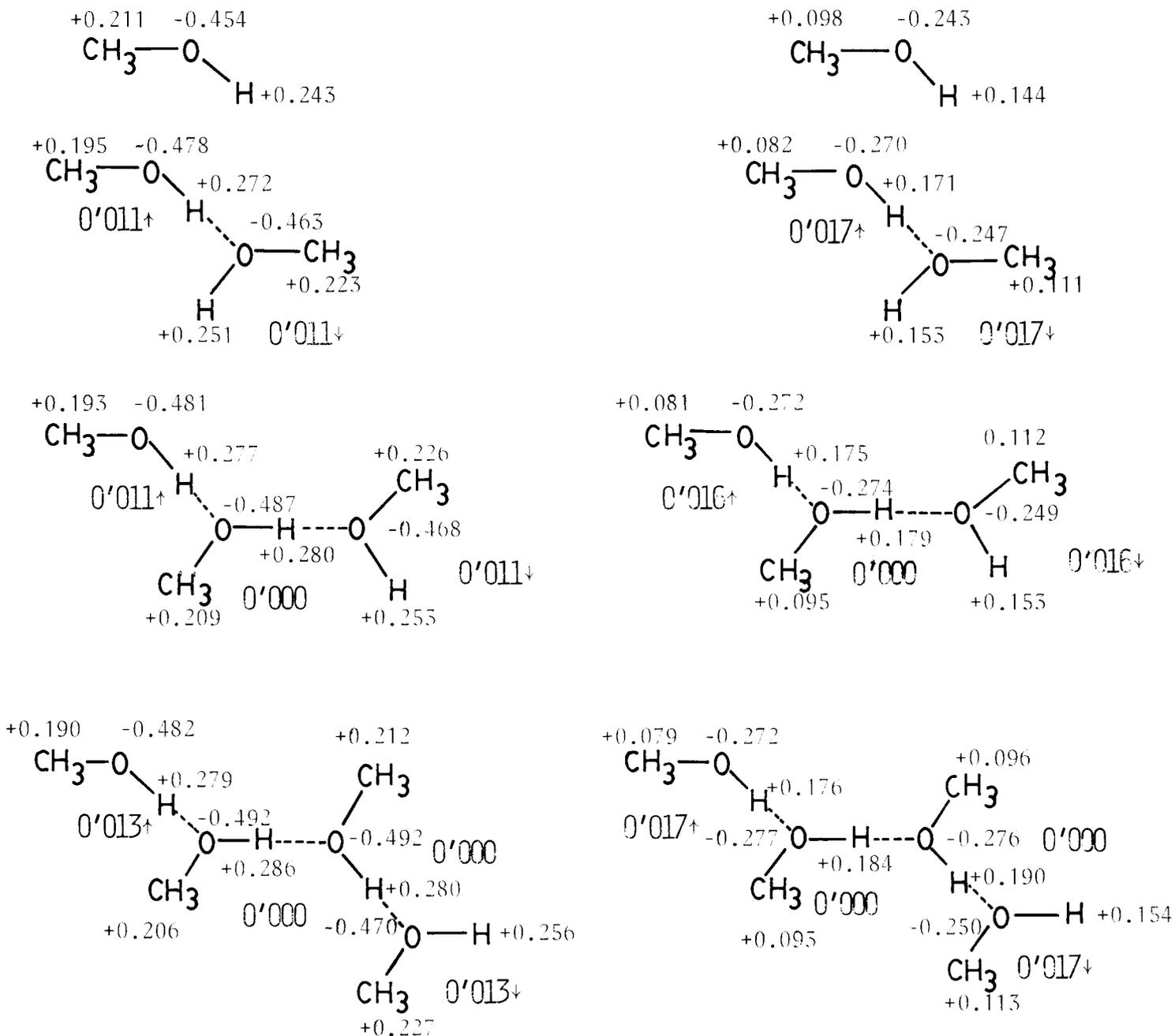


FIGURA III-VI

los en base mínima¹⁸⁹ pero que sin embargo sí se hacen patentes en bases mas completas²⁷³. El hidrógeno que forma puente se hace mas positivo en ambos métodos, respondiendo asi a una tónica general en todos los trabajos teóricos sobre el puente de hidrógeno.

Finalmente, podemos decir que también en el grupo metilo se aprecia una variación de la carga, haciendose menos positivo el de la molécula dadora y mas positivo el de la aceptora, al igual que encuentran otros autores¹⁸⁹ y según vimos en la Sección II.

2°) Con la introducción de otro monómero para formar el trímero se produce (Figura III-VII) una nueva transferencia de carga que partiendo del grupo aceptor final se localiza en el grupo dador inicial de cadena quedando neutro el metanol central que se comporta como aceptor y dador. Este comportamiento es análogo en ambos métodos.

Se observa que el nuevo hidrógeno que forma puente se carga más positivamente que en el dímero, debido a que ya la carga que poseía al formar el puente era más elevada que en el monómero.

Si seccionamos al trímero como constituido por tres monómeros, uno eminentemente dador, que es el que acumula la carga transferida, otro central, que es dador y aceptor, y que ni acepta ni transfiere carga y finalmente uno que es aceptor, podemos resumir los efectos que se originan de la siguiente forma:

- a) El primero de ellos, respecto del monómero libre, disminuye en la carga soportada por el grupo metilo; aumenta la carga negativa del oxígeno y finalmente aumenta la carga positiva del hidrógeno que forma puente.
- b) El metanol dador-aceptor se puede decir que mantiene la carga en el grupo metilo, si bien se hace un poco menor; aumenta la carga en el oxígeno, y también la del hidrógeno.
- c) Finalmente, el metanol aceptor hace más positivo el grupo metilo y, al igual que en los casos anteriores, aumenta la carga en el oxígeno e hidrógeno.

Si lo vemos desde el punto de vista de la asociación de un dímero ya formado con otro monómero, este último se comporta de forma análoga al monómero aceptor del dímero, mientras que se produce una mayor descentralización de cargas en el dímero dador, que se hacen más negativas en el oxígeno y más positivas en los hidrógenos.

3°) En la figura III-VIII aparecen los resultados encontrados por MINDO/3 para los diversos grupos O-H de las especies asociadas. Se vé

claramente cómo a medida que aumenta el tamaño de la especie asociada aumenta la carga en los átomos terminales que potencian la formación de un nuevo puente de hidrógeno y cómo los ya formados se refuerzan con

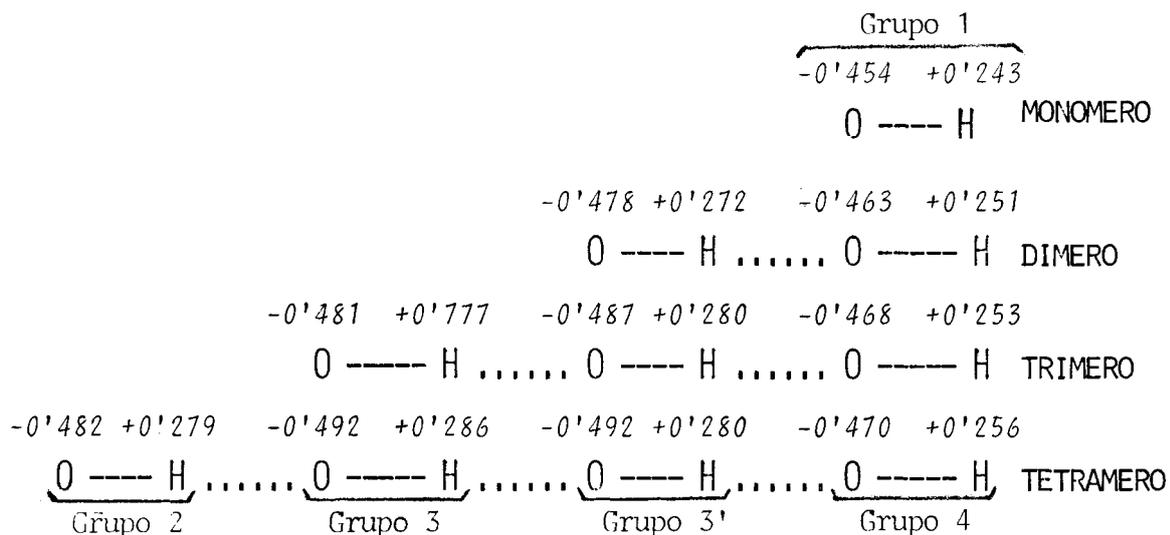


Figura III-VIII

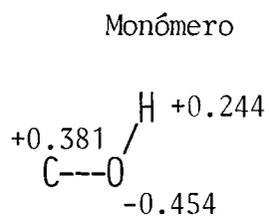
una mayor diferencia de cargas. Esta es la cooperatividad en la asociación que se pone de manifiesto en la no aditividad de la energía de estabilización.

4°) Finalmente, para una mayor claridad, en las tablas III-11 y III-12 aparecen las distribuciones de carga para los diversos asociados según los grupos O-H que se pueden dar en las especies asociadas y en donde podemos ver cómo los asociados cíclicos, a excepción del dímero, presentan una mayor diferencia de cargas entre los átomos formadores del puente de hidrógeno, lo cual les da una mayor estabilidad en la asociación en comparación con los lineales. La razón de este hecho podemos verla en las tablas III-11 y III-12. Todos los asociados lineales poseen un solo grupo O-H, el cual posee las propiedades de aceptor-dador. Este grupo es el que aparece con una mayor polarización de cargas en los lineales, como puede verse en las tres columnas finales de las tablas aludidas, lo cual lo caracteriza como el que origina enlaces de hidrógeno mas fuertes^{32,5, 27,6}. Así pues, si en un tetrámero lineal hay un grupo O-H dador, otro aceptor y dos dador-aceptor, en un tetrámero cíclico hay cuatro grupos O-H, dador-aceptor lo cual justifica el hecho de que este último sea el más estable. Además a medida que aumenta la cadena, más se refuerzan estos grupos, y por consiguiente más estable se hace la es-

DISTRIBUCION DE CARGAS Y MOMENTO DIPOLAR

RESULTADOS MINDO/3

A) POLIMEROS LINEALES



123

	C	O	H	C	O	H	C	O	H
$(CH_3OH)_2$	+0.379	-0.463	+0.251	+0.390	-0.478	+0.272			
$(CH_3OH)_3$	+0.380	-0.468	+0.254	+0.391	-0.481	+0.277	+0.388	-0.487	+0.280
$(CH_3OH)_4$	+0.381	-0.470	+0.255	+0.392	-0.483	+0.279	+0.390	-0.491	+0.285

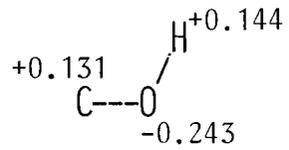
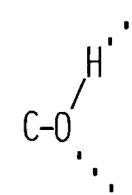
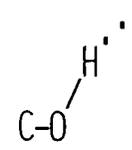
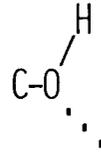
B) POLIMEROS CICLICOS

	C	O	H
$(CH_3OH)_2$	+0.381	-0.471	+0.267
$(CH_3OH)_3$	+0.381	-0.484	+0.289
$(CH_3OH)_4$	+0.389	-0.496	+0.291

DISTRIBUCION DE CARGAS Y MOMENTO DIPOLAR

RESULTADOS CNDO/2

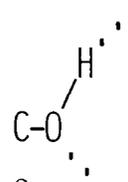
A) POLIMEROS LINEALES



Monómero

	C	O	H	C	O	H	C	O	H
$(\text{CH}_3\text{OH})_2$	+0.132	-0.247	+0.152	+0.134	-0.270	+0.171			
$(\text{CH}_3\text{OH})_3$	+0.132	-0.249	+0.153	+0.134	-0.272	+0.172	+0.135	-0.274	+0.179
$(\text{CH}_3\text{OH})_4$	+0.132	-0.250	+0.154	+0.134	-0.273	+0.173	+0.135	-0.276	+0.183

B) POLIMEROS CICLICOS



	C	O	H
$(\text{CH}_3\text{OH})_2$	+0.131	-0.255	+0.160
$(\text{CH}_3\text{OH})_3$	+0.131	-0.275	+0.185
$(\text{CH}_3\text{OH})_4$	+0.134	-0.279	+0.186

pecie.

El dímero cíclico presenta anomalías en este caso que se justifican claramente por los resultados experimentales^{2 5}. El enlace es mas estable si el O-H dador es colineal con el orbital ocupado por el par libre del átomo aceptor, cosa que no ocurre en el dímero cíclico.

En la tabla III-13 se dan los momentos dipolares encontrados para las especies estudiadas.

TABLA III-13
MOMENTOD DIPOLARES (En Debyes)

	<u>MINDO/3</u>	<u>CNDO/2 (Geom.Op.MINDO)</u>
MONOMERO	1.70 (1.71) ¹	1.95
DIMERO L.	3.25	3.66 (3.20) ²
DIMERO C.	0.00	0.00
TRIMERO L.I	3.97	4.40
TRIMERO L.II	3.96	4.37
TRIMERO C.	0.00	0.00
TETRAMERO L.I	4.70	5.17
TETRAMERO L.II	5.65	6.30
TETRAMERO L.III	4.80	5.30
TETRAMERO L.IV	3.82	4.13
TETRAMERO C.	0.00	0.00

(1) "Tables of experimental dipole moments" A.L.McClellan,
W.H.Freeman & Company, San Francisco 1963, pp 46.

(2) H.Morita, S.Nagakura; Theoret.Chim.Acta (Berl.) 27, 325 (1972)

IV

ESTUDIO DE LA VIBRACION DE TENSION DEL GRUPO O-H

IV. A. MODELO

IV.A.1. Localización de la energía

IV.A.1.A. Definición.

En función de las coordenadas simétricas, la energía potencial se escribe como³⁴²

$$2V = \underline{S}' \underline{F} \underline{S} \quad (4.1)$$

siendo \underline{S} el vector columna de coordenadas internas simétricas:

$$\underline{S} = \underline{L} \cdot \underline{Q} \quad (4.2)$$

donde \underline{L} es una matriz no ortogonal que conecta las coordenadas normales \underline{Q} con las simétricas \underline{S} , y \underline{F} viene dada en función de la matriz de constantes de fuerza, \underline{f} , por la expresión :

$$\underline{F} = \underline{U} \underline{f} \underline{U}' \quad (4.3)$$

siendo \underline{U} la matriz que relaciona a las coordenadas internas de desplazamiento, \underline{R} y las coordenadas simétricas, esto es:

$$\underline{S} = \underline{U} \underline{R} \quad (4.4)$$

Los elementos de la matriz \underline{L} son los componentes de los vectores propios de la matriz $\underline{G} \underline{F}$ de Wilson, en donde \underline{G} satisface la relación:

$$\underline{L} \underline{L}' = \underline{G} \quad (4.5)$$

y por tanto

$$\underline{L}^{-1} \underline{G} \underline{F} \underline{L} = \underline{\Lambda} \quad (4.6)$$

siendo $\underline{\Lambda}$ una matriz diagonal constituida por los valores propios λ_k de $\underline{G} \underline{F}$, que están relacionados con las frecuencias propias de vibración, ν_k , expresadas en cm^{-1} por :

$$\lambda_k = 4 \pi^2 c^2 \omega_k^2 \quad (4.7)$$

Para una vibración caracterizada por λ_k , la energía potencial se escribe:

$$(2 V)_k = \lambda_k Q_k^2 \quad (4.8)$$

adoptando la hipótesis del campo de fuerzas de valencia (descrito por constantes de fuerza de valencia, de deformación y de interacción enlace-enlace, enlace-ángulo y ángulo-ángulo) y aceptando que es armónico; con lo que no se tiene en cuenta la energía de interacción entre las vibra-

ciones y entre vibraciones y rotación³⁴³.

Podemos transformar la ecuación (4.8) haciendo uso de la relación (4.1), ya que en forma explícita:

$$(2 V) = \sum_t \sum_s F_{ts} \cdot S_t \cdot S_s \quad (4.9)$$

y según la ecuación (4.2)

$$S_t = \sum_k L_{tk} \cdot Q_k \quad (4.10)$$

$$S_s = \sum_k L_{sk} \cdot Q_k$$

con lo que:

$$(2 V) = \sum_t \sum_s \sum_k F_{ts} L_{tk} L_{sk} Q_k^2 \quad (4.11)$$

y para la vibración caracterizada por λ_k

$$(2 V)_k = \sum_t \sum_s F_{ts} L_{tk} L_{sk} Q_k^2 \quad (4.12)$$

Si despreciamos los términos no diagonales de la matriz F

$$(2 V)_k \approx \sum_t F_{tt} L_{tk}^2 Q_k^2 \quad (4.13)$$

lo que equivale a que el término $F_{tt} L_{tk}^2$ sea el predominante en la expresión de $(2 V)_k$, en cuyo caso diremos que para la vibración k, la energía esta LOCALIZADA en $(2 V)_k$. La equivalencia de las ecuaciones (4.8) y (4.13) implica

$$\frac{\sum_t F_{tt} L_{tk}^2}{\lambda_k} \approx 1 \quad (4.14)$$

Si los términos $F_{tt} L_{tk}^2$, $F_{t't'} L_{t'k}^2$, $F_{t''t''} L_{t''k}^2$ fueran del mismo orden de magnitud en la expresión de $(2 V)_k$, (4.13), para una vibración k ($2 \leq k \leq n$), la energía estaría "repartida" entre varias coordenadas simétricas S_t , $S_{t'}$, $S_{t''}$, .

IV.A.1.B. Localización de la energía para las vibraciones del metanol

IV.A.1.B.1. *Campo de fuerzas de valencia.*

En la figura IV-I se indican los parámetros moleculares del metanol.

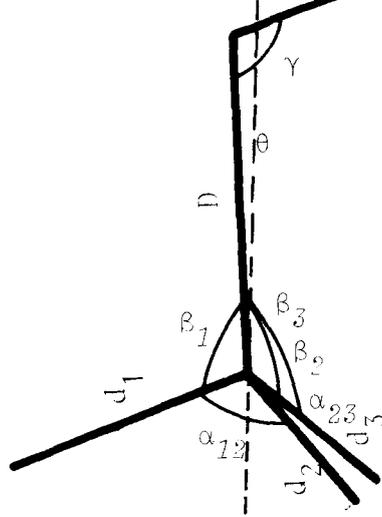


FIGURA IV-I

Las vibraciones de estos parámetros las denotamos del siguiente modo:

- Variaciones de las longitudes de enlace C1-H4, C1-H5 y C1-H6:

$$: \Delta d_1, \Delta d_2, \Delta d_3$$

- Variación de la longitud del enlace C1-O2 : ΔD

- Variación de la longitud del enlace O2-H3 : Δl

- Variación de los ángulos H4-C1-O2, H5-C1-O2 y H6-C1-O2 :

$$: \Delta \beta_1, \Delta \beta_2, \Delta \beta_3$$

- Variación de los ángulos H4-C1-H5, H5-C1-H6 y H6-C1-H4 :

$$: \Delta \alpha_{12}, \Delta \alpha_{23}, \Delta \alpha_{31}$$

- Variación del ángulo C1-O2-H3 : $\Delta \gamma$

$$\Delta Z = \frac{\Delta Z_{51} + \Delta Z_{61} - \Delta Z_{41}}{3}$$

siendo

$$\Delta Z_{51} = \text{ángulo diedro de los planos H5-C1-O2 y C1-O2-H3}$$

$$\Delta Z_{61} = \text{ángulo diedro de los planos H6-C1-O2 y C1-O2-H3}$$

$$\Delta Z_{41} = \text{ángulo diedro de los planos H4-C1-O2 y C1-O2-H3}$$

En su configuración de equilibrio, la molécula de metanol pertenece al grupo de simetría C_s y no posee más que un elemento de simetría, el plano σ que contiene a los átomos H4, C1, O2 y H3. Según que el signo quede o no invariante en una operación de simetría con respecto a este plano, designaremos a una coordenada simétrica o normal con A' o A'' respectivamente.

Si elegimos como coordenadas simétricas combinaciones lineales normalizadas y ortogonales de las coordenadas de desplazamiento³⁴³, obtenemos:

Tipo A'

$$S_1^{A'} = \frac{\Delta D}{1}$$

$$S_2^{A'} = \frac{1}{3} (\Delta d_1 + \Delta d_2 + \Delta d_3)$$

$$S_3^{A'} = \frac{1}{6} (\Delta \alpha_{12} + \Delta \alpha_{23} + \Delta \alpha_{31} - \Delta \beta_1 - \Delta \beta_2 - \Delta \beta_3)$$

$$S_4^{A'} = \Delta 1$$

$$S_5^{A'} = \Delta r$$

$$S_6^{A'} = \frac{1}{6} (2 \Delta d_1 - \Delta d_2 - \Delta d_3)$$

$$S_7^{A'} = \frac{1}{6} (2 \Delta \beta_1 - \Delta \beta_2 - \Delta \beta_3)$$

$$S_8^{A'} = \frac{1}{6} (2 \Delta \alpha_{23} - \Delta \alpha_{12} - \Delta \alpha_{31})$$

Tipo A''

$$A_1^{A''} = \frac{1}{2} (\Delta d_2 - \Delta d_3)$$

$$S_2^{A''} = \frac{1}{2} (\Delta \beta_2 - \Delta \beta_3)$$

$$S_3^{A''} = \frac{1}{2} (\Delta \alpha_{31} - \Delta \alpha_{12})$$

$$S_4^{A''} = \Delta \tau$$

Margottin-Maclou³⁴³ efectúa un cálculo de las constantes de fuerza y frecuencias para el metanol, adoptando la hipótesis del campo de fuerzas de valencia.³⁴⁴

Observa que las constantes de fuerza determinadas³⁴³ con mayor precisión son las de valencia y de deformación, que son las diagonales en la matriz \underline{f} . Las constantes de fuerza que describen la interacción entre frecuencias

vecinas (por ejemplo, $f_{D\gamma}$ y $f_{D\beta} - f_{D\alpha}$) aparecen con errores, y las que suponen interacción entre frecuencias alejadas tienen una imprecisión grande. Este autor desprecia las constantes de fuerza cuyo efecto sobre las frecuencias se suponen del orden de magnitud de los errores experimentales, bien sea por que deben ser pequeñas a priori (por ejemplo, f_{d_1} , $f_{d\gamma}$, $f_{D\beta} - f_{D\beta'}$, $f_{D\alpha} - f_{D\alpha'}$, ...) o porque operan entre frecuencias alejadas (f_{Dd} , f_{Dl}).

La matriz \underline{L} , de conexión entre \underline{Q} y \underline{S} , viene reflejada en la tabla IV-1 para las vibraciones del tipo A'³⁴³.

TABLA IV-1
LOCALIZACION DE LA ENERGIA. VIBRACIONES DEL TIPO A'

(Elementos $\frac{L_{tk}^2 F_{tt}}{\lambda_k}$)

VIBRACIONES	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄	Q ₅	Q ₆	Q ₇	Q ₈
S ₁ VALENCIA CO	0,820	0,002	0,024	0,000	0,000	0,000	0,280	0,007
S ₂ VALENCIA CH ₃	0,001	0,962	0,002	0,000	0,000	0,039	0,001	0,001
S ₃ DEFORMACION CH ₃	0,015	0,001	0,780	0,001	0,059	0,000	0,005	0,276
S ₄ VALENCIA OH	0,001	0,000	0,020	0,975	0,041	0,000	0,008	0,009
S ₅ DEFORMACION COH	0,219	0,000	0,021	0,001	0,617	0,001	0,212	0,003
S ₆ VALENCIA CH ₃	0,002	0,045	0,001	0,000	0,000	0,966	0,004	0,003
S ₇ BALANCEO CH ₃	0,201	0,000	0,067	0,000	0,236	0,001	0,464	0,061
S ₈ DEFORMACION CH ₃	0,008	0,000	0,188	0,000	0,031	0,001	0,026	0,768

Como se puede observar la energía está muy bien "localizada" para las vibraciones de alta frecuencia del tipo A'. Para el modo $Q_4^{A'}$ (vibración de tensión del grupo OH) la energía se localiza en un 98% en $S_4^{A'}$. Finalmente, podemos concluir que la localización de la energía en la variación de la longitud del enlace O-H, para la vibración de tensión de este grupo, permite tratarlo de forma aislada, dentro de la aproximación del campo de fuerzas de valencia.

IV.A.1.B.2. *Campo de fuerza Anarmónico.*

Schlegel, Wolfe y Bernardi³⁴⁵ describen un método para el cálculo de las constantes de fuerza *Ab Initio*, basado en el método de fuerza³⁴⁶ empleando una base gaussiana cartesiana para calcular las constantes de fuerza armónicas y anarmónicas. En la referencia 347 publican los resultados para el metanol con el cálculo del campo de fuerzas armónico y los efectos de las constantes cúbicas.

Si bien se ha señalado³⁴⁶ que los métodos *ab initio* no pueden proporcionar mucha información sobre las constantes de fuerza de tensión que no conozcan ya las espectroscopistas, se reconoce que sí es altamente útil la información que pueden proporcionar sobre los elementos no diagonales.

Las frecuencias vibracionales dependen solo ligeramente de las constantes de fuerza de interacción si las vibraciones son caracteristicas, es decir, si no hay ni acoplamiento cinemático fuerte ni degeneración.

Observando los valores ofrecidos por Schlegel, Wolfe y Bernardi³⁴⁵ y los experimentales mas recientes de Takagi y Kojima³⁴⁸ y Lees y Baker²⁹⁸ que aparecen en las tablas IV-2 a IV-4, podemos constatar que las constantes de fuerza anarmónicas son generalmente mayores que los valores experimentales, aunque coinciden en el signo las constantes de fuerza no diagonales para el campo anarmónico. Concretamente, encuentran interacciones significativas entre las vibraciones de tensión C-H y C-O (F_{12} , F_{13} y F_{14}) y las de deformación ($F_{2,10}$, $F_{2,11}$, $F_{3,11}$ y $F_{4,10}$) que son completamente despreciadas en el campo de fuerzas experimental.

Del examen de las constantes de fuerza armónicas para el metanol concluimos, igualmente, que la energía para la vibración de tensión del grupo O-H está localizada y se puede tratar independientemente debido a la escasa interacción con las vibraciones restantes.

TABLA IV-2

CONSTANTES DE FUERZA ANARMONICAS AB INITIO¹³⁸

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
F_{ij}												
1	5'723											
2	0'110	5'317										
3	0'237	0'057	5'266									
4	0'237	0'057	0'073	5'266								
5	-0'093	-0'040	0'008	0'007	8'391							
6	0'498	-0'058	-0'006	-0'066	0'050	1'225						
7	0'570	-0'061	-0'064	-0'067	-0'025	0'167	1'325					
8	0'570	-0'061	-0'067	-0'064	-0'025	0'167	0'189	1'325				
9	0'454	0'017	-0'005	-0'005	0'195	0'124	-0'018	-0'020	0'844			
10	0'011	-0'153	0'010	0'169	-0'004	0'241	0'009	-0'243	0'009	0'943		
11	-0'011	0'153	-0'169	-0'010	0'004	-0'241	0'243	-0'009	-0'009	-0'466	0'943	
12	-0'000	0'000	0'009	-0'009	0'000	0'000	0'020	-0'020	0'000	0'013	0'013	0'028
F_{jjj}												
	-31'83	-31'66	-31'49	-31'49	-59'88							

TABLA IV-3

DESCRIPCION DE LAS CONSTANTES DE FUERZA

N°	DESCRIPCION
1	r (C1-O2)
2	r (C1-H4)
3	r (C1-H5)
4	r (C1-H6)
5	r (O2-H3)
6	† (H4-C1-O2)
7	† (H5-C1-O2)
8	† (H6-C1-O2)
9	† (H3-O2-C1)
10	† (H5-C1-O2-H4) ^a
11	† (H6-C1-O2-H4) ^a
12	† (H3-O2-C1-H4) ^a

a) Angulo diedro.

CONSTANTES DE FUERZAS ARMONICAS EXPERIMENTALES

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A. Ref. 298												
1	5'659											
2	-0'010	4'575										
3	-0'016	-0'023	4'726									
4	-0'016	-0'023	0'030	4'726								
5	0'005	-0'001	0'000	0'000	7'586							
6	0'157	0'012	0'011	0'011	0'002	1'185						
7	0'138	0'017	0'008	0'004	0'004	-0'038	1'072					
8	0'138	0'017	0'004	0'008	0'004	-0'038	0'076	1'072				
9	0'034	0'002	0'003	0'003	0'000	-0'024	0'027	0'027	0'834			
10	-0'006	0'005	0'002	0'002	-0'001	-0'161	-0'083	0'124	-0'014	0'528		
11	0'006	-0'005	-0'002	-0'002	0'001	-0'161	-0'124	0'083	0'014	-0'172	0'528	
12	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000	0'027
B. Ref. 348												
1	5'275											
2	0'000	4'838										
3	0'000	0'000	4'661									
4	0'000	0'000	0'000	4'661								
5	0'000	0'000	0'000	0'000	7'568							
6	0'454	0'000	0'000	0'000	0'000	1'097						
7	0'454	0'000	0'000	0'000	0'000	0'135	1'071					
8	0'454	0'000	0'000	0'000	0'000	0'135	0'135	1'071				
9	0'407	0'000	0'000	0'000	0'000	0'086	-0'010	-0'010	0'737			
10	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000	0'190	0'000	-0'190	0'000	0'747		
11	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000	-0'190	0'190	0'000	0'000	-0'069	0'747	
12	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000	0'009	0'009	0'026

IV.A.2. Modelo Pseudo-diatómico para la vibración de tensión del grupo O-H en la molécula de metanol.

La localización de la energía para la vibración de tensión del grupo O-H, expuesta en los apartados anteriores, permite una notable simplificación del estudio de la zona del espectro en la que aparece.

Podemos considerar dos modelos diferentes al reducir el tratamiento de la vibración en una molécula poliatómica al caso de un grupo diatómico³⁴⁹:

A) Considerar que solo se mueven los dos átomos del enlace O-H, permaneciendo fijo el resto de la molécula.

La masa reducida será siempre la misma para todos los alcoholes, ya que solo intervendrán los átomos de oxígeno e hidrógeno. En este caso, sería necesario estudiar el modelo, no como una molécula diatómica, sino como una molécula triatómica, ya que al moverse el oxígeno manteniéndose fijo el átomo de carbono adyacente, varía inevitablemente la longitud del enlace C-O.

B) Considerar que sólo sufre variación la longitud del enlace O-H, y que, por consiguiente, el resto de la molécula se mueve de forma rígida con el oxígeno. Esto es tanto como considerar, para los efectos de nuestros cálculos, que es únicamente el átomo de hidrógeno el que se mueve. En comparación mecánica, este modelo coincide con el de un oscilador armónico en el que una de las masas es desproporcionadamente mayor que la otra.

Para este caso, la masa reducida será diferente de un alcohol a otro, aunque como ya veremos mas adelante, las diferencias ocasionadas en el cálculo de la frecuencia, son muy pequeñas.

En principio, y para decidir cuál de ambas aproximaciones puede dar mejores resultados, estudiaremos ambas aproximaciones.

Consideramos los átomos O e H en el eje XX' con masas respectivas m_O y m_H , y sean X_H y X_O las elongaciones respectivas de los dos átomos en un cierto instante t .

Las funciones potencial y cinética del sistema vendrán dadas por las ecuaciones

$$(2 V) = K_{OH}(X_H - X_O)^2$$

$$(2 T) = m_H \dot{X}_H^2 + m_O \dot{X}_O^2$$

en donde \dot{X}_H y \dot{X}_O son las velocidades de los dos átomos dirigidas según el eje X y R_{OH} es la constante de fuerza del enlace O-H, supuesta la vibración armónica.

Haciendo uso de las ecuaciones de Lagrange

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{X}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial X_i} = 0$$

llegamos al sistema

$$\begin{aligned} m_H \ddot{X}_H &= -K_{OH}(X_H - X_O) \\ m_O \ddot{X}_O &= K_{OH}(X_H - X_O) \end{aligned} \quad (4.15)$$

Las soluciones de estas ecuaciones diferenciales, tienen la forma³⁵⁰

$$X_H = X_H^0 \cos(\sqrt{\lambda} t) \quad \text{y} \quad X_O = X_O^0 \cos(\sqrt{\lambda} t)$$

que substituidas en (4.15) nos llevan la determinante secular:

$$\begin{vmatrix} -m_H \lambda + K_{OH} & -K_{OH} \\ -K_{OH} & -m_O \lambda + K_{OH} \end{vmatrix} = 0$$

Esta ecuación admite dos soluciones, una es la trivial $\lambda = 0$, y que define la traslación de la molécula según el eje XX' , y otra de la forma:

$$\lambda = \frac{K_{OH}}{\mu}$$

en donde $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{OH}} + \frac{1}{m_O}$ es la masa reducida del oscilador O-H.

Así, la frecuencia armónica para este oscilador, resulta ser:

$$\omega = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K_{OH} (m_O + m_H)}{m_O \cdot m_H}} \quad (4.16)$$

Así, el valor de la frecuencia correspondiente al oscilador armónico O-H vendrá dado por la expresión (4.16) en donde solo intervienen las masas de los átomos y la constante de fuerza del enlace O-H.

En el contexto de la aproximación B, al considerar que el resto mo lecular se mueve con el oxígeno, los valores para m_O variarán dependien-

do del alcohol estudiado. Sin embargo, la frecuencia se va a ver afectada en un pequeño porcentaje al considerar una u otra masa. Supongamos que la constante de fuerza de un enlace genérico M-H no se altera cualquiera que sea el valor de la masa M., (para metanol y etanol son 8,87 y 8.88 mdinas/Å³⁸, respectivamente)

En este caso,

$$\mu = \frac{M}{M+1} \quad \text{y} \quad \omega = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K(M+1)}{M}} \quad (4.17)$$

Si M varía de 1 a ∞ se produce una variación en el valor de la frecuencia equivalente a $\nu \cdot \sqrt{2}$, lo que equivale a cometer un error en el cálculo de la frecuencia de $\approx 40\%$. Sin embargo, para una variación de M entre 16 e ∞ la frecuencia varía aproximadamente un 4%. De esta forma, podemos ver, que los valores de la frecuencia calculados empleando la masa reducida

$$\mu = \frac{m_{RO} \cdot m_H}{m_{RO} + m_H} \quad \text{para R-O-H} \quad (4.18)$$

siendo R=CH₃ ó C₂H₅ para metanol y etanol respectivamente, presentan unas diferencias frente a la masa reducida del oscilador O-H, de $\approx 1,4\%$ para el metanol y 1,9% para el etanol. Sin embargo, el error cometido de considerar el metanol o el etanol es sólo del 0,5%.

Para poder estudiar el movimiento según la aproximación A vamos a considerar una molécula triatómica A-B-C, supuesta en principio lineal y cuyo eje molecular coincide con el eje XX'³⁵⁰.

Llamaremos K_{AB}, K_{BC} y K_α a las constantes de fuerza de los enlaces l_{AB}, l_{BC} y del ángulo α_{ABC} respectivamente. Las coordenadas internas a considerar son Δl_{AB}, Δl_{BC} y Δα_{ABC}.

La molécula posee 3n-5 = 4 vibraciones posibles, perteneciendo al grupo de simetría C_{∞v}. La tabla de caracteres de este grupo nos muestra que existen dos vibraciones del tipo Σ⁺, (Σ_g⁺, Σ_u⁺), y una vibración doblemente degenerada del tipo Π³⁵⁰.

La energía potencial, V, considerando la aproximación de orden cero y sin tener en cuenta las constantes de fuerza de interacción³⁵¹⁻³⁵³ viene dada por la expresión:

$$(2V) = K_{AB} \cdot R_1^2 + K_{BC} \cdot R_2^2 + K_{\alpha} \cdot R_3^2 ; \quad (4.19)$$

La variación del ángulo α , notada por R_3 , está definida por la relación

$$R_3 = \frac{r_A - r_B}{l_{AB}} + \frac{r_C - r_B}{l_{BC}} \quad (4.20)$$

en donde r_A, r_B y r_C son los desplazamientos de los tres átomos A, B y C en una dirección perpendicular al eje de la molécula, XX' , y situados en el mismo plano de esta. Las dos vibraciones del tipo Σ^+ corresponden a los movimientos de los átomos A, B y C según el eje XX' de la molécula, y la vibración doblemente degenerada Π está definida por los desplazamientos r_A, r_B y r_C de los tres átomos.

La energía cinética de la molécula, T, será:

$$(2T) = m_A \dot{x}_A^2 + m_B \dot{x}_B^2 + m_C \dot{x}_C^2 + m_A \dot{r}_A^2 + m_B \dot{r}_B^2 + m_C \dot{r}_C^2 \quad (4.21)$$

El uso del método de Wilson³⁴², nos proporciona una ecuación determinantal formada por dos bloques o subdeterminantes, cada uno de ellos perteneciente a un tipo de simetría distinto. El correspondiente al grupo Σ^+ es:

$$\begin{vmatrix} -m_A \lambda & K_{AB} & & -K_{AB} & & 0 \\ & & & & & \\ -K_{AB} & & -m_B \lambda + K_{AB} + K_{BC} & & & -K_{BC} \\ & & & & & \\ 0 & & & -K_{BC} & & -m_C \lambda + K_{BC} \end{vmatrix} = 0$$

Las soluciones para Σ^+ son tres, de las cuales la trivial, $\lambda=0$, define el movimiento de traslación de la molécula según el eje XX' . Las otras dos soluciones son:

$$\lambda = \frac{K_{AB}}{2\mu_{AB}} + \frac{K_{BC}}{2\mu_{BC}} \pm \sqrt{\left(\frac{K_{AB}}{2\mu_{AB}} - \frac{K_{BC}}{2\mu_{BC}}\right)^2 + \frac{K_{AB} \cdot K_{BC}}{m_B^2}} \quad (4.23)$$

en donde μ_{AB} y μ_{BC} son las masas reducidas de los dos grupos de átomos AB y BC y m_B es la masa del átomo central B. Si analizamos bien estas dos soluciones, podemos llegar a algunas conclusiones interesantes.

En principio, y de forma arbitraria, vamos a suponer que el término de acoplamiento mecánico:

$$\frac{K_{AB} \cdot K_{BC}}{m_B^2} = 0 \quad (4.24)$$

En este caso, obtendremos las dos soluciones:

$$\lambda_1 = \frac{K_{AB}}{\mu_{AB}} \quad \text{y} \quad \lambda_2 = \frac{K_{BC}}{\mu_{BC}}$$

que teniendo en cuenta que $\lambda = 4\pi^2 c^2 \omega^2$, podremos escribir

$$4\pi^2 c^2 \omega^2 = \frac{K_{AB}}{\mu_{AB}} \rightarrow \omega_1 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K_{AB}}{\mu_{AB}}} \quad (4.25)$$

$$4\pi^2 c^2 \omega^2 = \frac{K_{BC}}{\mu_{BC}} \rightarrow \omega_2 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K_{BC}}{\mu_{BC}}} \quad (4.26)$$

Como podemos observar, las ecuaciones (4.25) y (4.26) nos dan exactamente las frecuencias armónicas correspondientes a las vibraciones de los dos grupos diatómicos A-B y B-C considerados independientes uno del otro. Por consiguiente, el factor que nos puede informar del acoplamiento mecánico que existe entre las vibraciones de ambos grupos y de los parámetros que en ella influyen, es

$$\frac{K_{AB} \cdot K_{BC}}{m_B^2} = \rho$$

El parámetro ρ define el acoplamiento mecánico que existe entre los dos osciladores AB y BC, y es tanto mayor cuanto mayores son las constantes de fuerza de ambos enlaces. Por otra parte, cuanto mas pequeña sea la masa del átomo B mayor será el valor de ρ , dependiendo en gran parte de ello por estar elevada al cuadrado.

A partir de (4.23) y teniendo en cuenta (4.25) y (4.26), podemos escribir:

$$\lambda = \frac{\lambda_{AB} + \lambda_{BC}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\lambda_{AB} - \lambda_{BC}}{2}\right)^2 + \frac{\mu_{AB} \mu_{BC}}{m_B^2} \lambda_{AB} \lambda_{BC}} \quad (4.27)$$

suponiendo que el término $\frac{\mu_{AB} \mu_{BC}}{m_B^2} \cdot \lambda_{AB} \lambda_{BC}$ es pequeño frente a $\left(\frac{\lambda_{AB} - \lambda_{BC}}{2}\right)^2$

lo que ocurrirá para el metanol, tendremos:

$$\lambda = \frac{\lambda_{AB} + \lambda_{BC}}{2} + \left[\frac{\lambda_{AB} - \lambda_{BC}}{2} + 2 \frac{\mu_{AB} \cdot \mu_{BC}}{m_B^2} \lambda_{AB} \lambda_{BC} \right] \quad (4.28)$$

con lo que las soluciones de (4.23) serán:

$$\lambda_1 = \lambda_{AB} \left[1 + \frac{\mu_{AB} \mu_{BC}}{m_B^2} \cdot \frac{\lambda_{BC}}{\lambda_{AB} - \lambda_{BC}} \right] \quad (4.29)$$

$$\lambda_2 = \lambda_{BC} \left[1 - \frac{\mu_{AB} \mu_{BC}}{m_B^2} \cdot \frac{\lambda_{AB}}{\lambda_{AB} - \lambda_{BC}} \right] \quad (4.30)$$

Podemos observar que los valores de λ_1 y λ_2 varían en función del término de acoplamiento mecánico ρ y de los cocientes

$$\frac{\lambda_{BC}}{\lambda_{AB} - \lambda_{BC}} \quad \text{y} \quad \frac{\lambda_{AB}}{\lambda_{AB} - \lambda_{BC}}$$

de forma que λ_1 aumenta respecto al valor de λ_{AB} y λ_2 disminuye respecto al de λ_{BC} .

Según (4.29) y (4.30), $\lambda_1 \approx \lambda_{AB}$ y $\lambda_2 \approx \lambda_{BC}$ cuando el átomo C tiene una masa pequeña y cuando λ_{AB} y λ_{BC} son muy diferentes.

Si analizamos nuestro problema concreto para el metanol y consideramos que la masa del grupo metilo se encuentra centrada en el carbono, nos encontramos ante una molécula triatómica del tipo A-B-C, en donde $\alpha=110^\circ$ y cuyo átomo C es un átomo de hidrógeno.

La frecuencia correspondiente a la vibración de tensión del enlace O-H, puede escribirse, con buena aproximación

$$\omega_{OH} = \omega_{OH} \left[1 + \frac{\mu_{CH_3O} \cdot \mu_{OH}}{m_O^2} \cdot \frac{\omega_{CH_3O}}{\omega_{OH} - \omega_{CH_3O}} \right] \quad (4.31)$$

en donde ω_{OH} representa la frecuencia de vibración del grupo O-H considerado independiente del resto de la molécula.

Si efectuamos los cálculos, encontramos :

$$\begin{aligned} \mu_{CH_3O} &= 1'28584 \cdot 10^{-23} \text{ gr.} \\ \mu_{OH} &= 1'57303 \cdot 10^{-24} \text{ gr.} \\ m_O &= 2'65415 \cdot 10^{-23} \text{ gr.} \end{aligned}$$

con lo que

$$\frac{\mu_{\text{CH}_3\text{O}} \cdot \mu_{\text{OH}}}{m_{\text{O}}^2} = 0'028$$

Para calcular el otro factor, tomaremos como valor aproximado de la frecuencia del grupo CH_3O , la correspondiente a la vibración de tensión del enlace C-O en el metanol³⁴³:

$$\begin{aligned}\omega_{\text{CH}_3\text{O}} &= 1033 \text{ cm}^{-1} \\ \omega_{\text{OH}} &= 3679 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

con lo que encontramos:

$$\frac{\omega_{\text{CH}_3\text{O}}}{\omega_{\text{OH}} - \omega_{\text{CH}_3\text{O}}} = 0'3904$$

y por tanto

$$\frac{\mu_{\text{CH}_3\text{O}} \mu_{\text{OH}}}{m_{\text{O}}^2} \cdot \frac{\omega_{\text{CH}_3\text{O}}}{\omega_{\text{OH}} - \omega_{\text{CH}_3\text{O}}} = 0'011$$

Como se puede observar en (4.31) la frecuencia de vibración del grupo O-H es una frecuencia característica y su valor es prácticamente independiente de la naturaleza del grupo adyacente, RC, ya que la vibración de tensión del grupo C-O es también característica y la incidencia del grupo R en la masa reducida es mínima. A título de ejemplo hemos calculado la corrección para la frecuencia del grupo O-H en el etanol, considerando

$$\begin{aligned}\mu_{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}} &= 1'7176 \cdot 10^{-23} \text{ gr.} \\ \omega_{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}} &= 1067 \text{ cm}^{-1} \text{ (Referencia 20)} \\ \omega_{\text{OH}} &= 3676 \text{ cm}^{-1} \text{ (Referencia 20)}\end{aligned}$$

El término correctivo calculado, (4.31), es igual a 0'015 .

De todo lo expuesto deducimos que las dos aproximaciones propuestas suponen una significativa independencia del grupo O-H frente al resto molecular, lo cual no supone más que un criterio mecánico de la localización de la energía ya puesto de manifiesto claramente en la sección anterior.

Debido a que en el comportamiento vibracional de una molécula juegan un papel decisivo las fuerzas de naturaleza electrostática, vamos a analizar las aproximaciones A y B en este contexto.

Si nos situamos en el cuadro de la aproximación A, podremos observar que al mantenerse fijo el resto molecular, variando únicamente la distancia del enlace O-H, y como consecuencia la del C-O (basaremos la discusión en el modelo del metanol) al aumentar la distancia del enlace O-H, por una parte disminuye la repulsión nuclear debida a la proximidad de los núcleos de oxígeno e hidrógeno, mientras que por otra, aumenta, debido a que el núcleo del átomo de oxígeno se aproxima al del carbono. Podría parecer, que la energía de repulsión entre núcleos aumenta a medida que la distancia del enlace O-H se hace mayor, pero esto ocurre solamente para valores de la distancia mucho mayores que los que nosotros manejamos. Además, puesto que hay que tener en cuenta que el centro de gravedad permanece invariable, los desplazamientos del átomo de oxígeno frente a los del átomo de hidrógeno son muy pequeños, del orden de 1/16. Por otra parte, para distancias menores que la distancia de equilibrio, la repulsión entre núcleos disminuye como consecuencia del alejamiento de los núcleos de carbono y oxígeno, mientras que aumenta como consecuencia de la aproximación de los átomos de hidrógeno y oxígeno.

Según podemos observar de los resultados encontrados para este caso, aplicado al metanol y empleando el método semiempírico CNDO/2, la variación de la energía de repulsión nuclear, entre las distancias interatómicas 0'95 Å y 1'11 Å presenta un comportamiento casi lineal (tabla IV-6) respondiendo a la ecuación:

$$E_{NA} = -3'3922 R + 28'44225 \quad (4.32)$$

con un coeficiente de fiabilidad de 0,9992

Analizando el mecanismo que sigue la hipótesis B, podemos observar, que al mantener fijo el oxígeno y solo variar de posición el átomo de hidrógeno, las variaciones en la energía de repulsión de la molécula solo serán debidas al acercamiento o alejamiento del núcleo de hidrógeno respecto del núcleo del oxígeno. Así, para pequeñas distancias la energía de repulsión tomará valores mayores, para ir decreciendo a medida que el átomo de hidrógeno se separa.

Los valores que hemos encontrado para este caso vienen dados en la tabla IV-6.

Ajustando estos valores a una recta de regresión hemos obtenido.

$$E_{NB} = -3'5464 R + 28'5871 \quad (4.33)$$

TABLA IV-6

VALORES DE LA ENERGIA DE REPULSION NUCLEAR Y ELECTRONICA DE LA MOLECULA DE METANOL AL VARIAR LA DISTANCIA O-H, EN EL CONTEXTO DE LA APROXIMACION A.

