

Reg. 23185

UNIVERSIDAD DE BARCELONA

LA APROXIMACION TOPOLOGICA

EN EL CALCULO DE ORBITALES

MOLECULARES LOCALIZADOS.

Memoria presentada para  
optar al Grado de Doctor  
en Química por el Licen-  
ciado Juan Carlos Paniagua  
Valle



Barcelona, Octubre de 1983

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700280126

José Virgili Vinadé, Catedrático y  
Director del Departamento de Química Física de  
la Universidad de Barcelona,

CERTIFICA: Que el presente trabajo, titulado  
"LA APROXIMACION TOPOLOGICA EN EL  
CALCULO DE ORBITALES MOLECULARES  
LOCALIZADOS", ha sido realizada  
en este Departamento bajo la Di-  
rección del Prof. Dr. Luis María  
Tel Alberdi, y mi revisión final.  
Constituye la memoria de Tesis  
Doctoral del Licenciado en Cien-  
cias Químicas D. Juan Carlos Pa-  
niagua Valle, cuya presentación  
se autoriza.

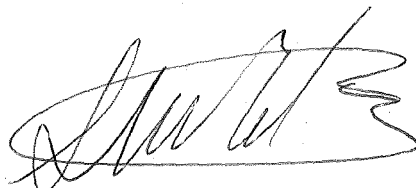
Barcelona, Octubre de 1983



Luis María Tel Alberdi, Profesor Agregado  
del Departamento de Química Física de la Univer-  
sidad de Salamanca y anteriormente de la de  
Barcelona,

CERTIFICA: Que el presente trabajo, titulado  
"LA APROXIMACION TOPOLOGICA EN EL  
CALCULO DE ORBITALES MOLECULARES  
LOCALIZADOS", ha sido realizado ba  
jo su dirección por el Licenciado  
en Ciencias Químicas D. Juan Carlos  
Paniagua Valle y constituye su me-  
moria de Tesis Doctoral.

Salamanca, Octubre de 1983



Deseo hacer constar mi especial agradecimiento al Dr. Luis María Tel, quien me transmitió su interés por la química cuántica en los primeros años de mi licenciatura y me ha guiado en mi posterior trabajo de investigación.

También deseo agradecer