R_{OH}	E_{NA}	E_{EA}
0'949464	25'232562	-53'78088096
0'962220	25'183485	-53'73636151
0'974976	25'135585	-53'69212419
0'987732	25'088818	-53'64818117
1'000488	25'043140	-53'60454465
1'013244	24'998511	-53'56122585
1'026000	24'954895	-53'51823522
1'038756	24'912253	-53'47558252
1'051512	24'870553	-53'43327681
1'064268	24'829760	-53'39132650
1'077024	24'789845	-53'34973933
1'089780	24'750776	-53'30852243
1'102536	24'712526	-53'26768230

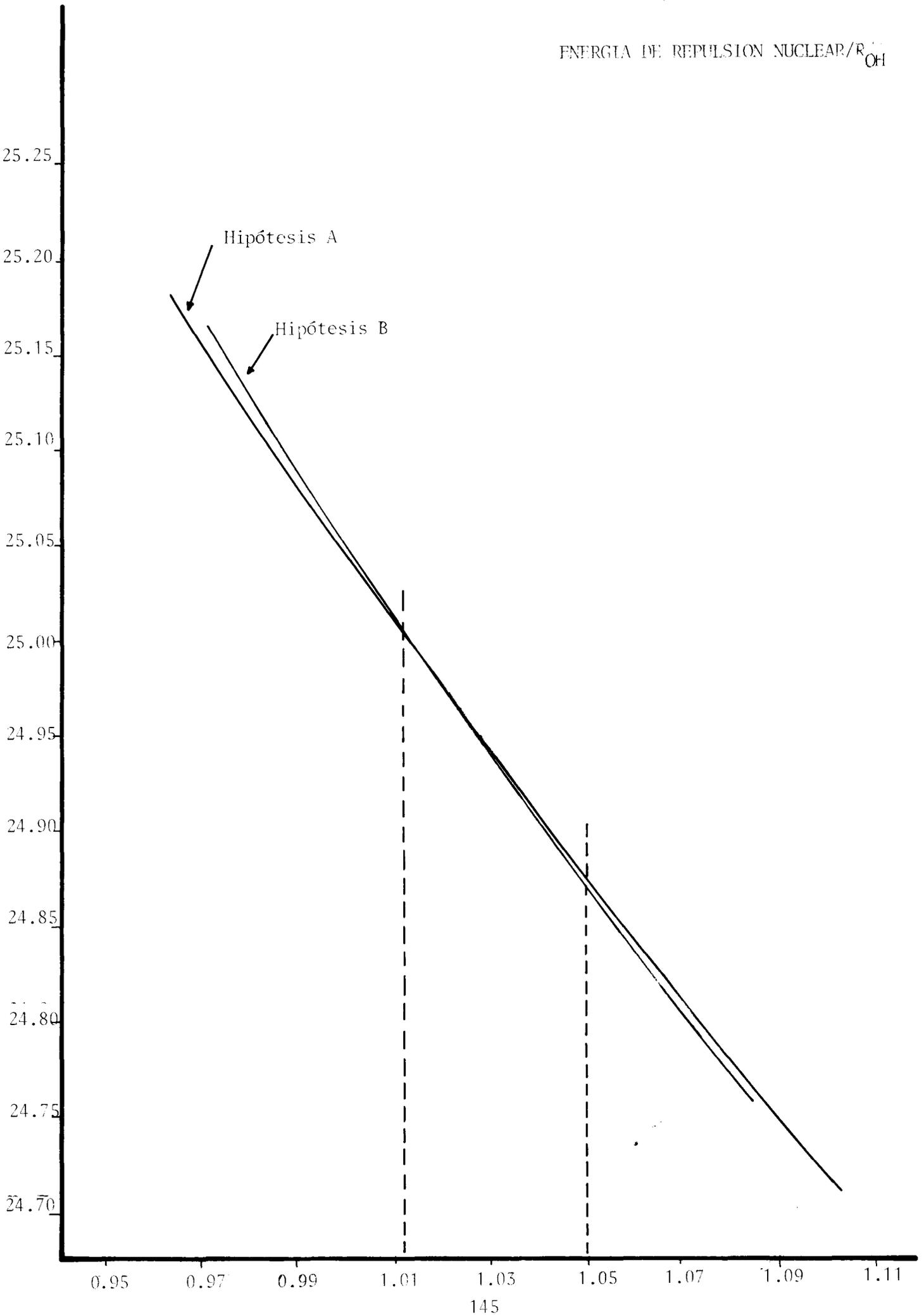
TABLA IV-7

VALORES DE LA ENERGIA DE REPULSION NÚCLEAR Y ELECTRONICA DE LA MOLECULA DE METANOL AL VARIAR LA DISTANCIA O-H, EN EL CONTEXTO DE LA APROXIMACION B.

R_{OH}	E_{NB}	E_{EB}
0'970	25'163455	-53'71890586
0'976	25'140109	-53'69711761
0'982	25'117013	-53'67539548
0'988	25'094163	-53'65374072
0'994	25'071555	-53'63215459
1'000	25'049185	-53'61063826
1'006	25'027048	-53'58919292
1'012	25'005141	-53'56781967
1'018	24'983459	-53'54651962
1'024	24'961999	-53'52529349
1'030	24'940758	-53'50414326
1'036	24'919731	-53'48306897
1'042	24'898914	-53'46207189
1'048	24'878305	-53'44115293
1'054	24'857900	-53'42031297
1'060	24'837696	-53'39955288
1'066	24'817688	-53'37887348
1'072	24'797800	-53'35827556
1'078	24'778253	-53'33775988
1'084	24'758819	-53'31732716

Figura IV-II

ENERGIA DE REPULSION NUCLEAR/ R_{OH}^2



y el coeficiente de fiabilidad es 0'9996.

Las pendientes de (4.32) y (4.33) son muy próximas y las líneas se cortan en el punto de equilibrio correspondiente al mínimo de energía total, como se pone de manifiesto en la figura IV-II.

Como podemos observar en esta gráfica existe un intervalo de distancias O-H (que va aproximadamente desde 1'01 Å hasta 1'05 Å) en el que las dos aproximaciones dan casi los mismos valores para la energía de repulsión. Trabajando en este margen la energía de repulsión desestabilizadora para ambas aproximaciones son equivalentes. Podemos ver también, que para valores menores de 1'01 Å, la variación de la energía de repulsión en la hipótesis B aumenta más rápidamente que en la A; esto es debido a que en la hipótesis A, al disminuir la distancia O-H, aumenta la distancia C-O, disminuyendo el aporte a la energía de este par de núcleos. Sin embargo, para distancias mayores de 1'05 Å, el valor de la energía de repulsión obtenido mediante la aproximación A, disminuye más lentamente que la B, a causa de un efecto inverso.

En lo que se refiere a la componente electrónica de la energía sigue siendo válido el razonamiento expuesto para la energía de repulsión nuclear como se puede constatar en la tabla IV-8 y IV-9, y la figura IV-III, y el intervalo en torno al punto de equilibrio en el que ambas coinciden absolutamente, es el mismo.

Luego en conclusión las dos aproximaciones son equivalentes mecánica y electrostáticamente y el intervalo en el que la coincidencia es total es suficiente para el tratamiento de la vibración de tensión del grupo O-H.

En la tabla IV-10 se dan los valores de las constantes de fuerza y frecuencias calculadas para la vibración de tensión del grupo O-H en metanol y etanol empleando ambas aproximaciones, para las geometrías experimental²⁸⁷⁻²⁹¹ y estándar²⁸⁶ y para las conformaciones alternada y eclipsada.

Del examen de la tabla IV-10 podemos observar que los resultados CNDO/2 son bastante deficientes, presentando en ocasiones desviaciones superiores al 100%, hecho ya observado por otros autores¹⁴⁴⁻¹⁴⁶ También, y una vez más, el empleo de la geometría experimental o la estándar proporciona valores muy similares.

En lo que se refiere a las aproximaciones A y B se constata que no hay un efecto apreciable sobre las constantes de fuerza ni so-

Figura IV-III

ENERGIA ELECTRONICA/ R_{OH}

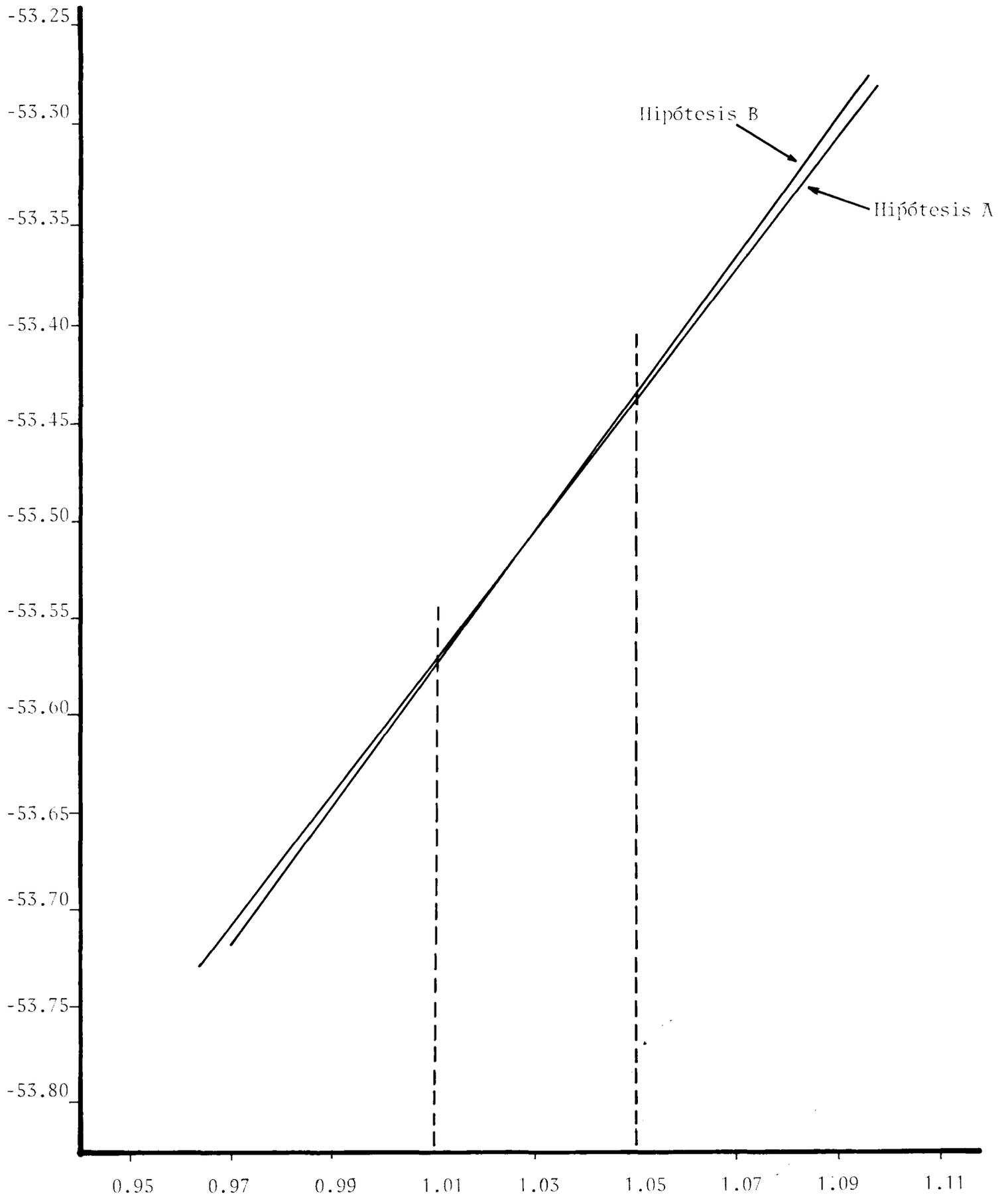


TABLA IV-8

APROXIMACION	$k \times 10^8$ mdin/cm		Frecuencias cm^{-1}	
	METANOL	ETANOL	METANOL	ETANOL
A				
Conformación alternada				
Geometría experimental	16'35	16'55	5412'40	5445'40
Conformación eclipsada				
Geometría experimental	16'45	16'63	5428'92	5458'55
Conformación alternada				
Geometría estandard	16'30	16'48	5404'12	5433'88
Conformación eclipsada				
Geometría estandard	16'42	16'57	5423'98	5448'69
B				
Conformación alternada				
Geometría experimental	16'47	16'52	5353'67	5335'65
Conformación eclipsada				
Geometría experimental	16'51	16'60	5360'17	5348'55
Conformación alternada				
Geometría estandard	16'38	16'50	5339'03	5332'42
Conformación eclipsada				
Geometría estandard	16'40	16'52	5342'28	5335'65
Valor experimental ³⁶⁵⁻³⁶⁸	7'75		3681'0	

bre las frecuencia, pese a emplear masas reducidas diferentes. En lo sucesivo trabajaremos en el contexto de la aproximación A.

IV. B. COEFICIENTE DE ABSORCION INTEGRADA MOLAR DE UNA BANDA DE ABSORCION INFRARROJA

El coeficiente de absorción integrada molar de una banda de absorción correspondiente al tránsito $v \rightarrow v'$ viene dado por la expresión³⁵⁰

$$A = \frac{8\pi^2}{3 hc} \nu_{v',v} \left\{ \frac{N_{v'}}{g_{v'}} - \frac{N_v}{g_v} \right\} (\mu_{v',v})^2 \quad (4.34)$$

siendo $\nu_{v',v}$ la frecuencia del tránsito, $N_{v'}, N_v$ las poblaciones de los estados implicados y $\mu_{v',v}$ define la medida del momento dipolar de transición correspondiente al tránsito $v \rightarrow v'$:

$$\mu_{v',v} = \int \psi_{v'}^* \mu \psi_v d\tau, \quad (4.35)$$

$\psi_{v'}$ y ψ_v son las funciones de estado de la molécula en los estados vibracionales v' y v , $g_{v'}$ y g_v la degeneración de los niveles v' y v , y μ el momento dipolar clásico, que en forma explícita corresponde a

$$\mu_\alpha = \mu_\alpha^0 + \sum_{i\sigma} \frac{1}{i!} \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_{i\sigma}} \right)_0 Q_{i\sigma}^i + \dots \quad (4.36)$$

con $\alpha=x, y$ ó z ; y en donde μ_α^0 es la componente σ del momento permanente de la molécula y $Q_{i\sigma}$ la coordenada normal que define la vibración.

Teniendo en cuenta la armonicidad o anarmonicidad eléctrica y mecánica tenemos cuatro modelos posibles:

IV.B.1. Modelo I: Armonicidad mecánica y eléctrica

En este caso las funciones de estado son las del oscilador armónico:

$$\psi_{v_i} = \psi_{v_i}^0 = (2^{v_i} \cdot v_i! \cdot \sqrt{\pi})^{-1/2} \exp(i\gamma) \cdot H_{v_i}(\sqrt{\beta_i} Q_i) \exp\left(-\frac{\beta_i Q_i^2}{2}\right) \quad (4.37)$$

siendo $\exp(i\gamma)$ un factor de fase de módulo unidad; $\beta_i = \frac{\sqrt{\lambda_i}}{\hbar}$,

$$\lambda_i = 4\pi^2 \nu_i^2 \quad \text{y} \quad g_{v'} = g_v = 1$$

El momento de transición para el modo normal i -ésimo, considerando armonicidad eléctrica, será:

$$\langle v' | \mu | v \rangle = \int \psi_{v'}^* \mu_\alpha^0 \psi_v dQ_i + \sum_{\alpha i} \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_i} \right)_0 \int \psi_{v'}^* Q_i \psi_v dQ_i \quad (4.38)$$

con $\alpha=x, y$ ó z .

Podemos ver que la primera integral es nula si $v' \neq v$ e igual a μ_{α}^0 si $v'=v$ debido a la ortonormalidad de las funciones ψ_v^0 .

El segundo término es igual a

$$\left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial Q_i}\right)_0 \int \psi_{v'} Q_i \psi_v dQ_i = \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial Q_i}\right)_0 \langle v' | Q_i | v \rangle =$$

$$= \begin{cases} \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial Q_i}\right)_0 \sqrt{\frac{v'+1}{2}} & \text{si } v=v'+1 \\ \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial Q_i}\right)_0 \sqrt{\frac{v'}{2}} & \text{si } v=v'-1 \end{cases} \quad (4.39)$$

El momento de transición $\mu_{v',v} \neq 0$ si $v'-v=\Delta v=\pm 1$ con la condición que

$$\left(\frac{\partial \mu_{\sigma}}{\partial Q_i}\right)_0 \neq 0$$

(signo + para la absorción y - para la emisión).

Para la absorción, el coeficiente de absorción integrada o intensidad integrada del i-ésimo modo normal será

$$A_i = \frac{8\pi^2}{3hc} \nu_{v \rightarrow v'} \cdot (N_{v'} - N_v) \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial Q_i}\right)_0^2 \frac{\nu'}{2} \quad (4.40)$$

En el caso de armonicidad mecánica y eléctrica, que es el que nos ocupa, todas las transiciones $\Delta v=1$ corresponden a la misma frecuencia ν :

$$\nu = \nu^0 (v' - v) = \nu^0$$

igual a la frecuencia ν^0 de vibración mecánica, y en el espectro solo aparecerá una banda de absorción llamada banda de absorción fundamental.

Si empleamos la ley de Maxwell-Boltzman para definir las poblaciones N_v y $N_{v'}$, para el caso general de una molécula constituida por n átomos, con $3n-6$ (ó $3n-5$ si es lineal) vibraciones:

$$N_{(v_1, v_2, \dots, v_i, \dots)} = N_0 g_{(v_1, v_2, \dots, v_i, \dots)} \cdot \exp \left[- \frac{E_{(v_1, v_2, \dots, v_i, \dots)} - E_{(0, \dots, 0)}}{KT} \right] \quad (4.41)$$

siendo N_0 el número de moléculas en el estado fundamental de energía $E_{(0, \dots, 0)} = E_0$

Si N es el número total de moléculas:

$$N = \sum_{i=1}^{3n-6} \sum_{v_i=1}^{\infty} N_{(v_1, v_2 \dots v_i \dots)} = N_0 \sum_{i=1}^{3n-6} \sum_{v_i=1}^{\infty} g_{(v_1, v_2 \dots v_i)} \cdot \exp \left(- \frac{E_{(v_1 \dots v_2 \dots v_i \dots)} - E_0}{KT} \right) \quad (4.42)$$

y llamando

$$Q_{VIB} = \sum_{i=1}^{3n-6} \sum_{v_i=1}^{\infty} g_{(v_1, v_2 \dots v_i)} \cdot \exp \left(- \frac{E_{(v_1, v_2 \dots v_i \dots)} - E_0}{KT} \right) \quad (4.43)$$

a la función de partición de vibración, la población de un nivel de vibración $v = (v_1, v_2 \dots v_i \dots)$ está definida por

$$N_{(v_1, v_2 \dots v_i)} = \frac{N}{Q_{VIB}} \cdot q_{(v_1, v_2 \dots v_i \dots)} \cdot \exp \left(- \frac{E_{(v_1, v_2 \dots v_i \dots)} - E_0}{KT} \right), \quad (4.44)$$

y en nuestro caso

$$E_{(v_1, v_2 \dots v_i \dots)} - E_0 = \sum_{i=1}^{3n-6} hcv_i v_i \quad (4.45)$$

siendo v_i la frecuencia de vibración i definida por la coordenada normal Q_i y correspondiendo a la solución λ_i de la ecuación secular.

El grado de degeneración del nivel v es tal que

$$g_{(v_1, v_2 \dots v_i \dots)} = \prod_i g_i \quad (4.46)$$

siendo $g_{v_i} = 1$ si la vibración i es no degenerada; $g_{v_i} = v_i + 1$ si es doblemente degenerada y $(v_i + 1)(v_i + 2)/2$ si lo es triplemente.

Así pues, para la función de partición, obtenemos la relación :

$$Q_{VIB} = \prod_i \left(1 - \exp \left(- \frac{hcv_i}{KT} \right) \right)^{-d_i} \quad (4.47)$$

en donde d_i es el número de dimensiones del espacio que definen al oscilador armónico, e igual a 1, 2 ó 3 segun que la vibración sea o no degenerada, doblemente degenerada o triplemente degenerada.

Para una transición fundamental

$$v = (v_1, v_2 \dots v_i \dots) = 0 \quad v' = v_i = 1 \quad (4.48)$$

$$v_{j \neq i} = 0$$

de frecuencias v_i , así como para bandas calientes $v_i \rightarrow v_i + 1$ de la misma frecuencia armónica, v_i , las poblaciones N_v y $N_{v'}$ estarán definidas por las relaciones

$$N_v = \frac{N}{Q_{VIB}} g_{v_i} \exp \left(- \frac{hc v_i v_i}{KT} \right) \quad (4.49)$$

$$\frac{N_{v'}}{N_v} = \frac{g_{v_{i+1}}}{g_{v_i}} \cdot \exp\left(-\frac{hc \cdot v_i}{KT}\right) \quad (4.49)$$

y el coeficiente de absorción integrada queda expresado en la forma:

$$A_{v_i \rightarrow v_{i+1}} = \frac{8\pi^3}{3hc} \cdot v_i \frac{N}{Q_{VIB}} \cdot \exp\left(-\frac{v_i \cdot \theta_i}{T}\right) \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{\theta_i}{T}\right)\right) \cdot (\mu_{v_i \rightarrow v_{i+1}})^2 \cdot g_{v_i} \quad (4.50)$$

en donde $\theta_i = \frac{hc v_i}{K}$ y

$$(\mu_{v_i \rightarrow v_{i+1}})^2 = \sum_{\alpha} \langle v_i | \mu_{\alpha} | v_{i+1} \rangle^2 \quad \alpha = x, y, z \quad (4.51)$$

Limitándonos a la aproximación dipolar armónica:

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}^0 + \sum_{i\sigma} \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial q_{i\sigma}} \right)_0 q_{i\sigma} \quad (4.52)$$

siendo $q_{i\sigma}$ la coordenada normal sin dimensión que está ligada a la coordenada normal $Q_{i\sigma}$, que define la vibración i , por la relación

$$Q_{i\sigma} = \left(\frac{h^2}{\lambda_i} \right)^{1/4} \cdot q_{i\sigma} \quad (4.53)$$

en donde $\sigma = 1$ y 2 para vibraciones doblemente degeneradas y $\sigma = 1, 2$ y 3 para las triplemente degeneradas.

Si la vibración es no degenerada:

$$(\mu_{v_i \rightarrow v_{i+1}})^2 = \frac{h}{4\pi^2 c \omega} \left(\frac{v_i + 1}{2} \right) \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial Q_i} \right)_0^2 \quad (4.54)$$

en donde representamos por ω a la frecuencia armónica en cm^{-1} , y el coeficiente de absorción integrada molar es

$$A_{v_i \rightarrow v_{i+1}} = \frac{N\pi}{3c^2} \frac{v_i}{\omega} \frac{[1 - \exp(-\theta_i/T)]}{Q_{VIB}} \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial Q_i} \right)_0 \exp\left(-\frac{v_i \theta_i}{T}\right) \cdot (v_i + 1) \quad (4.55)$$

Como todas las transiciones tienen la misma frecuencia v_i , la intensidad total de la banda, de frecuencia v_i , es la suma de las intensidades relativas a cada una de las transiciones $v_i \rightarrow v_{i+1}$, y por tanto:

$$\sum_{v_i=0}^{\infty} (v_i + 1) \cdot \exp\left(-\frac{\theta_i}{T}\right) = \left(1 - \exp\left(-\frac{\theta_i}{T}\right)\right)^{-2} \quad (4.56)$$

y $v_i = \omega$ (en cm^{-1})

de donde

$$A_{V_i} = \sum_{v_i} A_{v_i \rightarrow v_{i+1}} = \frac{N\pi}{3c^2} \frac{\left(-\exp\left(-\frac{\theta_i}{T}\right)\right)}{Q_{VIB}} \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial Q_i}\right)_0^2 \quad (4.57)$$

con $\alpha = x, y, z$

Cuando la molécula es suficientemente grande y la temperatura es próxima a la ambiente, podemos escribir, con buena aproximación:

$$\exp\left(-\frac{\theta_i}{T}\right) \ll 1 \quad \text{y} \quad Q_{VIB} \approx 1 \quad (4.58)$$

de donde

$$A_{V_i} = \frac{N\pi}{3c^2} \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial Q_i}\right)_0^2 \quad (4.59)$$

VIBRACION LOCALIZADA

La conexión entre los vectores de coordenadas simétricas y normales se efectúa con la matriz \underline{L} ,

$$\underline{S} = \underline{L} \underline{Q} \quad (4.60)$$

luego

$$\left(\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta S_j}\right)_0 = \sum 1_{ij}^{-1} \left(\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_j}\right)_0 \quad (4.61)$$

siendo 1_{ij}^{-1} el elemento $i j$ de la matriz \underline{L}^{-1}

Para una vibración localizada

$$1_{ij}^{-1} \ll 1_{jj} \quad (4.62)$$

de forma que

$$\left(\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta S_j}\right)_0 \approx 1_{jj}^{-1} \left(\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_j}\right)_0 \quad (4.63)$$

con lo que podremos escribir:

$$\left(\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_i}\right)_0 \approx 1_{ii}^{-1} \left\{ \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial S_i}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mu_y}{\partial S_i}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mu_z}{\partial S_i}\right)^2 \right\} \quad (4.64)$$

IV.B.2. Modelo II. Anarmonicidad mecánica y armonicidad eléctrica.

La aproximación del potencial de la molécula por la forma

$$V = \sum_i \frac{\hbar}{2} \lambda_i^{1/2} q_i^2 \quad (4.65)$$

no es generalmente suficiente si los desplazamientos de los núcleos que constituyen la molécula no pueden ser considerados infinitamente pequeñas frente a las separaciones interatómicas y se deben considerar términos en q_i de grado superior a dos³⁵⁰.

En una molécula compleja, tomando cada oscilación como anarmónica (separadamente), se producirán interacciones de anarmonicidad entre las vibraciones, apareciendo los términos correspondientes en la función potencial; escribiremos:

$$V = \sum_{s\sigma} \frac{\hbar}{2} \lambda_s^{1/2} q_{s\sigma}^2 + \sum_{s\sigma, s'\sigma, s''\sigma''} K_{s\sigma, s'\sigma, s''\sigma''} q_{s\sigma} q_{s'\sigma} q_{s''\sigma''} + \sum_{s\sigma, s'\sigma', s''\sigma'', s'''\sigma'''} K_{s\sigma, s'\sigma', s''\sigma'', s'''\sigma'''} q_{s\sigma} q_{s'\sigma'} q_{s''\sigma''} q_{s'''\sigma'''} \quad (4.66)$$

El índice s define las diversas vibraciones normales posibles y σ puede tomar los valores 1, ó 1 y 2 ó 1,2 y 3 según que la coordenada normal $q_{s\sigma}$ pertenezca a una vibración no degenerada, doble o triplemente degenerada.

Si los índices s y σ son iguales en el coeficiente K , el término correspondiente de la función potencial es debido a la anarmonicidad de la vibración definida por la coordenada normal $q_{s\sigma}$.

Si los índices s y σ son distintos, el coeficiente K define la interacción entre las vibraciones correspondientes a las coordenadas $q_{s\sigma}, q_{s'\sigma'}, \dots$

La expresión (4.66) no es aceptable en toda su generalidad, pues si la molécula posee elementos de simetría, la función potencial debe ser invariante para todas las operaciones de simetría compatibles con el grupo de simetría molecular, y ciertos coeficientes K pueden no existir en la expresión de V .

En el caso de un oscilador anarmónico diatómico

$$V = \frac{\hbar}{2} \lambda^{1/2} q^2 + K_{sss} q^3 + K_{ssss} q^4 + \dots \quad (4.67)$$

donde los términos en q^3, q^4, \dots resultan de la anarmonicidad de la vibración.

Para un oscilador diatómico la única vibración posible pertenece al tipo totalmente simétrico Σ^+ si es heteronuclear (ó Σ_g^+ si es homonuclear) y todas las potencias de q pertenecen al mismo tipo de simetría; y por tanto, existen todos los coeficientes K en la función

potencial.

El problema consiste en calcular los valores de los niveles de energía E_V y puede ser resuelto aplicando teoría de perturbaciones³⁵⁴⁻³⁵⁷

Suponiendo que se satisfacen las relaciones

$$\frac{\hbar}{2} \lambda^{1/2} q^2 \gg k_{SSS} q^3 \gg K_{SSSS} q^4 \dots \quad (4.68)$$

el término $K_{SSSS} q^4$ es un término perturbador del potencial V de primer orden y $K_{SSSS} q^3$ es un término perturbador de segundo orden, a los que llamaremos H^1 y H^2 respectivamente.

Haciendo uso de la teoría de perturbaciones³⁵⁷ para la aproximación de primer orden se tiene:

$$E_V = E_V^{\circ} + \langle v | H^1 | v \rangle \quad (4.69)$$

$$\psi_V = \psi_V^{\circ} + \sum_{k \neq v} \frac{\langle k | H^1 | v \rangle}{E_V^{\circ} - E_k^{\circ}} \psi_k^{\circ} \quad (4.70)$$

y para la aproximación de segundo orden

$$E_V = E_V^{\circ} + \langle v | H^1 | v \rangle + \langle v | H^2 | v \rangle + \sum_{k \neq v} \frac{(\langle k | H^1 | v \rangle)^2}{E_V^{\circ} - E_k^{\circ}} \quad (4.71)$$

y

$$\psi_V = \psi_V^{\circ} + \sum_{k \neq v} \frac{\langle k | H^1 | v \rangle}{E_V^{\circ} - E_k^{\circ}} \psi_k^{\circ} + \sum_{k \neq v} \left\{ \sum_{j \neq v} \frac{\langle k | H^1 | v \rangle \langle j | H^1 | k \rangle}{(E_V^{\circ} - E_j^{\circ}) \cdot (E_V^{\circ} - E_k^{\circ})} - \frac{\langle v | H^1 | v \rangle \langle k | H^1 | v \rangle}{(E_V^{\circ} - E_k^{\circ})^2} \right\} \psi_k^{\circ} \quad (4.72)$$

o en forma explícita:

$$E_V = E_V^{\circ} + \langle v | K_{SSS} q^3 | v \rangle = E_V^{\circ}$$

ya que las funciones del oscilador armónico tienen paridad fija y por tanto el integrando de la perturbación es impar.

$$\psi_V = \psi_V^{\circ} + \frac{k_{SSS}}{\hbar \lambda^{1/2}} \left(\left(\frac{((v+1)(v+2)(v+3))^{1/2}}{6\sqrt{2}} \cdot \psi_{v+3}^{\circ} - \frac{3}{2\sqrt{2}} (v+1)^{3/2} \psi_{v+1}^{\circ} + \frac{3}{2\sqrt{2}} v^{3/2} \psi_{v-1}^{\circ} + \frac{(v(v-1)(v-2))^{1/2}}{6\sqrt{6}} \psi_{v-3}^{\circ} \right) \right) \quad (4.73)$$

para la corrección de primer orden.

El valor de la energía en la aproximación de segundo orden es:

$$E_V = E_V^o - \left(\frac{15 k_{SS}^2}{4 h \lambda^{1/2}} - \frac{3}{2} k_{SSSS} \right) \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (4.74)$$

y expresando la frecuencia en cm^{-1} , $\omega = \nu/c$

$$E_V = \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) - x \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (4.75)$$

con

$$x = \left[\frac{15 K_{SS}^2}{4 h c \hbar \lambda^{1/2}} - 3 \frac{k_{SSSS}}{2 h c} \right] \quad (4.76)$$

siendo x el coeficiente de anarmonicidad.

Al considerar armonicidad eléctrica, el momento de transición vendrá expresado como:

$$\langle v' | \mu | v \rangle = \int \psi_{v'}^* \mu \psi_v dq + \left(\frac{\delta \mu}{\delta q} \right)_q \int \psi_{v'}^* q \psi_v dq \quad (4.77)$$

siendo ψ_v las funciones del oscilador anarmónico.

Haciendo uso de la aproximación de 1^{er} orden en ψ_v , la expresión explícita para el momento de transición en el tránsito $v \rightarrow v+1$ será:

$$\begin{aligned} \langle v+1 | \mu | v \rangle = & \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_q \left(\left[\frac{v+1}{2} \right]^{1/2} + \frac{k_{SS}^2}{t^2 \lambda} \left(\left[\frac{v+4}{2} \right]^{1/2} \frac{[(v+2)(v+3)(v+4)]^{1/2}}{6\sqrt{2}} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{[(v+1)(v+2)(v+3)]^{1/2}}{6\sqrt{2}} + \frac{3}{2\sqrt{2}} (v+2)^{3/2} \frac{[(v+1)(v+2)(v+3)]^{1/2}}{6\sqrt{2}} \left[\frac{v+3}{2} \right]^{1/2} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{27}{8\sqrt{2}} (v+1)^{3/2} + \frac{1}{4} [(v+1) \cdot v \cdot (v-1)]^{1/2} v^{3/2} \cdot \left[\frac{v-1}{2} \right]^{1/2} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{144} [(v+1) \cdot v \cdot (v-1)]^{1/2} [v(v-1) \cdot (v-2)]^{1/2} \cdot \left[\frac{v-2}{2} \right]^{1/2} \right) \right) \quad (4.78) \end{aligned}$$

Para el oscilador anarmónico que estamos tratando

$$E_{(v_1, v_2 \dots v_i \dots)} - E_0 = \sum_{i=1}^{3n-6} \left(h c \nu_i v_i - h c x v_i (v_i+1) \right) \quad (4.79)$$

y para el coeficiente de absorción integrada molar

$$A_{VV'} = \frac{8 \pi^3}{3hc} \nu_{VV'} \left(\frac{N_V}{g_V} - \frac{N_{V'}}{g_{V'}} \right) \left[\mu_{V \rightarrow V'} \right]^2 \quad (4.80)$$

Si empleamos la ley de distribución de Maxwell-Boltzmann.

$$N_V = \frac{N}{Q_{VIB}} \cdot g_{v_i} \cdot \exp \left[- \frac{hc \left[v_i v_i - x v_i (v_i + 1) \right]}{K T} \right] \quad (4.81)$$

y por tanto

$$A_{V_i \rightarrow v_i + 1} = \frac{8\pi^3}{3hc} v_i \frac{N}{Q_{VIB}} \cdot \left[\begin{array}{c} \exp \frac{hc \left[(v_i v_i - x v_i (v_i + 1)) \right]}{K T} \\ \exp \frac{hc \left[(v_i (v_i + 1) - x (v_i + 1) (v_i + 2)) \right]}{K T} \end{array} \right] \cdot |\mu_{v_i \rightarrow v_i + 1}|^2 \quad (4.82)$$

o bien

$$A_{V_i \rightarrow v_i + 1} = \frac{8\pi^3}{3hc} v_i \frac{N}{Q_{VIB}} \cdot \exp \left[- \frac{\Theta_i v_i - \Theta_i' v_i (v_i + 1)}{T} \right] \cdot \left[1 - \exp \left[- \frac{\Theta_i - 2\Theta_i' (v_i + 1)}{T} \right] \right] \cdot |\mu_{v_i \rightarrow v_i + 1}|^2 \quad (4.83)$$

donde

$$\Theta_i = \frac{hc v_i}{K} \quad (4.84)$$

$$\Theta_i' = \frac{hc x}{K} \quad (4.85)$$

Para frecuencias de vibración elevadas y a temperatura próxima a la ambiente:

$$\exp \left[- \frac{\Theta_i - 2\Theta_i' (v_i + 1)}{T} \right] \left\{ \begin{array}{l} \ll 1 \text{ para } v_i \neq 0 \\ 1 \text{ para } v_i = 0 \end{array} \right. \quad (4.86)$$

$$\exp \left[- \frac{\Theta_i x - \Theta_i' v_i (v_i + 1)}{T} \right] \left\{ \begin{array}{l} \ll 1 \text{ para } v_i \neq 0 \\ 1 \text{ para } v_i = 0 \end{array} \right. \quad (4.87)$$

y con buena aproximación³⁵⁰ (4.88)

$$Q_{VIB} \approx 1$$

con lo que para el tránsito $0 \rightarrow 1$

$$A_{0 \rightarrow 1} = \frac{8\pi^3}{3hc} v_i N |\mu_{0 \rightarrow 1}|^2 \quad (4.89)$$

Al limitarnos a la aproximación dipolar armónica

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha} + \sum_{i\sigma} \left(\frac{\delta\mu_{\alpha}}{\delta q_{i\sigma}} \right) q_{i\sigma} \quad (4.90)$$

siendo $q_{i\sigma}$ la coordenada normal sin dimensión, relacionada con la coordenada normal para la expresión

$$Q_{i\sigma} = \left[\frac{h^2}{\lambda_i} \right]^{1/4} q_{i\sigma} \quad (4.91)$$

la ecuación (4.78) nos conduce a

$$\begin{aligned} (\mu_{v \rightarrow v+1})^2 &= \frac{h}{4\pi^2 c \omega} \left\{ \left[\frac{v+1}{2} \right]^{1/2} + \frac{k_{SSS}^2}{h^2 \lambda} \left[\frac{v+4}{2} \right]^{1/2} \frac{[(v+2)(v+3)(v+4)]^{1/2}}{6\sqrt{2}} + \right. \\ &+ \frac{3}{2\sqrt{2}} (v+2)^{3/2} \frac{[(v+1)(v+2)(v+3)]^{1/2}}{6\sqrt{2}} \cdot \left[\frac{v+3}{2} \right]^{1/2} + \frac{27}{8\sqrt{2}} (v+1)^{3/2} + \\ &+ \frac{1}{4} \left[(v+1)v(v-1) \right]^{1/2} v^{3/2} \left[\frac{v-1}{2} \right]^{1/2} + \frac{1}{144} \left[(v+1)v(v-1) \right]^{1/2} \left[v(v-1)(v-2) \right]^{1/2} \\ &\left. \left[\frac{v-2}{2} \right] \right\}^2 \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial Q_i} \right)^2 \quad (4.92) \end{aligned}$$

y finalmente

$$\begin{aligned} A_{v \rightarrow v+1} &= \frac{2 N \pi}{3c^2} \left[\frac{v_i}{\omega} \right] \left\{ \left[\frac{(v+1)}{2} \right]^{1/2} + \frac{k_{SSS}^2}{h^2 \lambda} \left[\frac{v+4}{2} \right]^{1/2} \frac{[(v+2)(v+3)(v+4)]^{1/2}}{6\sqrt{2}} + \right. \\ &+ \frac{3}{2\sqrt{2}} (v+2)^{3/2} \frac{[(v+1)(v+2)(v+3)]^{1/2}}{6\sqrt{2}} \cdot \left[\frac{v+3}{2} \right]^{1/2} + \frac{27}{8\sqrt{2}} (v+1)^{3/2} + \\ &+ \frac{1}{4} \left[(v+1)v(v-1) \right]^{1/2} v^{3/2} \left[\frac{v-1}{2} \right]^{1/2} + \frac{1}{144} \left[(v+1)v(v-1) \right]^{1/2} \left[v(v-1)(v-2) \right]^{1/2} \\ &\left. \left[\frac{v-2}{2} \right] \right\} \sum_{\alpha} \frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial Q_i} \quad (4.93) \end{aligned}$$

IV.B.3. Modelo III. Armonicidad mecánica y anarmonicidad eléctrica

En este caso las funciones propias son las del oscilador armónico (ec. (4.37)) y vamos a suponer que el momento dipolar viene descrito por una expresión cuadrática

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}^0 + \sum_i \frac{\delta \mu_{\alpha}}{\delta q_i} q_{i\alpha} + \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\delta^2 \mu_{\alpha}}{\delta q_{i\alpha}^2} \right) q_{i\alpha}^2 \quad (4.94)$$

$$\alpha = x, y, z$$

Para el cálculo de la constante de fuerza y frecuencia se utilizarán las expresiones deducidas en el modelo I.

El momento de transición para una vibración localizada en la coordenada q_i , vendrá dado por la expresión:

$$\begin{aligned} \langle v' | \mu_{\alpha} | v \rangle = & \int \psi_{v'}^{0*} \mu_{\alpha}^0 \psi_v^0 dq + \left[\frac{\delta \mu_{\alpha}}{\delta q_i} \right]_0 \int \psi_{v'}^{0*} q_i \psi_v^0 dq_i \\ & + \frac{1}{2} \left[\frac{\delta^2 \mu_{\alpha}}{\delta q_i^2} \right]_0 \int \psi_{v'}^{0*} q_i^2 \psi_v^0 dq_i \end{aligned} \quad (4.95)$$

y para el tránsito $v \rightarrow v+1$

$$\langle v+1 | \mu_{\alpha} | v \rangle = \left[\frac{\delta \mu_{\alpha}}{\delta q} \right]_0 \sqrt{\frac{v+1}{2}} \quad (4.96)$$

debido a que los términos 1° y 3° del segundo miembro en la expresión (4.95) se anulan.

La anarmonicidad eléctrica no tiene en este caso repercusión sobre la banda fundamental y únicamente posibilita la existencia del sobretono para el que habría una contribución del tercer término del segundo miembro en la ecuación (4.95)

Si el momento dipolar viniera dado por una expresión cúbica

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}^0 + \frac{\delta \mu_{\alpha}}{\delta q_i} q_i + \frac{1}{2} \frac{\delta^2 \mu_{\alpha}}{\delta q_i^2} q_i^2 + \frac{1}{6} \frac{\delta^3 \mu_{\alpha}}{\delta q_i^3} q_i^3 \quad (4.97)$$

entonces el momento de transición vendrá dado por

$$\begin{aligned} \langle v' | \mu_{\alpha} | v \rangle = & \int \psi_{v'}^{0*} \mu_{\alpha}^0 \psi_v^0 dq + \frac{\delta \mu_{\alpha}}{\delta q_i} \int \psi_{v'}^{0*} q_i \psi_v^0 dq_i \\ & + \frac{1}{2} \frac{\delta^2 \mu_{\alpha}}{\delta q_i^2} \int \psi_{v'}^{0*} q_i^2 \psi_v^0 dq_i + \frac{1}{6} \frac{\delta^3 \mu_{\alpha}}{\delta q_i^3} \int \psi_{v'}^{0*} q_i^3 \psi_v^0 dq_i \end{aligned} \quad (4.98)$$

que para el tránsito $v \rightarrow v+1$ se reduce a:

$$\langle v+1 | \mu_\alpha | v \rangle = \left[\frac{\delta \mu_\alpha}{\delta q} \right]_0 \left[\frac{v+1}{2} \right]^{1/2} + \left[\frac{\delta^3 \mu_\alpha}{\delta q_i^3} \right]_0 \frac{1}{4} \left[\frac{(v+1)^3}{2} \right]^{1/2} \quad (4.99)$$

Para el modelo armónico mecánico el coeficiente de absorción integrada deducido en el modelo I responde a la expresión:

$$A_{V \rightarrow v+1} = \frac{8\pi^3}{3hc} \nu_i \frac{N}{Q_{VIB}} \cdot e^{-\frac{\nu_i \theta_i}{T}} \cdot (1 - e^{-\theta_i/T}) (\mu_{V_i \rightarrow v_{i+1}})^2 \quad (4.100)$$

con $\theta_i = \frac{h c \nu_i}{k}$

y

$$|\mu_{V \rightarrow v+1}|^2 = \sum_{\alpha=x,y,z} |\langle v_{i+1} | \mu_\alpha | v_i \rangle|^2,$$

haciendo uso de la relación (4-99)

$$|\mu_{V \rightarrow v+1}|^2 = \frac{h}{4\pi^2 c \omega_i} \left[\frac{v+1}{2} \right] \cdot \sum_{\alpha} \left[\frac{\delta \mu_\alpha}{\delta Q_i} \right]_0^2 + \frac{1}{32} \frac{h^3 (v+1)^3}{64\pi^6 c^3 \omega_i^3} \sum_{\alpha} \left[\frac{\delta^3 \mu_\alpha}{\delta Q_i^3} \right]_0^2 + \frac{1}{4} (v+1)^2 \frac{h^2}{16 \pi^4 c^2 \omega_i^2} \sum_{\alpha, \beta} \left[\frac{\delta \mu_\alpha}{\delta Q_i} \right]_0 \left[\frac{\delta^3 \mu_\beta}{\delta Q_i^3} \right]_0 \quad (4.101)$$

$\alpha, \beta = x, y, z$

Para frecuencias de vibración elevadas y a temperatura próxima a la ambiente (relaciones (4.58)), obtenemos finalmente, con $\nu_i = \omega$

$$A_{V \rightarrow v+1} = \frac{8 \pi^3}{3 hc} N \nu_i |\mu_{V \rightarrow v+1}|^2 = \frac{\pi N}{3 c^2} (v+1) \sum_{\alpha} \left[\frac{\delta \mu_\alpha}{\delta Q_i} \right]_0^2 + \frac{N h^2 (v+1)^3}{768 \pi^3 c^4 \omega_i^2} + \sum_{\alpha} \left[\frac{\delta^3 \mu_\alpha}{\delta Q_i^3} \right]_0 + \frac{N h}{24 \pi c^3 \omega_i} (v+1)^2 \sum_{\alpha, \beta} \left[\frac{\delta \mu_\alpha}{\delta Q_i} \right]_0 \left[\frac{\delta^3 \mu_\beta}{\delta Q_i^3} \right]_0 \quad (4.102)$$

IV.B.4. Modelo IV. Anarmonicidad mecánica y eléctrica.

La expresión para los niveles de energía para la aproximación de 2° orden viene reflejada en la ecuación (4.74)

$$E_V = \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) - x \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

con $x = \left[\frac{15 K_{SSS}^2}{4hc\hbar \lambda^{1/2}} - \frac{3}{2} \frac{K_{SSSS}}{h c} \right]$

y la expresión para las funciones de estado del sistema anarmónico en función de las del armónico sin perturbar y en la aproximación de primer orden vienen reflejadas en la expresión (4.73):

$$\psi_v = \psi_v^0 + \frac{K_{SSSS}}{\hbar \lambda^{1/2}} \left\{ - \frac{[(v+1)(v+2)(v+3)]^{1/2}}{6\sqrt{2}} \psi_{v+3}^0 - \frac{3}{2\sqrt{2}} (v+1)^{3/2} \psi_{v+1}^0 + \frac{3}{2\sqrt{2}} v^{3/2} \psi_{v-1}^0 + \frac{[v(v-1)(v-2)]^{1/2}}{6\sqrt{2}} \psi_{v-3}^0 \right\} \quad (4.103)$$

Si se emplea una función cuadrática para el momento dipolar

$$\mu_\alpha = \mu_\alpha^0 + \sum_i \left[\frac{\delta \mu_\alpha}{\delta q_{i\sigma}} \right]_0 q_{i\sigma} + \frac{1}{2} \sum_i \left[\frac{\delta^2 \mu_\alpha}{\delta q_{i\sigma}^2} \right]_0 q_{i\sigma}^2 \quad (4.104)$$

$\alpha = x, y, z$

el momento de transición para una vibración localizada en la coordenada q_i vendrá dado por la expresión:

$$\langle v' | \mu_\alpha | v \rangle = \int \psi_{v'}^* \mu_\alpha^0 \psi_v dq + \left[\frac{\delta \mu_\alpha}{\delta q_i} \right]_0 \int \psi_{v'}^* q_i \psi_v dq_i + \frac{1}{2} \left[\frac{\delta^2 \mu_\alpha}{\delta q_i^2} \right]_0 \int \psi_{v'}^* q_i^2 \psi_v dq_i \quad (4.105)$$

y

$$\begin{aligned} \langle v+1 | \mu_\alpha | v \rangle &= \left[\frac{\delta \mu_\alpha}{\delta q_i} \right]_0 \left[\frac{v+1}{2} \right]^{1/2} \frac{K_{SSSS}}{\hbar^2 \lambda} \left[\frac{v+4}{2} \right]^{1/2} \frac{[(v+2)(v+3)(v+4)]^{1/2}}{6\sqrt{2}} \cdot \frac{[(v+1)(v+2)(v+3)]^{1/2}}{6\sqrt{2}} \\ &+ \frac{3}{2\sqrt{2}} (v+2)^{3/2} \frac{[(v+1)(v+2)(v+3)]^{1/2}}{6\sqrt{2}} \left[\frac{v+3}{2} \right]^{1/2} + \\ &+ \frac{27}{8\sqrt{2}} (v+1)^{3/2} + \frac{1}{4} [(v+1)v(v-1)]^{1/2} v^{3/2} \left[\frac{v-1}{2} \right]^{1/2} + \\ &+ \frac{1}{144} [(v+1)v(v-1)]^{1/2} [v(v-1)(v-2)]^{1/2} \frac{(v-2)^{1/2}}{\sqrt{2}} \quad (4.106) \\ &+ \frac{1}{2} \left[\frac{\delta^2 \mu_\alpha}{\delta q_i^2} \right]_0 \frac{K_{SSSS}}{\hbar \lambda^{1/2}} \left[- \frac{[(v+1)(v+2)(v+3)]^{1/2}}{6\sqrt{2}} [(v+2)(v+3)]^{1/2} \right. \\ &\left. - \frac{3}{2\sqrt{2}} (v+1)^{5/2} - \frac{3}{4\sqrt{2}} [(v+2)(v+1)]^{1/2} (v+2)^{3/2} + \right. \end{aligned}$$

$$\left. + \frac{3}{2\sqrt{2}} (v+1)^{3/2} \left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{3}{4\sqrt{2}} (v+1)^2 v^{1/2} + \frac{1}{12} v(v-1)(v+1)^{1/2} \right]$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} A_{v \rightarrow v+1} = & \frac{8\pi^3}{3hc} N v_i \left\{ \left[\frac{h}{4\pi^2 c \omega_i} \left\{ \left[\frac{v+1}{2} \right]^{1/2} + \frac{K_{SSS}^2}{\hbar^2 \lambda} \left[\frac{v+4}{2} \right]^{1/2} \frac{[(v+2)(v+3)(v+4)]^{1/2}}{6\sqrt{2}} \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \frac{[(v+1)(v+2)(v+3)]^{1/2}}{6\sqrt{2}} + \frac{3}{2\sqrt{2}} (v+2)^{3/2} \frac{[(v+1)(v+2)(v+3)]^{1/2} \left[\frac{v+3}{2} \right]^{1/2}}{6\sqrt{2}} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{27}{8\sqrt{2}} (v+1)^{3/2} + \frac{1}{4} [(v+1) \cdot v \cdot (-1)]^{1/2} v^{3/2} \left[\frac{v-1}{2} \right]^{1/2} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{144} [(v+1) \cdot v \cdot (v-1)]^{1/2} \left[v(v-1)(v-2) \right]^{1/2} \left[\frac{v-2 \cdot 1/2}{2} \right] \right\} \sum_{\alpha} \left[\frac{\delta \mu_{\alpha}}{\delta Q_i} \right]^2 + \right. \\ & \left. + \frac{1}{4} \left[\frac{\hbar^2}{16\pi^4 c^2 \omega_i^2} \right] \frac{K_{SSS}^2}{\hbar^2 \lambda} \left\{ - \frac{[(v+1)(v+2)(v+3)]^{1/2}}{6\sqrt{2}} \cdot \left[(v+2)(v+3) \right]^{1/2} \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{3}{2\sqrt{2}} (v+2)^{5/2} - \frac{3}{4\sqrt{2}} [(v+2)(v+1)]^{1/2} (v+2)^{3/2} + \frac{3}{2\sqrt{2}} (v+1)^{3/2} \left(v + \frac{1}{2}\right) - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{3}{4\sqrt{2}} (v+1)^2 v^{1/2} + \frac{1}{12} v(v-1)(v+1)^{1/2} \right\} \sum_{\alpha} \left[\frac{\delta^2 \mu_{\alpha}}{\delta Q_i^2} \right] + \right. \\ & \left. + \left[\frac{h}{8\pi^2 c \omega_i} \right]^{3/2} \left\{ \left[\frac{v+1}{2} \right]^{1/2} + \frac{K_{SSS}^2}{\hbar^2 \lambda} \left[\frac{v+4}{2} \right]^{1/2} \frac{[(v+2)(v+3)(v+4)]^{1/2}}{6\sqrt{2}} \cdot \frac{[(v+1)(v+2)(v+3)]^{1/2}}{6\sqrt{2}} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{3}{2\sqrt{2}} (v+2)^{3/2} \frac{[(v+1)(v+2)(v+3)]^{1/2}}{6\sqrt{2}} \left[\frac{v+3}{2} \right]^{1/2} + \frac{27}{8\sqrt{2}} (v+1)^{3/2} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{4} [(v+1) \cdot v \cdot (v-1)]^{1/2} v^{3/2} \left[\frac{v-1}{2} \right]^{1/2} + \right. \right. \end{aligned} \quad (4.107)$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{144} \left\{ \left[(v+1) v (v-1) \right]^{1/2} \left[v(v-1)(v-2) \right]^{1/2} \left[\frac{v-2}{2} \right]^{1/2} \right\} . \\
& \cdot \frac{K_{SSS}^2}{\hbar^2 \lambda} \left\{ - \frac{\left[(v+1)(v+2)(v+3) \right]^{1/2}}{6 \sqrt{2}} \left[(v+2)(v+3) \right]^{1/2} - \frac{3}{2\sqrt{2}} (v+2)^{5/2} - \right. \\
& - \frac{3}{4\sqrt{2}} \left[(v+2)(v+1) \right]^{1/2} (v+2)^{3/2} + \frac{3}{2\sqrt{2}} (v+1)^{3/2} \cdot \left(v + \frac{1}{2} \right) - \\
& \left. - \frac{3}{4\sqrt{2}} (v+1)^2 \cdot v^{1/2} + \frac{1}{12} v(v-1)(v+1)^{1/2} \right\} \sum_{\alpha, \beta} \left\{ \begin{array}{l} \left[\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_i} \right] \left[\frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial Q_i^2} \right] \end{array} \right\}
\end{aligned}$$

IV.C. APLICACION AL CALCULO DE LA INTENSIDAD DE LA BANDA FUNDAMENTAL OH EN EL METANOL.

IV.C.1. Introducción

Para el transito vibracional fundamental (0→1) las expresiones deducidas anteriormente quedan en la siguiente forma:

1. MODELO I.

$$A_{OH}^I = \frac{N\pi}{3c^2 \cdot 2'303} \sum_{\alpha} \left[\frac{\delta\mu_{\alpha}}{\partial Q_{OH}} \right]_0^{-2} \quad (\alpha=x,y,z)$$

en donde

$$\begin{aligned} N &= 6'0220943 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \\ C &= 2'99792458 \times 10^{10} \text{ cm.s}^{-1} \\ \pi &= 3'14159265 \end{aligned}$$

y el factor 2'303 se emplea para poder comparar los valores teóricos con los experimentales.

Si la función momento dipolar viene dada en la forma

$$\mu(\text{Debyes}) = \mu(D, \overset{\circ}{A})$$

La expresión anterior queda reducida a:

$$A_{OH}^I = 423'2627 \times 10^2 \sum_{\alpha} \left[\frac{\delta\mu_{\alpha}}{\partial Q_{OH}} \right]_0^2 \quad (4.108)$$

en donde la intensidad se expresa en darks (darks = 1 l.mol⁻¹.cm⁻²)

2. MODELO II.

Para el caso de anarmonicidad mecánica y armonicidad eléctrica tenemos:

$$A_{OH}^{II} = \frac{2N\pi \nu_{OH}}{3c^2 \cdot 2'303 \cdot \omega} \left[\frac{1}{2} \right]^{1/2} + \frac{k_{SSS}^2}{h^2 \lambda} \cdot \left[\frac{125\sqrt{2}}{48} \right] \sum_{\alpha} \left[\frac{\delta\mu_{\alpha}}{\partial Q_{OH}} \right]_0^{-2}$$

en donde $\lambda = 4\pi^2 c^2 \omega^2$ con la frecuencia armónica ω , en cm⁻¹; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ con $h=6.626176 \times 10^{-27}$ erg.s; k_{SSS} es la derivada tercera de la función potencial expresada en ergios y ν_{OH} la frecuencia anarmónica obtenida para este caso, que se calcula a partir del coeficiente de anarmonicidad

$$\chi = \left[\begin{array}{ccc} 15 & \frac{k_{SSS}^2}{h^2 c^2 \omega} & -\frac{3}{2} \frac{k_{SSSS}}{hc} \\ 4 & & \end{array} \right]$$

mediante la expresión:

$$\nu_{OH} (\text{cm}^{-1}) = \omega(\text{cm}^{-1}) - 2\chi(\text{cm}^{-1})$$

Expresando los distintos factores en las unidades convenientes, la ecuación de la intensidad queda reducida a:

$$A_{OH}^{II} (\text{darks}) = 84652.54 \left[\begin{array}{c} 1^{-1/2} \\ - \\ 2 \end{array} \right] + 9.332896 \times 10^{31} \frac{k_{SSS}^2}{\omega^2} \cdot \frac{\nu_{OH}}{\omega} \sum_{\alpha} \left[\frac{\delta \mu_{\alpha}}{\partial Q_{OH}} \right]_0^2 \quad (4.109)$$

3. MODELO III.

Para este caso de armonicidad mecánica y anarmonicidad eléctrica la intensidad viene expresada en función de la derivada tercera de la función momento, dado que la contribución cuadrática de la anarmonicidad eléctrica no tiene repercusión sobre la banda fundamental. Nos resulta:

$$A_{OH}^{II} = \frac{N \cdot \pi}{3c^2 \cdot 2'303} \sum_{\alpha} \left[\frac{\partial \mu_{\alpha}^{-2}}{\partial Q_{OH}} \right]_0 + \frac{N h^2}{2'303 \cdot 768 \pi^3 c^4 \omega^2} \sum_{\alpha} \left[\frac{\partial^3 \mu_{\alpha}}{\partial Q_{OH}^3} \right]_0^2 + \frac{N h}{24 \pi c^3 \omega \cdot 2'303} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \left[\frac{\delta \mu_{\alpha}}{\partial Q_{OH}} \right]_0 \left[\frac{\delta^3 \mu_{\alpha}}{\partial Q_{OH}^3} \right]_0$$

Esta ecuación, finalmente, expresada en unidades convenientes queda:

$$A_{OH}^{II} (\text{darks}) = 1936'5627 \sum_{\alpha} \left[\frac{\delta \mu_{\alpha}}{\delta Q_{OH}} \right]_0^2 + \frac{254'3 \times 10^3}{\omega^2} \sum_{\alpha} \left[\frac{\delta^3 \mu_{\alpha}}{\delta Q_{OH}^3} \right]_0^2 + \frac{443'83 \times 10^2}{\omega} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \left[\frac{\delta \mu_{\alpha}}{\delta Q_{OH}} \right]_0 \left[\frac{\delta \mu_{\beta}}{\delta Q_{OH}^3} \right]_0 \quad (4.110)$$

4. MODELO IV.

En este último caso, la expresión de la intensidad queda en la forma:

$$A_{OH}^{IV} = \frac{2\pi N \nu_{OH}}{3c^2 \omega \cdot 2'303} \left[\begin{array}{c} 1^{-1/2} \\ - \\ 2 \end{array} \right] + \frac{125\sqrt{2}}{48} \frac{k_{SSS}^2}{h^2 \lambda} \cdot \sum_{\alpha} \left[\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial Q_{OH}} \right]_0^2$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{N h \nu_{OH}}{24\pi c^3 \omega^2 \cdot 2 \cdot 303} \left[-\frac{13\sqrt{2}}{8} - 6 \right]^2 \cdot \frac{k_{SSS}^2}{h^2 \lambda} \sum_{\beta} \left[\frac{\delta^2 \mu_{\beta}}{\partial Q_{OH}^2} \right]_0 - \\
& - \frac{N h \nu_{OH}}{3c^2 \omega \cdot 2 \cdot 303} \left[\frac{h}{8\pi^2 c \omega} \right]^{1/2} \left[\frac{1^{-1/2}}{2} + \frac{125}{48} \cdot \frac{k_{SSS}^2}{h^2 \lambda} \right] \left[\left[\frac{13\sqrt{2}}{8} + 6 \right] \frac{k_{SSS}^2}{h^2 \lambda} \right] \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \\
& \quad \left[\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial Q_{OH}} \right] \cdot \left[\frac{\delta^2 \mu_{\beta}}{\delta Q_{OH}^2} \right]
\end{aligned} \tag{4.111}$$

en donde A_{OH} viene dada en darks empleando las mismas unidades que en los casos anteriores.

Con objeto de unificar el cálculo de las expresiones anteriores, hemos elaborado un programa en FORTRAN V, cuyo listado aparece en el apéndice C de la presente memoria.

Los datos de entrada son simplemente las masas atómicas de los átomos que constituyen el vibrador local y los coeficientes de los polinomios generados para representar a las funciones potencial y momento dipolar. En las tarjetas de comentarios del programa aparecen aclaradas la entrada y salida, así como las unidades y constantes empleadas.

IV.C.2. Resultados ab initio para el monómero

Con objeto de construir la curva de potencial correspondiente a la vibración localizada del grupo OH y en el marco de la aproximación B (sección IV.A.2) se han efectuado cálculos de la energía total para una serie de valores del enlace OH en las inmediaciones de la separación de equilibrio, R_{OH} .

Los valores de R_{OH} para las distintas bases empleadas aparecen reflejados en la tabla IV-9 y proceden de la minimización de la energía con la distancia de enlace O-H, manteniendo el resto de los parámetros moleculares iguales a los respectivos valores experimentales.

Se puede observar la coincidencia con el valor experimental en todos los casos a excepción del de la base STO-4G que lo sobrestima, en consonancia con las deficiencias ya resaltadas en la sección dedicada al estudio energético.

En la tabla IV-10 se dan los valores calculados para la energía según las distintas bases. Se han incluido dos cálculos con

la base BDZHFP1 con objeto de comparar la influencia del exponente de las funciones de polarización 3d del oxígeno en las propiedades vibracionales.

TABLA IV-9

DISTANCIA R_{OH} OPTIMA PARA LAS BASES ESTUDIADAS^a

BASE	DISTANCIA (en Å.)
STO-4G	0'980
BDZM	0'956
BDZHF	0'958
BDZHFP1 ^c	0'956
BDZHFP1 ^d	0'952
BDZHFP2	0'949
BDZHFP3	0'943

a) Valor experimental = 0'956 Å.

c) Exponente 1'1

d) Exponente 0'6

Mediante un ajuste por mínimos cuadrados, a través de polinomios ortogonales, hemos obtenido las funciones potencial y momento dipolar para las distintas componentes y bases empleadas.

Los coeficientes encontrados y las desviaciones estandar de las funciones potencial aparecen relacionados en la tabla A-8 (Apendice A). El criterio que hemos tenido en cuenta para considerar uno u otro grado de ajuste ha dependido del valor obtenido para la desviación estandar. Así por ejemplo, mientras que para las bases STO-4G, BDZM, BDZHF y BDZHFP1 es necesario realizar un ajuste hasta cuarto grado, (grado a partir del cual la desviación estandar no cambia) pa-

TABLA IV-10

ENERGIAS TOTALES PARA LAS BASES ESTUDIADAS EN FUNCION DE LA DISTANCIA R_{OH}^a

R_{OH}	STO-4G	BDZM	BDZHF	BDZHFP1 ^b	BDZHFP1 ^c	BDZHFP2	BDZHFP3
0'77565	-114'253994	-114'928680	-114'958389	--	--	--	--
0'88770	-114'329717	-114'976978	-115'005566	--	--	--	-115'069671
0'92411	-114'328222	-114'981710	-115'010237	-115'037706	-115'038927	-115'04496	-115'073081
0'95213	-114'331793	-114'982901	-115'011452	-115'036272	-115'039883	-115'045802	-115'073401
0'95617	-114'332123	-114'982946	-115'011480	-115'036303	-115'039877	-115'045698	-115'073307
0'95773	-114'332247	-114'982937	-115'011484	-115'036179	-115'039871	-115'045649	-115'073259
0'98574	-114'333246	-114'982117	-115'010723	-115'034782	-115'038794	-115'044404	-115'071663
1'02076	-114'332054	-114'979187	-115'007915	-115'031231	--	--	--
1'05577	-114'328600	-114'974619	-115'003458	-115'026062	--	--	--

a) Energias en u.a. y distancias en A.

b) Exponente de las funciones $d = 1'1$

c) Exponente de las funciones $d = 0'6$

TABLA IV-11

DERIVADAS^a DE LAS COMPONENTES DEL MOMENTO DIPOLAR PARA EL MONOMERO

BASE	GRADO	μ'_x	μ'_y	μ'_z	μ''_x	μ''_y	μ''_z	μ''_x	μ''_y	μ''_z
STO-4G	1	0'22866	0'00000	0'02751						
	2	0'25692	0'00000	-0'02622	0'64194	0'00000	-1'22046			
	3	0'26038	0'00000	-0'03656	0'57838	0'00000	-1'03023	-1'67030	0'00000	4'99969
BDZM	1	0'02106	0'00000	0'08497						
	2	0'07704	0'00000	0'00289	1'33208	0'00000	-1'95290			
	3	0'07933	0'00000	-0'00742	1'29358	0'00000	-1'77944	-1'06822	0'00000	4'81165
BDZHF	1	-0'10925	0'00000	0'14764						
	2	-0'05566	0'00000	0'08645	1'21721	0'00000	-1'38965			
	3	-0'05470	0'00000	0'08186	1'19969	0'00000	-1'30506	-4'60468	0'00000	2'22327
BDZHFP1	1	-0'19781	0'00000	0'12278						
	2	-0'19937	0'00000	0'12543	1'19379	0'00000	-2'03757			
	3	-0'19952	0'00000	0'17468	1'19223	0'00000	-1'54261	0'99801	0'00000	-316'33016
BDZHFP2	1	-0'18668	0'00000	0'11298						
	2	-0'19630	0'00000	0'12554	1'66477	0'00000	-1'08758			
	3	-0'32320	0'00000	0'36648	2'64496	0'00000	4'15658	148'01477	0'00000	-289'59064
BDZHFP3	1	-0'20054	0'00000	0'12396						
	2	-0'21160	0'00000	0'13437	0'93677	0'00000	-0'88219			
	3	-0'20091	0'00000	0'12923	2'46970	0'00000	-1'61950	-127'05893	0'00000	61'11369

a) En u.a.

ra las bases BDZHFP1 y BDZHFP2 es suficiente con llegar al tercer grado.³⁷²

En la tabla IV-11 aparecen las distintas derivadas de la función momento dipolar. En este caso solo ha sido preciso efectuar ajustes hasta el tercer grado

Finalmente, en las tablas IV-12 y IV-13 presentamos las constantes de fuerza y frecuencias para el campo armónico y anarmónico, así como los coeficientes de absorción integrada según los cuatro casos analizados anteriormente. También adjuntamos algunos resultados encontrados con anterioridad por otros autores.

Las constantes de fuerza calculadas, y por ello, las frecuencias son algo más elevadas que el valor experimental (Tabla IV-12). Este comportamiento ya ha sido señalado anteriormente por algunos autores^{137,142,347}. Podemos ver que a medida que aumenta la extensión de la base el valor de la frecuencia armónica tiende hacia el resultado experimental. Así, la base BDZM es la que proporciona mejor constante de fuerza y frecuencia, con un error de aproximadamente el 13% en el primer caso y de un 6% en el segundo. Este resultado puede considerarse muy aceptable al ser comparado con los hallados por otros autores (tabla IV-12), ya que el valor encontrado por Taillandier y col¹³⁷, como ya hemos señalado anteriormente en la Sección II.A.8.2, no es representativo dado que las distancias de enlace que encuentran al optimizar la geometría son algo mayores que las experimentales.

Al incluir funciones de polarización en el átomo de oxígeno aumenta apreciablemente la constante de fuerza, debido a que disminuye el valor de la distancia de equilibrio (Tabla IV-9) y a que aumenta apreciablemente la polaridad del enlace (Tabla II-22).

Los resultados obtenidos al considerar la anarmonicidad son bastante satisfactorios, atendiendo al escaso número de datos experimentales que poseemos. El resultado que hemos encontrado para la base BDZHF es un 50% menor que el observado experimentalmente por Foldes y Sandorfy^{31,369} (Tabla IV-12) debido al elevado valor de la constante anarmónica K_{SSSS} . En esta misma tabla, podemos apreciar que a medida que se incluyen funciones de polarización se hace mayor la anarmonicidad. Concretamente en la base BDZHFP3 sufre un incremento muy notable. No hemos encontrado diferencias apreciables entre las anarmonicidades de las funciones potencial construidas con las bases BDZHFP1 y BDZHFP2, es de-

CAMPO ARMONICO

BASE	K_{OH} (mdinas/cm)	ω (cm^{-1})
STO-4G	9'86	4202'45
BDZM	8'68	3943'69
BDZHF	9'29	4080'28
BDZHFP1	9'40	4103'61
BDZHFP2	9'56	4139'09
BDZHFP3	8'86	3985'13
Taillandier ¹³⁷	7'084	
T-Kyu Ha ¹⁴²	9'4	
Exptal ^a	7'499-7'586	5681'5

a) Referencias: 287, 305, 343, 365-368

CAMPO ANARMONICO

BASE	K_{SSS}^a	K_{SSSS}^a	χ^b	ν_{10}^c	ν_{20}^d
STO-4G	-406'86	69'50	43'47	4115'52	8144'12
BDZM	-457'28	51'09	122'21	3699'26	7154'11
BDZHF	-417'07	78'26	42'49	3995'31	7905'65
BDZHFP1	-337'98	0'00	104'39	3894'83	7580'88
BDZHFP2	-341'09	0'00	105'40	3928'29	7645'76
BDZHFP3	-464'15	45'45	134'56	3716'01	7162'90
Schlegel ³⁴⁷				3730'00	
Exptal			84'50 ³¹	3681'5 ^e	7160'0 ³⁰⁵

a) Constantes de fuerza anarmónica en cm^{-1}

b) Coeficiente de anarmonicidad en cm^{-1}

c) Frecuencia anarmónica fundamental para la transición 0→1

d) Primer sobretono de la banda fundamental. Transición 0→2

e) Referencias, 287, 305, 343, 365-368

cir, la inclusión de funciones de polarización 2p en el átomo de hidrógeno no afecta prácticamente a la anarmonicidad del vibrador OH.

No hemos encontrado resultados teóricos en el metanol para comparar las constantes de fuerza anarmónicas tercera y cuarta, no obstante el orden de magnitud que hemos encontrado es comparable al hallado por Janoschek y col³⁷⁰, al estudiar, mediante cálculos ab initio, el sistema (HOHF). Manteniendo fija la distancia O...F hacen diversos cálculos a distintos valores del enlace OH y construyen una función potencial de la forma

$$V = \frac{1}{2} wq^2 + k_3q^3 + k_4q^4$$

Encuentran

$$w = 3658'5 \text{ cm}^{-1}, k_3 = k_{SSS} = -527'4 \text{ cm}^{-1}, k_4 = 61'3 \text{ cm}^{-1}$$

Teniendo en cuenta que estos valores corresponden a un sistema asociado y que en este caso se trata de un sistema heterogéneo de la forma O-H...F, en donde F es más electronegativo que el oxígeno, es lógica la diferencia que encontramos entre estos y nuestros resultados. (Tabla IV-12), aunque poseen el mismo orden de magnitud.³⁷³

En cuanto a las intensidades que hemos calculado (Tabla IV-13) según los cuatro modelos descritos anteriormente, podemos observar:

- 1) Existe una concordancia en orden de magnitud entre nuestros resultados y los observados experimentalmente.
- 2) La base BDZM proporciona un valor excesivamente bajo para la intensidad en los cuatro casos, si bien al considerar la anarmonicidad mecánica (Modelo II) se aprecia un ligero incremento. Este bajo valor es debido principalmente al resultado de la primera derivada du_X/dR_{OH} que aparece diez veces más pequeño que para las restantes bases. (Tabla IV-11) El efecto de considerar la anarmonicidad eléctrica es contrario, al de la anarmonicidad mecánica. Así, mientras que A_{10}^{II} aumenta, A_{10}^{III} disminuye. El valor de A_{10}^{IV} (modelo anarmónico mecánico y eléctrico) varía un término medio quedando algo inferior a A_{10}^I .
- 3) También el comportamiento de la distribución de cargas proporcionada por la base BDZHF presenta anomalías. Al considerar la anarmonicidad eléctrica, el coeficiente de absorción integrada sufre una considerable disminución. El origen de esto radica en el reducido valor que toman las primeras de-

COEFICIENTE DE ABSORCION INTEGRADA PARA LA BANDA
O-H DEL METANOL EN EL CONTEXTO DE UNA VIBRACION
LOCALIZADA.

BASE	A_{10}^I	A_{10}^{II}	A_{10}^{III}	A_{10}^{IV}	A_{10}^6
STO-4G	663'56	714'83	864'84	898'79	659'21
BDZM	95'87	102'96	79'42	79'85	54'56
BDZHF	422'02	459'43	121'25	143'98	101'24
BDZHFP1	678'10	689'88	879'70	706'10	537'46
BDZHFP2	595'67	606'03	2700'80	691'02	530'52
BDZHFP3	695'34	743'24	713'86	840'15	582'50
Eptal.	540'0 ⁶				

a) En Darks (1 Dark = $11. \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)

b) Intensidad de la banda fundamental según la expresión de Herman y Shuler³⁷¹

rivadas para las funciones momento de segundo y tercer orden, posiblemente contribuido por el comportamiento anómalo que presenta la distribución de cargas descrita por el OM 5A' (Figura IV-VII).

En aproximación armónica, el resultado concuerda más con el experimental.

- 4) Para las restantes bases, se observa un aumento del coeficiente de absorción integrada al incluir las correcciones de anarmonicidad mecánica y eléctrica. Concretamente esta última es la que lo afecta en mayor grado.
- 5) En las dos últimas columnas de la tabla IV-13 aparecen los valores calculados para las intensidades de la banda fundamental y primer sobretono empleando las expresiones de Herman y Shuler construidas a partir de una función de onda armónica perturbada en un segundo orden y considerando la anarmonicidad mecánica y eléctrica.
- 6) Los cambios que se producen en la intensidad al considerar las anarmonicidades no exceden del $\pm 20\%$ (a excepción de la base BDZHF), lo cual confirma las ideas generalmente aceptadas de que depende fundamentalmente de la primera derivada de la función momento dipolar.

Como podemos apreciar en la tabla IV-11, las primeras derivadas de las componentes x y z (ya que en nuestro caso la componente y es igual a cero) de las bases STO-4G y BDZM tienen el mismo signo; esto no ocurre para las demás bases, en las cuales, la componente x tiene una derivada negativa. Este resultado es análogo al encontrado anteriormente por T-Kyu Ha y col¹⁴². Analizaremos en más detalle el comportamiento de las distintas bases con la función momento dipolar.

Como ya hemos visto anteriormente, Sección II.A.8, el momento dipolar de una molécula con una determinada geometría viene dado por la suma de dos componentes:

$$\mu = \mu^N + \mu^E \quad (4.112)$$

en donde μ^N es la componente nuclear y μ^E la electrónica. Si expresamos esta ecuación en función de las componentes cartesianas, resulta que

$$\mu_\alpha = \mu_\alpha^E + \mu_\alpha^N \quad (\alpha = x, y, z)$$

y por consiguiente:

$$\mu = \left[\sum_\alpha (\mu_\alpha)^2 \right]^{1/2} = \left[\sum_\alpha (\mu_\alpha^N + \mu_\alpha^E)^2 \right]^{1/2} \quad (4.113)$$

Si consideramos que en la molécula vibra una de sus coordenadas internas y que la vibración es localizada, podremos escribir la función momento dipolar como

$$\mu(q) = \mu^0 + \left[\frac{d\mu}{dq} \right]_0 q + \frac{1}{2} \left[\frac{d^2\mu}{dq^2} \right]_0 q^2 + \dots$$

la cual puede escribirse en función de sus componentes de la forma:

$$\mu_\alpha(q) = \mu_\alpha^0 + \left[\frac{d\mu_\alpha}{dq} \right]_0 q + \frac{1}{2} \left[\frac{d^2\mu_\alpha}{dq^2} \right]_0 q^2 + \dots$$

Según hemos visto, para el caso de armonicidad eléctrica los términos superiores a la primera derivada son nulos, con lo cual, para nuestro caso de la molécula de metanol, en la que consideramos la vibración del grupo OH de forma localizada, podremos escribir:

$$\mu_\alpha(R_{OH}) = \mu_\alpha^0 + \left[\frac{d\mu_\alpha}{dR_{OH}} \right]_c \cdot (R_{OH} - R_{OH}^0) \quad (4.114)$$

siendo $\frac{d\mu_\alpha}{dR_{OH}}$ la pendiente de una línea recta y a la que es proporcional el coeficiente de absorción integrada. (Ecuación 4.59).

Podemos escribir:

$$\sum_{\alpha} \left[\frac{d\mu_{\alpha}}{dR_{OH}} \right] = \frac{d\mu_x}{dR_{OH}} + \frac{d\mu_y}{dR_{OH}} + \frac{d\mu_z}{dR_{OH}} \quad (4.115)$$

Si analizamos uno de estos sumandos, por ejemplo el correspondiente a la componente x.

$$\frac{d\mu_x}{dR_{OH}} = \frac{d}{dR_{OH}} (\mu_x^N + \mu_x^E) = \frac{d\mu_x^N}{dR_{OH}} + \frac{d\mu_x^E}{dR_{OH}}$$

Teniendo en cuenta que la componente electrónica del momento dipolar es la suma de los componentes orbitales (ecuación 2.13):

$$\mu_x^E = - \sum_{i=1}^{OM} n_i \mu_x^i = \sum_{i=1}^{OM} n_i \langle \phi_i / x / \phi_i \rangle \quad (4.116)$$

en donde n es la ocupación del OM y el sumatorio se extiende a todos los O.M. ocupados considerando que el origen de coordenadas coincide con el punto sobre el que se calcula el momento dipolar orbital obtenemos:

Así pues:

$$\frac{d}{dR_{OH}} \mu_x = \frac{d\mu_x^N}{dR_{OH}} - \sum_{i=1}^{OM} n_i \frac{d}{dR_{OH}} \langle \phi_i / x / \phi_i \rangle$$

y generalizando para todas las coordenadas:

$$\frac{d}{dR_{OH}} \mu_{\alpha} = \frac{d\mu_{\alpha}^N}{dR_{OH}} - \sum_{i=1}^{OM} n_i \frac{d}{dR_{OH}} \langle \phi_i / \alpha / \phi_i \rangle \quad (4.117)$$

Dado que la variación de la componente nuclear con la distancia es la misma para todas las bases, la diferencia que nos aparece en $d\mu_{\alpha}/dR_{OH}$ procede exclusivamente de la componente electrónica y mas concretamente de las contribuciones orbitales que presentan diferencias según la base con la que se realiza el cálculo.

En la tabla IV-14 aparecen las pendientes obtenidas para las contribuciones orbitales al realizar un ajuste lineal en función de la distancia R_{OH} . Podemos ver que, para todas las bases, los OM mas afectados con la vibración (mayor pendiente) son el 3A' (para ambas componentes) el 4A' (para la componente z), el 5A', 6A' y 7A' (ambas componentes). Podemos apreciar también que con la vibración, la componente x del orbital 5A' es apenas sensible a la variación de R_{OH} ocurriendole

TABLA IV-14

PENDIENTES: $d\langle\phi_i/\alpha/\psi_i\rangle/dR_{OH}$

COMPONENTE X										
	OM	1A'	2A'	3A'	4A'	5A'	1A''	6A'	7A'	2A''
BASE	i=	1	2	3	4	5	6	7	8	9
STO-4G		0'00	0'00	+1'22	-0'08	-0'24	-0'07	-1'76	-1'16	-0'19
BDZM		0'00	0'00	+0'56	+0'03	-0'24	-0'02	-0'78	-0'50	+0'03
BDZHF		0'00	0'00	+1'13	-0'13	-1'02	-0'07	-0'81	-0'80	-0'28
BDZHFP1		0'00	0'00	+1'10	-0'02	-1'14	-0'03	-0'69	-0'93	+0'14
BDZHFP2		0'00	0'00	+1'09	-0'02	-1'12	-0'03	-0'68	-0'93	+0'12
BDZHFP3		0'00	0'00	+1'08	-0'03	-1'17	-0'04	-0'64	-0'90	+0'13
COMPONENTE Z										
STO-4G		0'00	0'00	-1'57	-0'77	-1'92	-0'35	+4'06	+0'88	+0'33
BDZM		0'00	0'00	-0'72	-0'43	-1'10	-0'14	+2'10	+0'54	+0'13
BDZHF		0'00	0'00	-1'51	-1'12	-0'15	-0'37	+2'40	+0'96	+0'34
BDZHFP1		0'00	0'00	-1'39	-0'98	-0'74	-0'37	2'05	1'73	+0'96
BDZHFP2		0'00	0'00	-1'39	-0'96	-0'77	-0'34	2'13	1'65	+0'28
BDZHFP3		0'00	0'00	-1'36	-1'07	-0'53	-0'37	1'94	1'68	+0'30

el caso contrario a la correspondiente del 6A'. Las bases del tipo BDZHF dan un resultado análogo, a excepción de la contribución x del 2A'', que cambia de signo al incluir funciones de polarización.

En cuanto a las componentes z se aprecian pendientes muy elevadas (Tabla IV-15) para la base STO-4G, pero debido a que se compensan unas con otras, la pendiente final de μ_z es muy pequeña. Concretamente se observa una pendiente elevada para la componente del orbital 6A'.

Estos resultados se representan de una forma mas intuitiva en las figuras IV-IV a IV-IX, en donde aparecen reflejados los desplazamientos de los centros de gravedad de las cargas orbitales así como

las modificaciones de las poblaciones atómicas y de solapamiento en los distintos átomos y enlaces.

Finalmente a partir de la expresión (4.117) podremos escribir

$$\sum_{\alpha=x,y,z} \left[\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial R_{OH}} \right]^2 = \sum_{\alpha} \left[\frac{d \mu_{\alpha}^N}{d R_{OH}} \right]^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{i=1}^{OM} \sum_{j=1}^{OM} n_i n_j \frac{d \langle \phi_i / \alpha / \phi_j \rangle}{d R_{OH}} .$$

$$\cdot \frac{d \langle \phi_j / \alpha / \phi_j \rangle}{d R_{OH}} - 2 \sum_{\alpha} \sum_{i=1}^{OM} n_i \frac{d \mu_{\alpha}^N}{d R_{OH}} \cdot \frac{d \langle \phi_i / \alpha / \phi_i \rangle}{d R_{OH}}$$

factor al que es proporcional el coeficiente de absorción integrada en el contexto de la aproximación de armonicidad eléctrica.

BASE STO-4G

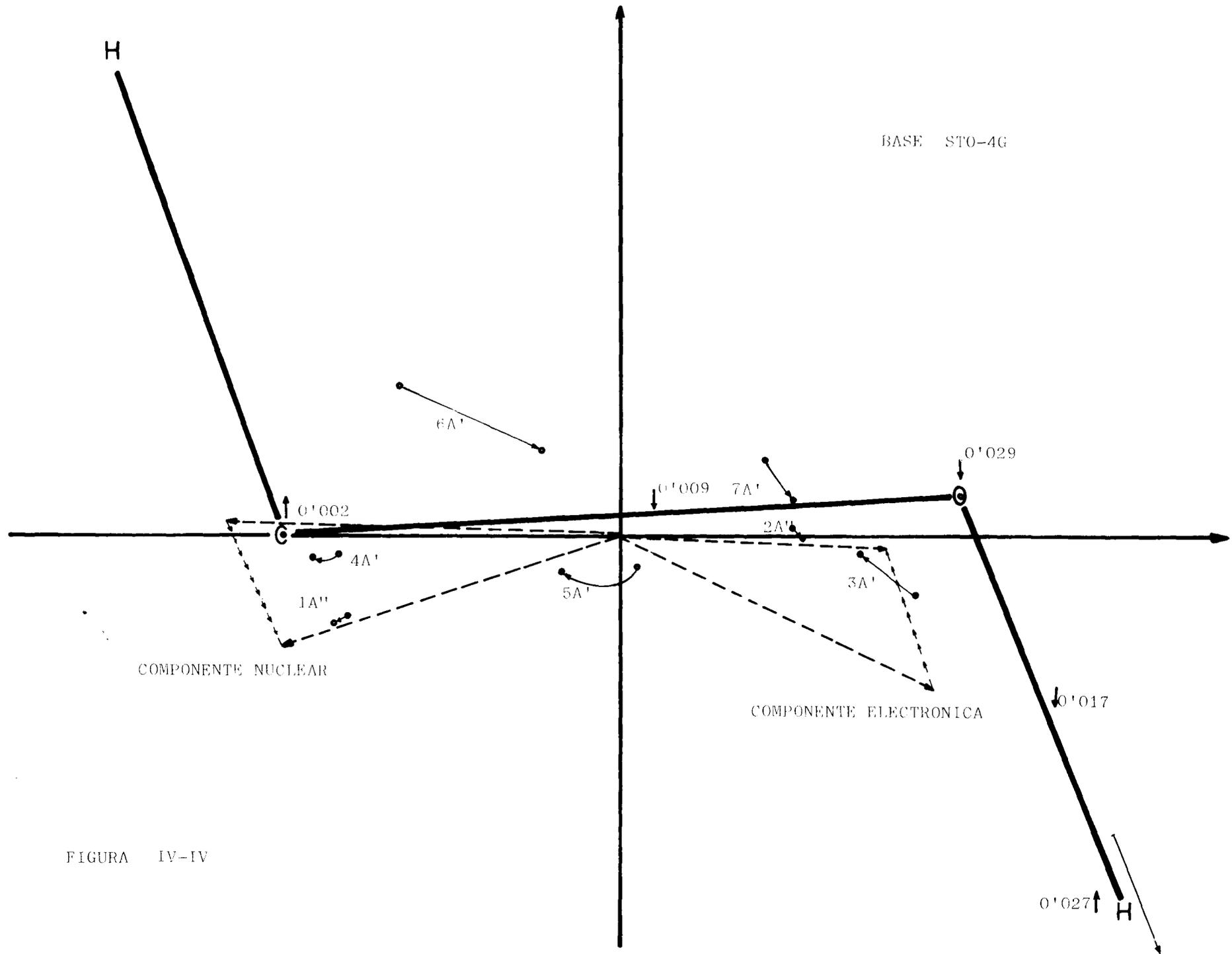


FIGURA IV-IV

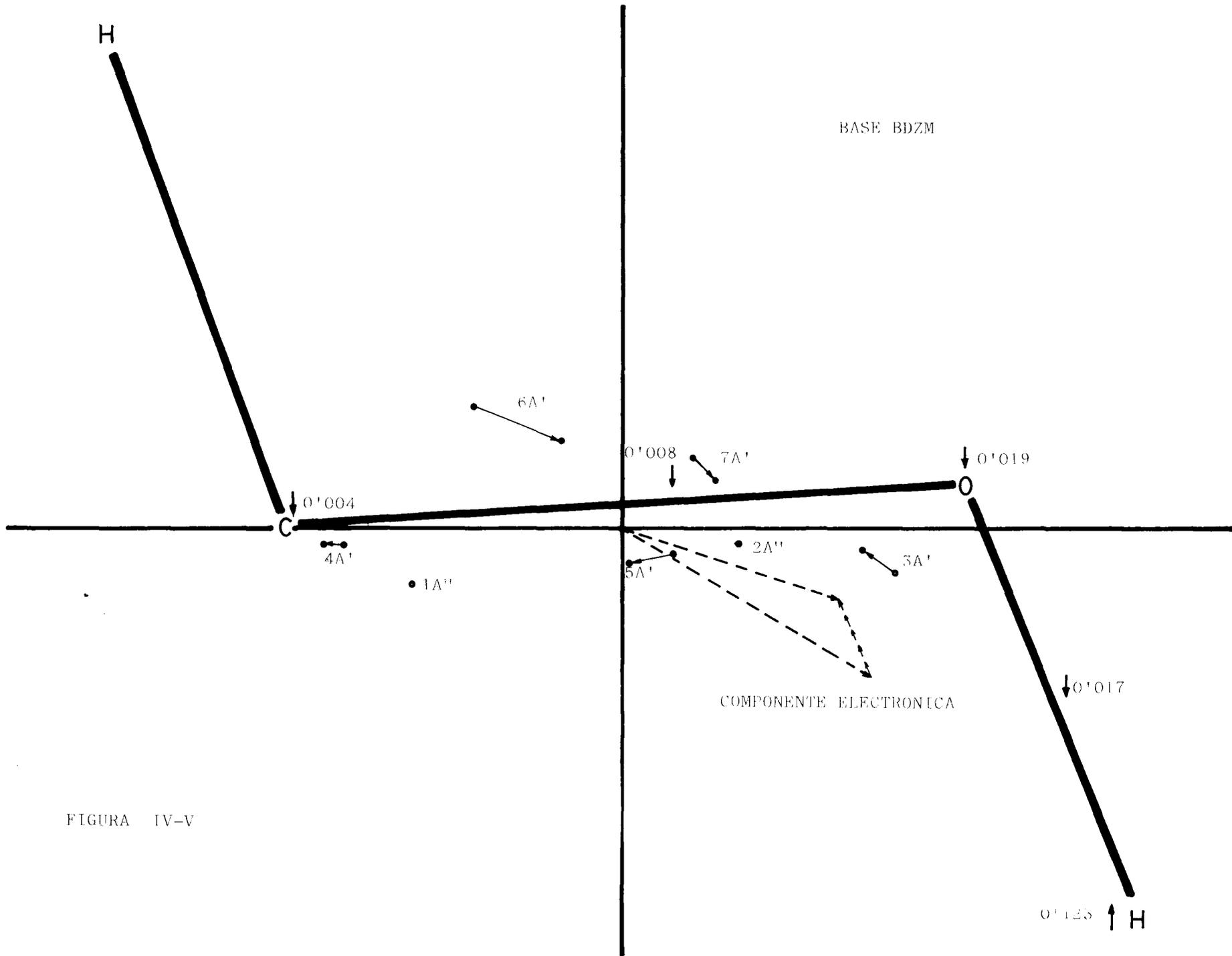


FIGURA IV-V

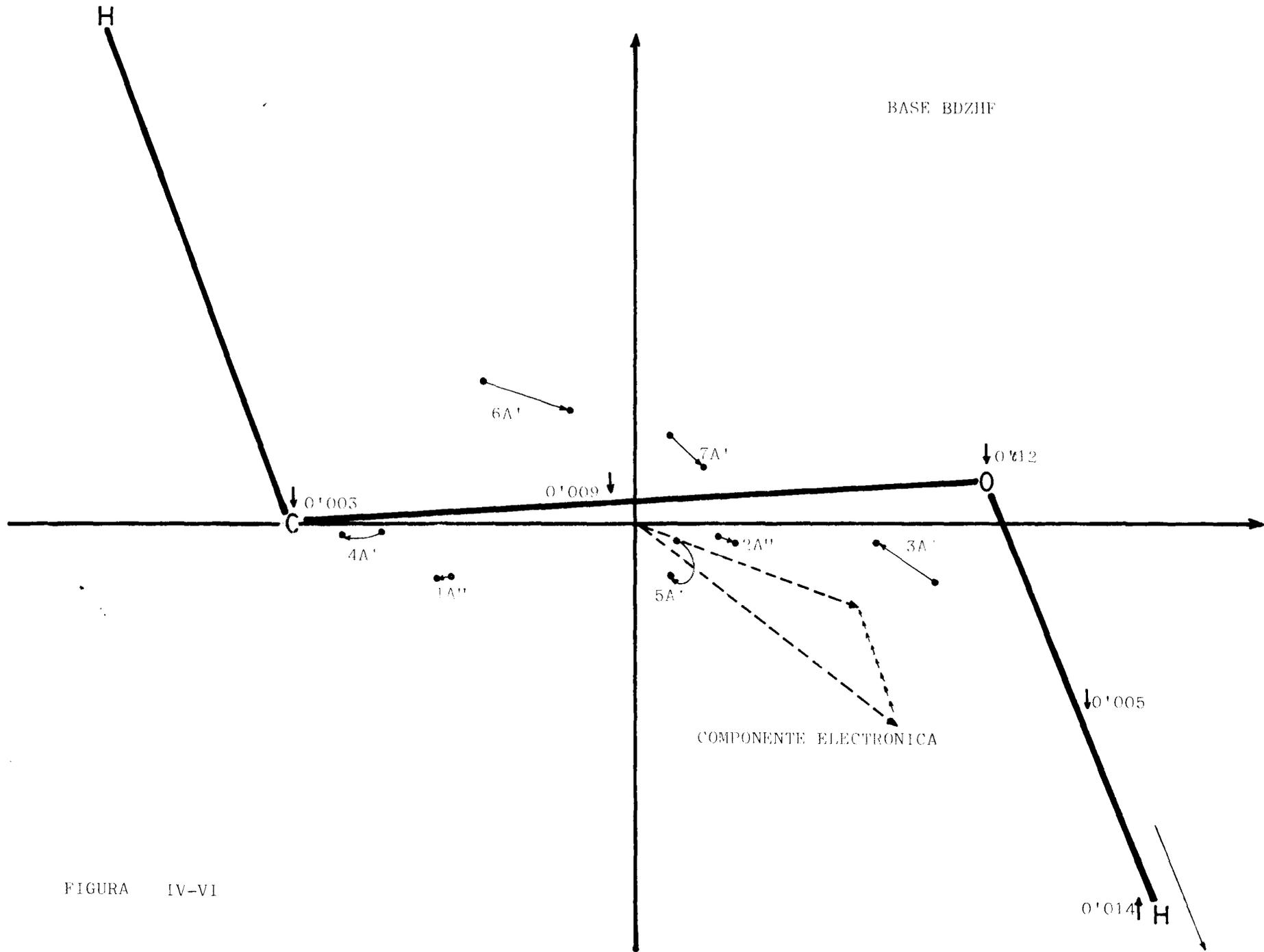


FIGURA IV-VI

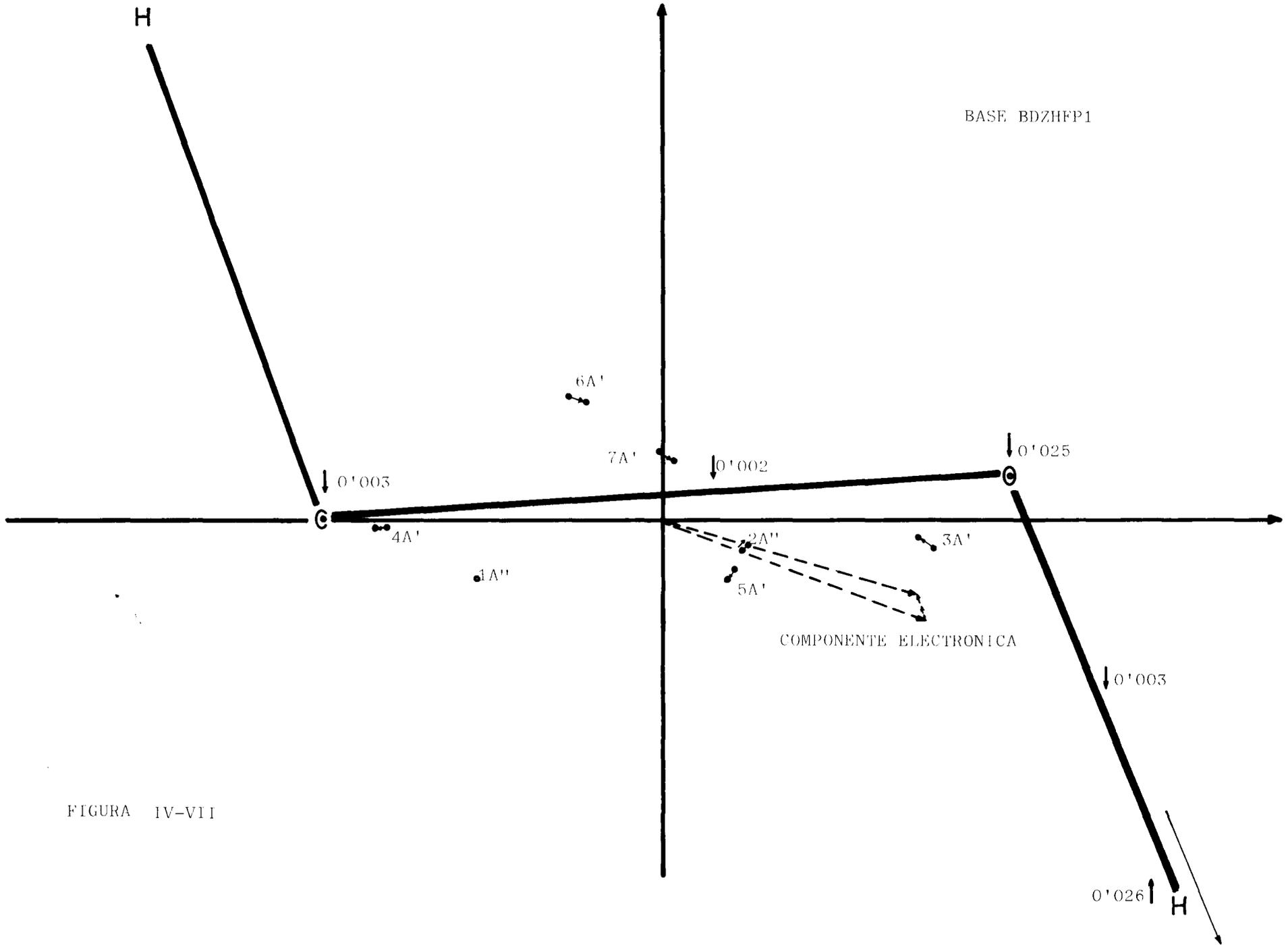


FIGURA IV-VII

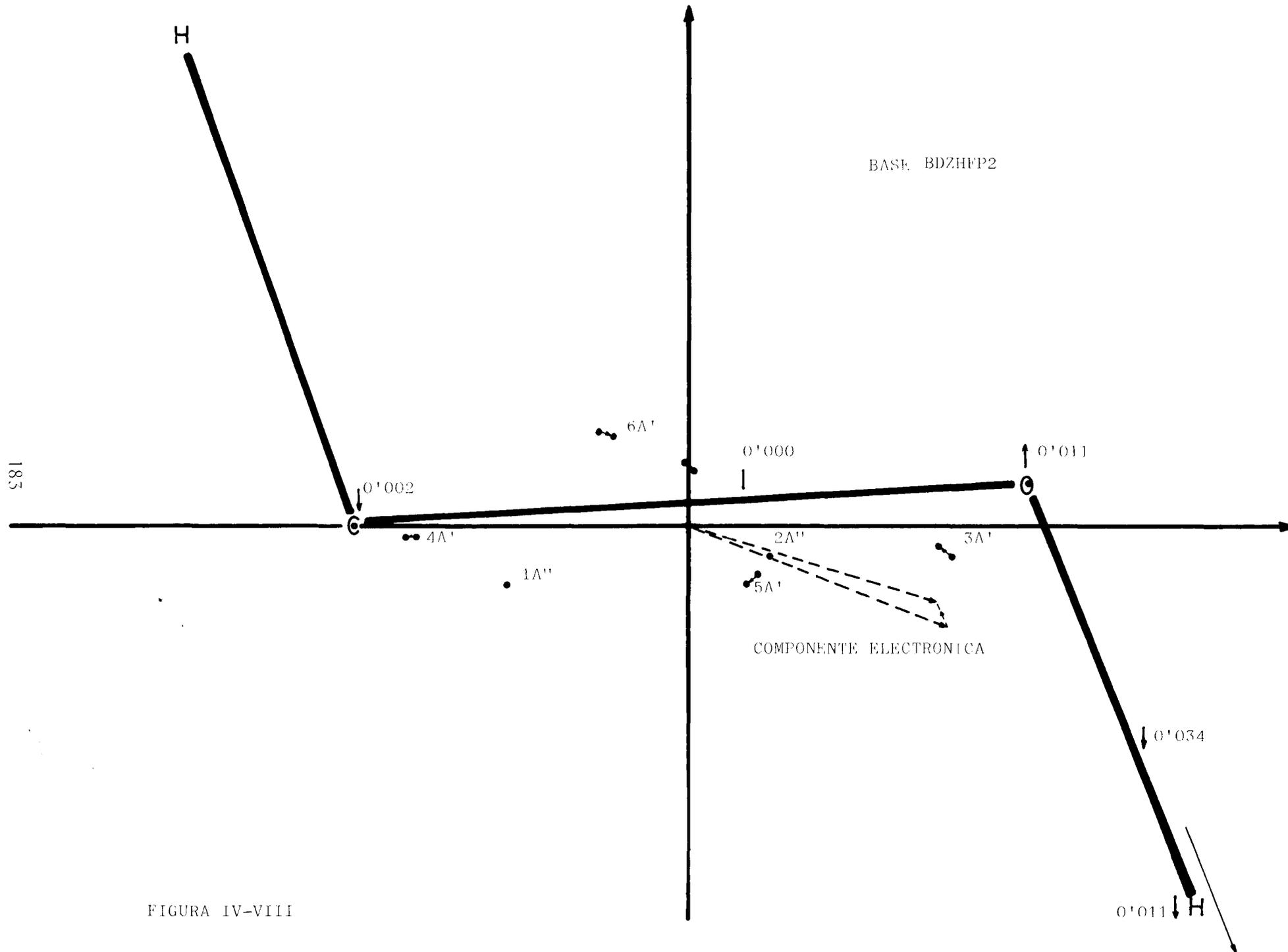


FIGURA IV-VIII

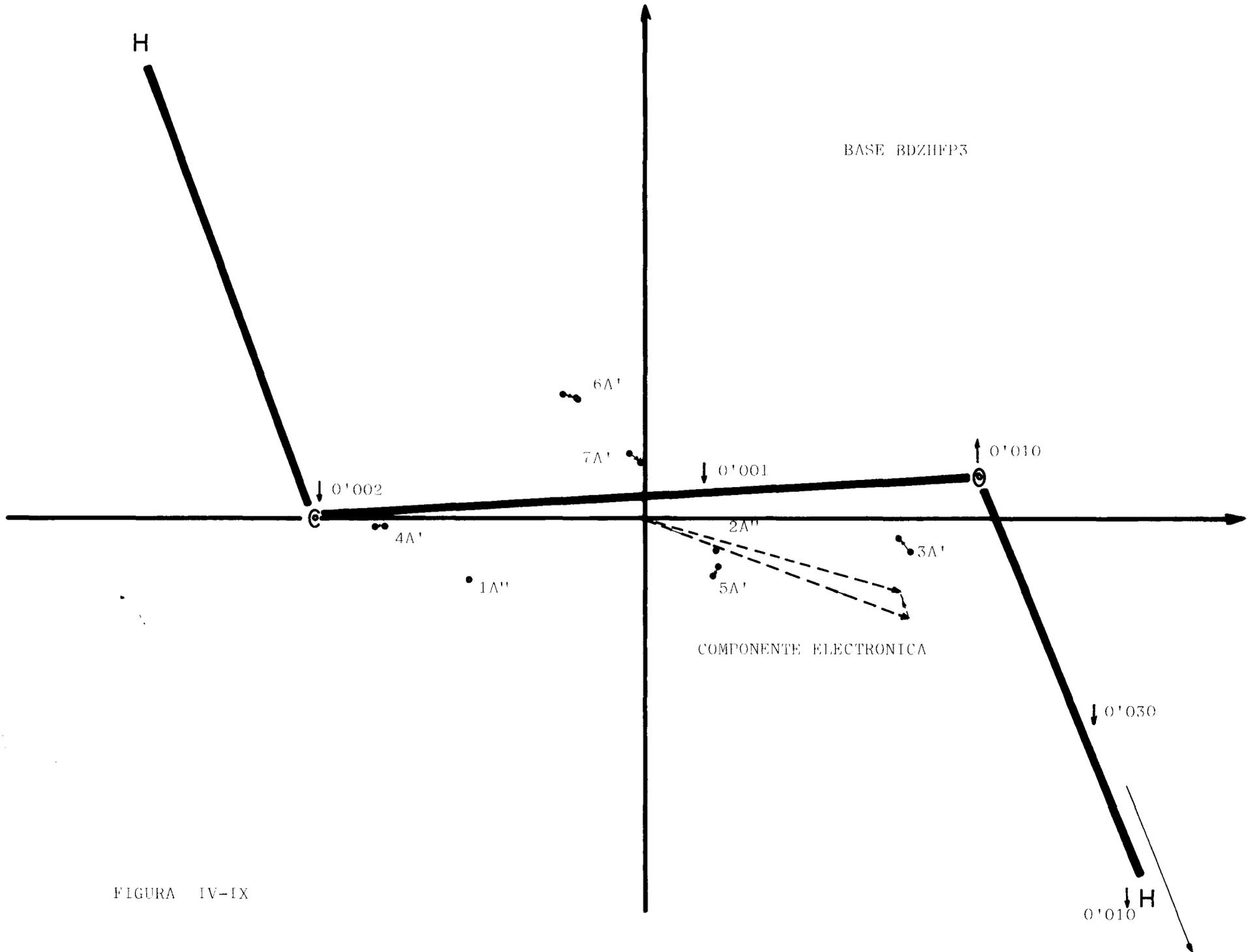


FIGURA IV-IX

IV.C.2. Resultados Ab Initio para el Dímero.

Hemos determinado la función potencial para el dímero lineal obtenido en la Sección II al variar las distancias del enlace OH en las moléculas aceptora $(OH)_A$ y dadora $(OH)_D$. Los incrementos tomados han sido de $\pm 0'05$ u.a. y $\pm 0'1$ u.a. en torno al punto de equilibrio. Los resultados numéricos aparecen en las tablas IV-15 a IV-20.

La longitud de equilibrio para ambos OH la hemos interpolado encontrando un valor de $0'9593$ Å para el grupo OH de la molecula dadora y $0'9571$ para el de la aceptora. Puede apreciarse un incremento ($0'0013$ Å) para la longitud del enlace que participa en el puente de hidrógeno y una disminución del correspondiente al aceptor frente al valor anteriormente calculado del monómero con la misma base³⁷⁵ (Tabla IV-9). Este resultado es análogo al obtenido por otros autores³⁶³ al estudiar el dímero de agua con una base suficientemente proxima al LHF y con funciones de polarización.

Como podemos apreciar en la tabla IV-15 y IV-17 el virial aumenta a medida que lo hace la distancia OH, efecto que también se observó al estudiar el monómero, aunque en este último es más apreciable, debido posiblemente a su menor tamaño. Así mismo, el efecto causado en la función de onda molecular y las energías, es mucho más apreciable cuando vibra el $(OH)_A$ que cuando lo hace el $(OH)_D$. Por una parte, para el mismo intervalo de distancias, las pendientes de las funciones de las componentes de la energía son mucho mayores en el primer caso que en el segundo, y por otra parte, dado que $E = T+V$ (siendo ambos términos de signo contrario), la concavidad de la curva de la energía total será superior en el caso de la vibración del grupo $(OH)_A$ que en la del $(OH)_D$. Esto traerá consigo el que la constante de fuerza, y por consiguiente, la frecuencia de vibración del enlace $(OH)_D$ se haga más pequeña. Dando lugar al conocido desplazamiento hacia bajas frecuencias de la banda OH al producirse el puente de hidrógeno. Posteriormente analizaremos esta cuestión al determinar el valor de las respectivas frecuencias.

Un efecto interesante pero lógico, se aprecia en las energías orbitales al producirse la vibración de ambos grupos OH. Al vibrar el $(OH)_A$ se produce una desestabilización, en general de todos los OM del dímero (solo tres de ellos sufren una ligera estabilización), los dos mas profun-

ENERGIAS DEL DIMERO LINEAL DE METANOL AL VARIAR LA DISTANCIA DEL ENLACE O-H DE
LA MOLECULA DADORA DE PROTONES. BASE BDZHF

ENERGIA ^a	R _{OH} ^b =	0'90325	0'92971	0'95617	0'98263	1'00909
CINETICA		230'586624	230'534115	230'486691	230'443966	230'406101
POT.MONOELECTRONICA		-802'900663	-802'742661	-802'542122	-802'357529	-802'190361
MONOELECTRONICA		-572'374039	-572'208549	-572'055435	-571'913567	-571'784264
POT.BIELECTRONICA		212'365368	212'298973	212'237690	212'180820	212'129700
POT.ELECTRONICA		-590'595299	-590'443687	-590'304436	-590'176712	-590'060660
REPULSION NUCLEAR		129'980898	129'879164	129'786350	129'701923	129'625418
POTENCIAL		-460'514403	-460'564529	-460'518089	-460'474792	-460'435249
VIRIAL		1'997576	1'997815	1'998025	1'998207	1'99836
TOTAL		-230'027779	-230'030415	-230'031399	-230'030827	-230'029148

a) En u.a.

b) En A

TABLA IV-16

ENERGIAS ORBITALES^a DEL DIMERO LINEAL DE METANOL AL VARIAR LA DISTANCIA DEL ENLACE
O-H DE LA MOLECULA DADORA DE PROTONES. BASE BDZHF

OM	R _{OH} =	0'90325	0'92971	0'95617	0'98263	1'00909
1		-20'565433	-20'568323	-20'569201	-20'571046	-20'573280
2		-20'478264	-20'476842	-20'477818	-20'477525	-20'476887
3		-11'301769	-11'302902	-11'303783	-11'304920	-11'306101
4		-11'253368	-11'253148	-11'251137	-11'249752	-11'248340
5		- 1'388597	- 1'390668	- 1'392068	- 1'393967	- 1'396094
6		- 1'324627	- 1'315810	- 1'307919	- 1'300308	- 1'293058
7		- 0'957811	- 0'959080	- 0'960156	- 0'961464	- 0'962867
8		- 0'910025	- 0'906562	- 0'902826	- 0'899353	- 0'895972
9		- 0'715741	- 0'717632	- 0'719141	- 0'721037	- 0'723128
10		- 0'665277	- 0'662524	- 0'660187	- 0'658587	- 0'657711
11		- 0'644317	- 0'645604	- 0'646559	- 0'647739	- 0'648969
12		- 0'607328	- 0'607459	- 0'606947	- 0'606347	- 0'605456
13		- 0'590549	- 0'589217	- 0'587638	- 0'586099	- 0'584499
14		- 0'555849	- 0'554200	- 0'552679	- 0'551617	- 0'551020
15		- 0'523655	- 0'524169	- 0'523979	- 0'523505	- 0'522513
16		- 0'475324	- 0'477139	- 0'478417	- 0'480068	- 0'481864
17		- 0'454188	- 0'450278	- 0'446410	- 0'442261	- 0'437872
18		- 0'408394	- 0'405850	- 0'403650	- 0'401268	- 0'398800

a) En u.a.

ENERGIAS DEL DIMERO LINEAL DEL METANOL AL VARIAR LA DISTANCIA DEL ENLACE O-H DE LA MOLECULA ACEPTORA DE PROTONES. BASE BDZHF

ENERGIA ^a	R _{OH} ^b =	0'90325	0'92971	0'95617	0'98263	1'00909
CINETICA		230'598690	230'539927	230'486691	230'435110	230'392309
POT.MONOELECTRONICA		-803'231102	-802'878993	-802'542122	-802'212563	-801'905487
MONOELECTRONICA		-572'632416	-572'538669	-572'055435	-571'777458	-571'513184
POT.BIELECTRONICA		212'490036	212'361591	212'237690	212'113613	211'997944
POT.ELECTRONICA		-590'741066	-590'517006	-590'304436	-590'098953	-589'907547
REPULSION NUCLEAR		130'114386	129'946560	129'786350	129'633162	129'486465
POTENCIAL		-460'626686	-460'570450	-460'518089	-460'465797	-460'421082
VIRIAL		1'997525	1'997790	1'998025	1'998245	1'998422
TOTAL		-230'027996	-230'030521	-230'031399	-230'030689	-230'028778

a) En u.a.
b) En A

TABLA IV-18

ENERGIAS ORBITALES^a DEL DIMERO LINEAL DE METANOL AL VARIAR LA DISTANCIA DEL ENLACE O-H DE LA MOLECULA ACEPTORA DE PROTONES. BASE BDZHF

OM	R _{OH} =	0'90325	0'92971	0'95617	0'98263	1'00909
1		-20'564577	-20'566830	-20'569201	-20'570519	-20'573176
2		-20'477788	-20'477829	-20'477818	-20'477886	-20'477997
3		-11'304524	-11'304143	-11'303783	-11'302807	-11'303237
4		-11'251151	-11'251143	-11'251137	-11'251089	-11'251149
5		- 1'406306	- 1'398841	- 1'392068	- 1'385471	- 1'380123
6		- 1'308058	- 1'308000	- 1'307919	- 1'307846	- 1'307849
7		- 0'965875	- 0'962917	- 0'960156	- 0'957383	- 0'955244
8		- 0'902954	- 0'902890	- 0'902826	- 0'902748	- 0'902736
9		- 0'729204	- 0'724145	- 0'719141	- 0'713939	- 0'709292
10		- 0'661159	- 0'660667	- 0'660187	- 0'659603	- 0'659288
11		- 0'647703	- 0'647106	- 0'646559	- 0'645797	- 0'645583
12		- 0'608955	- 0'607951	- 0'606947	- 0'605759	- 0'604945
13		- 0'587657	- 0'587649	- 0'587638	- 0'587618	- 0'587662
14		- 0'553546	- 0'553106	- 0'552679	- 0'552227	- 0'551903
15		- 0'526354	- 0'525187	- 0'523979	- 0'522531	- 0'521383
16		- 0'480127	- 0'479220	- 0'478417	- 0'477356	- 0'476930
17		- 0'446598	- 0'446511	- 0'446410	- 0'446297	- 0'446280
18		- 0'403658	- 0'403665	- 0'403650	- 0'403659	- 0'403729

a) En u.a.

dos, 1 y 2, y el OM HOMO). Sin embargo las desestabilizaciones mas acusadas corresponden a los OM que se encuentran localizados en la molécula aceptora, concretamente los n°: 1,3,5,7,9,11,12,15 y 16. Los demás orbitales prácticamente no sufren alteración alguna (Tablas IV-16 y IV-18)

El OM 5, que se corresponde con el 3A' del monómero es el que mas afectado se ve, seguido del 7 y del 9 (4A' y 5A' en el monómero respectivamente). Es interesante comparar este resultado con el obtenido para el monómero (Tabla A-13, Apéndice A) pues son estos tres mismos orbitales los que acusan en mayor grado el efecto desestabilizante en la vibración. Recordemos (Sección II.A.6) que el OM 3A' estaba constituido fundamentalmente por el orbital 2s del átomo de oxígeno (75%) y el 1s del átomo de hidrógeno hidroxílico (9%), es lógico, por consiguiente, que acuse el efecto de la vibración. También la participación del H3 en el OM 5A' es apreciable. (Tabla II-18). Con todo esto llegamos a la conclusión de que la vibración en el grupo (OH)_A es prácticamente equivalente a la del monómero y que la presencia de la molécula dadora en interacción con la aceptora no modifica en mayor grado las propiedades vibracionales del grupo. Un comportamiento muy diferente es el que se aprecia en las energías orbitales cuando vibra el grupo (OH)_D:

1) En primer lugar, se ven afectados prácticamente todos los OM en cantidad suficientemente apreciable, es decir, no solo se modifican las estabilidades de los OM localizados en la molécula dadora sino que también lo hacen los de la aceptora. Al igual que en el caso anterior se produce una desestabilización en los OM localizados en la molécula a la que pertenece el vibrador OH, correspondiéndole la mayor a los OM n° 6,8,10,17 y 18. Estos OM, se corresponden con el 3A', 4A', 5A', 7A' y 2A'' del monómero respectivamente.

2) Por el contrario los OM localizados en la molécula aceptora sufren una estabilización generalizada (a excepción de los n° 12 y 15; 6A' y 7A' en el monómero). Este fenómeno es interesante teniendo en cuenta que a medida que aumenta la distancia O-H, es decir, el protón se aproxima a la molécula aceptora, la transferencia ACEPTOR→DADOR se hace mas importante; la estabilización mencionada es debida en parte importante a la disminución de las repulsiones interelectrónicas en las zonas densamente pobladas de la molécula aceptora, y fundamentalmente, en aquellos OM en los que hay una gran participación del átomo de oxígeno. Recordemos, Sección II, que el orbital 1A' se encuentra localizado un 99,9% en el OA 1s del oxígeno, el 3A' es un 70% del caracter 2s_O, el

5A' también posee un elevado porcentaje del carácter $2p_O$ y, finalmente, el 7A' es el OM que describe los pares libres del oxígeno. Estos cuatro orbitales de la molécula aceptora son los que se ven afectados en mayor medida y su estabilización es apreciable al producirse la vibración del $(OH)_D$.

En las tablas IV-19 y IV-20 aparecen las poblaciones atómicas y de solapamiento para ambas moléculas en el dímero y para las dos vibraciones que estudiamos. Por una parte, al vibrar el $(OH)_A$ la transferencia de carga que se produce en la dirección ACEPTOR \rightarrow DADOR se mantiene prácticamente constante en el intervalo de distancias considerado e incluso se hace apenas visible un ligero descenso de su valor. (Este descenso es del orden de $10^{-4} e_0$ y por consiguiente puede ser debido a errores numéricos, aunque hayamos determinado las poblaciones con cinco cifras significativas). Podemos ver también (Tabla IV-19) que las poblaciones atómicas y de solapamiento en la molécula dadora de protones no sufren alteraciones apreciables, y es sólo la aceptora la que se ve afectada: disminución de población en los átomos de oxígeno y carbono, aumento en el átomo de hidrógeno hidroxílico y finalmente modificación de la población de solapamiento en el enlace $(OH)_A$ hacia menores valores. Precisamente la carga deslocalizada que se distribuye en el resto de la molécula al producirse el alargamiento del enlace $(OH)_A$ es la que se polariza contribuyendo a aumentar la población de solapamiento en el puente O...H (Tabla IV-19).

Por otra parte, el efecto originado al vibrar el grupo $(OH)_D$ es muy distinto (Tabla IV-20)

En la molécula aceptora se aprecia:

- 1.- Una constancia en la población atómica situada en el átomo de carbono (un incremento aproximado de $0.0017e_0$)
- 2.- Constancia de la población situada en el átomo de oxígeno.
- 3.- Una pequeña disminución en la población del átomo de hidrógeno hidroxílico, $(OH)_A$ y de los restantes hidrógenos del grupo metílico.
- 4.- Una disminución apreciable de la población de solapamiento de los enlaces C-O y O-H, fundamentalmente en el primero de ellos.
- 5.- En total, se observa una pérdida de carga en la molécula aceptora de $0.0111 e_0$ que procede de una redistribución de cargas caracterizada por lo siguiente:

$R_{OH} =$	0'90325	0'92971	0'95671	0'98263	1'00909
Energía Total ^a	-230'027779	-230'030415	-230'031399	-230'030827	-230'029148
ΔE (kcal/mol)	-3'024	-4'678	-5'296	-4'937	-3'883

POBLACIONES ATOMICAS

ACEPTOR DE PROTONES

C1	1s	1'9983	1'9983	1'9983	1'9983	1'9983
	2s	1'2650	1'2654	1'2658	1'2664	1'2668
TOTAL	S	3'2633	3'2637	3'2641	3'2646	3'2651
	X	0'9541	0'9537	0'9534	0'9531	0'9526
	Y	1'1560	1'1565	1'1571	1'1577	1'1584
	Z	0'9537	0'9534	0'9532	0'9530	0'9527
TOTAL C1		6'3270	6'3273	6'3277	6'3283	6'3287
O2	1s	1'9984	1'9984	1'9984	1'9984	1'9984
	2s	1'8902	1'8885	1'8867	1'8846	1'8825
TOTAL	S	3'8886	3'8869	3'8851	3'8830	3'8808
	X	1'5958	1'5960	1'5958	1'5957	1'5955
	Y	1'8960	1'8965	1'8969	1'8973	1'8977
	Z	1'3776	1'3794	1'3809	1'3826	1'3846
TOTAL O2		8'7581	8'7587	8'7585	8'7586	8'7587
H3		0'5578	0'5567	0'5558	0'5548	0'5536
H4		0'7593	0'7586	0'7579	0'7570	0'7561
H5		0'7865	0'7857	0'7850	0'7841	0'7833
H6		0'7845	0'7839	0'7832	0'7825	0'7817

POBLACIONES DE SOLAPAMIENTO

C1-O2	0'2039	0'2006	0'1973	0'1935	0'1892
O2-H3	0'4658	0'4652	0'4645	0'4637	0'4627
C1-H4	0'7715	0'7714	0'7713	0'7711	0'7710
C1-H5	0'7525	0'7522	0'7519	0'7516	0'7513
C1-H6	0'7523	0'7521	0'7519	0'7516	0'7513

a) En u.a.

R _{OH} =	0'90325	0'92971	0'95617	0'98263	1'00909
-------------------	---------	---------	---------	---------	---------

POBLACIONES ATOMICAS

DADOR DE PROTONES

C1	1s	1'9983	1'9983	1'9983	1'9983	1'9983
	2s	1'2474	1'2466	1'2456	1'2448	1'2439
TOTAL	S	3'2457	3'2449	3'2439	3'2431	3'2422
	X	1'1492	1'1479	1'1464	1'1450	1'1435
	Y	0'7859	0'7882	0'7896	0'7915	0'7934
	Z	1'1278	1'1270	1'1260	1'1250	1'1240
TOTAL	C1	6'3086	6'3080	6'3059	6'3045	6'3030
02	1s	1'9983	1'9983	1'9983	1'9983	1'9983
	2s	1'9168	1'9206	1'9239	1'9269	1'9296
TOTAL	S	3'9151	3'9190	3'9223	3'9253	3'9280
	X	1'4861	1'4866	1'4867	1'4865	1'4862
	Y	1'4418	1'4365	1'4330	1'4287	1'4244
	Z	1'9586	1'9581	1'9576	1'9571	1'9566
TOTAL	02	8'8015	8'8001	8'7996	8'7976	8'7952
	H3	0'4980	0'4989	0'5007	0'5032	0'5063
	H4	0'7866	0'7877	0'7888	0'7900	0'7913
	H5	0'8155	0'8167	0'8179	0'8191	0'8204
	H6	0'8166	0'8177	0'8190	0'8203	0'8217

POBLACIONES DE SOLAPAMIENTO

C1-02	0'2728	0'2686	0'2651	0'2616	0'2587
02-H3	0'4338	0'4327	0'4324	0'4326	0'4332
C1-H4	0'7816	0'7810	0'7802	0'7794	0'7785
C1-H5	0'7551	0'7555	0'7561	0'7566	0'7570
C1-H6	0'7547	0'7551	0'7557	0'7561	0'7565
H...0	0'0483	0'0455	0'0419	0'0376	0'0325

TRANSFERENCIA DE CARGA

ACEPTOR→DADOR	0'0268	0'0291	0'0319	0'0347	0'0379
---------------	--------	--------	--------	--------	--------

$R_{OH} =$	0'90325	0'92971	0'95617	0'98263	1'00909
------------	---------	---------	---------	---------	---------

Energía Total ^a	-230'027996	-230'030521	-230'031399	-230'030689	-230'028778
ΔE (kcal/mol)	-3'160	-4'745	-5'296	-4'850	-3'651

POBLACIONES ATOMICAS

ACEPTOR DE PROTONES

C1	1s	1'9983	1'9983	1'9983	1'9983	1'9983
	2s	1'2672	1'2665	1'2658	1'2653	1'2647
TOTAL	S	3'2654	3'2648	3'2641	3'2636	3'2629
	X	0'9520	0'9527	0'9534	0'9541	0'9550
	Y	1'1574	1'1572	1'1571	1'1569	1'1570
	Z	0'9559	0'9546	0'9532	0'9519	0'9504
TOTAL	C1	6'3307	6'3292	6'3277	6'3264	6'3253
O2	1s	1'9984	1'9984	1'9984	1'9984	1'9984
	2s	1'8757	1'8814	1'8867	1'8915	1'8961
TOTAL	S	3'8740	3'8798	3'8851	3'8899	3'8945
	X	1'6045	1'6002	1'5958	1'5914	1'5869
	Y	1'8985	1'8977	1'8969	1'8959	1'8948
	Z	1'3870	1'3842	1'3809	1'3770	1'3729
TOTAL	O2	8'7640	8'7618	8'7585	8'7541	8'7490
	H3	0'5493	0'5520	0'5558	0'5608	0'5666
	H4	0'7570	0'7575	0'7579	0'7582	0'7585
	H5	0'7844	0'7847	0'7850	0'7853	0'7853
	H6	0'7827	0'7829	0'7832	0'7835	0'7836

POBLACIONES DE SOLAPAMIENTO

C1-O2	0'2054	0'2013	0'1973	0'1937	0'1899
O2-H3	0'4694	0'4668	0'4645	0'4626	0'4608
C1-H4	0'7725	0'7719	0'7713	0'7705	0'7697
C1-H5	0'7510	0'7515	0'7519	0'7524	0'7527
C1-H6	0'7510	0'7514	0'7519	0'7523	0'7526

R _{OH} =	0'90325	0'92971	0'95617	0'98263	1'00909
-------------------	---------	---------	---------	---------	---------

POBLACIONES ATOMICAS

DADOR DE PROTONES

C1	1s	1'9983	1'9983	1'9983	1'9983	1'9983
	2s	1'2456	1'2456	1'2456	1'2457	1'2457
TOTAL	S	3'2439	3'2439	3'2439	3'2440	3'2440
	X	1'1464	1'1464	1'1464	1'1464	1'1465
	Y	0'7896	0'7896	0'7896	0'7896	0'7895
	Z	1'1260	1'1260	1'1260	1'1260	1'1261
TOTAL	C1	6'3059	6'3059	6'3059	6'3060	6'3060
02	1s	1'9984	1'9984	1'9984	1'9984	1'9984
	2s	1'9239	1'9239	1'9239	1'9239	1'9239
TOTAL	S	3'9223	3'9223	3'9223	3'9222	3'9223
	X	1'4870	1'4869	1'4867	1'4865	1'4863
	Y	1'4329	1'4329	1'4330	1'4329	1'4330
	Z	1'9576	1'9579	1'9576	1'9576	1'9576
TOTAL	02	8'7998	8'7996	8'7996	8'7993	8'7991
	H3	0'5004	0'5006	0'5007	0'5008	0'5010
	H4	0'7888	0'7888	0'7888	0'7888	0'7888
	H5	0'8180	0'8179	0'8179	0'8178	0'8177
	H6	0'8190	0'8191	0'8190	0'8191	0'8191

POBLACIONES DE SOLAPAMIENTO

C1-02	0'2652	0'2651	0'2651	0'2649	0'2648
02-H3	0'4330	0'4327	0'4324	0'4320	0'4318
C1-H4	0'7802	0'7802	0'7802	0'7802	0'7802
C1-H5	0'7562	0'7561	0'7561	0'7561	0'7561
C1-H6	0'7557	0'7557	0'7557	0'7556	0'7556
H...0	0'0409	0'0415	0'0419	0'0425	0'0427

TRANSFERENCIA DE CARGA

ACEPTOR →DADOR	0'0319	0'0319	0'0319	0'0318	0'0317
----------------	--------	--------	--------	--------	--------

La carga procedente de los hidrógenos del grupo metilo y del hidrógeno hidroxílico se reparte en un 13% y un 4% para incrementar las poblaciones de los átomos de carbono y oxígeno respectivamente y el resto ($0.0111 e_0$) se transfiere a la molécula dadora de protones. El proceso de esta transferencia ya fué discutido en la sección II.B.4. al estudiar la formación del dímero: la población situada en los pares libres del oxígeno se transfiere hacia la molécula dadora, polarizándose los enlaces $(C-O)_A$ y $(OH)_A$. Aunque esta polarización es superior en el último caso, el carbono, ejerce su influencia sobre los hidrógenos a los que se encuentra enlazado, modificando su población. Es interesante destacar que pese a que los hidrógenos del grupo metilo se encuentran a gran distancia de donde se produce la interacción, su pérdida de carga es comparable a la del grupo $(OH)_A$. No obstante, y como es lógico, la polarización producida es mucho mayor en el enlace $(O-H)_A$ que en los restantes.

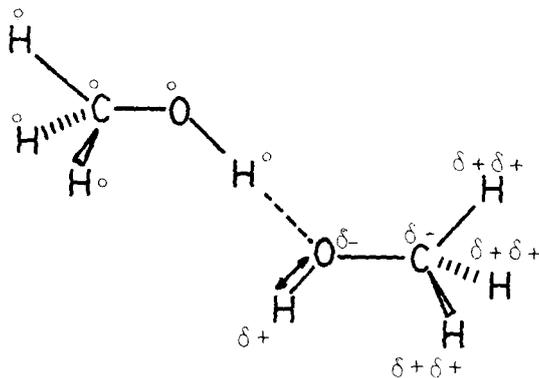
Es necesario tener presente que a medida que se aproxima el hidrógeno del dador a la molécula aceptora mayor es la transferencia de carga y los efectos anteriormente discutidos.

En cuanto a la molécula dadora:

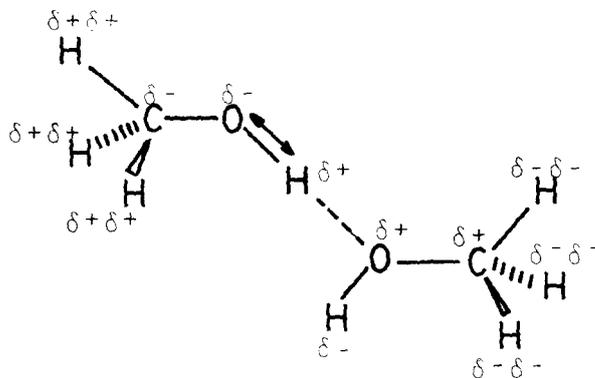
- 1.- El carbono disminuye su población, al igual que el oxígeno
- 2.- Todos los hidrógenos aumentan su población en cantidades semejantes a la disminución señalada anteriormente en el aceptor.
- 3.- Se produce además, una disminución en las poblaciones de solapamiento del enlace $(OH)_A$ y $(C-O)_D$.
- 4.- Disminuye, con la distancia $(OH)_D$, la población de solapamiento en el puente O...H. Este decrecimiento local de la densidad electrónica es debido a la repulsión electrónica procedente de la interacción de dos moléculas con capas completas, y en la que una de ellas (el aceptor) presenta polarizados sus pares libres. (Posiblemente esta sea una de las causas del aumento de anarmonicidad). Como hemos podido ver el proceso originado en la molécula dadora es similar, pero inverso, al de la aceptora.

Resumiendo podemos representar los efectos analizados en la forma siguiente:

- 1) Vibración del grupo $(OH)_A$: (δ^+ : aumento de población, δ^- : disminución).



- 2) Vibración del grupo $(OH)_D$



Las funciones potencial y momento dipolar, para distintos grados de ajuste, que hemos obtenido aparecen en las tablas IV-21 y IV-22. A partir de estas funciones y aplicando el formalismo dado al comienzo de esta sección hemos obtenido los resultados que aparecen en la tabla IV-23 para cada uno de los grupos OH. A continuación vamos a analizar estos resultados comparandolos con los encontrados previamente para el monómero (Tablas IV-12 y IV-13) y los hallados por otros autores para el mismo grupo en diversas moléculas.

Por una parte, se aprecia un desplazamiento hacia bajas frecuencias de la banda fundamental armónica en ambos grupos OH. Así, esta disminución es de $43'24 \text{ cm}^{-1}$ para el $(\text{OH})_A$ y 94 cm^{-1} para el OH de la molécula dadora. Pese a que este último grupo se desplaza aproximadamente un 100% más que el primero, se hace apreciable la influencia del puente de hidrógeno en la vibración del grupo OH que no participa en él, apareciendo una banda hacia bajas frecuencias entre la del monómero y la del grupo asociado. No obstante su intensidad (tercera fila en la tabla IV-23) es muy similar a la del monómero, aunque algo mayor. La mas grave diferencia corresponde al OH de la molécula dadora que incrementa su intensidad en aproximadamente 57 veces la del monómero, lo cual está cualitativamente de acuerdo con las observaciones experimentales^{15,16}. Incluso nos atreveríamos a decir que también desde el punto de vista cuantitativo nuestros cálculos dan unos resultados muy halagüeños, pues pese a que no hemos encontrado valores experimentales para el coeficiente de absorción integrada del sistema Metanol-Metanol, algunos autores²⁶ estudiando sistemas del tipo Metanol-Base encuentran resultados muy semejantes. Así, Becker²⁶ estudiando estos sistemas en tetracloruro de carbono a 25° encuentra:

Metanol-Acetona	: 29800 Darks
Metanol-Dioxano	: 28200
Metanol-Benzofenona	: 24600
Metanol-Acetato de etilo:	28100
Metanol-Piridina	: 56500

Al tener en cuenta la anarmonicidad de las funciones potencial y momento dipolar se aprecia un aumento de la de ambos grupos respecto a la del monómero. Así pues, la anarmonicidad del grupo $(\text{OH})_A$ o "monomérico" es significativamente mayor que la del sistema en ausencia de interacción ($68'36 \text{ cm}^{-1}$), y la del grupo $(\text{OH})_D$ o asociado algo mayor que la

FUNCION POTENCIAL^a PARA EL DIMERO DE METANOL AL VARIAR LOS GRUPOS (OH)_D^b y (OH)_A^c DE FORMA LOCALIZADA.

GRADO	GRUPO	A	B	C	D	E	DESVIACION
2	(OH) _D	-230'0313	-0'00544	1'01724			0'00009
	(OH) _A	-230'0313	-0'00465	1'04326			0'00007
3	(OH) _D	-230'0313	0'00070	0'99240	-2'61565		0'00001
	(OH) _A	-230'0313	0'00031	1'03763	-2'09712		0'00001
4	(OH) _D	-230'0313	0'00076	1'00079	-2'65061	2'76125	0'00000
	(OH) _A	-230'0313	0'00033	1'03478	-2'09382	0'92037	0'00000

a) $F(R) = A+B(R-Re) + C(R-Re)^2 + D(R-Re)^3 + E(R-Re)^4$. Para evitar problemas en el ajuste hemos realizado una traslación de ejes tomando como punto cero de referencia el valor de -230'00 u.a.

b) Grupo hidroxílico en la molécula dadora

c) Grupo hidroxílico en la molécula aceptora

TABLA IV-22

DERIVADAS DE LAS COMPONENTES DEL MOMENTO DIPOLAR PARA EL DIMERO DE METANOL

GRUPO	GRADO	μ'_x	μ'_y	μ'_z	μ''_x	μ''_y	μ''_z	μ'''_x	μ'''_y	μ'''_z
(OH) _D	1	-1'345	-0'331	-0'113	-	-	-	-	-	-
	2	-1'353	-0'331	-0'114	-2'902	0'204	-0'306	-	-	-
	3	-1'328	-0'296	-0'111	-3'080	-0'046	-0'330	-63'159	-88'754	-8'367
(OH) _A	1	-0'019	-0'073	0'217	-	-	-	-	-	-
	2	-0'018	-0'073	0'215	0'149	0'478	-1'279	-	-	-
	3	-0'016	-0'072	0'214	0'142	0'476	-1'274	-4'862	-1'079	3'238

RESULTADOS AB INITIO PARA LA VIBRACION DEL
GRUPO OH^a EN EL DIMERO LINEAL DE METANOL. BASE BDZHF

	(OH) _D	OH ^e	(OH) _A
CAMPO ARMONICO			
K _{OH} (mdinas/cm)	8'87	9'29	9'10
ω (cm ⁻¹)	3986'38	4080'28	4037'04
A ₁₀ ^I (Darks)	24150'23	422'02	662'00
CAMPO ANARMONICO			
K _{sss} ^b	-490'73	-417'07	-380'37
K _{ssss} ^b	48'30	78'26	15'70
χ ^c	154'09	42'49	110'85
ν ₁₀ ^c	3678'20	3995'31	3815'34
ν ₂₀	7047'02	7905'65	7408'99
A ₁₀ ^{II}	26004'33	459'43	684'84
A ₁₀ ^{III}	23311'17	121'25	641'50
A ₁₀ ^{IV}	26300'13	143'98	672'46
A ₁₀ ^d	19384'90	101'24	493'04

- a) (OH)_D : Perteneciente al dador; (OH)_A : perteneciente al acceptor;
b) Constantes de fuerza anarmónicas en cm⁻¹ c) Coeficiente de anar
monicidad en cm⁻¹ c) Frecuencia anarmónica fundamental para la
transición 0 → 1 d) Primer sobretono de la banda fundamental. Tran
sición 0 → 2 d) Intensidad de la banda fundamental según la expre
sión de Herman y Shuler (J. Chem. Phys., 22, 481 (1954); e) Mono-
mero.

de este último ($43'24 \text{ cm}^{-1}$) y por ende que la del monómero ($111'6 \text{ cm}^{-1}$). El resultado encontrado para el dímero está plenamente de acuerdo con las observaciones realizadas por el grupo de Sandorfy^{31,86,87,91,376} sobre los alcoholes autoasociados, que encuentran que la autoasociación trae consigo un aumento de la anarmonicidad mecánica del vibrador OH. También Couzi y Houng⁸⁸ señalan este comportamiento en el caso del fenol, indicando además que la formación del puente tiende a disminuir la anarmonicidad eléctrica. Esto último también podemos deducirlo de nuestros resultados (Tabla IV-23) para el coeficiente de absorción integrada: Cuando se considera la anarmonicidad eléctrica de la vibración en el monómero, la relación existente entre la intensidad anarmónica, A_{10}^{III} y la armónica, A_{10}^I es

$$\frac{A_{10}^{III}}{A_{10}^I} = 0'287$$

mientras que en ambos grupos OH del dímero esta relación pasa a ser:

$$(\text{OH})_A : \frac{A_{10}^{III}}{A_{10}^I} = 0'969 \qquad (\text{OH})_D : \frac{A_{10}^{III}}{A_{10}^I} = 0'965$$

lo cual indica una disminución de la influencia de la anarmonicidad eléctrica en la intensidad para los grupos OH del sistema asociado, frente a la correspondiente del monómero.

La constante de anarmonicidad encontrada por Sandorfy³¹ para los multímeros de metanol es de $+156 \text{ cm}^{-1}$ lo cual está muy de acuerdo con el resultado encontrado en nuestros cálculos.

Las frecuencias anarmónicas halladas también acusan una disminución, desplazándose hacia bajas frecuencias cuando se produce el puente. Así:

$$\Delta\nu_{01}(\text{OH})_A = 179'97 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta\nu_{02}(\text{OH})_D = 517'11 \text{ cm}^{-1}$$

Podemos señalar la importancia de este resultado, pues según nuestros cálculos la banda que aparece hacia bajas frecuencias en la zona IR inmediata a la banda monomérica no es solo debida al grupo OH que forma el puente sino también al grupo OH "monomérico" cuya frecuencia de vibración se ve significativamente afectada.

En la tabla IV-24 se dan las variaciones de las componentes orbitales del momento dipolar en función de la distancia R_{OH} . Comparando esta tabla con la correspondiente al monómero (Tabla IV-14) podemos apreciar el aumento importante en la contribución de los orbitales 5A', 6A' y 7A' al vibrar el grupo $(OH)_D$. Este aumento es significativo en los tres componentes pero fundamentalmente en la componente x, coincidiendo con la dirección del puente de hidrógeno. Es importante señalar que al aumentar la distancia $(OH)_D$ se produce un aumento de las componentes del momento dipolar en la molécula dadora equivalente a la disminución que se produce en las componentes de la molécula aceptora. También cabe resaltar la especial sensibilidad del orbital 6A' con la vibración, tanto en la del grupo $(OH)_D$ como en la de $(OH)_A$. En este último caso no se producen variaciones espectaculares en los valores de $d\langle\phi_i/\alpha/\phi_i\rangle/dR_{OH}$, pero también se aprecian mayores aportaciones que las obtenidas para el monómero.

PENDIENTES $d\langle\phi_i/\alpha/\phi_i\rangle/dR_{OH}$ PARA LA VIBRACION DE LOS GRUPOS $(OH)_D$ y $(OH)_A$ EN EL

DIMERO LINEAL DE METANOL

OM	COMPONENTE X			
	$(OH)_D$		$(OH)_A$	
	DADOR	ACEPTOR	DADOR	ACEPTOR
1A'	0'00	0'00	0'00	0'00
2A'	0'00	0'00	0'00	0'00
3A'	-1'13	0'30	0'32	-0'28
4A'	-0'24	0'05	0'23	0'08
5A'	14'65	0'56	-0'64	-0'46
1A''	-0'10	-2'73	0'05	0'18
6A'	16'31	-11'29	-3'71	0'22
7A'	0'99	-16'91	0'55	4'02
2A''	0'07	-0'24	0'00	-0'16
OM	COMPONENTE Y			
	$(OH)_D$		$(OH)_A$	
	DADOR	ACEPTOR	DADOR	ACEPTOR
1A'	0'00	0'00	0'00	0'00
2A'	0'00	0'00	0'00	0'00
3A'	-0'51	0'03	0'02	-0'30
4A'	-0'46	0'05	0'03	-0'13
5A'	3'23	0'19	-0'04	-0'07
1A''	-0'41	-1'05	0'02	-0'03
6A'	2'31	-2'75	-0'22	0'31
7A'	0'58	-1'64	0'08	0'61
2A''	0'36	-0'11	0'00	0'31
OM	COMPONENTE Z			
	$(OH)_D$		$(OH)_A$	
	DADOR	ACEPTOR	DADOR	ACEPTOR
1A'	0'00	0'00	0'00	0'00
2A'	0'00	0'00	0'00	0'00
3A'	-0'01	-0'02	0'02	0'82
4A'	-0'04	-0'05	0'07	0'32
5A'	2'54	-0'16	-0'37	-0'12
1A''	0'01	-0'92	-0'04	0'12
6A'	3'27	-1'70	-0'87	-0'83
7A'	0'01	-3'12	0'02	0'32
2A''	0'00	0'13	0'00	-0'12

IV.C.4. Resultados semiempíricos para las especies autoasociadas.

Se han efectuado los cálculos de las frecuencias e intensidades correspondientes a las vibraciones de tensión de los distintos grupos OH y especies autoasociadas descritas anteriormente (Sección III). Los resultados encontrados aparecen en las tablas IV-25 a IV-30.

Podemos apreciar (tabla IV-25) la respuesta aceptable (en comparación con los resultados Ab Initio (tabla IV-12)) que da el método MINDO/3 al calcular la constante de fuerza del grupo OH en el monómero. No obstante las frecuencias calculadas se sobreestiman en aproximadamente unos 280 cm^{-1} (un 8%), apareciendo el espectro total desplazado hacia altas frecuencias respecto del experimental.

Podemos ver (tabla IV-26) que existe una diferencia apreciable entre los distintos grupos OH que pueden considerarse con independencia de la especie asociada en la que se encuentra. Así, el grupo OH perteneciente a una molécula que solo es aceptora, vibra a frecuencias más bajas que en el monómero ($\sim 40 \text{ cm}^{-1}$), el grupo OH de las moléculas que son únicamente dadoras de protones aparece más perturbado, con desplazamientos hacia bajas frecuencias de $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ (de acuerdo a los resultados experimentales⁹⁷⁻¹⁰¹) y finalmente, encontramos que los grupos OH de características dador-aceptor también se desplazan hacia bajas frecuencias pero algo menos que en el caso anterior.

Se aprecia un marcado aumento de anarmonicidad en los grupos OH dador y dador-aceptor, permaneciendo el grupo OH aceptor con un valor muy parecido al del monómero, aunque algo mayor ($\sim 10 \text{ cm}^{-1}$).

En la tabla IV-30 aparecen reflejados los resultados obtenidos para la intensidad de los diferentes grupos OH en las especies estudiadas, calculados fijando como unidad la intensidad del monómero y teniendo en cuenta las constantes de equilibrio dadas en la tabla IV-10A. Se puede constatar que aún cuando las especies más estables son el dímero lineal, trímero y tetrámero cíclicos, las contribuciones más importantes al espectro IR procederán del monómero y dímero lineal.

CAMPO ARMONICO MINDO/3

ESPECIE	R-OH		R- $\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$ H		R-OH...		R- $\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$ H...	
	k^a	ω^b	k	ω	k	ω	k	ω
MONOMERO	8'79	3967'38	-	-	-	-	-	-
DIMERO LINEAL	-	-	8'69	3945'91	8'13	3815'92	-	-
DIMERO CICLICO	-	-	-	-	-	-	8'61	3925'87
TRIMERO LINEAL I	-	-	8'57	3919'47	8'09	3806'67	8'22	3838'32
TRIMERO LINEAL II	-	-	8'69	3945'64	8'21	3835'68	8'22	3838'51
TRIMERO CICLICO	-	-	-	-	-	-	8'33	3863'53
TETRAMERO LINEAL I	-	-	9'02	4019'41	8'19	3831'41	8'18 8'22	3827'47 3837'38
TETRAMERO LINEAL II	-	-	8'69	3945'33	8'43	3885'87	8'17 8'21	3826'96 3835'79
TETRAMERO LINEAL III	-	-	8'69	3945'25	8'20	3832'46	8'18 8'21	3828'04 3834'55
TETRAMERO LINEAL IV	-	-	8'73	3953'50	8'20	3832'39	8'18 8'21	3829'23 3835'91
TETRAMERO CICLICO	-	-	-	-	-	-	8'18	3829'23

a) en mdinas/A

b) en cm^{-1}

CAMPO ANARMONICO MINDO/3

ESPECIE	1 ^b			2			3			4		
	X ^a	v ₀₁ ^a	v ₀₂ ^a	X	v ₀₁	v ₀₂	X	v ₀₁	v ₀₂	X	v ₀₁	v ₀₂
MONOMERO	47'74	3871'90	7648'32	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DIMERO L.	-	-	-	56'94	3832'03	7550'18	85'93	3644'06	7116'26	-	-	-
DIMERO C.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	58'28	3809'31	7502'06
TRIMERO L. I.	-	-	-	59'09	3801'29	7484'40	90'79	3625'09	7068'60	57'92	3722'48	7329'12
TRIMERO L. II.	-	-	-	58'84	3827'96	7538'24	86'64	3662'40	7151'12	84'94	3668'33	7387'46
TRIMERO C.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	56'60	3750'33	7387'46
TETRAMERO L.I.	-	-	-	65'47	3888'47	7646'00	87'96	3655'49	7135'06	93'46 86'51	3640'55 3664'36	7094'18 7155'70
TETRAMERO L.II.	-	-	-	58'87	3827'59	7537'44	86'46	3712'95	7252'98	84'75 87'21	3657'46 3661'37	7145'42 7148'32
TETRAMERO L.III.	-	-	-	57'93	3829'39	7542'92	87'88	3656'70	7137'64	84'88 88'25	3658'28 3658'05	7146'80 7139'60
TETRAMERO L.IV.	-	-	-	59'52	3834'46	7549'87	87'97	3656'45	7136'96	82'36 87'32	3664'51 3661'27	7164'30 7147'89
TETRAMERO C.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	86'85	3655'53	7137'36

a) en cm⁻¹

b) 1:OH monomérico; 2:OH Aceptor; 3:OH Dador; 4:OH dador-aceptor.

COEFICIENTES DE ABSORCION INTEGRADA PARA LA BANDA DE TENSION DEL GRUPO
OH MONOMERICO EN EL CONTEXTO DE UNA VIBRACION LOCALIZADA. METODO MINDO/3

ESPECIE	A_{10}^I	A_{10}^{II}	A_{10}^{III}	A_{10}^{IV}
MONOMERO	116'13	123'30	178'62	156'06
DIMERO LINEAL	235'39	250'13	209'32	247'66
TRIMERO LINEAL I	196'25	208'91	216'07	231'84
TRIMERO LINEAL II	198'74	211'12	222'66	216'30
TETRAMERO LINEAL I	150'20	158'40	175'19	209'71
TETRAMERO LINEAL II	254'18	257'53	265'14	254'78
TETRAMERO LINEAL III	228'72	242'99	230'18	245'23
TETRAMERO LINEAL IV	210'58	221'51	219'76	234'25

a) En Darks (1 Darks = 1.l. mol⁻¹ cm⁻²)

TABLA IV-28

COEFICIENTES DE ABSORCION INTEGRADA PARA LA BANDA DE TENSION DEL GRUPO
OH DADOR EN EL CONTEXTO DE UNA VIBRACION LOCALIZADA. METODO MINDO/3.

ESPECIE	A_{10}^I	A_{10}^{II}	A_{10}^{III}	A_{10}^{IV}
DIMERO LINEAL	6769'09	7300'45	5219'19	8397'58
TRIMERO LINEAL I	6314'21	6873'44	5752'66	6385'78
TRIMERO LINEAL II	6516'19	6786'77	7748'95	5160'05
TETRAMERO LINEAL I	6050'97	6342'99	6004'99	6427'49
TETRAMERO LINEAL II	5853'99	6271'27	6127'62	6370'51
TETRAMERO LINEAL III	5788'58	6232'23	5770'21	6294'04
TETRAMERO LINEAL IV	7176'38	7727'41	7307'50	7830'60

COEFICIENTES DE ABSORCION INTEGRADA PARA LA BANDA DE
TENSION DEL GRUPO OH DADOR-ACEPTOR^a EN EL CONTEXTO
DE UNA VIBRACION LOCALIZADA. METODO MINDO/3

ESPECIE	A ₁₀ ^I	A ₁₀ ^{II}	A ₁₀ ^{III}	A ₁₀ ^{IV}
DIMERO CICLICO	128'20	136'45	143'17	133'88
TRIMERO LINEAL I	5822'13	6279'99	5347'61	5846'76
TRIMERO LINEAL II	5138'25	5529'66	4811'35	5278'35
TRIMERO CICLICO	232'93	250'58	176'35	236'76
TETRAMERO LINEAL I				
1	7673'05	5918'89	5407'09	6007'43
2	5497'76	8254'80	7460'98	8351'40
TETRAMERO LINEAL II				
1	7761'66	8383'52	7794'08	8516'68
2	5637'80	6069'94	5630'38	6176'71
TETRAMERO LINEAL III				
1	7429'16	8020'35	7677'54	8150'46
2	5990'50	6448'83	5981'84	6547'41
TETRAMERO LINEAL IV				
1	7621'29	8219'56	7644'20	8339'51
2	5921'05	6397'03	6012'62	6482'30
TETRAMERO CICLICO	7720'21	8321'86	7700'13	8434'34

a) En el tetrámero pueden considerarse dos variedades distintas de grupo OH Dador-Aceptor: 1) El que se encuentra unido por puente de hidrógeno a un grupo OH dador y a otro dador-aceptor; 2) Se encuentra unido a un grupo dador-aceptor y a un grupo OH aceptor.

TABLA IV-30
INTENSIDADES RELATIVAS AL MONOMERO^a

ESPECIE	1 ^b		2		3		4	
	ν_{01}	I_{01}^{IV}	ν_{01}	I_{01}^{IV}	ν_{01}	I_{01}^{IV}	ν_{01}	I_{01}^{IV}
MONOMERO	3871'90	1	-	-	-	-	-	-
DIMERO L	-	-	3832'03	0'11	3644'06	3'86	-	-
DIMERO C	-	-	-	-	-	-	3809'31	3'90.10 ⁻⁴
TRIMERO L I	-	-	3801'29	5'10.10 ⁻⁵	3625'09	1'40.10 ⁻³	3722'48	1'29.10 ⁻³
TRIMERO L II	-	-	3827'96	4'32.10 ⁻⁵	3662'40	1'03.10 ⁻³	3668'33	1'06.10 ⁻³
TRIMERO C	-	-	-	-	-	-	3750'33	5'55.10 ⁻⁴
TETRAMERO L I	-	-	3888'47	3'47.10 ⁻¹⁰	3655'49	1'06.10 ⁻⁸	3640'55	9'93.10 ⁻⁹
							3664'36	1'38.10 ⁻⁸
TETRAMERO L II	-	-	3827'59	4'62.10 ⁻¹⁰	3712'95	1'16.10 ⁻⁸	3657'46	1'54.10 ⁻⁸
							3661'37	1'12.10 ⁻⁸
TETRAMERO L III	-	-	3829'39	4'24.10 ⁻¹⁰	3656'70	1'09.10 ⁻⁸	3658'28	1'41.10 ⁻⁸
							3658'05	1'13.10 ⁻⁸
TETRAMERO L IV	-	-	3834'46	5'10.10 ⁻¹⁰	3656'45	1'71.10 ⁻⁸	3664'51	1'82.10 ⁻⁸
							3661'27	1'43.10 ⁻⁸
TETRAMERO C	-	-	-	-	-	-	3655'53	6'97.10 ⁻⁵

a) Según el modelo anarmónico mecánico y eléctrico, teniendo en cuenta los resultados que aparecen en la tabla III-10A; b) 1: monomérico, 2: Aceptor, 3: Dador, 4: Dador-Aceptor.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

A. ESTUDIO AB INITIO

1. Desde el punto de vista energético, de distribución de cargas, de las propiedades monoeléctricas y de requisitos de cálculo, la base STO-4G resulta ser la base mínima, dentro de las STO-NG, más aconsejable de entre las propuestas en la literatura.
Del examen de los resultados obtenidos por otros autores para las energías atómicas, las bases BDZM y BDZHF de Huzinaga son las bases extendidas de contracción más adecuada para el estudio de sistemas moleculares de tamaño medio y la inclusión de funciones de polarización en la base BDZHF, con la consiguiente optimización de los exponentes correspondientes, nos ha permitido una mejora sustancial en la calidad de la base y en la función de onda obtenida.
2. En el estudio Ab Initio del metanol monómero se han considerado las geometrías experimental, estandar y optimizada por el método semiempírico MINDO/3, resultando ser la experimental la más favorable energéticamente.
3. Una evaluación indirecta del LHF para el monómero de metanol dió como resultado $-115'145$ u.a.. La base doble zeta con funciones de polarización en todos los átomos, BDZHFP3, nos proporcionó un resultado de $-115'0733$ u.a., que representa el valor más próximo al LHF obtenido hasta el momento presente. La calidad de la función de onda viene avalada por el excelente virial obtenido.
4. Se ha puesto en evidencia una estrecha relación entre la estabilización de los OM y la flexibilidad que se introduce en la población electrónica al emplear funciones de polarización, así como la deficiencia de las bases BDZ para la descripción de los potenciales de ionización (obtenidos empleando el teorema de Koopmans) que se mantienen superiores a los experimentales en $\sim 10\%$.
5. La descripción de la carga que proporciona la base STO-4G presenta deficiencias motivadas, en su mayor parte, por la poca flexibilidad.

No obstante, al aparecer una compensación de errores en las contribuciones orbitales al momento dipolar, la componente electrónica se hace próxima al valor experimental estimado, lo que puede calificarse como fortuito. Además, sobreestima la participación de los hidrógenos del grupo metilo y no los diferencia.

6. El empleo de bases extendidas con contracción en doble zeta (BDZM y BDZHF) origina un aumento de población sobre los átomos de carbono y oxígeno, con disminución de la correspondiente a los hidrógenos, dando lugar a una sobreestimación del momento dipolar. Al incluir funciones de polarización 3d en el átomo de oxígeno (BDZHFP1) se consigue un apreciable descenso en su valor. La inclusión de funciones 2p en hidrógeno hidroxílico (BDZHFP2) solo implica una pequeña transferencia de carga desde las inmediaciones del oxígeno hacia el hidrógeno y, finalmente, la inclusión de funciones de polarización en todos los átomos (BDZHFP3) consigue adecuar la distribución de cargas sobre los átomos del grupo metilo, sin producir alteraciones apreciables en el grupo OH.
7. Las bases doble zeta y doble zeta con funciones de polarización originan un aumento de la densidad electrónica en las proximidades de los núcleos y procedente de las regiones inmediatas, consecuencia del aumento de la flexibilidad de la base. Al mismo tiempo, se origina un desplazamiento de los centros de gravedad de las cargas orbitales hacia las zonas interatómicas o de enlace, a fin de disminuir las repulsiones electrónicas en las zonas densamente pobladas, como los pares libres, lo que conlleva un aumento en la estabilidad del sistema. Se aprecia una menor participación en los OM del hidrógeno metílico expuesto a los pares libres del oxígeno que en la base mínima STO-4G.
8. Se demuestra que la localización de la energía potencial para la vibración de tensión del grupo OH en la molécula de metanol alcanza un 98%, lo cual permite tratar la vibración de este grupo de forma aislada y la formulación de un modelo pseudodiatómico para su estudio. Sobre esta base y mediante la teoría de perturbaciones se ha desarrollado la formulación de los coeficientes de absorción integrada molar incluyendo anarmonicidad eléctrica y mecánica.
9. Hemos observado que al aumentar el número de funciones de polarización en la molécula se origina una disminución de la distancia óptima de energía mínima para el enlace OH del monómero.

10. Las constantes de fuerza y las frecuencias calculadas considerando un campo armónico superan los valores experimentales en todas las bases empleadas. Con la inclusión de las anarmonicidades eléctrica y mecánica se consigue una mejora sustancial reproduciendo estos valores para las frecuencias fundamental y primer sobretono.
11. Existe una concordancia en el orden de magnitud del coeficiente de absorción integrada molar correspondiente a la banda fundamental, excepto para la base BDZM. Se observa un comportamiento anómalo de la base BDZHF al incluir las correcciones debidas a la anarmonicidad, consecuencia de un extraño comportamiento del centro de gravedad de cargas del orbital 5A'. Los cambios que se producen en la intensidad al considerar la anarmonicidad no exceden del 20%, lo cual confirma las ideas generalmente aceptadas de que depende fundamentalmente de la primera derivada de la función momento dipolar.
12. Del estudio de las contribuciones orbitales al coeficiente de absorción molar se concluye que, para todas las bases consideradas, los OM más afectados en la vibración son el 3A' en el que la contribución más importante proviene del orbital 2s del átomo de oxígeno y el 6A', que presenta contribuciones de los átomos de oxígeno, carbono e hidrógenos del grupo metilo, poniéndose de manifiesto la participación del resto molecular en la vibración de tensión del grupo OH.
13. Como resumen final del estudio del metanol monómero concluimos que:
 - La base más satisfactoria es la BDZHFP3 que incluye funciones de polarización en todos los átomos, si bien su tamaño y la talla de la molécula estudiada hace impracticable su empleo para el estudio de las especies autoasociadas, al igual que ocurre con las dos restantes bases que incluyen funciones de polarización.
 - La base mínima (STO-4G) presenta unas deficiencias que la hacen inapropiada para el estudio del puente de hidrógeno.
 - De las dos bases doble zeta sin funciones de polarización, la más flexible, que proporciona mejor respuesta energética y de distribución de cargas es la BDZHF.
14. Considerando un enlace por puente de hidrógeno colineal se encontró una energía de estabilización de -5'30 kcal/mol para el dímero lineal de metanol, resultado que está plenamente de acuerdo con la experiencia.

15. Del examen de las energías orbitales de las moléculas dadora y aceptora se constató que, al producirse el puente, el aceptor sufre una estabilización de aproximadamente 19 kcal/mol en cada OM, ocurriendo el efecto inverso en el caso de la molécula dadora.
16. Suponiendo una temperatura de 325° K, se calculó el calor de formación del dímero, resultando ser de -3'37 kcal/mol, comparable al experimental de -3'2 kcal/mol. La constante de equilibrio resultó ser de $4'57 \cdot 10^{-2} \text{ atm}^{-1}$.
17. El estudio de la redistribución de cargas tras la formación del puente puso de manifiesto su naturaleza deslocalizada, resaltando la gran importancia que poseen los restos moleculares no involucrados aparentemente en el puente.
18. Se ha encontrado una participación apreciable de las estructuras iónica y covalente con transferencia de carga. Así mismo, un aumento en la población del oxígeno de la molécula dadora de protones y del hidrógeno libre de la aceptora que favorece la formación de nuevos asociados con mayor energía de estabilización, lo que explica la no aditividad de la misma en las sucesivas autoasociaciones, tal como se ha puesto de manifiesto experimentalmente.
19. El estudio de la contribución inducida al momento dipolar con la formación del dímero puso de manifiesto una polarización de las cargas especialmente importante en la dirección del puente y en el sentido aceptor-dador. El aumento de población del grupo metilo de la molécula dadora ocasiona un incremento apreciable de la componente del momento dipolar perpendicular al plano de la molécula.
20. Del examen de las componentes orbitales al momento dipolar, se concluye que los OM más polarizados, 5A', 6A' y 7A', son aquellos en los que intervienen el carbono y el oxígeno.
21. Hemos encontrado que al formarse el dímero lineal se produce un aumento de la distancia de equilibrio R_{OH} en la molécula dadora y una disminución en la aceptora.
22. Se aprecia un desplazamiento hacia las bajas frecuencias de la banda fundamental en los dos grupos OH del dímero. La vibración del grupo OH

que contiene el átomo de hidrógeno no involucrado en el puente está influenciada por la formación del enlace de hidrógeno, de forma que su frecuencia se sitúa entre la del grupo OH del monómero y la del dímero.

23. Se aprecia un aumento de anarmonicidad en ambos grupos OH al producirse el puente de hidrógeno.
24. Del examen de la variación con la vibración de las componentes orbitales del momento dipolar se aprecia un aumento importante en la contribución de los orbitales 5A', 6A' y 7A' de la molécula dadora, equivalente a la disminución en las componentes de la molécula aceptora. La variación más significativa es la del orbital molecular 6A'.
25. La intensidad del grupo OH de la molécula que actúa como dadora se ve incrementada unas 60 veces el valor del monómero, en buen acuerdo con la experiencia y la correspondiente al grupo OH del aceptor se incrementa en un 50 %.

B. ESTUDIO SEMIEMPIRICO

26. Empleando el método semiempírico MINDO/3 para el estudio del monómero de metanol, tanto la geometría experimental como la totalmente optimizada, proporcionan resultados satisfactorios para la descripción del calor de formación, distribución de cargas y momento dipolar. La conformación más estable es la alternada.
27. En el método MINDO/3, una sobreestimación de la fuerza repulsiva entre los átomos de oxígeno que intervienen en el puente de hidrógeno, origina una desestabilización de las especies autoasociadas frente al monómero.
28. Empleando el método semiempírico CNDO/2 se predice una mayor estabilidad para las estructuras cíclicas, una progresiva polarización de los de los n-meros que permite la formación de los (n+1)-meros siguientes y un aumento de estabilidad que hace que las energías de estabilización por puentes de hidrógeno no sean aditivas.

29. La especie más estable de las estudiadas es el tetrámero cíclico y la menos estable, el dímero cíclico, en buen acuerdo con la generalidad de las observaciones experimentales.
30. La importancia del resto molecular en la formación de un enlace por puente de hidrógeno, puesto de manifiesto en la variación apreciable de la carga sobre el grupo metilo, más positivo en la molécula aceptora y menos positivo en la dadora, invalida el tratamiento de este tipo de enlace considerando solamente tres centros, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio no empírico del dímero lineal; además, se pone de manifiesto, una vez más, la naturaleza deslocalizada del enlace de hidrógeno.
31. El cálculo de las constantes para los posibles equilibrios entre las especies autoasociadas nos ha llevado a la conclusión de que las especies presentes en mayor grado son el monómero, el dímero lineal, el trímero y tetrámero cíclicos, encontrándose las demás como oligómeros.
32. Empleando los métodos CNDO/2 y MINDO/3 se observa una transferencia de carga de la molécula aceptora de protones a la dadora, en la formación del dímero, del mismo orden de magnitud que el obtenido en cálculos Ab Initio en base mínima. Esta transferencia de carga origina un aumento apreciable de la población atómica sobre el oxígeno de la molécula dadora y una disminución de la del hidrógeno que no interviene en el puente, por lo que en la especie siguiente habrá una estabilización adicional que justifica el efecto cooperativo y la no aditividad de la energía de estabilización.
33. En la formación del trímero se produce una nueva transferencia de carga que partiendo del grupo aceptor final se localiza en el grupo dador inicial quedando neutra la molécula central de metanol, que actúa como dadora y aceptora.
Se aprecia una mayor polarización en el grupo OH libre que en el dímero, lo que se traduce en un aumento del efecto cooperativo para la formación del tetrámero.
34. En los asociados cíclicos, a excepción del dímero, se observa una mayor diferencia de carga entre los dos átomos que forman el puente, lo que les confiere una mayor estabilidad en la asociación con respecto a los lineales. A medida que aumenta el número de componentes de la cadena

se refuerza esta diferencia y, por consiguiente, más estable se hace la especie. La excepción del dímero cíclico, justificada por los resultados experimentales, se explica por la mayor estabilidad del enlace de hidrógeno si el grupo OH dador es colineal con el orbital ocupado por el par libre del átomo aceptor, cosa que no ocurre en esta especie.

35. Los resultados de las frecuencias de la vibración de tensión de los diferentes grupos OH proporcionados por MINDO/3 son cualitativamente correctos. El desplazamiento del espectro (unos 280 cm^{-1}) es justificable por las limitaciones del propio método más que por las hipótesis del modelo empleado.
36. En general se puede afirmar que el grupo OH perteneciente a una molécula que actúa como aceptora presenta un desplazamiento, de su frecuencia de vibración, de unos 40 cm^{-1} hacia bajas frecuencias con respecto al monómero; el grupo OH de las moléculas que son únicamente dadoras aparece más perturbado, con desplazamientos hacia bajas frecuencias de 200 cm^{-1} y, finalmente, los grupos OH de características dador-aceptor también se desplazan hacia bajas frecuencias, pero en menor cuantía que los anteriores.
37. Se aprecia un marcado aumento de la anarmonicidad en los grupos OH dador y dador-aceptor, permaneciendo el grupo OH aceptor con un valor semejante al monomérico.
38. Los valores para las intensidades de absorción infrarroja proporcionados por el método semiempírico MINDO/3 se pueden considerar cualitativamente correctos.
Teniendo en cuenta los valores de las diferentes constantes de equilibrio y los coeficientes de absorción integrada molar, se deduce que la única especie que contribuye significativamente al espectro, además del monómero, es el dímero lineal y solamente un desplazamiento de los equilibrios debido a las condiciones experimentales o a interacciones intermoleculares pueden justificar la presencia significativa de otras especies.
39. De todo lo expuesto se deduce la importancia de la hipótesis del solapamiento de bandas en la interpretación del espectro infrarrojo de moléculas que pueden formar puentes de hidrógeno. El estudio de las especies presentes y su contribución a las propiedades a determinar es claramente

previo al análisis de los resultados de cualquiera de estas. La teoría de Orbitales Moleculares, al menos, proporciona una respuesta cualitativa, para sistemas de interés químico, empleando un método semiempírico, ya que hasta el momento presente un cálculo no empírico riguroso es impracticable.

BIBLIOGRAFIA

1. M.D.Joesten, L.J.Schaad; "Hydrogen Bonding", Marcel Dekker, 1974
2. J.Guillermet; "La Liaison Hydrogene", en "Spectroscopies Infrarouge et Raman", Masson, Paris, 1974
3. M.M.Manguire, R.West; *Spectrochim Acta.*, 17, 369 (1961)
4. A.D.Cohen, C.Reid; *J.Chem.Phys.*, 25, 790 (1956)
5. M.Saunders, J.B.Hyne; *J.Chem.Phys.*, 29, 1319 (1958)
6. V.Liddel, E.D.Becker; *Spectrochim. Acta.*, 10, 70 (1957)
7. J.C.Davis, K.S.Pitzer, C.N.R.Rao; *J.Phys.Chem.*, 64, 1744 (1960)
8. L.K.Patterson, R.M.Hammaker; *Spectrochim. Acta.*, 23A, 2333 (1967)
9. R.Mecke; *Discussions Faraday Soc.*, 9, 161 (1950)
10. H.Elmgren; *J.Chim.Phys.*, 65, 206 (1968)
11. L.H.Thomas, R.Meatyrd; *J.Chem.Soc.*, 1968 (1963)
12. R.H.Stokes; *Australian, J.Chem.*, 21, 1343 (1968)
13. H.C.Van Ness, J.Van Winkle, H.H.Richtel, H.B.Hollinger; *J.Phys.Chem.*, 71, 1483 (1967)
14. W.Dannhauser; *J.Chem.Phys.*, 48, 1911 (1968)
15. G.C.Pimentel, A.L.McClellan; "The Hydrogen Bond", W.H.Freeman, San Francisco, 1960.
16. S.N.Vinogradov, R.H.Linnell; "Hydrogen Bonding", Van Nostrand.Reinhold Co., New York, 1971
17. R.M. Badger, S.H.Bauer; *J.Chem.Phys.*, 4, 711 (1936)
18. J.Errera, P.Mollet; *Compt. Rend (Paris)*, 204, 259 (1937)
19. R.Ziegler; *Z.Physik*, 116, 716 (1940)
20. E.K.Plyler; *J.Res.Nat.Bur.Stand.*, 48, 281 (1952)
21. M.Van Thiel, E.Becker, G.C.Pimentel; *J.Chem.Phys.*, 27, 95 (1957)
22. S.Bratoz, D.Hadzi; *J.Chem.Phys.*, 27, 991 (1957)
23. M.Van Thiel, E.D.Becker, G.C.Pimentel; *J.Chem.Phys.*, 27, 486 (1957)
24. R.Blinc, D.Hadzi; *Mol.Phys.*, 1, 391 (1958)
25. W.C.Coburn, C.Grunwald; *J.Chem.Phys.*, 80, 1318 (1958)
26. E.D.Berker; *Spectrochim Acta.*, 17, 436 (1961)
27. B.A.N.Rao, Venkateswarlu, M.Murthy; *Can.J.Chem.*, 40, 387 (1962)
28. W.Kaye, R.Poulson; *Nature*, 193, 675 (1962)
29. P.J.Krueger, H.D.Mettee; *Can.J.Chem.*, 42, 288 (1964)
30. D.A.Ibbitson, L.F.Moore; *Chem.Commun.*, 15 339 (1965)
31. A.Foldes, C.Sandorfy, *J.Mol.Spectrosc.*, 20, 262 (1966)
32. L.J.Bellamy, K.J.Morgan, R.J.Pace; *Spectrochim.Acta.*, 22, 535 (1966)
33. L.J.Bellamy, R.J.Pace; *Spectrochim.Acta.*, 22, 525 (1966)
34. J.Feeney, J.Walker; *J.Chem.Soc.*, A, 1148 (1966)

35. M.Ageno, P.L. Indobina; *Physics (Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.)*, 57, 1158 (1967)
36. R.J.Jakobsen, Y.Mikawa, J.W.Brasch; *Nature*, 215, 1071 (1967)
37. A.Witkoswki; *J.Chem.Phys*, 47, 3645 (1967)
38. A.N.Fletcher, C.H.Heller; *J.Phys.Chem.*, 71, 3742 (1967)
39. W.A.P.Luck; *Discuss.Far.Soc.*, 43, 115 (1967)
40. J.P.Perchard, M.L.Josien; *J.Chim.Physicochim.Biol.* 65, 1856 (1968)
41. T.A.Wittstruck, J.F.Cronan; *J.Phys.Chem.*, 72, 4243 (1968)
42. A.N.Fletcher, C.H.Heller; *J.Phys.Chem.*, 72, 1839 (1968)
43. Y.Marechal, A.Witkowki; *J.Chem.Phys.*, 48, 3697 (1968)
44. W.L.Chandler, R.H.Dinins; *J.Phys.Chem.*, 73, 1596 (1969)
45. M.Asselin, G.Berlanger, C.Sandorfy; *J.Mol.Spectrosc.*, 30, 96 (1969)
46. G.P.Johari, Ch.P.Smyth; *J.Amer.Chem.Soc.*, 91, 6215 (1969)
47. C.N.R.Rao, A.S.N.Murty; *Develop.Appl.Spectros.*, 7, 54 (1970)
48. J.L.Leviel, Y.Marechal; *J.Chem.Phys.*, 54, 1104 (1971)
49. A.N.Fletcher; *J.Phys.Chem.*, 76, 2562 (1972)
50. S.Detoni, D.Hazdi; *Spectrochim.Acta.*, 30 A, 249 (1974)
51. D.Lin, W.Chich-Lveh, C.Tunli; *J.Chinss.Soc.*, 21, 179 (1974)
52. V.Edlund, C.Holloway, G.C.Levy; *J.Amer.Chem.Soc.*, 98, 5069 (1976)
53. J.L.Kirsch, D.R.Coffin; *J.Phys.Chem.*, 80, 2448 (1976)
54. W.A.Bueno, N.M.Mazzaro; *Can.J.Chem.*, 56, 1579 (1978)
55. D.Pumpernik, B.Borstrik, A.Azman; *Z.Naturforsch.*, 33a, S0S. 506 (1978)
56. A.J.Barnes, M.J.Orville-Thomas, K.Szczepaniak; *Mol.Struct*, 45, 75 (1978)
57. Y.Marechal; *Mol.Struct.*, 47, 291 (1978)
58. J.P.Perchard, C.Perchard, A.Burneau, J.Limouzi; *Mol.Struct.*, 47, 285 (1978)
59. D.Maillard, C.Perchard, S.P.Perchard; *Raman Spectrosc.*, 7, 178 (1978)
60. C.Perchard. J.P.Perchard; *Raman Spectrosc.*, 7, 173 (1978)
61. W.Schindler; *Chem.Phys.*, 31, 345 (1978)
62. E.Marechal, S.Bratos; *J.Chem.Phys.*, 68, 1825 (1978)
63. G.E.Waltaraten, S.R.Samanta; *J.Chem.Phys.*, 69, 493 (1978)
64. D.Schioberg, W.A.P.Luch; *Can.J.Chem.*, 762 (1978)
65. M.C.R.Symons, N.J.Fletcher, V.Thompson; *Chem.Phys.Letters.*, 60, 323 (1979)
66. A.H.Boud, D.Cleverdon, G.B.Collins, J.W.Smith; *J.Chem.Soc.*, 3793 (1955)

67. L.A.K.Stavely, P.F.Taylor; *J.Chem.Soc.*, 200 (1956)
68. A.D.Cohen, C.Reid; *J.Chem.Phys.*, 25, 790 (1956)
69. S.N.Vinogradov, R.H.Linnell; "Hydrogen Bonding", Van Nostrand Reinhold Co., 1971 (Cap.3)
70. R.J.Jakobsen, I.W.Brasch; *Spectrochim. Acta.*, 21, 1753 (1965)
71. R.G.Inskeep, F.E.Dickson, J.M.Kelliher; *J.Mol.Spectrosc.*, 4, 477, (1960)
72. M.Fild, M.F.Swiniarski, R.R.Holmes; *Inorg.Chem.*, 9, 839 (1970)
73. E.Hirano, K.Kojima; *Bull.Chem.Soc.Japan.*, 39, 1216 (1966)
74. D.J.Millen, J.Zabiky; *J.Chem.Soc.*, 3080 (1965)
75. J.Arnold, J.E.Bertie, D.J.Millen; *Proc.Chem.Soc.*, 121 (1961)
76. J.E.Bertie, M.V.Falk; *Can.J.Chem.*, 51, 1713 (1973)
77. J.C.Lassegues, P.V.Huong; *Chem.Phys.Lett.*, 17, 444 (1972)
78. J.E.Bertie, D.J.Millen; *J.Chem.Soc.*, 514 (1965)
79. M.D.Joesten, L.J.Schaad; "Hydrogen Bonding", M.Dekker, 1974 (pag 15)
80. W.J.Hurley, I.D.Kuntz, Jr,G.E.Leroe; *J.Amer.Chem.Soc.*, 88, 3199 (1966)
81. Bertrand,Ballester, Dobrihalora, Sanchez, Arrieta; *Spectrochim. Acta.*, 24A, 1765 (1968)
82. A.Hall, J.L.Wood, *Spectrochim Acta.*, 23A, 1257 (1967)
83. A.Hall, J.L.Wood, *Spectrochim Acta.*, 23A, 2657 (1967)
84. M.D.Joesten, L.J.Schaad; "Hydrogen Bonding", M.Dekker, 1974 (pg 6)
85. J.Barnes, H.E.Hallan, D.Jones; *Proc.Roy.Soc (Londres)*, 335, 97 (1973)
86. C.Berthomieu, C.Sandorfy, *J.Mol.Spectrosc.*, 15, 15 (1965)
87. G.Durocher, C.Sandorfy, *J.Mol.Spectrosc.*, 15, 22 (1965)
88. M.Couzi, P.V.Huong; *Spectrochim.Acta*, 26A, 49 (1970)
89. L.H.Jones, R.M.Badger; *J.Amer.Chem.Soc.*, 73, 3132 (1951)
90. R.Freymann; *J.Phys.Radium.*, 9, 517 (1938)
91. A.Foldes; *Tesis, Montreal*, 1968
92. E.E.Tucker, S.B.Farnham, S.D.Christiam; *J.Phys.Chem*; 73, 3820 (1969)
93. S.S.R.Murty; *Can.J.Chem.*, 48, 184 (1970)
94. P.V.Huong, M.Couzi; *J.Chim.Phys.*, 66, 1309 (1969)
95. J.Weinman, S.Weinman; *Compt.Rend.Acad.Sci. (Paris)*, 264C, 1248 (1967)
96. Y.Sassa, T.Katayama; *J.Chem.Eng.Japan*, 6, 31 (1973)
97. A.Graja; *Acta.Phys.Pol.*, A49, 603 (1976)
98. A.Graja; *Acta.Phys.Pol.*, A49, 611 (1976)

99. A.Graja; *Acta Phys. Pol.*, A50, 197 (1976)
100. C.Duboc; *Spectrochim.Acta.*, A30, 431 (1974)
101. C.Duboc; *Spectrochim.Acta.*, A30, 441 (1974)
102. A.C.Legon, D.J.Millen, A.O.Schrems; *J.Chem.Soc.Far.Trans. II.*, 75, 592 (1979)
103. G.R.Choppin; *J.Mol.Structur.*, 45, 39 (1978)
104. A.J.Barnes, W.J.Orville-Thomas, K.Szczepaniak; *J.Mol.Structur.*, 45, 75 (1978)
105. P.V.Huong, M.Couzi; *Abstracts, International Conference on Hydrogen Bonding, Ottawa, Canada 1972*, (pag. 12)
106. F.A.Smith, E.C.Creitz; *J.Res.Nat.Bur.Stand.*, 46, 145 (1951)
107. L.A.Curtiss; *J.Chem.Phys.*, 67, 1144 (1977)
108. W.Wettner y K.S.Pitzer; *J.Amer.Chem.Soc.*, 73, 2608 (1951)
109. N.S.Berman; *Am.Inst.Chem.Eng.J.*, 14, 497 (1968)
110. T.A.Rennet, G.H.Kucera, M.Blander; *J.Chem.Phys.*, 66, 177 (1968)
111. D.A.Ibbitson, L.F.Moore; *J.Chem.Soc.*, B, 80(1967)
112. M.M.Manguire, R.West; *Spectrochim.Acta.*, 17, 369 (1961)
113. J.A.Pople; *Trans.For.Soc.*, 49, 1375 (1953)
114. R.Pariser, R.G.Parr; *J.Chem.Phys.*, 21, 466 (1953)
115. R.Pariser, R.G.Parr; *J.Chem.Phys.*, 21, 767 (1953)
116. R.Reind, F.E.Harris; *J.Chem.Phys.*, 41, 3393 (1964)
117. R.Reind, F.Harris; *J.Chem.Phys.*, 42, 2177 (1965)
118. R.Reind, F.Harris; *J.Chem.Phys.*, 43, 4415 (1965)
119. R.Reind, F.Harris; *J.Chem.Phys.*, 45, 1797 (1966)
120. J.R.Sabin; *Int.J.Quantum.Chem.*, 2, 23 (1968)
121. J.R.Sabin; *Int.J.Quantum.Chem.*, 2, 31 (1968)
122. R.Hoffman; *J.Chem.Phys.*, 39, 1397 (1963)
123. K.Morokuma, H.Kato, T.Yonezawa, K.Fukui; *Bul.Chem.Soc.Japan.*, 38, 1263 (1965)
124. W.Adam, A.Grimison, R.Hoffman, C.Z.Ortiz; *J.Amer.Chem.Soc.*, 90, 1509, (1968)
125. A.S.N.Murthy, K.E.Davis, C.N.R.Rao; *Theoret.Chim.Acta. (Berlin)* 13, 81 (1969)
126. A.S.N.Murthy, S.N.Bhat, C.N.R.Rao; *J.Chem.Soc (A)*, 1252 (1970)
127. A.S.N.Murthy, C.N.R.Rao; *Chem.Phys.Lett.*, 2, 123 (1968)
128. R.Rein, G.Clarke, G.A. y F.E.Harris; *J.Mol.Structr.*, 2, 103 (1968)
129. J.A.Pople, D.P.Santry, G.A.Segal; *J.Chem.Phys.*, 43, 5129 (1965)
130. J.A.Pople, G.A.Segal; *J.Chem.Phys.*, 43, 5136 (1966)

131. J.A.Pople, G.A.Segal; *J.Chem.Phys.*, 44, 3289 (1966)
132. J.A.Pople, D.L.Beveridge, P.A.Dobosh; *J.Chem.Phys.*, 47, 2026 (1967)
133. J.A.Pople, D.L.Beveridge; "Aproximate Molecular Orbital Theory"
McGraw-Hill, 1970.
134. J.R.Hoyland, L.B.Kier; *Theoret.Chim.Acta.(Berlin)*, 15, 1 (1969)
135. J.E. del Bene; *J.Chem.Phys.*, 55, 4633 (1971)
136. L.A.Curtiss; *Int.J.Quant.Chem.*, 11, 459 (1977)
137. E.Taillandier, D.I.David; *Chem.Phys.*, 4, 157 (1974)
138. H.B.Schlegel, S.Wolfe, F.Bernardi; *J.Chem.Phys.*, 67, 4181 (1977)
139. P.A.Kollman, L.C.Allen; *J.Amer.Chem.Soc.*, 92, 753 (1970)
140. P.A.Kollman, L.C.Allen; *Science*, 167, 1443 (1970)
141. W.J.Hehre, R.F.Stewart, J.A.Pople; *J.Chem.Phys.*, 51, 2657 (1969)
142. T.Kyu Ha, R.Meyer, Hs.H.Gunthard; *Chem.Phy.Lett.*, 22, 68, (1973)
143. H.B.Schlegel, S.Wolfe, F.Bernardi; *J.Chem.Phys.*, 67, 4194 (1977)
144. M.P.Rius de Belavsteguigoitia, M.Fernandez, J.Morcillo; *Anales de Química*, 75, 110 (1979)
145. C.Pouchain, A.Dargelos, M.Chaillet, G.Ford, D.Topson, R.Katritzky;
J.Chim.Phys., 71, 934 (1974)
146. M.Fernandez; *Tesis Doctoral, U.Complutense, Madrid*, 1974.
147. M.J.S.Dewar, G.P.Ford; *J.Amer.Chem.Soc.*, 99, 1685 (1977)
148. K.Kozmutza, P.Pulay; *Theoret Chim.Acta.*, 37, 67 (1975)
149. C.Coulombeau, R.Rassat; *J.Chim.Phys.*, 74, 220 (1977)
150. C.Pouchan, A.Dargelos, M.Chaillet; *Spectrochim.Acta.*, 33A, 253 (1977)
151. F.Torok, P.Pulay; *J.Mol.Structr.*, 46, 43 (1978)
152. B.Silvi; *J.Chim.Phys.*, 76, 21 (1979)
153. F.J.Olivares del Valle, A.Requena; *Grazz.Chim.Ital.*, 108, 315 (1978)
154. R.Ditcfield, W.J.Hehre, J.A.Pople;
155. R.C.Bingham, M.J.S.Dewar, D.H.Lo; *J.Amer.Chem.Soc.*, 97, 1285, 1293,
1302, 1307, 1311 (1975)
156. G.A.Segal, M.Klein; *J.Chem.Phys.*, 47, 4236 (1967)
157. R.Bruns, W.Person; *J.Chem.Phys.*, 55, 5401 (1971)
158. G.A.Segal, R.Bruns, W.Person; *J.Chem.Phys.*, 50, 3811 (1969)
159. I.W.Levin; *J.Chem.Phys.*, 55, 5393 (1971)
160. R.T.C.Brownlee, A.R.Katritzky, M.V.Sinnott; *Thetra.Lett.*, 55,
5773 (1968)
161. N.B.Colthup, M.K.Orlott; *Spectrochim.Acta.*, 27A, 1299 (1971)
162. T.P.Lewis, I.W.Levin; *Theoret.Chim.Acta (Berl)*. 19, 55 (1970)
163. D.C.McKean, R.E.Bruns, W.B.Person, G.A.Segal; *J.Chem.Phys.*, 55, 2890
(1971)

164. S.F.Boys, G.B.Cook; *Rev.Mod.Phys.*, 32, 285 (1960)
165. W.J.Hehre, R.Dirchfield, L.Radom, J.A.Pople; *J.Amer.Chem.Soc.*, 92, 4796 (1970)
166. W.J.Hehre, J.A.Pople; *Tetrahedron.Lett.*, 34, 2959 (1970)
167. L.Pedersen, R.Morokuma; *J.Chem.Phys.*, 46, 3941 (1967)
168. S.Rothemberg, J.C.Slater; *Phys.Rev.*, 36(57), 3389 (1930)
169. W.A.Lathan, W.J.Hehre, J.A.Pople; *J.Amer.Chem.Soc.*, 93, 808 (1971)
170. L.Radom, W.J.Hehre, J.A.Pople; *J.Amer.Chem.*, 93(2), 289 (1971)
171. L.Radom, W.J.Hehre, J.A.Pople; *J.Amer.Chem.Soc.*, 97(7), 2371 (1972)
172. W.H.Fink, L.C.Allen; *J.Chem.Phys.*, 46(6), 2261 (1967)
173. P.C.Hariharan, J.A.Pople; *Theoret.Chim.Acta.*, 28, 213 (1973)
174. P.A.Kollman, W.F.Trager, S.Rothemberg, J.E.Williams; *J.Amer.Chem.Soc.*, 95(2), 458 (1973)
175. S.Wolfe, L.M.Tel, I.G.Csizmadia; *Theoret.Chim.Acta.*, 31, 355 (1973)
176. L.M.Tel, S.Wolfe, I.G.Csizmadia; *J.Chem.Phys.*, 59(8), 4047 (1973)
177. P.H.Owens, R.A.Wolf, A.Streitwieser, Jr; *Tetrahedron.Lett.*, 38, 3385 (1970)
178. W.J.Hehre, J.A.Pople; *J.Amer.Chem.Soc.*, 92(8), 2191 (1970)
179. B.V.Cheney, R.E.Christoffersen; *J.Chem.Phys.*, 56(7), 3503 (1972)
180. J.H.McCreery, G.G.Hall; *J.Amer.Chem.Soc.*, 96(26), 7875 (1974)
181. R.F.Bader; "Theoretical Aspects of the Chemistry of the Hydroxyl Group", en "The Chemistry of the Alcohols"., Edt. S.Patai (Interscience, New York, 1971), Cap. 1.
182. F.A.Momany; *J.Phys.Chem.*, 82(5), 592 (1978)
183. W.A.Lathan, L.Radom, W.J.Hehre, J.A.Pople; *J.Amer.Chem.Soc.*, 95(3), 699 (1973)
184. H.Umeyama, R.Morokuma; *J.Amer.Chem.Soc.*, 98(15), 4400 (1976)
185. W.A.Lathan, L.A.Curtiss, W.I.Hehre, J.B.Lisle, J.A.Pople; "Progress in Physical Organic Chemistry" Edt.A.Streitweiser, R.S.Taft (Wiley, N.Y., 1974), Voll 11, pag 175.
186. S.F.O'shea, D.P.Santry; *Chem.Phys.Lett.*, 22(3), 447 (1973)
187. R.Ditchfield, D.P.Miller, J.A.Pople; *Chem.Phys.Lett.*, 6(6), 573 (1970)
188. R.Ditchfield, D.P.Miller, J.A.Pople; *J.Chem.Phys.*, 54, 4186, (1971)
189. J.E.del Bene; *J.Chem.Phys.*, 55(9), 4633 (1971)
190. J.E.del Bene; *J.Amer.Chem.Soc.*, 95(20), 6517 (1973)
191. J.E.del Bene; *J.Chem.Phys.*, 58(8), 3139 (1973)
192. J.E.del Bene; *J.Amer.Chem.Soc.*, 95(17), 5460 (1973)

193. H.Umeyama, K.Morokuma; *J.Amer.Chem.Soc.*, 99(5), 1316 (1977)
194. J.E. Del Bene, J.A.Pople; *J.Chem.Phys.*, 52, 4858 (1970)
195. L.A. Curtiss, J.A.Pople; *J.Mol.Spectrosc.*, 55, 1 (1975)
196. E.Clementi; *J.Chem.Phys.*, 36, 33 (1962)
197. S.Huzinaga; *J.Chem.Phys.*, 42, 1293 (1965)
198. D.M.Bishop; *J.Chem.Phys.*, 43, 3052 (1965)
199. I.G.Csizmadia, M.C.Harrison, J.W.Moskowitz, B.T.Sutcliffe;
Theoret.Chim.Acta., 6, 191 (1966)
200. J.L.Whitten; *J.Chem.Phys.*, 44, 359 (1966)
201. J.A.Schulman, J.W.Moskowitz, C.Hollister; *J.Chem.Phys.*, 46, 2759 (1967)
202. A.Veillard; *Theoret.Chim.Acta.*, 12, 405 (1968)
203. C.D.Ritchie, H.F.King; *J.Chem.Phys.*, 47, 564 (1967)
204. D.Neumann, J.W.Moskowitz; *J.Chem.Phys.*, 49, 2056 (1968)
205. S.Huzinaga, Y.Sakai; *J.Chem.Phys.*, 50, 1371 (1969)
206. E.Clementi, D.R.Davis; *J.Compt.Phys.*, 2, 223 (1967)
207. H.Basch, C.J.Hornback, J.W.Moskowitz; *J.Chem.Phys.*, 51, 1311 (1969)
208. D.J.David; *Theoret.Chim.Acta.*, 19, 203 (1970)
209. B.Roos, P.Siegbahn; *Theoret.Chim.Acta.*, 17, 209 (1970)
210. A.J.H.Wachters; *J.Chem.Phys.*, 52, 1033 (1970)
211. S.Huzinaga, C.Arnau; *J.Chem.Phys.*, 52, 2824 (1970)
212. T.H.Dunning, Jr; *J.Chem.Phys.*, 53, 2823 (1970)
213. T.H.Dunning, Jr; *J.Chem.Phys.*, 55, 716 (1971)
214. T.H.Dunning, Jr; *J.Chem.Phys.*, 55, 3958 (1971)
215. B.Roos, A.Veillard, G.Vinot; *Theoret.Chim.Acta.*, 20, 1 (1971)
216. R.Ditchfield, W.J.Hehre, J.A.Pople; *J.Chem.Phys.*, 54, 724 (1971)
217. T.van Duijnen, D.B.Cook; *Mol.Phys.*, 21, 475 (1971)
218. W.J.Hehre, R.Ditchfield, J.A.Pople; *J.Chem.Phys.*, 56, 2257 (1972)
219. R.C.Raffenetti, K.Ruedenberg; *J.Chem.Phys.*, 59, 5950 (1973)
220. R.C.Raffenetti, K.Ruedenberg; *J.Chem.Phys.*, 59, 5978 (1973)
221. R.D.Bardo, L.Ruedenberg; *J.Chem.Phys.*, 59, 5966 (1973)
222. R.D.Bardo, K.Ruedenberg; *J.Chem.Phys.*, 59, 5956 (1973)
223. R.C.Raffenetti; *J.Chem.Phys.*, 59, 5936 (1973)
224. B.M.Rode; *Chem.Phys.Lett.*, 27, 264 (1974)
225. R.D.Bardo, K.Ruedenberg; *J.Chem.Phys.*, 60, 932 (1974)
226. R.D.Bardo, K.Ruedenberg; *J.Chem.Phys.*, 60, 918 (1974)
227. R.E.Kari, P.Mezey, I.G.Csizmadia; *J.Chem.Phys.*, 63, 581 (1975)
228. R.Kari, P.G.Mezey, I.G.Csizmadia; *J.Chem.Phys.*, 64, 632 (1976)
229. P.G.Mezey, I.G.Csizmadia; *Can.J.Chem.*, 55, 1181 (1977)

230. P.G.Mezey, R.E.Kari, I.G.Csizmadia; *J.Chem.Phys.*, 66, 964 (1977)
231. G.Chambaud, B.Levy, P.Millie; *Theoret.Chim.Acta.*, 48, 107 (1978)
232. P.H.Blustin; *Theoret.Chim.Acta.*, 48, 1 (1978)
233. H.Basch, M.D.Newton, J.Jafri, J.W.Moskowitz, S.Topiol; *J.Chem. Phys.*, 68(9), 4005 (1978)
234. C.Bausclicher, Jr, D.R.Yarkony; *J.Chem.Phys.*, 68, 3990 (1978)
235. S.Huzinaga, M.Yoshimine; *J.Chem.Phys.*, 68, 4486 (1978)
236. W.H.Gerber, E.Schumacher; *J.Chem.Phys.*, 69, 1692 (1978)
237. J.Pacansky, K.Herman; *J.Chem.Phys.*, 69, 499 (1964)
238. M.C.Harrison; *J.Chem.Phys.*, 41, 499 (1964)
239. J.W.Moscowitz, M.C.Harrison; *J.Chem.Phys.*, 43, 3550 (1965)
240. W.M.Huo; *J.Chem.Phys.*, 43, 624 (1965)
241. J.W.Moskowitz, M.C.Harrison; *J.Chem.Phys.*, 42, 1726 (1965)
242. I.G.Csizmadia; *J.Chem.Phys.*, 44, 1849 (1966)
243. H.Basch, M.B.Robin, N.A.Kuebler; *J.Chem.Phys.*, 47, 1201 (1967)
244. E.Clementi; *J.Chem.Phys.*, 46, 4731 (1967)
245. P.E.Cade, W.M.Huo; *J.Chem.Phys.*, 47, 614 (1967)
246. C.Salez, A.Veillard; *Theoret.Chim.Acta.*, 11, 441 (1968)
247. L.C.Snyder, H.Basch; *J.Amer.Chem.Soc.*, 91, 2189 (1969)
248. D.B.Neumann, J.W.Moskowitz; *J.Chem.Phys.*, 50, 2216 (1969)
249. P.C.Hariharan, J.A.Pople; *Theoret.Chim.Acta.*, 28, 213 (1973)
250. P.G.Mezey, I.G.Csizmadia, O.P.Stausz; *Can.J.Phys.*, 53, 2512 (1975)
251. P.G.Mezey, H.H.Lien, K.Yates, I.G.Csizmadia; *Theoret.Chim.Acta*, 40, 75 (1975)
252. W.C.Ermler, F.D.Glasser, C.W.Kern; *J.Amer.Chem.Soc.*, 98, 3799 (1976)
253. C.W.Bock, P.George, G.J.Mains, M.Trachtman; *J.Mol.Struct.*, 49, 215 (1978)
254. J.W.Moskowitz, M.C.Harrison; *J.Chem.Phys.*, 42, 1726 (1965)
255. S.Aung, R.M.Pitzer, S.I.Chan; *J.Chem.Phys.*, 49, 2071 (1968)
256. C.C.J.Roothaan; *Rev.Mod.Phys.*, 23, 69 (1951)
257. G.G.Hall; *Proc.Roy.Soc. (Londres)* A205, 541 (1951)
258. J.M.Foster y S.F.Boys; *Rev.Mod.Phys.*, 32, 303 (1960)
259. C.M.Reeves, R.Fletcher; *J.Chem.Phys.*, 42, 4073 (1965)
260. K.O-ohata, H.Taketa, S.Huzinaga; *J.Phys.Soc. (Japon).*, 21, 2306 (1966)
261. S.F.Boys, I.Shavitt; *Proc.Roy.Soc. (Londres)* A254, 487 (1960)
262. R.F.Stewart; *J.Chem.Phys.*, 50, 2485 (1969)

263. B.J.Ransil; *Rev.Mod.Phys.*, 32, 239,245 (1960)
264. J.D.Goddard, I.G.Csizmadia; *J.Chem.Phys.*, 68, 2172 (1978)
265. W.J.Hehre, W.A.Lathan, R.Ditchfield, M.D.Newton, J.A.Pople; *Programa n°236 del QCPE.Universidad de Indiana.* (1973)
266. C.J.Hornback; *Tesis, Case Institute of Technology, Cleveland, Ohio, 1967*
267. E.Clementi, D.R.Davis; *IBM Rks. Develop.* 9,1 (1965)
268. R.McWeeny; *Acta.Cryst.* 6, 631 (1953)
269. E.Clementi; *J.Chem.Phys.*, 40, 1944 (1964)
270. I.G.Csizmadia; "*Theory and Practice of MO calculations on Organic Molecules*", Elsevier, 1976 (Cap 3-VIII)
271. S.Tolosa, F.J.Olivares; *Resultados sin publicar*
272. C.W.Bock, P.George, M.Trachtman; *J.Mol.Structr.*, 51, 307 (1979)
273. K.Morokuma, L.Pedersen; *J.Chem.Phys.*, 48, 3275 (1968)
274. K.Morokuma; *J.Chem.Phys.*, 55(3), 1236 (1971)
275. H.Ratajczak; *J.Phys.Chem.*, 76(21), 3000 (1972)
276. S.Iwata, K.Morokuma; *J.Amer.Chem.Soc.*, 95(23), 7563 (1973)
277. P.Kollman, J.McKelvey, A.Johanson, S.Rothemberg; *J.Amer.Chem.Soc.*, 97(5), 955 (1975)
278. S.Iwata, K.Morokuma; *J.Amer.Chem.Soc.*, 97(15), 966 (1975)
279. W.A.Lathan, K.Morokuma; *J.Amer.Chem.Soc.*, 97(13), 3615 (1975)
280. S.Yamabe, K.Morokuma; *J.Amer.Chem.Soc.*, 97(16), 4458 (1975)
281. W.A.Lathan, G.R.Pack, K.Morokuma; *J.Amer.Chem.Soc.*, 97(23), 6624 (1975)
282. J.Noell, K.Morokuma; *J.Phys.Chem.*, 80(24), 2675 (1975)
283. H.Umeyama, K.Morokuma; *J.Amer.Chem.Soc.*, 98(23), 7208 (1976)
284. H.Umeyama, K.Morokuma; *J.Amer.Chem.Soc.*, 99(2), 330 (1977)
285. La conformación que hemos considerado en nuestro trabajo ha sido la alternada por razones de estabilidad. Veáanse las referencias 137, 142, 167, 168, 170-172-176, y 179.
286. J.A.Pople, M.Gordon; *J.Amer.Chem.Soc.*, 89, 4253 (1967)
287. S.S.Chen, R.C.Wilkoit, B.J.Zwolinski; *J.Phys.Chem.Ref.Data* 6, 105 (1977)
288. R.M.Lees, J.G.Baker; *J.Chem.Phys.*, 48, 5299 (1968)
289. R.M.Lees; *J.Chem.Phys.*, 56, 5887 (1972)
290. R.M.Lees; *J.Chem.Phys.*, 57, 2249 (1972)
291. R.M.Lees; F.J.Lovas, W.H.Kirchkoff, D.R.Johnson; *J.Phys.Chem.Ref.Data.* 2, 205 (1973)
292. E.V.Ivash, D.M.Dennison; *J.Chem.Phys.*, 21, 1804 (1953)

293. L.E.Sutton; "Tables of interatomic Distances", The Chemical Society; Supp 1956-1959, N°18, 1965.
294. P.E.Cade, W.H.Huo; *J.Chem.Phys.*, 47, 649 (1967)
295. M.Krauss; *NBS Technical Note* 438 (1967)
296. E.Clementi; "Tables of Atomic Functions". Special IBM Technical Report, IBM, San Jose (1965)
297. R.Bichowsky, J.Rossini; "The Thermochemistry of Chemical Substances", Bernhold, N.Y., 1936
298. R.C.Weast, M.J.Astle; "Handbook of Chemistry and Physics" CRC. Press Ed. 59^{ca} (1978-79), pag D-71.
299. A.G.Graydon; "Dissociation Energies", Chapman and Hall, 1968, pag. 292.
300. E.Clementi; *J.Chem.Phys.*, 39, 175 (1963)
301. E.Clementi; *J.Chem.Phys.*, 38, 2248 (1963)
302. O.Sinanogly en: "La Theorie de la Structure Atomique", Ed.CNRS, n°194, 1971. (pag 89)
303. E.Clementi, A.D.McLean; *Phys.Rev.* 133(n°2A), A419 (1964)
304. E.Clementi; *J.Mol.Spectrosc.* 12, 18 (1964)
305. A.Serrallach, R.Meyer, Hs.H.Gunthard; *J.MolSpectrosc.*, 52, 94 (1974)
306. T.Simanouchi; "Tables of Molecular Vibrational Frequencies. Consolidated Volume I", National Bureau of Standars. NSRDS-NES 39 (1972)
307. C.Hollister, O.Sinanoglu; *J.Amer.Chem.Soc.*, 88, 13 (1966)
308. T.Koopmans; *Physica*, 1, 104 (1933)
309. G.G.Hall, J.Lennard-Jones; *Proc. Roy.Soc.(Londres)*, A202, 155 (1950)
310. C.C.J.Rootaan; *Rev.Mod.Phys.*, 23, 69 (1951)
311. C.Edmiston, K.Ruedenberg; *J.Chem.Phys.*, 35, 457 (1963)
312. R.Ditchfield, W.J.Hehre, J.A.Pople; *J.Chem.Phys.*, 52, 5001 (1970)
313. M.B.Robin, N.A.Kuebler; *J.Electron.Spectrosc.Relat.Phenom.*, 1,13 (1972)
314. R.S.Mulliken; *J.Chem.Phys.*, 23, 1833 (1955)
315. R.S.Mulliken; *J.Chem.Phys.*, 23, 1841 (1955)
316. R.S.Mulliken; *J.Chem.Phys.*, 23, 2338 (1955)
317. R.S.Mulliken; *J.Chem.Phys.*, 23, 2343 (1955)
318. V.H.Smith, I.Absar; *Israel J.Chem.*, 16, 87 (1977)
319. P.E.Cade; *Trans. Am.Crystallogr. Assoc.*, 8, 1 (1972)
320. G.DeWith, D.Feil; *Chem.Phys.Lett.*, 30, 279 (1975)
321. J.Cambray, J.Grasteiger, A.Streitwieser, Jr., P.S.Bagus; *J.Amer.Chem. Soc.*, 96, 5978 (1974)

322. A.Johansson, P.A.Kollman, S.Rothemberg; *Theor.Chim.Acta.*, 29, 167 (1973)
323. M.Newton, S.Ehrenson; *J.Amer.Chem.Soc.*, 93, 4971 (1971)
324. P.Kollman, J.McKelvey, A.Johanson, S.Rothemberg; *J.Amer.Chem.Soc.* 97, 955 (1975)
325. H.Ratajczak; *J.Phys.Chem.*, 76, 3000 (1972)
326. A.C.Wahl; *J.Chem.Phys.*, 41, 2600, (1964)
327. P.E.Cade, K.D.Sales, A.C. Wahl; *J.Chem.Phys.*, 44, 1973 (1966)
328. J.W.Moskowitz, D.B.Neuman, H.C.Harrison en: "Quantum Theory of Atoms.Molecules and the Solid State", Ed.P.O.Lowdin, Academic Press., N.Y, 1966. (pag207-230)
329. Esta reducida modificación de la distribución de carga ya ha sido puesta de manifiesto por otros autores. Vease la referencia n°239.
330. D.M.Newton, W.A.Lathan, W.J.Hehre, J.A.Pople; *J.Chem.Phys.*, 52, 4064 (1970)
331. R.B.Hermann; *J.Amer.Chem.Soc.*, 92(18), 5298 (1970)
332. I.Morishima, K.Endo y T.Yonezawa; *Chem.Phys.Lett.* 9(2), 143 (1971)
333. H.Morita, S.Nagakura; *Theoret.Chim.Acta (Berl)* 27, 325 (1972)
334. M.Graffenil, J.F.Labarre; *J.Mol.Structure.*, 23, 65 (1974)
335. C.W.Eaker, J.Hinze; *J.Amer.Chem.Soc.*, 96(13), 4084 (1974)
336. P.Hobza y col.; *Coll. Czechoslow.Chem.Commun* 43, 665 (1978)
337. R.Fletcher, J.J.D.Powell; *Comput. J.*, 6, 163 (1963)
338. R.Fletcher; *Comput. J.* 8, 33 (1965)
339. W.C.Davidon; *Comput. J.* 10, 406 (1968)
340. E.S.Domalski; *J.Phys.Chem.Ref.Data.*, 1, 221 (1972)
341. W.A.Lathan, L.A.Curtiss, W.J.Hehre, J.B.Lisle, J.A.Pople; "Progress in Physical Organic Chemistry", ed. A.Streitwieser, R.S.Taft; Wiley, N.Y., 1974.Vol 11, pag 175
342. E.B.Wilson, J.C.Decius, P.C.Cross; "Molecular Vibrations", McGraw Hill, New York, (1955)
343. M.Margottin McLou; *J.Phys.Radium*, 21, 634 (1960)
344. I.N.Levine; "Quantum Chemistry" Vol II, Allyn-Bacon, 1970. (pag:245)
345. H.B.Schlegel, S.Wolfe, F.Bernardi; *J.Chem.Phys.*, 63, 3632 (1975)
346. P.Pulay; *Mol.Phys.*, 17, 197 (1969)
347. H.B.Schlegel, S.Wolfe, F.Bernardi; *J.Amer.Chem.Soc.*, 67, 4131 (1977)
348. K.Takasi, T.Kojima; *J.Phys.Soc.Jpn.*, 30, 1145 (1971)
349. Y.G.Smeyers, J.Morcillo, M.Fernández; *Anales de Química*, 72, 110 (1976)

350. P.Barchewitz; "Spectroscopie Infrarouge", Gauthier-Villars, 1969 (Vols. I y II)
351. T.Shimanouchi; *J.Chem.Phys.*, 17, 245 (1949)
352. T.Shimanouchi; *J.Chem.Phys.*, 17, 734 (1949)
353. T.Shimanouchi; *J.Chem.Phys.*, 17, 848 (1949)
354. A.Messiah; "Mecánica Cuántica" Vol: I y II., Tecnos, Madrid 1973
355. L.Landau, E.Lifshitz; "Mecánica Cuántica", Mir, Moscú, 1974
356. P.A.M.Dirac; "The Principles of Quantum Mechanics", Oxford University Press, 1958.
357. L.D.Landau, E.M.Lifshitz; "Mecánica Cuántica no Relativista", Reverté, 1972 (Cap VI)
358. D.B.Neumann y col., *QCPE* 11, 199 (1971)
359. D.B.Cook; "Ab Initio Valence Calculations in Chemistry", Ed. Butterworths, Londres, 1974.
360. C.C.J.Roothaan; *Rev.Mod.Phys.*, 32, 179 (1960)
361. F.D.Rossini; "Chemical Thermodynamics", John Wiley, 1950
362. P.A.Köllman, L.C.Allen; *J.Chem.Phys.*, 51, 3286 (1969)
363. G.H.F.Diercksen; *Theoret.Chim.Acta.*, 21, 335 (1971)
364. C.A.Coulson, V.Danielson; *Arkiv.Fysik.*, 8, 205 (1955)
365. M.Margottin-McIov; *J.Chim.Phys.*, 63(2), 215 (1966)
366. G.Zerbi, J.Overend, B.Crawford,Jr; *J.Chem.Phys.*, 38, 122 (1963)
367. A.Timidei, G.Zerbi, *Z.Naturforsch.*; 25a, 1729 (1970)
368. S.J.Gebhardt, S.J.Cyvin, J.Brunvoll; *Acta.Chem.Scand.*, 25, 3373 (1971)
369. Sobre el coeficiente de anarmonicidad $\chi(\text{OH})$ en el metanol no hemos encontrado una bibliografía amplia ni suficientemente uniforme en criterios y tratamiento. El valor mas fiable ha sido dado por la escuela de Sanforfy y es el que aparece en la tabla IV-12. No obstante es importante hacer notar que, dada la aproximación en la que hemos realizado los cálculos (vibración localizada), nos será suficiente conocer el orden de magnitud de dicho coeficiente.

Detoni y col⁵⁰ han estudiado el metanol en CCl_4 encontrando un valor para $\chi(\text{OH})$ de 71 cm^{-1} . Por otra parte, Couzi y Huang⁸⁸ estudiando el fenol en fase gaseosa también encuentran un valor bastante próximo a los anteriores, $(\text{OH})=84\pm 5 \text{ cm}^{-1}$.

En general todos los alcoholes^{31, 45} poseen una anarmonicidad muy parecida en el grupo OH monomérico: Etanol: 85 cm^{-1} ,

Isopropanol: 87.5; Ciclohexanol: 85.5 cm^{-1} ; Terbutanol: 88.0 cm^{-1} .

370. R.Janoschek, "Calculated Spectra" en "The Hydrogen Bond. Recent Developments in Theory and Experiments", Etad. P. Schuster y col., North-Holland, Amsterdam, 1976.
371. R.C.Herman, K.E. Shuler, *J.Chem.Phys.*, 22, 481 (1954)
372. La anarmonicidad de las funciones encontradas para las bases BDZHFP1 y BDZHFP2 es también una consecuencia del número de puntos que hemos tomado para construirla. Sobre todo, teniendo en cuenta que se encuentran muy próximos al mínimo. Además, dado que el estudio vibracional del dímero va a estar soportado exclusivamente por los resultados de la base BDZHF hemos considerado que el no tener en cuenta la constante anarmónica k_4 ó k_{SSSS} va a influir poco en las conclusiones cualitativas que saquemos sobre esta base.
373. Janoschek³⁷⁰ ha calculado las funciones potencial y momento dipolar, para la vibración del grupo OH en la molécula de agua, a partir de los resultados obtenidos por Dierksen³⁶³, encontrando una anarmonicidad de 26.5 cm^{-1} . Este resultado contrasta con el observado por Darling y Dennison³⁷⁴ para el agua en fase de vapor en donde la anarmonicidad de la vibración de tensión simétrica es de 43'1 cm^{-1} , siendo $k_{SSS} = -322 \text{ cm}^{-1}$ y $k_{SSSS} = 39 \text{ cm}^{-1}$.
374. B.T. Darling, D.M.Denninson; *Phys.Rev.*, 57, 128 (1940)
375. Esta disminución es de 0.0013 Å igualmente, ya que $R(\text{OH})_A = 0.957065 \text{ Å}$ y R_{OH} (monómero) = 0.958350 Å.
376. G.Durocher, Tesis. Montreal (1965)
377. C.B.Kretschmer, R.Wieke; *J.Amer.Chem.Soc.*, 76, 2579 (1954)
378. R.G.Inskeep, J.M.Kellier, P.E.McMahon, B.G.Somers; *J.Chem.Phys.*, 28, 1033 (1958)
379. R.G.Inskeep, F.E.Dickson, H.M.Olsen; *J.Mol.Spectr.*, 5, 284 (1960)
380. A.D.H.Claque, G.Grovil, H.J.Bernstein; *Can.J.Chem.*, 47, 625 (1969)
381. V.Cheam, S.B.Farnham, S.D.Christian; *J.Phys.Chem.*, 74, 4157 (1970)
382. A.Ens, F.E. Murray; *Can.J.Chem.*, 35, 170 (1957)
383. D.Liu, C.Wang, T.Chen; *J.Chinese.Chem.Soc.*, 21, 179 (1974)
384. L.C.Allen, P.A.Kollman; *Science.*, 167, 1443 (1970)
385. A.Pullman; *J.Chim.Phys.*, 61, 226 (1964)
386. Según cálculos realizados empleando MINDO/3. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos experimentalmente por Barnes y

y col.⁸⁵

387. J.A.Pople, R.K.Nesbet; *J.Chem.Phys.*, 22, 571 (1954)
388. S.Huzinaga; *Phys.Rev.*, 120, 866 (1960).

APENDICE A

TABLA A-1

MATRIZ OPTIMA DE COEFICIENTES (Y_{ri}) Y ENERGIAS
 ORBITALES PARA LA BASE STO-4G (84/4) \rightarrow {21/1}

O.M.	CENTRO	χ_{1s}	χ_{2s}	χ_{2p_x}	χ_{2p_y}	χ_{2p_z}	Energias Orbitales
r	C1	Y_{r1}	Y_{r2}	Y_{r3}	Y_{r4}	Y_{r5}	
	O2	Y_{r6}	Y_{r7}	Y_{r8}	Y_{r9}	Y_{r10}	
ϕ_r	H3	Y_{r11}					
	H4	Y_{r12}					
	H5	Y_{r13}					
	H6	Y_{r14}					
1	C1	.0003	-.0031	-.0002	.0000	-.0028	
	O2	.9960	.0187	.0029	.0000	-.0015	
1A'	H3	-.0045					-20'43389
	H4	.0050					
	H5	.0050					
	H6	.0050					
2	C1	-.9945	-.0264	-.0001	.0000	.0006	
	O2	-.0003	.0031	.0002	.0000	-.0020	
2A'	H3	.0008					-11'19749
	H4	.0050					
	H5	.0050					
	H6	.0050					
3	C1	-.0775	.2032	-.0012	.0000	.0982	
	O2	-.2146	.8052	-.1006	.0000	-.0595	
3A'	H3	.1502					- 1'28383
	H4	.0246					
	H5	.0248					
	H6	.0248					
4	C1	.1961	-.6069	-.0006	.0000	.0971	
	O2	-.0659	.2861	-.0727	.0000	.1816	
4A'	H3	.1596					- 0'88028
	H4	-.1965					
	H5	-.1970					
	H6	-.1970					
5	C1	.0091	-.0069	.3723	.0000	.2248	
	O2	-.0429	.2241	.4172	.0000	-.2252	
5A'	H3	-.3454					- 0'61603
	H4	.1834					
	H5	-.2033					
	H6	-.2033					

MATRIZ OPTIMA DE COEFICIENTES (Y_{ri}) Y ENERGIAS
 ORBITALES PARA LA BASE STO-4G (84/4) \rightarrow {21/1}

O.M.	CENTRO	χ_{1s}	χ_{2s}	χ_{2p_x}	χ_{2p_y}	χ_{2p_z}	Energías Orbitales
6 1A''	C1	.0000	.0000	.0000	-.5404	.0000	-0'57440
	O2	.0000	.0000	.0000	-.3669	.0000	
	H3	.0000					
	H4	.0000					
	H5	.3575					
	H6	-.3575					
7 6A'	C1	.0076	-.0668	.3812	.0000	-.3968	-0'52591
	O2	-.0106	.0517	-.0234	.0000	.4572	
	H3	.2293					
	H4	.4240					
	H5	-.0532					
	H6	-.0532					
8 7A'	C1	-.0184	.0849	.2324	.0000	.2378	-0'41280
	O2	.0787	-.4420	-.6078	.0000	-.3775	
	H3	.2743					
	H4	.2236					
	H5	-.1934					
	H6	-.1934					
9 2A''	C1	.0000	.0000	.0000	-.1830	.0000	-0'35835
	O2	.0000	.0000	.0000	.9243	.0000	
	H3	.0000					
	H4	.0000					
	H5	.2607					
	H6	-.2607					
10 8A'	C1	.0412	-.1636	-.1039	.0000	-.8193	0'57405
	O2	-.1163	.8048	-.5278	.0000	-.4298	
	H3	-.6982					
	H4	-.0224					
	H5	-.1631					
	H6	-.1631					
11 9A'	C1	.0354	-.1866	.8717	.0000	-.4000	0'65649
	O2	.0074	-.0752	.2118	.0000	-.4811	
	H3	.5166					
	H4	-.8386					
	H5	.3728					
	H6	.3728					
12 3A''	C1	.0000	.0000	.0000	1.1080	.0000	0'69278
	O2	.0000	.0000	.0000	-.1748	.0000	
	H3	.0000					
	H4	.0000					
	H5	.8505					
	H6	-.8505					

MATRIZ OPTIMA DE COEFICIENTES (Y_{ri}) Y ENERGIAS
 ORBITALES PARA LA BASE BDZM (116/4) → {42/2}

O.M.	CENTRO	X_{1s}	$X_{1s'}$	X_{2s}	$X_{2s'}$	X_{2p_x}	$X_{2p'_x}$	X_{2p_y}	$X_{2p'_y}$	X_{2p_z}	$X_{2p'_z}$	Energías Orbitales
r	C1	Y_{r1}	Y_{r2}	Y_{r3}	Y_{r4}	Y_{r5}	Y_{r6}	Y_{r7}	Y_{r8}	Y_{r9}	Y_{r10}	
	O2	Y_{r11}	Y_{r12}	Y_{r13}	Y_{r14}	Y_{r15}	Y_{r16}	Y_{r17}	Y_{r18}	Y_{r19}	Y_{r20}	
ϕ_r	H3	Y_{r21}	Y_{r22}									ϵ
	H4	Y_{r23}	Y_{r24}									
	H5	Y_{r25}	Y_{r26}									
	H6	Y_{r27}	Y_{r28}									
1	C1	.0000	.0000	.0000	-.0003	.0001	-.0004	.0000	.0000	.0002	-.0005	
	O2	.0100	.4434	.6410	.0054	-.0022	.0001	.0000	.0000	-.0015	-.0001	
	H3	.0002	-.0006									
1A'	H4	.0002	-.0001									-20'4937
	H5	.0000	-.0001									
	H6	.0000	-.0001									
2	C1	-.0110	-.4578	-.6270	-.0069	.0001	.0001	.0000	.0000	-.0010	.0001	
	O2	.0000	.0000	.0000	.0002	.0000	-.0001	.0000	.0000	.0002	.0001	
	H3	-.0000	.0002									
2A'	H4	-.0006	.0012									-11'3018
	H5	-.0005	.0012									
	H6	-.0005	.0012									
3	C1	.0007	.0327	.0719	-.2459	-.0002	.0125	.0000	.0000	-.0375	-.0692	
	O2	.0019	.0942	.2226	-.8669	.0238	.1052	.0000	.0000	.0148	.0655	
	H3	-.1342	.0202									
3A'	H4	-.0222	.0098									-1.34046
	H5	-.0220	.0163									
	H6	-.0220	.0163									
4	C1	-.0017	-.0828	-.1904	.7573	.0027	-.0058	.0000	.0000	-.0273	-.1085	
	O2	.0006	.0300	.0735	-.3181	.0225	.0845	.0000	.0000	-.0524	-.1719	
	H3	-.1100	-.0338									
4A'	H4	.1416	-.0004									-0'93407
	H5	.1380	.0080									
	H6	.1380	.0080									
5	C1	.0001	.0061	.0139	-.0601	.0882	.3193	.0000	.0000	.0594	.2029	
	O2	-.0004	-.0193	-.0462	.2004	.1212	.4396	.0000	.0000	-.0579	-.2101	
	H3	-.2124	-.0850									
5A'	H4	.0851	-.0077									-0'66997
	H5	-.1150	-.0414									
	H6	-.1150	-.0414									
6	C1	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	-.1373	-.4972	.0000	.0000	
	O2	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	-.1057	-.3809	.0000	.0000	
	H3	.0000	.0000									
1A''	H4	.0000	.0000									-0'62064
	H5	.1951	.0764									
	H6	-.1951	-.0764									

MATRIZ OPTIMA DE COEFICIENTES (Y_{ri}) Y ENERGIAS
 ORBITALES PARA LA BASE BDZM (116/4) → {42/2}

O.M.	CENTRO	X_{1s}	$X_{1s'}$	X_{2s}	$X_{2s'}$	X_{2p_x}	$X_{2p'_x}$	X_{2p_y}	$X_{2p'_y}$	X_{2p_z}	$X_{2p'_z}$	Energias orbitales
7	C1	.0000	.0001	.0008	-.0194	-.0965	-.3835	.0000	.0000	.1023	.3412	-0'58194
	O2	.0002	.0085	.0205	-.0992	-.0102	-.0378	.0000	.0000	-.1200	-.4635	
6A'	H3	-.1006	-.1181									
	H4	-.2306	-.1187									
	H5	-.0199	-.0044									
	H6	-.0199	-.0044									
8	C1	.0001	.0057	.0120	-.0408	-.0928	-.3024	.0000	.0000	-.0547	-.1419	-0'48212
	O2	-.0006	-.0295	-.0736	.3593	.1378	.5558	.0000	.0000	.0835	.3355	
7A'	H3	-.1362	-.0562									
	H4	-.1671	-.1046									
	H5	.1179	.1033									
	H6	.1179	.1033									
9	C1	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0804	-.2503	.0000	.0000	-0'43701
	O2	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.1965	.7990	.0000	.0000	
2A''	H3	.0000	.0000									
	H4	.0000	.0000									
	H5	.1663	.1410									
	H6	-.1663	-.1410									
10	C1	-.0004	-.0147	-.0493	.4466	-.0154	-.1551	.0000	.0000	-.0827	-.4778	0'32973
	O2	-.0011	-.0525	-.1485	.9028	-.0808	-.4484	.0000	.0000	-.0087	-.0408	
8A'	H3	.0102	1.0593									
	H4	.0090	-.1152									
	H5	.0026	-.3538									
	H6	.0026	-.3538									
11	C1	.0019	.0833	.2346	1.7359	.0179	.1186	.0000	.0000	.0190	.2474	0'38034
	O2	-.0005	-.0221	-.0608	-.3617	-.0381	-.2040	.0000	.0000	-.0359	-.1296	
9A'	H3	.0012	-.4290									
	H4	-.0243	.6466									
	H5	-.0242	.8764									
	H6	-.0242	.8764									
12	C1	.0002	.0073	.0219	-.1883	-.1457	1.1656	.0000	.0000	.0265	.1978	0'40225
	O2	.0000	.0017	.0048	-.0272	.0178	-.0736	.0000	.0000	.0213	.1095	
10A'	H3	-.0647	-.0469									
	H4	-.0497	1.5200									
	H5	-.0233	-.5596									
	H6	-.0233	-.5596									

MATRIZ OPTIMA DE COEFICIENTES (Y_{ri}) Y ENERGIAS
 ORBITALES PARA LA BASE BDZHF (137/4) → {42/2}

O.M.	CENTRO	X_{1s}	$X_{1s'}$	X_{2s}	$X_{2s'}$	X_{2p_x}	$X_{2p'_x}$	X_{2p_y}	$X_{2p'_y}$	X_{2p_z}	$X_{2p'_z}$	Energias orbitales	
r	C1	Y_{r1}	Y_{r2}	Y_{r3}	Y_{r4}	Y_{r5}	Y_{r6}	Y_{r7}	Y_{r8}	Y_{r9}	Y_{r10}		
	O2	Y_{r11}	Y_{r12}	Y_{r13}	Y_{r14}	Y_{r15}	Y_{r16}	Y_{r17}	Y_{r18}	Y_{r19}	Y_{r20}		
	Φ_r	H3	Y_{r21}	Y_{r22}									
		H4	Y_{r23}	Y_{r24}									ϵ
		H5	Y_{r25}	Y_{r26}									
		H6	Y_{r27}	Y_{r28}									
1	C1	.0000	.0000	-.0001	.0030	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0007		
	O2	.0440	.9813	.0110	-.0055	-.0021	.0010	.0000	.0000	-.0014	.0010		
	1A'	H3	.0001	.0010									-20'53586
		H4	.0000	-.0007									
		H5	.0000	-.0007									
		H6	.0000	-.0007									
2	C1	.0495	.9790	.0097	-.0045	-.0001	.0001	.0000	.0000	.0007	.0000		
	O2	.0000	-.0001	.0001	.0000	-.0001	.0001	.0000	.0000	-.0003	.0001		
	2A'	H3	.0000	.0004									-11'28215
		H4	.0001	.0007									
		H5	.0001	.0008									
		H6	.0001	.0008									
3	C1	-.0032	-.0770	.1972	-.0552	-.0005	-.0030	.0000	.0000	.0683	.0307		
	O2	-.0083	-.2251	.6267	.2883	-.0428	-.0960	.0000	.0000	-.0262	-.0694		
	3A'	H3	.1288	-.0140									-1'35684
		H4	.0182	.0243									
		H5	.0194	.0192									
		H6	.0194	.0192									
4	C1	.0081	.1957	-.5598	-.1226	-.0053	.0072	.0000	.0000	.0479	.0631		
	O2	-.0025	-.0668	.1979	.1268	-.0403	-.0800	.0000	.0000	.0930	.1549		
	4A'	H3	.1130	-.0067									-0'93566
		H4	-.1395	-.0430									
		H5	-.1352	-.0451									
		H6	-.1352	-.0451									
5	C1	-.0007	-.0186	.0288	.1744	-.1554	-.2247	.0000	.0000	-.1260	-.1347		
	O2	.0017	.0453	-.1402	-.1118	-.1998	-.3718	.0000	.0000	.1109	.2288		
	5A'	H3	.2211	.0758									-0'68191
		H4	-.0676	-.0373									
		H5	.1176	.0075									
		H6	.1176	.0075									
6	C1	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	-.2556	-.3639	.0000	.0000		
	O2	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	-.1838	-.3498	.0000	.0000		
	1A''	H3	.0000	.0000									-0'62424
		H4	.0000	.0000									
		H5	.1922	.0900									
		H6	-.1922	-.0900									

MATRIZ OPTIMA DE COEFICIENTES (Y_{ri}) Y ENERGIAS
 ORBITALES PARA LA BSE BDZHF (137/4) → { 42/2 }

O.M.	CENTRO	X_{1s}	$X_{1s'}$	X_{2s}	$X_{2s'}$	X_{2p_x}	$X_{2p'_x}$	X_{2p_y}	$X_{2p'_y}$	X_{2p_z}	$X_{2p'_z}$	Energias orbitales
7 6A'	C1	.0000	.0001	-.0135	.1248	.1814	.2953	.0000	.0000	-.1939	-.2419	-0'58599
	O2	-.0009	-.0225	.0783	.0256	.0388	.0811	.0000	.0000	.2020	.4201	
	H3	.0824	.0798									
	H4	.2321	.0905									
	H5	-.0173	-.0268									
	H6	-.0173	-.0268									
8 7A'	C1	-.0006	-.0128	.0536	-.0326	.1861	.2376	.0000	.0000	.0867	.1122	-0'49197
	O2	.0022	.0605	-.1763	-.2322	-.2204	-.4589	.0000	.0000	-.1212	-.2616	
	H3	.1416	.1227									
	H4	.1779	.1504									
	H5	-.1215	-.0933									
	H6	-.1215	-.0933									
9 2A''	C1	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	-.1603	-.1743	.0000	.0000	-0'44811
	O2	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.3118	.6859	.0000	.0000	
	H3	.0000	.0000									
	H4	.0000	.0000									
	H5	.1725	.1696									
	H6	-.1725	-.1696									
10 8A'	C1	-.0007	-.0042	.1924	-.4328	-.0206	-.1415	.0000	.0000	-.0984	-.6287	0'26930
	O2	-.0032	-.0893	.2507	1.1532	-.1375	-.5358	.0000	.0000	-.0157	-.1470	
	H3	-.0290	1.3053									
	H4	-.0002	.0479									
	H5	-.0096	-.1478									
	H6	-.0096	-.1478									
11 9A'	C1	.0072	.1517	-.8683	1.9029	.0837	.4112	.0000	.0000	.0761	.4404	0'36573
	O2	-.0010	-.0864	.0811	-.3412	-.0549	-.1805	.0000	.0000	-.0388	-.0881	
	H3	.0011	-.2915									
	H4	-.0315	.7267									
	H5	.0030	1.4847									
	H6	.0030	1.4847									
12 10A'	C1	-.0020	-.0381	.2696	.4843	.2311	1.2093	.0000	.0000	-.0643	-.3710	0'37260
	O2	.0000	.0018	.0122	-.1001	-.0117	-.0341	.0000	.0000	-.0391	-.1469	
	H3	.0593	.2491									
	H4	-.0874	1.8606									
	H5	.0349	.3166									
	H6	.0349	.3166									

TABLA A-6 (Continuación)
 MATRIZ OPTIMA DE COEFICIENTES (Y_{ri}) Y ENERGIAS ORBITALES PARA LA BASE BDZHFP3 (1371/41) → {421/21}

O.M.	CENTRO	X_{1s}	$X_{1s'}$	X_{2s}	$X_{2s'}$	X_{2p_x}	$X_{2p'_x}$	X_{2p_y}	$X_{2p'_y}$	X_{2p_z}	$X_{2p'_z}$	$X_{d_{xx}}$	$X_{d_{yy}}$	$X_{d_{zz}}$	$X_{d_{xy}}$	$X_{d_{xz}}$	$X_{d_{yz}}$	E
4	C1	.0079	.1919	-.5257	-.0739	-.0066	.0009	.0000	.0000	.0473	.0668	-.0065	-.0052	.0058	.0000	-.0014	.0000	
	O2	-.0024	-.0645	.1975	.0909	-.0379	-.0684	.0000	.0000	.0966	.1778	.0147	.0049	-.0771	.0000	-.0085	.0000	
4A'	H3	.1038	.0177			.0119		.0000				-.0014						-0'9
	H4	-.1415	-.0627			.0136		.0000				-.0042						
	H5	-.1353	-.0647			-.0063		.0109				-.0044						
	H6	-.1353	-.0647			-.0063		.0109				-.0044						
5	C1	-.0008	-.0208	.0549	.1036	-.1457	-.1898	.0000	.0000	-.1222	-.1185	.0000	.0138	-.0118	.0000	-.0050	.0000	
	O2	.0016	.0420	-.1430	-.0877	-.2058	-.3831	.0000	.0000	.1128	.2317	.0248	-.0099	-.0398	.0000	.0016	.0000	
5A'	H3	.2102	.0897			.0168		.0000				.0048						-0'6
	H4	-.0602	-.0251			.0028		.0000				-.0053						
	H5	.1143	.0400			.0020		.0087				.0007						
	H6	.1143	.0400			.0020		.0087				.0007						
6	C1	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	-.2516	-.3275	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0157	.0000	.0016	
	O2	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	-.1874	-.3627	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0156	.0000	.0155	
1A''	H3	.0000	.0000			.0000		-.0094				.0000						-0'6
	H4	.0000	.0000			.0000		-.0054				.0000						
	H5	.1902	.1107			.0082		.0095				.0066						
	H6	.1002	.1107			.0082		.0095				.0066						
7	C1	.0000	.0000	.0023	.0526	.1709	.2445	.0000	.0000	-.1910	-.2271	.0198	-.0002	-.0215	.0000	-.0082	.0000	
	O2	-.0009	-.0262	.0656	.1027	.0584	.1191	.0000	.0000	.2107	.4335	-.0018	.0014	-.0360	.0000	-.0282	.0000	
6A'	H3	.0511	.0575			.0089		.0000				.0068						-0'5
	H4	.2216	.1325			-.0141		.0000				.0021						
	H5	-.0133	-.0093			.0031		-.0008				-.0046						
	H6	-.0133	-.0093			.0031		-.0008				-.0046						
8	C1	.0004	.0101	-.0371	-.0296	-.1966	-.2564	-.0000	.0000	-.0752	-.2072	-.0091	.0164	-.0102	.0000	.0239	.0000	
	O2	-.0020	-.0582	.1239	.3471	.2131	.4322	.0000	.0000	.1091	.2270	-.0424	-.0112	-.0268	.0000	-.0120	.0000	
7A'	H3	-.1370	-.1495			-.0047		.0000				.0114						-0'4
	H4	-.1888	-.1558			.0109		.0000				-.0052						
	H5	.1233	.1145			-.0005		.0090				.0015						
	H6	.1233	.1145			-.0005		.0090				.0015						

TABLA A-7

COMPONENTES DEL MOMENTO DIPOLAR PARA EL DIMERO DE METANOL AL VARIAR LA DISTANCIA R_{OO} . BASE BDZHF

COMPONENTE	2'665			2'660			2'655		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
NUCLEAR	-38'1771	27'3858	-16'0150	-37'9971	27'3858	-16'9837	-37'8171	27'3858	-16'9837
ELECTRONICA	36'3837	-26'9372	17'0150	36'2013	-26'9381	17'0147	36'0189	-26'9389	17'0144
TOTAL	-1'7934	0'4485	0'0313	-1'7958	0'4477	0'0310	-1'7982	0'4469	0'0307
μ^a		4'6990			4'7045			4'7099	
$\Delta\mu^b$		0'834			0'845			0'850	

a) En Debyes (1.u.a = 2'541539D)

b) $\Delta\mu = \mu_{\text{MONOMEROS}} - \mu_{\text{DIMERO}}$

TABLA A-8
 FUNCION POTENCIAL^a PARA EL MONOMERO

GRADO	BASE	A	B	C	D	E	DESVIACION
2	STO-4G	-0'00021	-0'02325	1'13051			0'14740
	BDZM	-0'00084	-0'01417	0'99557			0'26978
	BDZHF	-0'00012	-0'00739	1'06573			0'00013
	BDZHFP1	-0'00088	-0'00016	1'07795			0'01676
	BDZHFP2	-0'00073	-0'00825	1'09967			0'00131
	BDZHFP3	-0'00048	-0'00524	1'13962			0'62840
3	STO-4G	-0'00021	-0'01603	1'18311	-2'23629		0'00766
	BDZM	-0'00094	-0'00266	1'08576	-2'23810		0'01443
	BDZHF	-0'00011	-0'00167	1'03719	-2'40797		0'00001
	BDZHFP1	-0'00089	0'00034	1'07856	-1'90670		0'01636
	BDZHFP2	-0'00087	0'00626	1'57030	-1'94920		0'00178
	BDZHFP3	-0'00049	0'00006	1'10959	-2'55404		0'00786
4	STO-4G	-0'00019	-0'015764	1'16326	-2'37873	4'41543	0'00378
	BDZM	-0'00014	-0'001960	1'06945	-2'43041	2'85816	0'00636
	BDZHF	-0'00011	-0'00750	1'01613	-2'33285	4'68685	0'00000
	BDZHFP1						
	BDZHFP2						
	BDZHFP3	-0'00049	0'00001	1'10306	-2'50588	2'59649	0'00729

^a) $F(R) = A+B(R-Re) + B(R-Re)^2 + D(R-Re)^3 + E(R-Re)^4$, en u.a. frente a $\overset{\circ}{A}$

VARIACION DE LAS ENERGIAS CON LA DISTANCIA R_{OH} EMPLEANDO LA BASE BDZM (Energías en u.a.)

Energías	$R_{OH}=0'77565$	0'88770	0'92411	0'95213	0'95617	0'95773	0'98574	1'02076	1'
Total	-114'928680	-114'976978	-114'981710	-114'982901	-114'982946	-114'982937	-114'982117	-114'979187	-114'
Cinética	115'669660	115'388917	115'317630	115'268074	115'261302	115'258751	115'214043	115'163102	115'
Potencial	-230'598340	-230'365895	-230'299340	-230'250975	-230'244248	-230'241688	-230'196160	-230'142289	-230'
Virial	1'993594	1'996430	1'997087	1'997526	1'997585	1'997607	1'997987	1'998403	1'
Electrónica	-156'285942	-155'558620	-155'347827	-155'193224	-155'171448	-155'163068	-155'015849	-154'839982	-154'
Nuclear	41'357262	40'581642	40'366117	40'210323	40'188502	40'180131	40'033732	39'860705	39'

VARIACION DE LAS ENERGIAS CON LA DISTANCIA R_{OH} EMPLEANDO LA BASE STO-4G (Energías en u.a.)

Energías	$R_{OH}=0'77565$	0'88770	0'92411	0'95213	0'95617	0'95773	0'98574	1'02076	1'
Total	-114'253994	-114'319717	-114'328222	-114'331793	-114'332123	-114'332247	-114'333246	-114'332054	-114'
Cinética	114'510382	114'318138	114'270393	114'233380	114'233380	114'231700	114'171792	114'171792	114'
Potencial	-228'764378	-228'637859	-228'598614	-228'569672	-228'565502	-228'563946	-228'503849	-228'503849	-228'
Virial	1'997761	2'000014	2'000506	2'000822	2'000864	2'000880	2'001404	2'001404	2'
Electrónica	-155'611256	-154'901358	-154'694338	-154'542116	-154'520624	-154'512377	-154'192759	-154'192759	-154'
Nuclear	41'357262	40'581642	40'366117	40'210323	40'188502	40'180131	39'860705	39'860705	39'

VARIACION DE LAS ENERGIAS CON LA DISTANCIA R_{OH} EMPLEANDO LA BASE BDZHF (Energías en u.a.)

Energías	$R_{OH} = 0'77565$	0'88770	0'92411	0'95213	0'95617	0'95773	0'98574	1'02076	
Total	-114'958389	-115'005566	-115'010237	-115'011452	-115'011480	-115'011484	-115'010723	-115'007915	-11
Cinética	115'688895	115'356943	115'274100	115'216999	115'209218	115'206229	115'155358	115'007915	11
Potencial	-230'647284	-230'362509	-230'284337	-230'228451	-230'220699	-230'217713	-230'166081	-230'105999	-23
Virial	1'993687	1'996954	1'997711	1'998216	1'998284	1'998310	1'998744	1'999217	
Electrónica	-156'315651	-155'587208	-155'376354	-155'221775	-155'199982	-155'191615	-155'044455	-154'868620	-15
Nuclear	41'357262	40'581642	40'366117	40'210323	40'188502	40'180131	40'033732	39'860705	3

VARIACION DE LAS ENERGIAS CON LA DISTANCIA R_{OH} EMPLEANDO LA BASE BDZHF1^a

Energías ^b	$R_{OH} = 0'92411$	0'95213	0'95617	0'95773	0'98574
Total	-115'038927	-115'039883	-115'039877	-115'039871	-115'038794
Cinética	115'187376	115'128170	115'120150	115'117080	115'064780
Potencial	-230'226303	-230'168030	-230'160010	-230'156930	-230'103550
Virial	1'998711	1'999233	1'999302	1'999329	1'999774
Electrónica	-155'405044	-155'250200	-155'228380	-155'220000	-155'072520
Nuclear	40'366117	40'210323	40'188502	40'180131	40'033732

a) Exponente en las funciones $d = 0'6$

b) En u.a.

VARIACION DE LAS ENERGIAS CON LA DISTANCIA R_{OH} EMPLEANDO LA BASE BDZHFP2 (En u.a.)

Energías $R_{OH} =$	0'92411	0'95213	0'95617	0'95773	0'98574
Total	-115'045496	-115'045780	-115'045698	-115'045649	-115'044044
Cinética	115'193289	115'133973	115'125826	115'122666	115'069820
Potencial	-230'238785	-230'179753	-230'171524	-230'168315	-230'113864
Virial	1'998717	1'999234	1'999304	1'999331	1'999776
Electrónica	-155'411612	-155'256118	-155'234200	-155'225780	-155'077776
Nuclear	40'366116	40'210338	40'188502	40'180131	40'033732

VARIACION DE LAS ENERGIAS CON LA DISTANCIA R_{OH} EMPLEANDO LA BASE BDZHFP3 (En u.a.)

Energías $R_{OH} =$	0'92411	0'95213	0'95617	0'95773	0'98574
Total	-115'073082	-115'0734005	-115'073307	-115'073259	-115'071663
Cinética	115'153293	115'0937400	115'085290	115'082662	115'029565
Potencial	-230'226372	-230'1671410	-230'158600	-230'155918	-230'101227
Virial	1'999303	1'9998230	1'999896	1'999918	2'000366
Electronica	-155'439198	-155'2837350	-155'261808	-155'253389	-155'105394
Nuclear	40'336116	40'2103350	40'188502	40'180131	40'033742

TABLA A-12

VARIACION DE LAS ENERGIAS DE LOS ORBITALES MOLECULARES CON LA DISTANCIA R_{OH}
BASE STO-4G

O.M.	$R_{OH} =$	0'77565	0'88770	0'92411	0'95213	0'95617	0'95773	0'98574	1'02076	1'05577
1A'		-20'429970	-20'430695	-20'432283	-20'433802	-20'433891	-20'433985	-20'435778	-20'438058	-20'440447
2A'		-11'201169	-11'198247	-11'197727	-11'197421	-11'197499	-11'197487	-11'197223	-11'197098	-11'197085
3A'		-1'343140	-1'302244	-1'291915	-1'284880	-1'283838	-1'283473	-1'277346	-1'270535	-1'264649
4A'		-0'899554	-0'886720	-0'883137	-0'880597	-0'880289	-0'880156	-0'877831	-0'875234	-0'872942
5A'		-0'641112	-0'625730	-0'620561	-0'616609	-0'616030	-0'615812	-0'611942	-0'607244	-0'602778
1A''		-0'577894	-0'575223	-0'574708	-0'574400	-0'574407	-0'574394	-0'574158	-0'573991	-0'573923
6A'		-0'538324	-0'530672	-0'528157	-0'526172	-0'525913	-0'525800	-0'523734	-0'521087	-0'518345
7A'		-0'423884	-0'416659	-0'414608	-0'413069	-0'412806	-0'412720	-0'411195	-0'409182	-0'407037
2A''		-0'368967	-0'361212	-0'359573	-0'358583	-0'358351	-0'358303	-0'357609	-0'356896	-0'356420

VARIACION DE LAS ENERGIAS DE LOS ORBITALES MOLECULARES CON LA DISTANCIA R_{OH}
BASE BDZM

O.M.	$R_{OH} =$	0'775648	0'887698	0'924114	0'952126	0'956170	0'957729	0'985741	1'020757	1'055772
1A'		-20'484511	-20'488983	-20'491370	-20'493422	-20'493740	-20'493863	-20'496102	-20'499090	-20'502249
2A'		-11'304347	-11'302277	-11'301990	-11'301884	-11'301875	-11'301869	-11'301869	-11'301868	-11'302178
3A'		-1'402917	-1'359639	-1'348819	-1'341461	-1'340466	-1'340088	-1'333659	-1'326620	-1'320579
4A'		-0'956033	-0'941250	-0'937250	-0'934455	-0'934072	-0'933926	-0'931426	-0'928638	-0'926209
5A'		-0'701291	-0'681568	-0'675323	-0'670638	-0'669971	-0'669717	-0'665197	-0'659795	-0'654716
1A''		-0'624721	-0'621631	-0'612029	-0'620684	-0'620642	-0'620627	-0'620395	-0'620228	-0'620183
6A'		-0'592952	-0'585952	-0'583809	-0'582184	-0'581945	-0'581855	-0'580233	-0'578205	-0'576167
7A'		-0'493619	-0'486066	-0'483933	-0'482353	-0'482128	-0'482041	-0'480493	-0'478557	-0'476581
2A''		-0'445606	-0'439250	-0'437918	-0'437113	-0'437011	-0'436976	-0'436382	-0'435873	-0'435594

TABLA A-13

VARIACION DE LAS ENERGIAS DE LOS ORBITALES MOLECULARES CON LA DISTANCIA R_{OH}

BASE BDZHF

O.M. $R_{OH} =$	0'77565	0'88770	0'92411	0'95213	0'95617	0'95773	0'98574	1'02076	1'05577
1A'	-20'518857	-20'529294	-20'532802	-20'535484	-20'535867	-20'536019	-20'538660	-20'541908	-20'545074
2A'	-11'284936	-11'282907	-11'282463	-11'282195	-11'282158	-11'282144	-11'281933	-11'281745	-11'281609
3A'	-1'417240	-1'375662	-1'365091	-1'357830	-1'356842	-1'356465	-1'350041	-1'342911	-1'336685
4A'	-0'958460	-0'943215	-0'939024	-0'936071	-0'935663	-0'935507	-0'932829	-0'929801	-0'927110
5A'	-0'714461	-0'694229	-0'687639	-0'682628	-0'681910	-0'691634	-0'676721	-0'670749	-0'665011
1A''	-0'628207	-0'625386	-0'624725	-0'624298	-0'624242	-0'624220	-0'623865	-0'623516	-0'623249
6A'	-0'595331	-0'589367	-0'587557	-0'586189	-0'585993	-0'585918	-0'584574	-0'582924	-0'581295
7A'	-0'503286	-0'496154	-0'493933	-0'492223	-0'491975	-0'491879	-0'490145	-0'487926	-0'485615
2A''	-0'454905	-0'450068	-0'448939	-0'448208	-0'448111	-0'448074	-0'447475	-0'446873	-0'446419

VARIACION DE LAS ENERGIAS DE LOS ORBITALES MOLECULARES CON LA DISTANCIA R_{OH}

BASE BDZHFP1

O.M. $R_{OH} =$	0'92411	0'95213	0'95617	0'95773	0'98574
1A'	-20'527960	-20'530634	-20'531014	-20'521161	-20'533767
2A'	-11'276576	-11'276248	-11'276209	-11'276191	-11'275933
3A'	-1'349443	-1'342919	-1'341465	-1'431099	-1'334890
4A'	-0'933205	-0'930386	-0'930000	-0'929851	-0'927302
5A'	-0'687193	-0'681802	-0'681031	-0'680732	-0'675431
1A''	-0'617466	-0'616965	-0'616900	-0'616875	-0'616459
6A'	-0'586283	-0'585058	-0'584888	-0'584822	-0'583663
7A'	-0'497447	-0'495472	-0'495187	-0'495075	-0'493063
2A''	-0'443956	-0'443074	-0'442960	-0'442914	-0'442181

TABLA A-14

VARIACION DE LAS ENERGIAS DE LOS ORBITALES MOLECULARES CON LA DISTANCIA R_{OH} BASE BDZHFP2

OM	$R_{OH} = 0'.92411$	$0'.95213$	$0'.95617$	$0'.95773$	$0'.98574$
1A'	-20'526978	-20'530000	-20'530406	-20'530561	-20'533316
2A'	-11'276722	-11'276475	-11'276441	-11'276426	-11'276187
3A'	-1'349618	-1'342712	-1'341758	-1'341395	-1'335217
4A'	-0'933202	-0'930452	-0'930068	-0'929922	-0'927401
5A'	-0'686461	-0'681188	-0'680424	-0'680131	-0'674906
1A''	-0'617654	-0'617208	-0'617144	-0'617120	-0'616708
6A'	-0'586263	-0'585154	-0'584990	-0'584927	-0'583814
7A'	-0'497172	-0'495298	-0'495016	-0'494908	-0'492938
2A''	-0'444339	-0'443561	-0'443446	-0'443404	-0'442688

BASE BDZHFP3

OM	$R_{OH} = 0'.92411$	$0'.95213$	$0'.95617$	$0'.95773$	$0'.98574$
1A'	-20'529026	-20'531942	-20'532195	-20'532580	-20'535196
2A'	-11'273713	-11'273438	-11'273454	-11'273371	-11'273127
3A'	-1'352051	-1'305071	-1'344075	-1'343784	-1'337520
4A'	-0'927950	-0'925130	-0'924745	-0'924592	-0'922013
5A'	-0'687305	-0'681970	-0'681181	-0'680926	-0'675619
1A''	-0'617282	-0'616794	-0'616722	-0'616708	-0'616254
6A'	-0'586689	-0'585589	-0'585418	-0'585380	-0'584280
7A'	-0'498866	-0'497006	-0'496711	-0'496637	-0'494684
2A''	-0'447114	-0'446294	-0'446149	-0'446160	-0'445394

TABLA A-15

VARIACION DE LA POBLACION ATOMICA Y DE SOLAPAMIENTO CON LA DISTANCIA R_{OH} - BASE STO-4G

R_{OH}	C1	O2	H3	H4	H5 (H6)	C1-O2	O2-H3	C1-H4	C1-H5 (H6)
0'77565	6'05358	8'42290	0'70822	0'92608	0'94461	0'57118	0'55369	0'76257	0'75413
0'88770	6'05988	8'34868	0'77288	0'92754	0'94551	0'55234	0'53383	0'76177	0'75329
0'92411	6'06149	8'32898	0'79066	0'92780	0'94554	0'54667	0'52484	0'76144	0'75311
0'95213	6'06262	8'31501	0'80341	0'92794	0'94551	0'54246	0'51728	0'76115	0'75299
0'95617	6'06278	8'31313	0'80535	0'92788	0'94543	0'54203	0'51614	0'76110	0'75296
0'95773	6'06284	8'31239	0'80604	0'92788	0'94543	0'54180	0'51570	0'76108	0'75296
0'98574	6'06388	8'29950	0'81788	0'92801	0'94537	0'53772	0'50754	0'76078	0'75288
1'02076	6'06509	8'28463	0'83191	0'92804	0'94517	0'53301	0'49673	0'76036	0'75279
1'05577	6'06622	8'27095	0'84504	0'92800	0'94490	0'52860	0'48533	0'76990	0'75272
BASE BDZM									
R_{OH}	C1	O2	H3	H4	H5 (H6)	C1-O2	O2-H3	C1-H4	C1-H5 (H6)
0'775648	6'63511	8'68493	0'53591	0'67683	0'72465	0'52871	0'62496	0'71612	0'70317
0'887698	6'64563	8'66542	0'55777	0'67903	0'72612	0'51373	0'59061	0'71479	0'70388
0'924114	6'64321	8'65586	0'56924	0'67948	0'72615	0'50886	0'58027	0'71412	0'70404
0'952126	6'64140	8'64774	0'57911	0'67975	0'72604	0'50514	0'57248	0'71353	0'70414
0'956170	6'64115	8'64653	0'58060	0'67978	0'72601	0'50461	0'57137	0'71343	0'70415
0'957729	6'64105	8'64605	0'58118	0'67980	0'72600	0'50439	0'57093	0'71340	0'70416
0'985741	6'63933	8'63728	0'69196	0'67999	0'72576	0'50071	0'56329	0'71272	0'70423
1'020757	6'63729	8'62570	0'60629	0'68014	0'72533	0'49617	0'55388	0'71179	0'70430
1'055772	6'63539	8'61359	0'62135	0'68021	0'72477	0'49173	0'54462	0'71075	0'70433

TABLA A-16

VARIACION DE LA POBLACION ATOMICA Y DE SOLAPAMIENTO CON LA DISTANCIA R_{OH} BASE BDZHF

R_{OH}	C1	O2	H3	H4	H5	C1-O2	O2-H4	C1-H4	C1-H5(H6)
0'77565	6'33046	8'74628	0'56653	0'76506	0'79584	0'26848	0'48390	0'77583	0'74977
0'88770	6'32413	8'75184	0'56146	0'76732	0'79763	0'24578	0'46489	0'77559	0'75236
0'92411	6'32228	8'74732	0'56664	0'76788	0'79794	0'23880	0'46089	0'77496	0'75298
0'95213	6'32097	8'74232	0'57226	0'76824	0'79810	0'23369	0'45831	0'77432	0'75340
0'95617	6'32077	8'74151	0'57317	0'76830	0'79812	0'23297	0'45796	0'77422	0'75346
0'95773	6'32069	8'74120	0'57353	0'76832	0'79813	0'23269	0'45783	0'77418	0'75348
0'98574	6'31949	8'73493	0'58055	0'76862	0'79821	0'22971	0'45561	0'77343	0'75384
1'02076	6'31813	8'72586	0'59066	0'76893	0'79822	0'22238	0'45311	0'77235	0'75422
1'05577	6'31694	8'71569	0'60195	0'76916	0'79813	0'21736	0'45080	0'77117	0'75454

BASE BDZHFP1 ^a									
R_{OH}	C1	O2	H3	H4	H5	C1-O2	O2-H3	C1-H4	C1-H5(H6)
0'92411	6'22098	8'84826	0'51967	0'78113	0'81498	0'24879	0'43620	0'80851	0'74975
0'95213	6'21959	8'83737	0'53081	0'78172	0'81526	0'24764	0'43491	0'80766	0'74968
0'95617	6'21940	8'83575	0'53248	0'78179	0'81529	0'24744	0'43472	0'80754	0'74966
0'95773	6'21929	8'83513	0'53313	0'78183	0'81531	0'24736	0'43465	0'80749	0'74967
0'98574	6'21790	8'82358	0'54521	0'78234	0'81549	0'24632	0'43350	0'80653	0'74966

a) Con exponente en las funciones d del oxígeno = 0'6

TABLA A-17

VARIACION DE LA POBLACION ATOMICA Y DE SOLAPAMIENTO CON LA DISTANCIA R_{OH}

BASE BDZHFP2

R_{OH}	C1	O2	H3	H4	H5(H6)	C1-O2	O2-H3	C1-H4	C1-H5(H6)
0'92411	6'21374	8'73010	0'64486	0'78079	0'81526	0'23836	0'55189	0'80672	0'75091
0'95213	6'21379	8'73690	0'63806	0'78138	0'81543	0'23803	0'53546	0'80606	0'75087
0'95617	6'21269	8'73760	0'63736	0'78145	0'81544	0'23800	0'53323	0'80596	0'75086
0'95773	6'21247	8'74067	0'62987	0'78123	0'81563	0'23802	0'52804	0'80592	0'75087
0'98574	6'21172	8'74083	0'63424	0'78203	0'81559	0'23798	0'51804	0'80516	0'75088

BASE BDZHFP3

R_{OH}	C1	O2	H3	H4	H5(H6)	C1-O2	O2-H3	C1-H4	C1-H5(H6)
0'92411	6'02858	8'70580	8'64065	0'85182	0'88657	0'35315	0'55289	0'84586	0'79274
0'95213	6'02762	8'71255	8'63382	0'85239	0'88681	0'35282	0'53656	0'84519	0'79269
0'95617	6'02753	8'71323	8'63312	0'85246	0'88682	0'35277	0'53434	0'84508	0'79268
0'95773	6'02739	8'71356	8'63284	0'85250	0'88685	0'35276	0'53352	0'84504	0'79269
0'98574	6'02650	8'71655	8'62990	0'85300	0'88702	0'35259	0'51922	0'84428	0'79270

MOMENTO DIPOLAR Y COMPONENTES

BASE	0'77565	8'88770	0'92411	0'952124	0'95617	0'95773	0'98574	1'02076	1'05577
STO-4G									
μ	0'638293	0'613924	0'606227	0'600316	0'599609	0'599283	0'593350	0'586121	0'579014
μ_x	-0'557492	-0'538102	-0'529842	-0'522935	-0'521690	-0'521285	-0'513927	-0'503947	-0'493336
μ_z	-0'310838	-0'295549	-0'294583	-0'294820	-0'295584	-0'295638	-0'296552	-0'299292	-0'303112
BDZM									
μ	0'889245	0'881021	0'878827	0'877143	0'876896	0'876789	0'875039	0'872730	0'870287
μ_x	-0'716120	-0'726229	-0'725770	-0'724209	-0'723900	-0'723712	-0'720977	-0'716079	-0'709722
μ_z	-0'527189	-0'498788	-0'495575	-0'494875	-0'494890	-0'494887	-0'495869	-0'498888	-0'503681
BDZHF									
μ		0'910610	0'911100	0'911111	0'911111	0'911111	0'910990	0'910520	0'909670
μ_x		-0'747950	-0'752260	-0'754460	-0'754700	-0'754790	-0'755850	-0'755870	-0'754490
μ_z		-0'519420	-0'513830	-0'510790	-0'510440	-0'510320	-0'508520	-0'507650	-0'508180
BDZHFP1									
μ			0'731079	0'733778	0'734156	0'734304	0'736840		
μ_x			-0'598244	-0'604343	-0'605147	-0'605452	-0'610426		
μ_z			-0'420215	-0'416172	-0'414671	-0'415488	-0'412690		
BDZHFP2									
μ			0'734238	0'736879	0'737237	0'737106	0'739758		
μ_x			-0'600342	-0'605992	-0'606743	-0'608010	-0'611759		
μ_z			-0'422723	-0'419243	-0'418786	-0'416712	-0'415924		
BDZHFP3									
μ			0'718290	0'721357	0'721658	0'721896	0'724653		
μ_x			-0'603474	-0'609610	-0'610294	-0'61064	-0'615837		
μ_z			-0'389564	-0'385658	-0'385138	-0'385036	-0'381926		

TABLA A-19

VARIACION DE LAS APORTACIONES ORBITALES AL MOMENTO DIPOLAR CON LA DISTANCIA R_{OH} . BASE STO-4G

COMPONENTE X										
O.M.	$R_{OH} =$	0'77565	0'88770	0'92411	0'95213	0'95617	0'95773	0'98574	1'02076	1'05577
1A'		0'31315	0'31332	0'31336	0'31339	0'31340	0'31340	0'31343	0'31347	0'31350
2A'		-0'00000	-0'00000	-0'00000	-0'00000	-0'00000	-0'00000	-0'00000	-0'00000	-0'00000
3A'		-0'47936	-0'33770	-0'29147	-0'25674	-0'25266	-0'24976	-0'21632	-0'17617	-0'13823
4A'		-0'06612	-0'09221	-0'09477	-0'09492	-0'09475	-0'09471	-0'09325	-0'08970	-0'08467
5A'		-0'24691	-0'35020	-0'36546	-0'36828	-0'36744	-0'36726	-0'35958	-0'33602	-0'29734
1A''		-0'64319	-0'65575	-0'65820	-0'65961	-0'66000	-0'66006	-0'66096	-0'66184	-0'66233
6A'		1'17825	1'05067	0'98945	0'93519	0'92596	0'92269	0'86131	0'77581	0'68306
7A'		0'59248	0'49284	0'45355	0'41997	0'41477	0'41277	0'37494	0'32157	0'26036
2A''		0'03496	0'02307	-0'02054	-0'01900	-0'01860	-0'01852	-0'01741	-0'01620	-0'01531
COMPONENTE Z										
1A'		2'69223	2'69215	2'69213	2'69211	2'69211	2'69211	2'69210	2'69208	2'69206
2A'		-2'69252	-2'69252	-2'69252	-2'69252	-2'69252	-2'69252	-2'69252	-2'69252	-2'69252
3A'		2'36590	2'17583	2'11674	2'07325	2'06649	2'06413	2'02331	1'97478	1'92978
4A'		-2'27400	-2'36402	-2'39310	-2'41481	-2'41815	-2'41934	-2'43999	-2'46466	-2'48761
5A'		0'06863	0'03328	-0'02966	-0'09780	-0'11213	-0'11664	-0'20485	-0'34190	-0'50326
1A''		-2'18452	-2'24210	-2'25405	-2'26119	-2'26336	-2'26372	-2'26853	-2'27389	-2'27766
6A'		-1'77585	-1'46936	-1'32159	-1'19229	-1'17013	-1'16239	-1'01868	-0'82151	-0'61139
7A'		1'15513	1'23128	1'26007	1'28451	1'29058	1'29207	1'31895	1'35977	1'40767
2A''		1'39099	1'44615	1'45773	1'46470	1'46673	1'46708	1'47191	1'47729	1'48118

TABLA A-20

VARIACION DE LAS APORTACIONES ORBITALES AL MOMENTO DIPOLAR CON LA DISTANCIA R_{OH} BASE BDZHF

COMPONENTE X										
O.M.	$R_{OH} =$	0'77565	0'88770	0'92411	0'95213	0'95617	0'95773	0'98574	1'02076	1'05577
1A'		0'31309	0'31319	0'31321	0'31323	0'31323	0'31323	0'31325	0'31327	0'31328
2A'		-0'00007	-0'00007	-0'00007	-0'00006	-0'00006	-0'00006	-0'00006	-0'00006	-0'00006
3A'		-0'47321	-0'34132	-0'29891	-0'26707	-0'26254	-0'26080	-0'23006	-0'19316	-0'15813
4A'		-0'06253	-0'09734	-0'10166	-0'10296	-0'10301	-0'10302	-0'10244	-0'09987	-0'09562
5A'		-0'14182	-0'29354	-0'33612	-0'36433	-0'36801	-0'36940	-0'39146	-0'41037	-0'41829
1A''		-0'42062	-0'43208	-0'43453	-0'43604	-0'43724	-0'43631	-0'43746	-0'43851	-0'43917
6A'		1'08888	1'03131	1'00352	0'97851	0'97462	0'97311	0'94402	0'90272	0'85597
7A'		0'67140	0'61256	0'58559	0'56146	0'55771	0'55624	0'52802	0'48726	0'43966
2A''		-0'10484	-0'18496	-0'18269	-0'18120	-0'18100	-0'18093	-0'17970	-0'17843	-0'17743
COMPONENTE Z										
1A'		2'69200	2'69196	2'69195	2'69194	2'69194	2'69194	2'69193	2'69193	2'69192
2A'		-2'69209	-2'69210	-2'69210	-2'69210	-2'69210	-2'69210	-2'69210	-2'69210	-2'69210
3A'		2'33370	2'14818	2'09189	2'05056	2'04475	2'04253	2'00352	1'95767	1'91514
4A'		-1'96865	-2'11095	-2'15264	-2'18284	-2'18706	-2'18868	-2'21679	-2'24937	-2'27908
5A'		0'33616	0'46417	0'46624	0'45163	0'44829	0'44692	0'41416	0'35099	0'26309
1A''		-1'42415	-1'48165	-1'49474	-1'50322	-1'50434	-1'50475	-1'51166	-1'51864	-1'52393
6A'		-1'19879	-1'02900	-0'94352	-0'86707	-0'85527	-0'85066	-0'76308	-0'64103	-0'50623
7A'		0'25153	0'33556	0'36722	0'39438	0'39854	0'40015	0'43103	0'47504	0'52607
2A''		0'65458	0'70838	0'72066	0'72866	0'72971	0'73010	0'73665	0'74332	0'74845

VARIACION DE LAS APORTACIONES ORBITALES AL MOMENTO DIPOLAR CON LA DISTANCIA R_{OH} EMPLEANDO

LA BASE BDZHFPI^a

		COMPONENTE X				
O.M.	$R_{OH} =$	0'92411	0'95213	0'95617	0'95773	0'98574
1A'		0'31340	0'31341	0'31342	0'31342	0'31343
2A'		-0'00000	-0'00000	-0'00000	-0'00000	-0'00000
3A'		-0'23925	-0'20764	-0'20316	-0'20144	-0'17121
4A'		-0'06761	-0'06899	-0'06906	-0'06908	-0'06872
5A'		-0'39651	-0'43146	-0'43613	-0'43789	-0'46683
1A''		-0'46158	-0'46269	-0'46282	-0'46287	-0'46361
6A'		0'96828	0'95113	0'94844	0'94739	0'92701
7A'		0'51921	0'49527	0'49153	0'49007	0'46179
2A''		-0'24161	-0'23761	-0'23706	-0'23684	-0'23315
		COMPONENTE Z				
1A'		2'69208	2'69207	2'69207	2'69207	2'69207
2A'		-2'69220	-2'69220	-2'69220	-2'69220	-2'69220
3A'		2'12167	2'08147	2'07582	2'07365	2'03573
4A'		-2'16554	-2'19407	-2'19803	-2'19956	-2'22594
5A'		0'56992	0'55753	0'55461	0'55338	0'52396
1A''		-1'45610	-1'46747	-1'46896	-1'46955	-1'47907
6A'		-0'74113	-0'68840	-0'68013	-0'67690	-0'61454
7A'		-0'01749	0'02891	0'03585	0'03858	0'08904
2A''		0'61015	0'65947	0'66068	0'66117	0'66879

a) El exponente de las funciones d en el oxígeno es 0'6

TABLA A-22
 COMPONENTES ORBITALES DEL MOMENTO DIPOLAR
 BASE BDZHFP2

O.M.	R_{OH}	COMPONENTE X				
		0.92411	0.95213	0.95617	0.95773	0.98574
1A'		0'3134	0'3134	0'3134	0'3134	0'3123
2A'		0'0000	0'0000	0'0000	0'0000	0'0000
3A'		-0'2384	-0'2073	-0'2029	-0'2010	-0'1715
4A'		-0'0690	-0'0703	-0'0704	-0'0715	-0'0700
5A'		-0'3881	-0'4223	-0'4269	-0'4336	-0'4568
1A''		-0'4630	-0'4639	-0'4641	-0'4640	-0'4649
6A'		0'9644	0'9468	0'9441	0'9407	0'9224
7A'		0'5242	0'5003	0'4965	0'4928	0'4667
2A''		-0'2470	-0'2435	-0'2430	-0'2424	-0'2393
		COMPONENTE Z				
1A'		2'6921	2'6920	2'6921	2'6921	2'6921
2A'		-2'6922	-2'6922	-2'6922	-2'6922	-2'6922
3A'		2'1210	2'0405	2'0754	2'0597	2'0356
4A'		-2'1697	-2'1974	-2'2013	-2'2082	-2'2286
5A'		0'5604	0'5472	0'5442	0'5421	0'5128
1A''		-1'4559	-1'4657	-1'4671	-1'4681	-1'4768
6A'		-0'7298	-0'6740	-0'6655	-0'6663	-0'5984
7A'		-0'0151	0'0281	0'0349	0'0490	0'0864
2A''		0'6531	0'6611	0'6624	0'6613	0'6702

TABLA A-23

COMPONENTES ORBITALES DEL MOMENTO DIPOLAR

BASE BDZHFP3

		COMPONENTE X				
OM	R _{OH}	0.92411	0.95213	0.95617	0.95773	0.98574
1A'		0'31341	0'31342	0'31342	0'31342	0'31343
2A'		0'00000	0'00000	0'00000	0'00000	0'00000
3A'		-0'23945	-0'20828	-0'20406	-0'20241	-0'17263
4A'		-0'06688	-0'06835	-0'06867	-0'06872	-0'06856
5A'		-0'39261	-0'42808	-0'43280	-0'43467	-0'46443
1A''		-0'48862	-0'48978	-0'49010	-0'48983	-0'49084
6A'		1'00409	0'98760	0'98521	0'98416	0'96479
7A''		0'52743	0'50420	0'50066	0'49948	0'47211
2A''		-0'25780	-0'25404	-0'25336	-0'25349	-0'24976
		COMPONENTE Z				
1A'		2'69208	2'69207	2'69207	2'69207	2'69206
2A'		-2'69211	-2'69211	-2'69211	-2'69211	-2'69211
3A'		2'13240	2'09322	2'08767	2'08580	2'04883
4A'		-2'12468	-2'15592	-2'16027	-2'16150	-2'19057
5A'		0'58676	0'57996	0'57761	0'57748	0'55381
1A''		-1'42133	-1'43234	-1'43464	-1'43358	-1'44395
6A'		-0'68317	-0'63279	-0'62574	-0'62163	-0'56357
7A'		-0'13014	-0'08531	-0'07746	-0'07725	-0'02685
2A''		0'57091	0'58001	0'58205	0'58090	0'58942

MOMENTO DIPOLAR Y COMPONENTES PARA EL DIMERO LINEAL DE METANOL AL VARIAR LA DISTANCIA DEL ENLACE O-H EN LA MOLECULA ACEPTORA DE PROTONES . BASE BDZHF

COMPONENTE ^a	R _{OH} =	0'90325	0'92971	0'95617	0'98263	1'00909
NUCLEAR	$\left\{ \begin{array}{l} N \\ \mu_x \end{array} \right.$	-37'95468	-37'95591	-37'99713	-38'01836	-38'03958
	$\left\{ \begin{array}{l} N \\ \mu_y \end{array} \right.$	27'42167	27'40372	27'38577	27'36782	27'34987
	$\left\{ \begin{array}{l} N \\ \mu_z \end{array} \right.$	-17'06682	-17'02526	-16'98370	-17'94214	-16'90057
ELECTRONICA	$\left\{ \begin{array}{l} E \\ \mu_x \end{array} \right.$	36'16011	36'18065	36'20132	36'22219	36'24303
	$\left\{ \begin{array}{l} E \\ \mu_y \end{array} \right.$	-26'96939	-26'95389	-26'93804	-26'92186	-26'90536
	$\left\{ \begin{array}{l} E \\ \mu_z \end{array} \right.$	17'08456	17'05011	17'01474	16'97844	16'94133
TOTAL	$\left\{ \begin{array}{l} T \\ \mu_x \end{array} \right.$	- 1'79458	- 1'79526	- 1'79581	- 1'79617	- 1'79658
	$\left\{ \begin{array}{l} T \\ \mu_y \end{array} \right.$	0'45228	0'44983	0'44773	0'44597	0'44452
	$\left\{ \begin{array}{l} T \\ \mu_z \end{array} \right.$	0'01774	0'02486	0'03105	0'03631	0'04076
μ^a		4'7039	4'7043	4'7045	4'7146	4'7049

a) En Debyes (1 u.a. = 2'541539 Debyes)

MOMENTO DIPOLAR Y COMPONENTES PARA EL DIMERO LINEAL DE METANOL AL VARIAR LA DISTANCIA DEL ENLACE O-H EN LA MOLECULA DADORA DE PROTONES. BASE BDZHF

COMPONENTE ^a	R _{OH} =	0'90325	0'92971	0'95617	0'98263	1'00909
NUCLEAR	μ_x^N	-37'89713	-37'94713	-37'99713	-37'04713	-37'09713
	μ_y^N	27'38577	27'38577	27'38577	27'38577	27'38577
	μ_z^N	-16'98370	-16'98370	-16'98370	-16'98370	-16'98370
ELECTRONICA	μ_x^E	36'16841	36'18494	36'20132	36'21472	36'22563
	μ_y^E	-26'92030	-26'93067	-26'93804	-26'94689	-26'95602
	μ_z^E	17'02030	17'01749	17'01174	17'01164	17'00826
TOTAL	μ_x^T	- 1'72872	- 1'76219	- 1'79581	- 1'83241	- 1'87150
	μ_y^T	0'46547	0'45510	0'44773	0'43888	0'42975
	μ_z^T	0'03660	0'03380	0'03105	0'02794	0'02457
MOMENTO DIPOLAR ^b , μ		4'5510	4'6264	4'7045	4'7894	4'8807

a) En u.a.

b) En Debyes (1u.a.=2'541539 Debyes)

APENDICE B

PROGRAMA DE CALCULO

B-I. INTRODUCCION

El programa que hemos empleado para nuestros cálculos es el POLYATOM (versión 2)³⁵⁸, n° 199 del catálogo n° 11 del Quantum Chemistry Program Exchange (QCPE). Este programa ha sido escrito en FORTRAN IV para un CDC 6600 y un GE 635 por los siguientes autores: D.B. Neumann, National Bureau of Standard, Washington, D.C.20234; H. Basch, Scientific Laboratory, Ford Motor Company, Dearborn, Michigan 48181; R.L.Kornegay y L.C. Snyder, Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey 07974; J.W. Moskowitz y C. Hornback, N.Y. University, Washington Square College, N.Y., N.Y.10003; y S.P. Liebman, Department of Chemistry University of Pennsylvania, University Park, Pennsylvania 16802.

El sistema POLYATOM, ya que se trata de un conjunto de programas, está especialmente dedicado al estudio cuantitativo de las propiedades cuánticas de las moléculas empleando funciones gaussianas y mediante un tratamiento completo, no empírico, del proceso SCF en aproximación LCAO-MO y empleando una función monodeterminantal.

Este programa ha sido implementado en el ordenador UNIVAC-1108 del Ministerio de Educación y Ciencia por el autor de esta memoria, haciendo uso de la terminal DCT-2000 instalada en el centro de Cálculo de la Universidad de Extremadura (Badajoz). El proceso de implementación duró ocho meses.

Finalmente podemos decir que el programa, debido a su estructura modular, presenta una gran flexibilidad operativa y puede adaptarse a las disponibilidades más reducidas, pese a su volumen (19600 tarjetas). Así mismo, su principal utilidad es la investigación en Química Cuántica, dada la gama de posibilidades que ofrece y su relativa facilidad para acceder a la modificación de las rutinas.

B-II. ESQUEMA DEL PROGRAMA

El sistema POLYATOM consta de doce programas principales con sus correspondientes subrutinas que se interconexionan a través de ficheros auxiliares.

Estos ficheros auxiliares se manejan con una serie de rutinas comunes que se encargan de posicionar la cabeza lectora por medio de marcas final de fichero simuladas, de comprobar la identidad de los fi

cheros montados, de acceder a determinada información interfichero y de controlar e informar sobre el tiempo transcurrido en un proceso accediendo al reloj de la Unidad Central de Proceso. Así mismo, dispone de dos rutinas en lenguaje ensamblador dedicadas al manejo de bits para organizar la disposición de las integrales moleculares. Una detallada descripción de este tipo de almacenaje de las integrales puede encontrarse en la referencia 359. Estas rutinas llamadas en el programa original PACK y UNPACK han sido traducidas al FORTRAN V del UNIVAC-1108 mediante el empleo de la función interna FLD.

Los requerimientos de memoria auxiliar del sistema POLYATOM, son los siguientes:

1.- Una cinta magnética en donde se encuentren todos los programas componentes y desde la cual se viertan a la memoria principal.

Esta cinta no es necesaria cuando se disponga de un fichero catalogado en donde se encuentren las versiones en absoluto, como ha ocurrido en nuestro caso.

2.- Una cinta magnética para el almacenaje de los subíndices identificativos de las integrales mono y bielectrónicas. Opcionalmente puede usarse un fichero magnético de disco o Fastrand. Esta cinta lleva en cabecera un nombre interno identificativo que el programa generador de los subíndices crea y reconoce, mediante las rutinas del manejo. Los subíndices creados van en forma de bloques o registros lógicos de 636, en donde cada grupo y cada registro lleva asignado un número de orden por el que puede ser localizado en cada momento.

El nombre interno por el que es reconocida desde el programa esta cinta es: 3. Con este nombre ha de asignarse la cinta en el flujo de control:

ⓐ ASG,T 3., 20N, CINTA 1

3.- Una cinta magnética para el almacenaje de los subíndices y valores de las integrales moleculares. Esta cinta es distinta de la anterior para el cálculo inicial, aunque puede suplirla en el caso de un RUN RESTART. También lleva su nombre identificativo en cabecera y las integrales van almacenadas en grupos de 636 por cada registro lógico.

El nombre con el que el programa llama a la cinta para escribir o leer es 4. (También ha de estar asignada en el flujo de control:

ⓐ ASG,T 4., 20N, CINTA 2.)

4.- Un fichero de perforación. Este fichero no es necesario asignarlo, ya que el ejecutivo del UNIVAC-1108 asigna automáticamente uno

en el momento de comenzar el RUN: el PUNCH\$.

5.- Tres ficheros en disco o Fastrand. Estos ficheros sirven para almacenaje en procesos intermedios y los nombres por los que el programa los reconoce son: 11., 12., y 13. Su asignación será:

a	ASG,T	11.,	F2	///	100
a	ASG,T	12.,	F2	///	100
a	ASG,T	13.,	F2	///	100

El número de pistas que requieren no es muy elevado pues los datos a almacenar son reducidos. Indiscutiblemente los ficheros que requieren mayor capacidad son el 3 y el 4, los cuales a partir de un determinado número de integrales se hacen bastante prohibitivos, en cuyo caso es conveniente el uso de cintas magnéticas.

Para un número de aproximadamente 500.000 integrales únicas (es decir simétricamente únicas) es necesaria la asignación de unas 750 pistas. (en la nomenclatura utilizada en el sistema UNIVAC-1108) 1 pista = 1792 palabras.

B.III- SISTEMA POLYATOM

A continuación hacemos una breve descripción de los distintos programas.

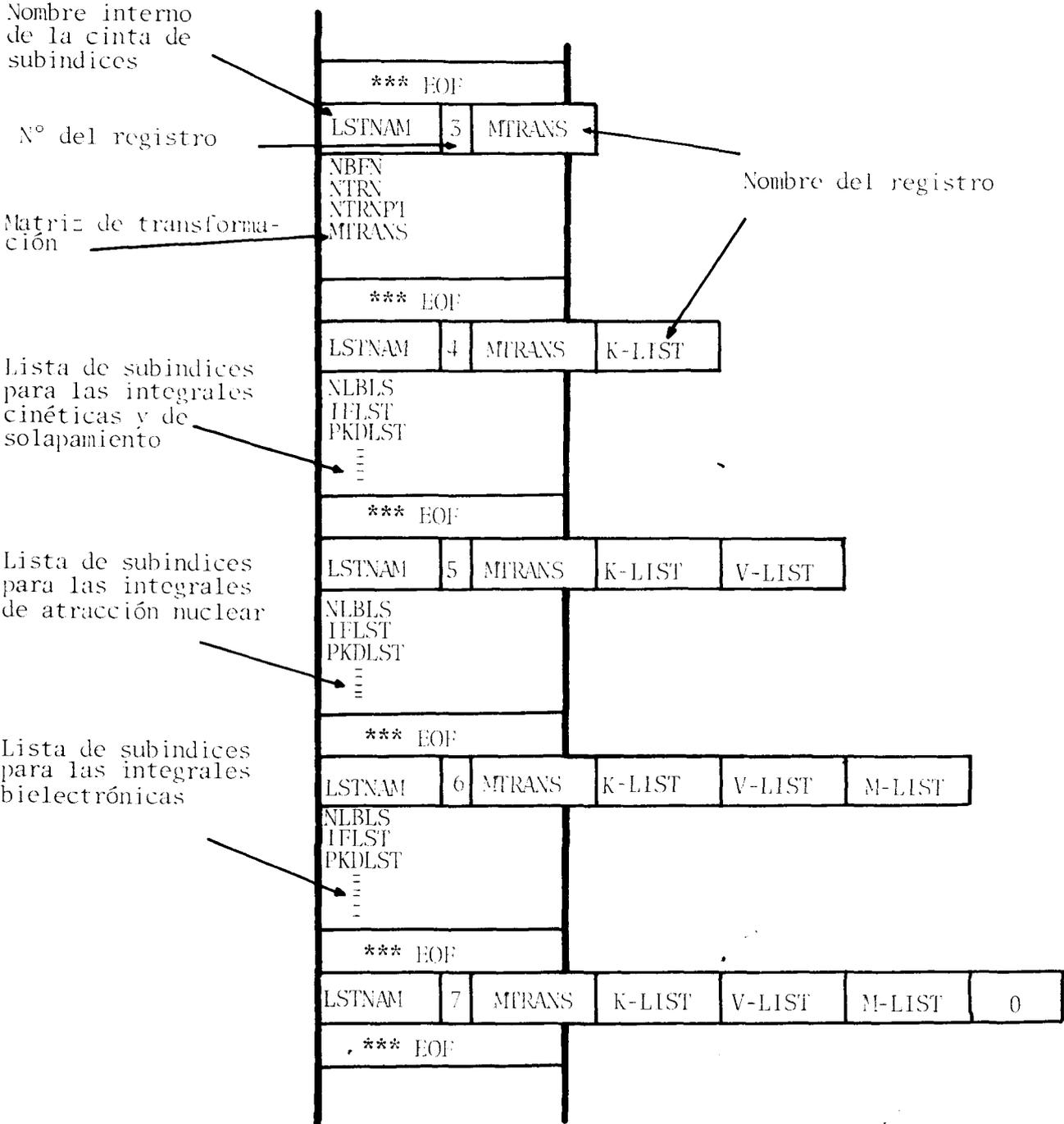
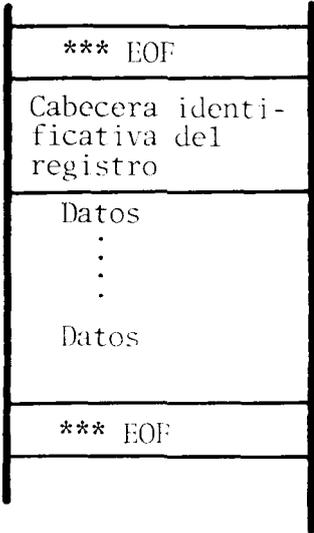
a) Programas PA20A y PA20B

El propósito de estos programas es generar la lista de subíndices de las integrales que han de ser evaluadas independientemente, eliminando todas aquellas que son idénticamente nulas o bien iguales por simetría.

Los programas reciben las especificaciones de las propiedades de simetría de una serie de funciones monoeléctricas, y las usa para crear y escribir en cinta magnética (fichero nº 3) un determinado número de registros o ficheros no formateados. Estos ficheros contienen la lista de los subíndices correspondientes a las integrales de solapamiento, energía cinética, de atracción nuclear, y de repulsión electrónica. Las listas están organizadas de forma que aparezcan todas aquellas integrales distintas de cero, estando dispuestas de forma consecutiva las que están relacionadas por las propiedades de simetría.

Independientemente de su extensión, el fichero de datos generado posee un máximo de cinco registros, identificados cada uno de ellos por una serie de datos en forma de cabecera y separados por dos marcas simuladas de final de fichero (**EOF). (Figura B-I).

Figura B-I



Estos datos son el número y nombre de registro, y el nombre interno de la cinta en el programa.

En las actuales dimensiones del programa se puede trabajar con 100 funciones de base o GTF y ambos programas ocupan una 16 k-palabras en memoria masiva.

b) Programas PA30A y PA30B

El programa PA30A evalua las integrales de solapamiento, de energía cinética y de atracción nuclear entre gaussianas primitivas de la forma

$$\mu = N X^l Y^m Z^n \exp (-\alpha r^2)$$

con la restricción de que $l+m+n \leq 3$ y en donde N es un factor de normalización calculado internamente. No permite combinaciones híbridas de primitivas.

El proceso que sigue el programa es el de lectura de los subindices monoeléctronicos que se encuentran en la cinta codificada como 3 y grabación de estos mismos subindices y el valor que le corresponde a la integral en una nueva cinta, la INTEGRAL TAPE, codificada como 4. El programa acepta combinaciones lineales fijas de primitivas (o funciones contraídas) con la restricción de que las que forman una FTG han de ser del mismo tipo. Así pues, solo se almacenan las integrales calculadas sobre las funciones de base, FTG. El programa admite la posibilidad de comprobar las relaciones de simetría generadas por el PA20A empleando las integrales de solapamiento. Cuando se emplea esta opción, se calculase todas las integrales de solapamiento pero solo se almacenan las que son distintas de cero. Así mismo, existe la posibilidad de recalcular solo las integrales que involucran a una determinada función de base. Esta posibilidad es muy interesante sobre todo para los procesos de optimización de geometrías y de exponentes en las gaussianas, empleando un menor tiempo de cálculo. Es importante tener presente, que cuando se emplea esta opción, la cinta de integrales antiguas, ha de convertirse en cinta de entrada; es decir, cinta de la que han de leerse los subindices y los valores de las integrales invariables. En este caso, el contenido de la cinta codificada como 3 es la cinta de integrales.

En las condiciones en las que hemos trabajado el número máximo de FTG es de 100 y el de gaussianas primitivas de 220. El número de centros puede ser como máximo 20. Pese a ello el programa puede redimensionarse en cualquier momento accediendo a algunas de las sentencias del programa principal.

En las condiciones actuales el programa ocupa 54K-palabras.

El programa PA30B es la continuación del anterior y evalúa las integrales bielectrónicas sobre la base del esquema planteado por el PA30A. Dispone de dos opciones para el desprecio de ciertas integrales y puede efectuar un pre-test para el valor de las integrales bielectrónicas calculadas sobre las OTG, las cuales se desprecian para valores absolutos inferiores a un determinado criterio. La segunda opción es relativa las integrales construidas sobre las funciones base, que si una vez calculadas, se mantienen inferiores a un determinado valor, no se almacenan en la cinta. Lo mismo que en el caso anterior se pueden recalcular solo aquellas integrales que involucren a determinadas funciones de base.

El programa requiere 50 k-palabras de memoria y puede ser usado para un total de 150 FTG, 200 OTG y 50 centros.

En la figura (B-II) aparece dibujado el esquema de la cinta de integrales una vez se han ejecutado el PA30A PA30B.

c) PA40

Programa para la determinación de la función de onda molecular empleando el método RHF (Hartree-Fock restringido) en aproximación LCAO (combinación lineal de orbitales atómicos).

Este programa está diseñado de forma que lee de la cinta 4 las integrales moleculares para construir los elementos de la matriz Hartree-Fock. La salida del programa puede ser todo lo detallada que se quiera y de cualquier punto del proceso. Al final, graba los O.M. en la cinta de integrales (registro VYMAXT, Figura B-II) con objeto de que se puedan utilizar en un posterior RUN de mayor exactitud (RUN RESTART) o para uso de los restantes programas (cálculo de otras propiedades). Esta información es muy útil para el caso en el que se manejen muchas integrales, pues si a la lentitud de su manejo se une la de la convergencia el proceso iterativo, el proceso puede hacerse muy costoso. De esta forma puede seccionarse el cálculo. Para convergencias lentas, el programa ofrece dos métodos de extrapolación, el método de extrapolación de Nesbet, de la matriz densidad y el método del valor medio de la matriz densidad. En el primero de ellos se usan dos ficheros adicionales (discos o Fastrand) y en el segundo, uno. Ambos métodos pueden ser aplicados simultáneamente.

Estos ficheros están codificados en el programa como 11, 12 y 13.

Es preciso hacer constar, que el programa PA40 no llama a la cinta de integrales como 4, como hacían los programas PA30. El nombre con el que la llama es 10. Por ello, en el flujo de control hemos de incorpo

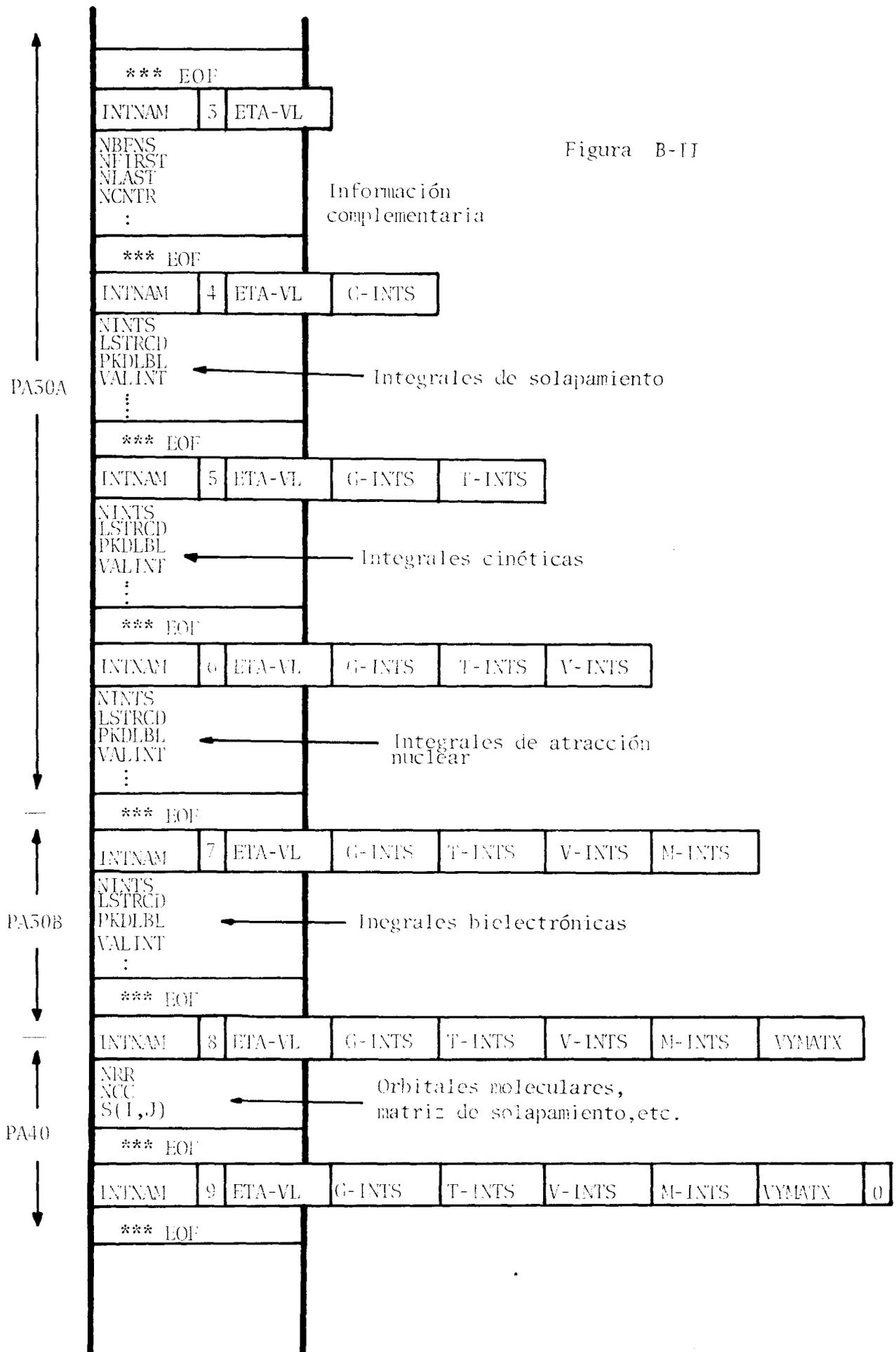


Figura B-II

a) Diagonales

$$(T(a,b) / T (a,b)) = \epsilon_b - \epsilon_a - (bb/aa)$$

en donde ϵ_b y ϵ_a son las energías de los O.M a y b; y (bb/aa) representa a las integrales de repulsión electrónica definidas sobre los O.M.

Para el singlete:

$$(S(a,b) / S(a,b)) = \epsilon_b - \epsilon_a - (bb/aa) + 2(ab/ab)$$

b) No diagonales:

$$(T(a,b) / T(c,d)) = - (bd/cd)$$

$$(S(a,b) / S(c,d)) = - (bd/ca) + 2(cd/ba)$$

El programa proporciona los valores y vectores propios, así como los valores individuales de las integrales moleculares sobre los O.M.

En el estado actual en el que lo tenemos implementado admite 150 funciones de base y un conjunto máximo de 60 configuraciones mono excitadas. Requiere 57k-palabras de memoria principal.

Así mismo, admite un proceso en fases para el cálculo de las integrales (cuando se eleva su número) y hace uso de la cinta 10. (Es decir, 4 según la creación del PA30A y PA30B).

g) Programa PA59

Este programa realiza el análisis de población de MULLIKEN y evalúa las poblaciones de solapamiento. Las cantidades calculadas son las poblaciones atómicas (gross atomic populations) X^R para cada centro R, y la población total de solapamiento $X^{R,S}$ entre los centros R y S teniendo en cuenta un mínimo de separación entre ambos. Las poblaciones atómicas se evalúan e imprimen atendiendo a las contribuciones de las funciones de base, el tipo de simetría y el orbital/molecular. Las poblaciones totales de solapamiento se evalúan e imprimen según los tipos de simetría.

El programa está dimensionado a 50 FTG y 220 OTG y ocupa en memoria principal unas 55k-palabras.

h) Programa PA60

Es un programa para la evaluación de las siguientes propiedades moleculares monoeléctricas.

- . Potencial, $1/r$
- . Constante diamagnética (Diamagnetic Shielding)
 $\frac{3}{2} (r^2-x^2)/r^2$, $\frac{3}{2} (r^2-y^2)/r^3$ y $\frac{3}{2} (r^2-z^2)/r^3$
- . Campo eléctrico
 x/r^3 , y/r^3 , z/r^3

rar una sentencia. @ USE 10., 4.

El método usado para la diagonalización de la matriz HF es el de Jacobi.

En el estado actual, el programa acepta hasta 110 FTG y la memoria requerida es de 57k-palabras.

d) Programa PA41.

Este programa es muy similar al anterior en gran número de subrutinas y en esquema de trabajo.

Es un RHF que emplea un hamiltoniano simple para capas total y parcialmente ocupadas de acuerdo al método desarrollado por Roothaan³⁶⁰.

Las necesidades de Hardware son las mismas que para el PA40.

El número de FTG para el que está dimensionado es de 90 (ocupa 49k-palabras de memoria principal).

e) Programa PA42

Programa para el cálculo RHF empleando hamiltonianos separados para capas semicompletas y completas^{360,388}. En lo demás es análogo a los dos anteriores. Puede trabajar hasta con 95 O.M. y ocupa 62 k-palabras de memoria principal.

f) Programa PA43

Cálculo UHF (Hartree-Fock no restringido) según el método de Pople y Nesbet³⁸⁷. Este programa halla la función de onda monodeterminantal molecular optimizando los espin orbitales alfa y beta por separado. El esquema del programa es análogo al de PA40 por lo que no nos detendremos en su descripción.

Tal como está preparado acepta 95 funciones de base y ocupa 50k-palabras de memoria principal.

g) Programa PA50

El proposito de este programa es obtener las integrales transformadas para efectuar una interacción entre configuraciones mono-excitadas.

La función de onda correspondiente a una excitación mono-electronica desde el O.M ocupado a al O.M vacio b de un sistema de capas completas se designa por S(a,b) cuando es singlete. Esta función está definida en la forma

$$S(a,b) = \frac{1}{\sqrt{2}} (| \phi_1 \phi_1 \phi_2 \phi_2 \dots \phi_a \phi_b \dots \phi_m \phi_m |) + (| \phi_1 \phi_1 \dots \phi_b \phi_1 \phi_a \dots \phi_m \phi_m |)$$

Para el caso triplete:

$$T(a,b) = (| \phi_1 \phi_1 \dots \phi_a \phi_b \dots \phi_m \phi_m |)$$

Teniendo esto en cuenta, los elementos matriciales de la matriz hamiltoniana se definen:

- . Gradiente del campo eléctrico
 $(3x^2-r^2)/r^5$; $(3y^2-r^2)/r^5$; $(3z^2-r^2)/r^5$; $3xy/r^5$; $3xz/r^5$
 $3yz/r^5$
- . Momento dipolar
 x , y , z
- . Momento cuadrupolar
 $\frac{1}{2} (3x^2-r^2)$; $\frac{1}{2} (3y^2-r^2)$; $\frac{1}{2} (3z^2-r^2)$; $\frac{3}{2} xy$; $\frac{3}{2} xz$; $\frac{3}{2} yz$
- . Suceptibilidad diamagnética
 $\frac{3}{2} (r^2-x^2)$; $\frac{3}{2} (r^2-y^2)$; $\frac{3}{2} (r^2-z^2)$ - $\frac{3}{2} xy$; - $\frac{3}{2} xz$; - $\frac{3}{2} yz$
- . Segundo momento
 x^2 , y^2 , z^2 , xy , xz , yz , r^2
- . Momento octopolar
 $(5x^3-3xr^2)/2$; $(5xy^2-xr^2)/2$; $(5xz^2-xr^2)/2$
 $(5x^2y-yr^2)/2$; $(5y^3-3yr^2)/2$; $(5yz^2-yr^2)/2$
 $(5x^2z-zr^2)/2$; $(5y^2z-zr^2)/2$; $(5z^3-3zr^2)/2$
 $5xyz/2$
- . Tercer momento
 x^3 ; xy^2 ; xz^2 ; x^2y ; y^3 ; yz^2 ; x^2z ; y^2z ; z^3 ; xyz
- . Tercer momento (combinado)
 xr^2 , yr^2 y zr^2
- . Momento exadecapolar
 $(35x^4-30x^2r^2+3r^4) /8$
 $(35y^4-30y^2r^2+3r^4) /8$
 $(35z^4-30z^2r^2+3r^4) /8$
 x^2r^2 , y^2r^2 , z^2r^2 , r^4 , xyr^2 , xzr^2 , yzr^2
- . Cuarto momento (par)
 x^4 , y^4 , z^4 , x^2y^2 , x^2z^2 , y^2z^2 , x^2r^2 , y^2r^2 , z^2r^2 , r^4
- . Cuarto momento (impar)
 xyx^2 , xy^3 , xyz^2 , xzx^2 , xzy^2 , xz^3 , yzx^2 , zyy^3 , yz^3
- . Carga del monopolo
- . Densidad de carga lineal
 $\delta(x)$, $\delta(y)$, $\delta(z)$
- . Densidad de carga planar
 $\delta(x) \delta(y)$, $\delta(x) \delta(z)$, $\delta(y) \delta(z)$

. Densidad espacial de carga

$$\delta(x)\delta(y)\delta(z)$$

Este programa está dimensionado a 100 OTG y 50 FTG y necesita una capacidad de 55k- palabras de memoria principal.

Finalmente, el sistema POLYATOM dispone de una rutina, PA25 cuyo propósito es generar los orbitales de simetría (simetry adapted basis vectors) con objeto de poder ser empleados en los programas SCF. Esta rutina perfora las tarjetas adecuadas para su uso en el PA40, por lo cuál ha de ser ejecutada con anterioridad. El requerimiento de memoria principal es del 30 k-palabras.

B-IV. ORGANIZACION EN EL ORDENADOR

Podemos distinguir cuatro fases, en general.

1. Primera fase.- Cálculo de las integrales moleculares y generación de los orbitales de simetría.

```
a RUN      (Especificaciones)
a ASG,T  CINTA.,20N,POLYAT
      (Asignación de la cinta con los programas en absoluto)
a FREE TPF$.
a ASG,T  TPF$.,F2/// 300
      (El TPF$ que asigna el ejecutivo no es suficiente)
a REWIND CINTA.
a COPIN  CINTA.,TPF$.
a FREE CINTA.
a ASG,T  3.,20N,LBLCIN
      (Cinta de los subíndices)
a XQT   .PA20A
      — Datos
a XQT   .PA20B
      — Datos
a ASG,T  4.,20N,INTCIN
      (Cinta de integrales)
a XQT   .PA30A
      — Datos
a XQT   .PA30B
      — Datos
a FREE  3.
a FREE  4.
a XQT   .PA25
      — Datos
a FIN
```

2. Segunda fase.- Cálculo de los Orbitales Moleculares, interacción de configuraciones, análisis de población y propiedades monoeléctricas. (Los O.M. finales son grabados en la cinta por el PA40 para empleo de los programas posteriores).

```
a RUN (Especificaciones)
a FREE TPF$.
a ASG,T TPF$.,f2///300
a ASG,T CINTA.,20N,POLYAT
a REWIND CINTA.
a COPIN CINTA.,TPF$.
a FREE CINTA
a ASG,T 10.,20N,INTCIN
(Cinta de integrales)
a REWIND 10.
a ASG,T 11.,F2///100
a ASG,T 12.,F2///100
a ASG,T 13.,F2///100
a XQT .PA40
  — Datos
  —
a XQT .PA50
  — Datos
  —
a XQT .PA59
  — Datos
  —
a XQT .PA60
  — Datos
  —
a FIN
```

3. Tercera fase.- Caso de un RUN RESTART o proceso en el que se requiera sólo el cálculo de algunas integrales.

```
a RUN (Especificaciones)
a FREE TPF$.
a ASG,T TPF$.,f2///300
a ASG,T CINTA.,20N,POLYAT
a REWIND CINTA.
a COPIN CINTA.,TPF$.
a FREE CINTA.
a ASG,T 3.,20N,INTCIN
(Cinta de integrales)
a REWIND 3.
a ASG,T 4.,20N,INTCN2
(Nueva cinta de integrales)
a REWIND 4.
a XQT .PA30A
  — Datos
  —
a XQT .PA30B
  — Datos
  —
a FREE 3.
a USE 10.,4.
a ASG,T 11.,F2///100
a ASG,T 12.,F2///100
a ASG,T 13.,F2///100
a XQT .PA40
  — Datos
  —
a XQT .PA50
  — Datos
  —
a XQT .PA59
  — Datos
  —
a XQT .PA60
  — Datos
  —
a FIN
```

4. Cuarta fase. - Proceso sistemático.

El proceso sistemático lo hemos utilizado para efectuar cálculos sucesivos a fin de determinar la frecuencia de vibración.

El primer paso es generar un elemento constituido por las tarjetas posteriores al a FREE CINTA. de la tercera fase y ejecución mediante la sentencia a ADD con correcciones alternativas del elemento.

APENDICE C

*** PROGRAMA FJ0V

ESTE PROGRAMA CALCULA LAS FRECUENCIAS E INTENSIDADES DE ABSORCION INTEGRADA PARA OSCILADORES LOCALIZADOS A-H EN LOS CASOS DE

1. ARMONICIDAD MECANICA Y ELECTRICA
2. ANARMONICIDAD MECANICA Y ARMONICIDAD ELECTRICA
3. ARMONICIDAD MECANICA Y ANARMONICIDAD ELECTRICA
4. ANARMONICIDAD MECANICA Y ANARMONICIDAD ELECTRICA

A PARTIR DE:

1. UNA FUNCION POTENCIAL DE SEGUNDO GRADO :

$$V=V(0)+FP2A*(R-RE)+FP2B*(R-RE)**2$$

2. UNA FUNCION POTENCIAL DE CUARTO GRADO:

$$V=V(0)+FP4A*(R-RE)+FP4B*(R-RE)**2+FP4C*(R-RE)**3+FP4D*(R-RE)**4$$

O DE GRADO SUPERIOR

$$V=V(0)+FPSA*(R-RE)+FPSB*(R-RE)**2+FPSC*(R-RE)**3+FPSD*(R-RE)**4...$$

3. UNA FUNCION MOMENTO DIPOLAR DE PRIMER GRADO:

$$M=M(0)+FM1A*(R-RE)$$

4. UNA FUNCION MOMENTO DIPOLAR DE SEGUNDO GRADO:

$$M=M(0)+FM2A*(R-RE)+FM2B*(R-RE)**2$$

5. UNA FUNCION MOMENTO DIPOLAR DE TERCER GRADO:

$$M=M(0)+FM3A*(R-RE)+FM3B*(R-RE)**2+FM3C*(R-RE)**3$$

*** EN DONDE SI

V: EN KCAL/MOL O U.A.

M: EN DEBYES O U.A.

Y

(R-RE): EN ANGSTROMS

LOS RESULTADOS DE SALIDA VIENEN EXPRESADOS EN LAS UNIDADES SIGUIENTES

- FRECUENCIA EN 1/CM
- INTENSIDAD EN DARKS (1 DARK= 1 L/MCL*CM**2)
- ANARMONICIDAD EN 1/CM
- CONSTANTE DE FUERZA ARMONICA EN DINAS/A
- CONSTANTES DE FUERZAS ANARMONICAS K3 Y K4 EN ERGIOS

*** LAS VARIABLES USADAS PARA LAS MAGNITUDES CALCULADAS SON LAS SIGUIENTES:

CSS =CONSTANTE DE FUERZA ARMONICA
 CSSS =CONSTANTE DE FUERZA ANARMONICA K3
 CSSSS=CONSTANTE DE FUERZA ANARMONICA K4
 W =FRECUENCIA ARMONICA
 G1 =COEFICIENTE DE ANARMONICIDAD
 W10 =FRECUENCIA ANARMONICA
 W20 =FRECUENCIA DEL PRIMER SOBRETONO DE W10
 A =INTENSIDAD DE LA BANDA ARMONICA MECANICA Y ELECTRICA
 A1 =INTENSIDAD DE LA BANDA ANARMONICA MECANICA Y ARMONICA ELECTRICA
 A2 =INTENSIDAD DE LA BANDA ARMONICA MECANICA Y ANARMONICA ELECTRICA
 A3 =INTENSIDAD DE LA BANDA ANARMONICA MECANICA Y ELECTRICA

 AS =INTENSIDAD DE LA BANDA FUNDAMENTAL ANARMONICA MECANICA Y
 ELECTRICA SEGUN HERMAN Y SHULER(JCP 22*481(1954)) (APROXI-
 MACION DE SEGUNDO ORDEN)
 ASS =INTENSIDAD DE LA BANDA DEL PRIMER SOBRETONO ANARMONICO MECANICO
 Y ELECTRICO SEGUN HERMAN Y SHULER

CALCULOS EN DOBLE PRECISION

IMPLICIT REAL*(A-H,I-Z)

DIMENSIONADO DE MATRICES Y DECLARACIONES

DIMENSION AAA(80)
 INTEGER OI,OL

CONSTANTES EMPLEADAS:

L=4.802980-10
 JMA=1.6605920-24
 AVC=0.0220946020
 C=2.99792458010
 H=6.6261760-27
 PI=3.1415926535898000
 DIN=0.0069478005
 CALK=349.7551000
 CM=1.9884770-16
 CALER=CALK*CM
 HART= 219474.60000
 HARTE=4.35960-11
 HAR=627.5098000
 UA=2.541539000

```

.... LA ENTRADA DEL PROGRAMA ES LA SIGUIENTE
... *PRIMERA TARJETA
    LEE LOS COMENTARIOS AL PROGRAMA

    READ(5,90) AAA
... * SEGUNDA TARJETA
    OPCIONES
    READ(5,100) O1,O2

    EN DONDE EL FORMATO PARA LAS VARIABLES ES I1 Y SU SIGNIFICADO EL SIGUIENTE
        O1= 0 .FUNCION POTENCIAL EN KCAL/MOL FRENTE A ANGSTROMS
        O1= 1 .FUNCION POTENCIAL EN HARTREES FRENTE A ANGSTROMS
        O2= 0 .SE CALCULAN TODOS LOS CASOS
        O2= 1 .SOLO SE CALCULA EL PRIMERO
        O2= 2 .SOLO SE CALCULAN EL PRIMERO Y EL SEGUNDO
        O2= 3 .SE CALCULAN LOS TRES PRIMEROS CASOS
        O2= 4 .SE CALCULAN LOS CUATRO PRIMEROS CASOS A EXCEPCION DE A33 Y
            ASS
... * TERCERA TARJETA(LECTURA DE MASAS EN UNIDADES ATOMICAS).FORMATO F10.0
    READ(5,200) SM1,SM2

.....

    CALCULO DE LA MASA REDUCIDA

    SMR=SM1*SM2/(SM1+SM2)
    SMRG=SMR*UMA

.....

... * CUARTA Y QUINTA TARJETAS      (COEFICIENTES DE LAS FUNCIONES POTENCIAL Y
    MOMENTO DIPOLAR).FORMATO F12.0 Y F12.0

2  READ(5,300,END=1) FP20,FP40,FP40
    READ(5,400) FM1A,FM2A,FM2B,FM3A,FM3C

    IF(O1.EQ.1) GO TO 7
9  CONTINUE

.....

...  MODELO I.ARMONICIDAD MECANICA Y ELECTRICA

    CSS=2.*DIN*FP10
    W=1./(2.*PI*C)*SQRT(CSS/SMRG)
    FAC=AV0*PI*E*E/(3.*C*C*UMA)*1.D-03/2.503000
    DERZ=(0.2082*FM1A/SQRT(SMR))*2
    A=FAC*DERZ
    IF(O2.EQ.1) GO TO 20
    GO TO 13

```

... CONVERSION DE UNIDADES ATOMICAS A KCAL/MOL Y A DE BYES

```
7 FP2B=FP2B*HAR
  FP4C=FP4C*HAR
  FP4D=FP4D*HAR
  FM1A=FM1A*UA
  FM2A=FM2A*UA
  FM2B=FM2B*UA
  FM3A=FM3A*UA
  FM3C=FM3C*UA
  GOTC 9
```

13 CONTINUE

.....

.... MODELO II .ANARMONICIDAD MECANICA Y ARMONICIDAD ELECTRICA

.. CALCULO DEL FACTOR UNIDAD DE LONGITUD F

$F=1.0-D8/(SQRT(H/(4.000*PI*PI*C)))*SQRT(1.000/(SMRG*W))$

$CSSS=CALER*FP4C/(F*F*F)$
 $CSSSS=CALER*FP4D/(F*F*F*F)$

$X1=15./4.$

$X2=CSSS*CSSS$

$X3=H*H$

$X4=C*C$

$X11=X1*X2/(X3*X4*W)$

$XA=3./2.$

$X8=H*C$

$X22=XA*CSSSS/X8$

$GI=X11-X22$

.. FRECUENCIA ANARMONICA

$W10=W-2*GI$

.. SOBRETONO TRANSITO 2-0

$W20=2.*W-0.*GI$

.. INTENSIDAD ABSOLUTA

$FAC2=FAC*2.000$

$Y1=SQRT(0.5000)$

$Y2=W*W$

$Y3=125.000*SQRT(2.000)/48.000$

$Y4=W10/W$

$Y12=X2*Y3/(Y2*X3*X4)$

$Y22=Y12+Y1$

$Y32=Y22*Y22$

$A1=Y32*FAC2*Y4*DER2$

IF(02.EQ.2) GOTO 20

.... MODELO III .ARMONICIDAD MECANICA Y ANARMONICIDAD ELECTRICA

$DER23=(0.2082*FM3A/SQRT(SMR))**2$

$A21=DER23*FAC$

$Z1=SMR*SMR*SMR$

$Z2=0.2082D10/Z1$

$Z3=Z2*Z2$

```

Z4=FM30*FM30
DERI3=Z3*Z4
Z5=AV0*H*H
Z6=768.*PI*PI*PI
Z7=C*C*C*C
Z8=Z6*Z7*Y2
Z9=Z5/Z8
DERI32=DERI3*DERI3
A22=Z9*DERI32
A23=Z.*SQRT(A21)*SQRT(A22)
A2=A21+A22+A23
IF(02.EQ.3) GO TO Z3

```

.....

.... MODELO IV. ANARMONICIDAD MECANICA Y ELECTRICA

```

DER24=(0.2082*FM2A/SQRT(SMR))**2
A31=Y32*FAC2*Y4*DER24
T1=SMR*SMR
T2=0.2082008/T1
T3=T2*T2
T4=FM2B*FM2B
DERI4=T3*T4
T5=AV0*W10*X2
T6=24.*PI*H
T7=C*C*C*C*C
T8=W*W*W*W
T9=T6*T7*T8
T10=T5/T9
T11=13.000/8.000*SQRT(2.000)+8.000
T12=T11*T11
A32=T10*T12*DERI4
A33=Z.*SQRT(A31)*SQRT(A32)
A3=A31+A32-A33
IF(02.EQ.4) GOTO Z3

```

.....

.... CALCULO DE LA INTENSIDAD ABSOLUTA PARA LA BANDA FUNDAMENTAL Y PRIMER SOBRETONO, SEGUN LAS EXPRESIONES DADAS POR HERMAN Y SHULER

.. FUNDAMENTAL

```

BX=CSSS/(H*C*W)
GX=CSSSS/(H*C*W)
RDER1=0.20820-0.9*SQRT(SMRG)*FM2A
RDER2=0.20820-1.6*SMRG*FM2B
BX2=BX*BX
BX3=BX2*BX
COR=8.*PI*PI*PI*AV0/(3.*H*C*2.333)
COR1=COR*W10
COR2=COR*W20
CORCHE=(RDER1*(1.000-1.500*GX+2.75000*BX2)/SQRT(2.000)+RDER2*(-5.
1000*BX+88.000*BX*GX-715.000*BX3/12.000)/SQRT(2.000))*2
AS=COR1*CORCHE
CORC=(RDER1*SQRT(2.000)+(.5000*BX-1.11.000*BX*GX/8.000-71.000*BX3/
148.000)+RDER2*(1.000-15.000*GX/4.000+3.000*BX2/8.000)/SQRT(2.000)
2**2

```

.. SOBRETONO

ASS=CORZ*CORC

.....

```
20 WRITE(6,92)AAA
WRITE(6,500)CSS,W,A
IF(02.EQ.1) GO TO2
WRITE(6,600) CSSS,CSSSS,GI,W10,W20,A1
IF(02.EQ.2) GO TO2
WRITE(6,700) AZ
IF(02.EQ.3) GO TO2
WRITE(6,800) A3
IF(02.EQ.4) GO TO2
WRITE(6,900)
WRITE(6,1000) AS,ASS
```

.....

```
90 FORMAT(80A1)
92 FORMAT(1H1,80A1)
100 FORMAT(2I1)
200 FORMAT(2F10.0)
300 FORMAT(3F12.0)
400 FORMAT(5F12.0)
500 FORMAT(///,1X,'CONSTANTE DE FUERZA ARMONICA =' ,1X,E12.6,' DINAS/A'
1, /1X,'FRECUENCIA =' ,F12.6,' 1/CM' ,/1X,'INTENSIDAD ABSOLUTA = ' ,1X,
2F12.6,' DARKS ' //)
600 FORMAT(1X,'CONSTANTE DE FUERZA ANARMONICA 3=' ,E15.7,' ERGIOS' /1X,
1'CONSTANTE DE FUERZA ANARMONICA 4=' ,E15.7,' ERGIOS' /1X,'ANARMONICI
2DAD=' ,F12.6,' 1/CM' /1X,'FRECUENCIA ANARMONICA W10 =' ,F12.6,' 1/CM'
3/1X,'SOBRETONO DE LA BANDA FUNDAMENTAL W20 =' ,F12.6,' 1/CM' /1X,'I
4NTENSIDAD CON ANARMONICIDAD MECANICA A1 = ' ,F12.6,' DARKS ' //)
700 FORMAT(1X,'INTENSIDAD PARA EL CASO DE ARMONICIDAD MECANICA Y ANARM
1MONICIDAD ELECTRICA A2 = ' ,F12.6,' DARKS ' //)
800 FORMAT(1X,'INTENSIDAD PARA EL CASO DE ANARMONICIDAD MECANICA Y ELE
1CTRICA A3 = ' ,F12.6,1X,' DARKS ' //)
900 FORMAT(1X,'CALCULOS DE LA INTENSIDAD SEGUN HERMAN Y SHULER (JCP,22
1,481(1954))' //)
1000 FORMAT(1X,'BANDA FUNDAMENTAL AS = ' ,E15.6,3X,'DARKS' //1X,'PRIMER
1SOBRETONO ASS = ' ,E15.6,3X,'DARKS' //)
GOTO 2
1 CALL EXIT
STOP
END
```

PODEMOS CANALIZAR NUESTRA EXPOSICIÓN DANDO RESPUESTA A LAS CUATRO CUESTIONES SIGUIENTES

1. ¿CUAL HA SIDO EL OBJETO DE NUESTRO ESTUDIO?

Hemos estudiado la molécula de metanol y sus especies autoasociadas por puentes de hidrógeno.

2. ¿POR QUE?

EN PRIMER LUGAR porque el puente de hidrógeno es un problema que aún no está resuelto DEBIDO a que la respuesta experimental ES AMBIGUA EN LA MAYOR PARTE DE LOS CASOS.

Esta ambigüedad trae como consecuencia que el aparato teórico para su interpretación no sea completo, dificultando así un conocimiento claro sobre su ORIGEN Y NATURALEZA.

EN SEGUNDO LUGAR, este tipo de asociación es de sumo interés para el estudio de los estados de agregación y de los procesos biológicos.

Precisamente su presencia en tan elevado número de procesos es lo que hace que su ESTUDIO SEA COMPLEJO y que haya sido abordado por GRAN CANTIDAD DE TECNICAS.

DIAPOSITIVA I

Concretamente esta última, la espectroscopía infrarroja, se destaca por su gran sensibilidad a la presencia de enlaces de hidrógeno

Así por ejemplo, la BANDA FUNDAMENTAL correspondiente a la vibración de tensión del grupo OH en los alcoholes, sufre importantes modificaciones, tanto en su posición espectral como en la anchura e intensidad.

Sobre estas modificaciones se han propuesto DIVERSAS HIPOTESIS, siendo las más importantes:

DIAPOSITIVA II

LA HIPOTESIS DE SOLAPAMIENTO DE BANDAS es la que cuenta con mayor número de partidarios que la FUNDAMENTAN en lo siguiente.

AL tener lugar la asociación, aparecen diversas especies que facilitan la presencia de cuatro tipos de GRUPOS OH:

DIAPOSITIVA III

Los tipos DADOR y ACEPTOR aparecen exclusivamente en las especies lineales y el DADOR-ACEPTOR es el constituyente único de los cíclicos, apareciendo también en las especies lineales superiores al dímero.

Todos estos grupos al poseer diferente NATURALEZA tienen distintas propiedades espectroscópicas.

Así, al tener lugar la asociación se produce un debilitamiento del enlace OH y, por consiguiente, de la constante de fuerza del modo de tensión (O-H), apareciendo un desplazamiento hacia BAJAS FRECUENCIAS.

Este desplazamiento puede esperarse que sea DIFERENTE PARA LOS CUATRO GRUPOS ANTERIORMENTE SEÑALADOS.

Por otra parte, dado el carácter esencialmente electrostático que posee el ENLACE DE HIDROGENO y la proporcionalidad que existe entre la INTENSIDAD DE ABSORCION Y LA VARIACION DEL MOMENTO DIPOLAR con la distancia internuclear O-H, pueden esperarse apreciables modificaciones y diferencias entre los distintos tipos, lo cual también justifica el aumento considerable de la Intensidad de la Banda.

EL PROBLEMA FUNDAMENTAL DE ESTA HIPOTESIS es que NO EXISTE UN CONOCIMIENTO CLARO Y SIN AMBIGUEDADES SOBRE LAS ESPECIES PRESENTES QUE PUEDEN APARECER, y menos aún SOBRE SU CONCENTRACION.

Uno de los caos típicos es el del METANOL:

DIAPOSITIVA IV

EN ESTA TABLA podemos observar la gran disparidad encontrada entre los resultados experimentales: Mientras que unos autores encuentran EXCLUSIVAMENTE EL TRIMERO, otros, EMPLEANDO LA MISMA TECNICA, advierten la presencia de DIMEROS Y TETRAMEROS y la falta del trímero.

Podemos ver, por consiguiente, el enorme interés que tiene el estudio de este problema ~~desde un punto de vista teórico.~~

ADEMÁS, existen otras razones que nos han motivado a abordar el problema de la AUTOASOCIACION EN EL METANOL.

POR UNA PARTE, es una molécula poliatómica de tamaño asequible para poder hacer un estudio teórico.

EN SEGUNDO LUGAR, PODEMOS APRECIAR la influencia que ejerce un grupo poliatómico, como el metilo, en la formación del puente y en su naturaleza deslocalizada. Este efecto no se hace apreciable en el caso del agua, primer término de la serie homóloga, cuya autoasociación ha sido estudiada por un gran número de autores.

FINALMENTE, el espectro IR del metanol es muy sensible a la formación del puente de hidrógeno y, DEBIDO A QUE ESTA MOLECULA PRESENTA UNA LOCALIZACION MUY ELEVADA EN LA VIBRACION DE TENSION DEL GRUPO OH, permite estudiar teóricamente, con relativa facilidad, la evolución del espectro.

3. ¿QUE HEMOS INTENTADO RESOLVER O A QUE HEMOS QUERIDO DAR RESPUESTA?

Los principales puntos en los que hemos fijado la atención para realiza nuestro estudio son los siguientes:

DIAPOSITIVA V

4. ¿ COMO HEMOS EFECTUADO NUESTRO ESTUDIO?

Sobre la base de la TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES hemos hecho uso del tratamiento AB INITIO y SEMIEMPIRICO, tomando como punto de partida el estudio del MONOMERO. ~~Además, con objeto de realizar una puesta a punto del método hemos tomado como referencia todas aquellas PROPIEDADES CONOCIDAS EXPERIMENTALMENTE.~~

Comenzaremos por describir el estudio AB INITIO.

EL PROBLEMA FUNDAMENTAL QUE HA DE TENERSE EN CUENTA AL REALIZAR UN CALCULO AB INITIO es la elección de una adecuada GEOMETRIA y una buena BASE.

EN CUANTO AL PRIMER PUNTO se han realizado diversos cálculos con una base MINIMA, del tipo STO-4G, para varias geometrías y después de analizar los resultados encontrados por otros autores con bases extendidas, HEMOS LLEGADO A LA CONCLUSION de que, a falta de una optimización completa (lo cual es extremadamente complicado en nuestro caso), la GEOMETRIA que mejor responde energéticamente es la EXPERIMENTAL. Esta geometría ha sido la empleada en nuestros cálculos.

DIAPOSITIVA VI

Una vez elegida la geometría hemos pasado a la búsqueda de la mejor base, atendiendo a los criterios de

DIAPOSITIVA VII

LAS BASES UTILIZADAS podemos clasificarlas en dos tipos

DIAPOSITIVA VIII

Siendo la BDZHFP3 la más completa por poseer funciones de polarización en todos los átomos.

DADA LA IMPORTANCIA QUE POSEE EL ATOMO DE OXIGENO EN NUESTRO CASO hemos realizado una optimización de los exponentes para las funciones 3d de polarización.

LAS ENERGIAS que hemos encontrado para el monómero empleando las distintas bases aparecen en la siguiente **TABLA**

DIAPOSITIVA IX

En donde se comparan con una ESTIMACION DEL LIMITE DE HARTREE-FOCK, haciendose patente la sensible mejora en la energía obtenida al introducir funciones de polarización.

Si efectuamos una comparación con cálculos previos realizados por otros autores

DIAPOSITIVA X

PODEMOS APRECIAR la situación de nuestras bases en el espectro energético de los cálculos realizados hasta el momento sobre el metanol.

SE HA REALIZADO LA CARACTERIZACION DE LOS ORBITALES MOLECULARES para todas las bases sin encontrar sustanciales diferencias. No obstante, el análisis realizado sobre el comportamiento de los centros de GRAVEDAD DE LAS CARGAS ORBITALES nos señala marcadas diferencias.

DIAPOSITIVA XI

Excepto en los orbitales más internos la FLEXIBILIZACION DE LA BASE origina un desplazamiento de los CENTROS DE GRAVEDAD DE LAS CARGAS ORBITALES HACIA ZONAS INTERATOMICAS o de enlace, motivando una minimización de las REPULSIONES ELECTRONICAS en los pares libres y en las zonas densamente pobladas. Este fenómeno se hace tambien patente en la rrespuesta de las distintas bases al MOMENTO DIPOLAR

DIAPOSITIVA XII

En done podemos ver como, al incluir funciones de polarización, conseguimos una mejora sustancial en su módulo Y DIRECCION.

EL ESTUDIO VIBRACIONAL que hemos realizado para el metanol se ha reducido al grupo OH, dado que este grupo es el que se encuentra fundamentalmente involucrado en la formación del puente y a que su tratamiento se simplifica considerablemente a consecuencia de una elevada localización en la vibración, según hemos demostrado en nuestro trabajo.

Así pues, considerando una vibración ARMONICA Y ANARMONICA LOCALIZADA la respuesta que hemos encontrado para las diversas bases es la siguiente

DIAPOSITIVA XIII

Como es normal en este tipo de cálculos, las CONSTANTES DE FUERZA Y FRECUENCIAS suelen ser superiores a los valores experimentales. ~~No obstante,~~ ^{Observandose que} estas magnitudes son bastante sensibles al tipo de base empleada.

Cuando se tiene en cuenta LA ANARMONICIDAD MECANICA se consiguen mejoras muy sustanciales, como podemos ver en el caso de la base BDZHFP3, tanto en la banda fundamental como en el primer sobretono.

CON OBJETO DE ESTUDIAR LAS VARIACIONES QUE SE PRODUCEN EN LA INTENSIDAD DE LA BANDA ANTERIOR AL FORMARSE EL PUENTE hemos desarrollado un formalismo, siguiendo la Teoría de Perturbaciones y en el contexto de una vibración localizada, para obtener las expresiones correspondientes a los coeficientes DE ABSORCIÓN INTEGRADA MOLAR incluyendo ANARMONICIDAD ELÉCTRICA Y MECÁNICA.

DIAPOSITIVA XIV

Para el primer tránsito vibracional la expresión para el COEFICIENTE DE ABSORCIÓN INTEGRADA MOLAR, sin introducir ningún tipo de anarmonicidad, es proporcional al cuadrado de la primera derivada de la FUNCIÓN MOMENTO DIPOLAR respecto de la variación de la coordenada normal Q_{OH} . Esta expresión se transforma en esta otra (....) al tener en cuenta la anarmonicidad mecánica, en donde K_{sss} es la constante de fuerza cúbica calculada a partir de la función potencial. En este contexto, la primera constante de anarmonicidad será (...), siendo K_{ssss} la constante de fuerza cuarta. Al considerar exclusivamente la anarmonicidad eléctrica, la expresión de A_{OH}^I se hace un poco más complicada apareciendo las derivadas primera y tercera de la FUNCIÓN MOMENTO DIPOLAR. Por último (...), al introducir ambas anarmonicidades, obtenemos esta otra expresión más completa.

Los resultados que hemos obtenido

DIAPOSITIVA XV

para esta magnitud pueden considerarse aceptables al ser comparados con los disponibles experimentalmente, exceptuando algunos casos en los que aparecen resaltadas las deficiencias de las bases. Concretamente cuando se incluye anarmonicidad eléctrica, que está directamente relacionada con la descripción que dan las bases de la ~~4~~distribución de cargas.

DEL ESTUDIO REALIZADO SOBRE EL MONOMERO y teniendo en cuenta los criterios de

Energía Total
Distribución de Cargas
Propiedades Vibracionales
y Posibilidades de Cálculo

hemos elegido la base BDZHF para el estudio del dímero de metanol.

Una estimación aproximada de los tiempos requeridos para un cálculo SCF del dímero con las distintas bases aparece en esta tabla

DIAPOSITIVA XVI

en donde se aprecia la casi imposibilidad de realizar cálculos completos para este dímero empleando gran número de funciones de polarización.

El dímero lineal lo hemos construido variando los parámetros intermoleculares siguientes

DIAPOSITIVA XVII

y efectuando una interpolación cuadrática.

LA ENERGIA DE ESTABILIZACION obtenida para el mínimo de la hipersuperficie de potencial ha sido de -5.3 Kcal/mol, valor comparable a los resultados experimentales, que proponen -5.8 Kcal/mol.

Teniendo en cuenta este resultado y las contribuciones vibracional, rotacional y traslacional, hemos calculado las magnitudes termodinámicas de este dímero a la temperatura de 325 K

DIAPOSITIVA XVIII

Podemos apreciar el excelente resultado obtenido para la constante de equilibrio, lo que avala, desde el punto de vista

energético, la buena geometría encontrada y la buena respuesta de la base empleada.

EL PROCESO DE AUTOASOCIACION lleva consigo un fenómeno de redistribución de cargas, especialmente importante, que condiciona posteriormente su comportamiento y propiedades.

DIPOSITIVA XIX

Al producirse la asociación tiene lugar una transferencia de carga desde la molécula aceptora hacia la dadora.

La carga situada en torno al átomo de oxígeno se polariza hacia el hidrógeno del puente apareciendo una población de solapamiento apreciable. Al mismo tiempo, este oxígeno polariza hacia sí las poblaciones de los átomos H3 y C1; y este último estabiliza su población haciendo disminuir la correspondiente a los hidrógenos. Este fenómeno nos pone de manifiesto el CARACTER DESLOCALIZADO del puente de hidrógeno, resaltando así la importancia que poseen los restos moleculares no involucrados aparentemente.

Como consecuencia de la REDISTRIBUCION DE CARGAS aparece un momento dipolar inducido de componentes (...), en donde la componente de mayor valor coincide con la dirección del puente.

Por otra parte, esta nueva distribución de cargas en donde aparece un aumento de la población en el oxígeno de la molécula dadora (...) y una disminución en el hidrógeno de la aceptora (...) puede explicar la no aditividad de la energía de enlace de hidrógeno para las especies superiores al dímero.

Hemos determinado LA FUNCION POTENCIAL para el dímero lineal al variar las distancias de enlace OH en las moléculas aceptora y dadora, observando un incremento en la DISTANCIA DE EQUILIBRIO OH en el dador de protones y una disminución en el aceptor, respecto de la obtenida para el monómero

En la tabla siguiente aparece un resumen de las propiedades vibracionales encontradas en ambos casos.

DIAPOSITIVA XX

Se aprecia un desplazamiento hacia bajas frecuencias de ambos grupos respecto del monómero; desplazamiento que es más acusado en el caso de la molécula dadora y que se encuentra dentro del orden de magnitud que experimentalmente se le atribuye a la banda del dímero.

También la respuesta que hemos encontrado al COEFICIENTE DE ABSORCIÓN INTEGRADA MOLAR es halagüeña: se produce un incremento de este es aproximadamente 57 veces la del monómero para el dador y 1'5 veces la del aceptor.

Esto nos pone de manifiesto que al formarse el dímero aparecen hacia bajas frecuencias dos nuevas bandas, una de intensidad considerable y otra intermedia de intensidad algo superior a la monomérica que justificaría la asimetría observada en esta última.

EN EL CAMPO ANARMÓNICO los resultados son paralelos, si bien, podemos destacar el aumento de anarmonicidad para la vibración de estos dos nuevos grupos y el desplazamiento hacia bajas frecuencias del primer sobretono.

Dado que un estudio AB INITIO, que como hemos visto ^{proporciona} ~~en~~ respuestas muy satisfactorias sobre el fenómeno estudiado, es actualmente impracticable para especies superiores al dímero, en un orden de exactitud adecuado como en el que nos movemos, hemos optado por abordar el problema de éstas empleando métodos semiempíricos.

DE TODOS LOS METODOS SEMIEMPÍRICOS DISPONIBLES no existe ninguno que responda adecuadamente y al mismo tiempo al conjunto de propiedades que necesitamos. Es decir, que la parametrización sea lo suficientemente ajustada como para que la respuesta energética, de distribución de cargas, frecuencias e intensidades sea aceptable.

EL METODO MINDO/3 es el que se presenta como más satisfactorio ya que proporciona unos buenos calores de formación, geometrías moleculares, distribución de cargas y frecuencias de vibración. No obstante, hemos observado que cuando se trata de determinar energías de enlace de hidrógeno este método FRACASA TOTALMENTE, pues, en el proceso de optimización, separa los monómeros a grandes distancias (aprox. 5 Å) dando puentes de hidrógeno muy débiles.

Sin embargo, también hemos comprobado que manteniendo fija la distancia ^{intermolecular} O-O e igual al valor experimental, el comportamiento de la distribución de cargas y las geometrías optimizadas es análogo al obtenido empleando ^{la técnica} ~~los~~ métodos AB INITIO ^{anterior}.

Por otra parte está comprobado que el método CNDO/2 da resultados excelentes para las energías de enlace de hidrógeno, si bien la distribución de cargas y las frecuencias que proporciona son francamente malas.

Para solucionar este problema hemos obrado de la siguiente forma.

Se optimiza la geometría de las especies asociadas empleando el método MINDO/3 y se obtienen las distribuciones de carga, frecuencias e intensidades por el mismo método. El método CNDO/2 se utiliza con las geometrías anteriores, para calcular las energías de enlace de hidrógeno.

Las ESPECIES QUE HEMOS ESTUDIADO son las siguientes

DIAPOSITIVA XXI

DIAPOSITIVA XXII

y en donde solo se considera hasta el TETRAMERO por ser la especie asociada más compleja que la generalidad de los autores experimentales proponen.

LOS RESULTADOS ENERGETICOS QUE HEMOS ENCONTRADO empleando el método CNDO/2

DIAPOSITIVA XXIII

COINCIDEN apreciablemente con los disponibles experimentalmente. Concretamente para el dímero y tetrámero, según medidas recientes de Rener y col en fase de vapor.

A partir de ellos hemos calculado los calores de formación y magnitudes termodinámicas para los equilibrios que pueden darse entre las distintas especies autoasociadas.

Para ello, y con objeto de conseguir la más amplia información hemos considerado los modelos siguientes.

DIAPOSITIVA XXIV

El primero de ellos supone que cada especie autoasociada N se forma con N monómeros.

Podemos ver EL ALTO VALOR DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO para el dímero y cómo el TETRAMERO CICLICO posee una constante de equilibrio mucho mayor que la correspondiente a los lineales.

Así mismo, el DIMERO CICLICO APARECE EN MENOR PROPORCION QUE EL LINEAL.

EL OTRO MODELO QUE HEMOS CONSIDERADO interrelaciona las variedades cíclicas y lineales, y supone que la especie N se origina a partir de otras especies que pueden ser distintas del monómero.

DIAPOSITIVA XXV

Este modelo es más ilustrativo que el anterior. Podemos ver que cómo el monómero pasa fundamentalmente a dímero lineal, el cual en cantidad moderada, da origen a trímero y tetrámeros cíclicos ^(5, 14) (\$)

LA POCA CANTIDAD DE DIMERO CICLICO que se forma pasa inmediatamente a dar otras especies, bien sean cíclicas o lineales ^{6, 7, 11, 12, 13} (%).

A excepción de este caso, podemos ver el alto valor de las constantes para los equilibrios TRIMERO O TETRAMERO en su paso de lineales a cíclicos(+).

El resultado de nuestro estudio es que las especies presentes son, fundamentalmente

DIAPOSITIVA XXVI

encontrándose como oligómeros los restantes.

Por último, hemos realizado el estudio vibracional semiempírico para las diversas especies y grupos OH sobre las bases anteriormente descritas, encontrando los siguientes resultados.

Por una parte, las constantes de fuerza y frecuencias, tanto en el campo de fuerzas armónico como anarmónico

DIAPOSITIVA XXVII

pueden considerarse aceptables, dada su relativa proximidad con los resultados experimentales, frente a las aproximaciones introducidas. Al igual que en el caso AB INITIO se aprecia el desplazamiento hacia bajas frecuencias y el aumento considerable del coeficiente de absorción integrada molar.

Concretamente, EL CONOCIMIENTO DE ESTE ULTIMO y de las CONSTANTES DE EQUILIBRIO para las distintas especies nos ha permitido construir la siguiente tabla

DIAPOSITIVA XXVIII

tomando como unidad la intensidad del monómero.

Aquí se puede constatar que, aún cuando las especies más estables son el dímero lineal, el trímero cíclico y el tetrámero cíclico, las contribuciones más importantes al espectro IR procederan del monómero y dímero lineal

Esto nos hace pensar que el que los autores experimentales encuentran u otras especies dependerá fundamentalmente de las condiciones de trabajo y solo un completo conocimiento CINÉTICO-TERMODINÁMICO de los equilibrios que tienen lugar constituirá un buen punto de partida para el estudio de estos sistemas y de su comportamiento espectroscópico al formarse el enlace de hidrógeno.

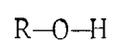
FINALMENTE, podemos decir, de acuerdo a nuestros resultados, que el estudio de las especies presentes es NECESARIAMENTE PREVIO al establecimiento de cualquiera de las HIPÓTESIS que puedan formularse para explicar las modificaciones espectrales. Así, la corroboración teórica de la HIPÓTESIS DE SOLAPAMIENTO DE BANDAS puede constituir un estudio FUNDAMENTALMENTE BÁSICO para el desarrollo de las demás hipótesis.

Es en este sentido en el que consideramos la importancia de nuestro trabajo, que pone de manifiesto, al menos de una forma CUALITATIVA, la utilidad de la Teoría de Orbitales Moleculares para la explicación de aquellos fenómenos sobre los que no se posee una INTERPRETACION EXPERIMENTAL CLARA.

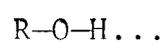
- . METODOS DE DIFRACCION
- . METODOS TERMODINAMICOS
- . METODOS ELECTRICOS Y MAGNETICOS
- . METODOS ESPECTROSCOPICOS {
 - RESONANCIAS
 - ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA
 - ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

1. ACOPLAMIENTO DE MODOS $\nu(A-H)$ y $\nu(H\dots B)$
2. RESONANCIA DE FERMI
3. CAMBIOS DE ANARMONICIDAD MECANICA
4. SOLAPAMIENTO DE BANDAS DEBIDAS A LA PRESENCIA DE DIFERENTES TIPOS DE ESPECIES ASOCIADAS.

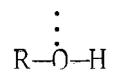
1. MONOMERICO



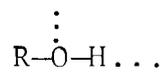
2. DADOR



3. ACEPTOR



4. DADOR-ACEPTOR



- 
- A. LAS AMBIGUEDADES EXISTENTES SOBRE LAS ESPECIES AUTOASOCIADAS ~~TOMANDO COMO METODO IDENTIFICATIVO LA ESPECTROSCOPIA IR.~~
 - B. COMO SE LLEVA A CABO LA AUTOASOCIACION (1)
 - C. REALIZAR UN ANALISIS SOBRE LA NATURALEZA Y CARACTER FUNDAMENTAL DEL ENLACE DE HIDROGENO. (4)
 - D. JUSTIFICACION DE LA FORMACION SUCESIVA DE LAS (2) ESPECIES AUTOASOCIADAS.
 - E. JUSTIFICACION DE LAS ESPECIES MAS ESTABLES. (3)
resolviendo las ambigüedades
- - - (A)

- . ENERGIA TOTAL
- . DISTRIBUCION DE CARGAS
- . FRECUENCIAS
- . INTENSIDADES
- . NECESIDADES DE CALCULO

1. BASE MINIMA

. STO-4G (84/4) → {21/1}

2. BASES EXTENDIDAS (DOBLE ZETA)

. SIN FUNCIONES DE POLARIZACION

. BDZM (116/4) → {42/2}
(3,3,2,3;33); (3,1)

. BDZHF (137/4) → {42/2}
(4,4,3,2;4,3); (3,1)

. CON FUNCIONES DE POLARIZACION

. BDZHFP1 (1371/4) → {421/2}
(4,4,3,2;4,3;1); (3,1)

. BDZHFP2 (137/41) → {421/21}
(4,4,3,2;4,3;1); (3,1;1)

. BDZHFP3 (137/41) → {421/21}
(4,4,3,2;4,3;1); (3,1;1)

CAMPO ARMONICO

BASE	K_{OH} (mdinas/cm)	ω (cm ⁻¹)
STO-4G	9'86	4202'45
BDZM	8'68	3943'69
BDZHF	9'29	4080'28
BDZHFP1	9'40	4103'61
BDZHFP2	9'56	4139'09
BDZHFP3	8'86	3985'13
Exptal	7'5	3681'5

CAMPO ANARMONICO

BASE	ANARMONICIDAD (cm ⁻¹)	ν_{10} (cm ⁻¹)	ν_{20} (cm ⁻¹)
STO-4G	43'47	4115'52	8144'12
BDZM	122'21	3699'26	7154'11
BDZHF	42'49	3995'31	7905'65
BDZHFP1	104'39	3894'83	7580'88
BDZHFP2	105'40	3928'29	7645'76
BDZHFP3	134'56	3716'01	7162'90
Exptal	84'50	3681'5	7160'0

COEFICIENTE DE ABSORCION INTEGRADA PARA LA BANDA
O-H DEL METANOL EN EL CONTEXTO DE UNA VIBRACION
LOCALIZADA.

BASE	A_{10}^I	A_{10}^{II}	A_{10}^{III}	A_{10}^{IV}
STO-4G	663'56	714'83	864'84	898'79
BDZM	95'87	102'96	79'42	79'85
BDZHF	422'02	459'43	121'25	143'98
BDZHFP1	678'10	689'88	879'70	706'10
BDZHFP2	595'67	606'03	2700'80	691'02
BDZHFP3	695'34	743'24	713'86	840'15
Eptal.	540'0			

BASE	FB	OTG	M ^b	B ^c	TIEMPO TOTAL ^a (horas)
STO-4G	28	112	406	82.621	≈ 3'45
BDZM	56	148	1596	1.274.406	≈ 54'25
BDZHF	56	168	1596	1.274.406	≈ 54'25
BDZHFP1	68	180	2346	2.753.031	≈ 100
BDZHFP2	74	186	2775	3.851.700	≈ 164
BDZHFP3	104	216	5460	14.908.530	≈ 634

a) Valor estimado a partir de los datos de la tabla II-27

b) I. Monoeléctricas

c) I. Bielectricas.

PROPIEDADES TERMODINAMICAS ENCONTRADAS PARA EL DIMERO DE METANOL
 TEMPERATURA : 325 °k

PROPIEDAD	BASE BDZHF	EXPERIMENTAL
$\Delta H^{\circ a}$	-3'37	-3'22 ^d ; -3'3 ^e
$\Delta S^{\circ b}$	-	-16'50 ^d
$\Delta F^{\circ a}$	1'99	-
K_2^c	$4'57 \cdot 10^{-2}$	$3'62 \cdot 10^{-2 f}$

a) En kcal/mol

b) En cal/mol. °k

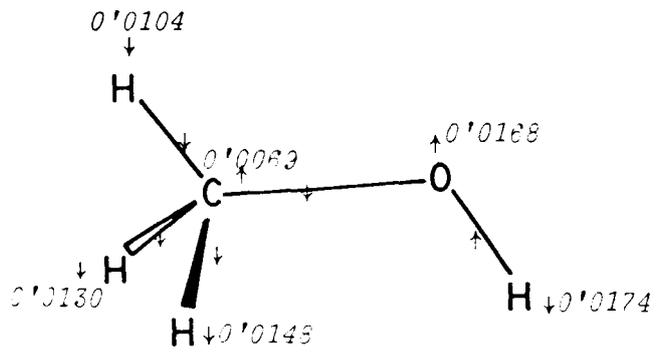
c) En atm⁻¹

d) Referencia 108

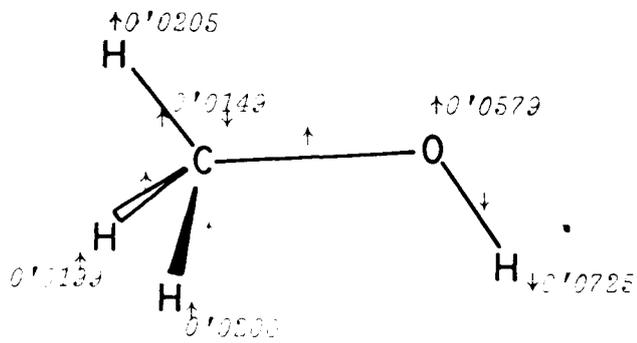
e) G.S. Kell, G.E. McLaurin; J.Chem.Phys., 51, 4345 (1969)

f) Obtenido por interpolación a partir de los datos proporcionados por Renner y col.¹¹⁰

ACEPTOR



DADOR



MOMENTO DIPOLAR INDUCIDO

$$\begin{aligned} \Delta\mu_x &= 0'3926 \text{ u.a.} = 1'00 \text{ Debyes (Dirección + x)} \\ \Delta\mu_y &= 0'1280 \text{ u.a.} = 0'33 \text{ Debyes (Dirección + y)} \\ \Delta\mu_z &= 0'0482 \text{ u.a.} = 0'12 \text{ Debyes (Dirección + z)} \end{aligned}$$

RESULTADOS AB INITIO PARA LA VIBRACION DEL
GRUPO OH EN EL DIMERO LINEAL DE METANOL. BASE BDZHF

	(OH) _D	OH ^e	(OH) _A
CAMPO ARMONICO			
K_{OH} (mdinas/cm)	8'87	9'29	9'10
ω (cm ⁻¹)	3986'38	4080'28	4037'04
A_{10}^I	24150'23	422'02	662'00
CAMPO ANARMONICO			
K_{sss}^b	-490'73	-417'07	-380'37
K_{ssss}^b	48'30	78'26	15'70
χ^c	154'09	42'49	110'85
ν_{10}^c	3678'20	3995'31	3815'34
ν_{20}	7047'02	7905'65	7408'99
A_{10}^{II}	26004'33	459'43	684'84
A_{10}^{III}	23311'17	121'25	641'50
A_{10}^{IV}	26300'13	143'98	672'46
A_{10}^d	19384'90	101'24	493'04

$$A_{OH}^I = 423'2627 \times 10^2 \sum_{\alpha} \left[\frac{\delta \mu_{\alpha}}{\partial Q_{OH}} \right]_0^2 \quad (\alpha=x,y,z)$$

$$A_{OH}^{II} = \frac{2N\pi \nu_{OH}}{3c^2 \cdot 2'303 \cdot \omega} \cdot \left[\begin{array}{c} 1 \\ 2 \end{array} \right]^{1/2} + \frac{k_{sss}^2}{h^2 \lambda} \cdot \frac{125\sqrt{2}}{48} \cdot \sum_{\alpha} \left[\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial Q_{OH}} \right]_0^2$$

$$\chi = \left[\frac{15}{4} \cdot \frac{k_{sss}^2}{h^2 c^2 \omega} - \frac{3}{2} \cdot \frac{k_{ssss}}{hc} \right]$$

$$A_{OH}^{II} = \frac{N \pi}{3c^2 2'303} \sum_{\alpha} \left[\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial Q_{OH}} \right]_0^2 + \frac{N h^2}{2'303 \cdot 768 \pi^3 c^4 \omega^2} \sum_{\alpha} \left[\frac{\partial^3 \mu_{\alpha}}{\partial Q_{OH}^3} \right]_0^2 +$$

$$+ \frac{N h}{24\pi c^3 \omega \cdot 2'303} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \left[\frac{\delta \mu_{\alpha}}{\partial Q_{OH}} \right]_0 \cdot \left[\frac{\delta^3 \mu_{\alpha}}{\partial Q_{OH}^3} \right]_0$$

$$\begin{aligned}
A_{OH}^{IV} = & \frac{2\pi N v_{OH}}{3c^2 \omega \cdot 2 \cdot 303} \left[\begin{matrix} 1 \\ - \\ 2 \end{matrix} \right]^{1/2} + \frac{125\sqrt{2}}{48} \cdot \frac{k_{sss}^2}{h^2 \lambda} \left[\sum_{\alpha} \left[\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial Q_{OH}} \right]_o \right]^2 + \\
& + \frac{N h v_{OH}}{24\pi c^3 \omega^2 \cdot 2 \cdot 303} \left[- \frac{13\sqrt{2}}{8} - 6 \right]^2 \cdot \frac{k_{sss}^2}{h^2 \lambda} \left[\sum_{\beta} \left[\frac{\delta^2 \mu_{\beta}}{\partial Q_{OH}^2} \right]_o \right] - \\
& - \frac{N \pi v_{OH}}{3c^2 \omega \cdot 2 \cdot 303} \left[\frac{h}{8\pi^2 c \omega} \right]^{1/2} \left[\begin{matrix} 1 \\ - \\ 2 \end{matrix} \right]^{1/2} + \frac{125\sqrt{2}}{48} \cdot \frac{k_{sss}^2}{h^2 \lambda} \cdot \left[\frac{13\sqrt{2}}{8} + \right. \\
& \left. + 6 \right] \frac{k_{sss}^2}{h^2 \lambda} \left[\sum_{\alpha} \sum_{\beta} \left[\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial Q_{OH}} \right]_o \cdot \left[\frac{\delta^2 \mu_{\beta}}{\delta Q_{OH}^2} \right]_o \right]
\end{aligned}$$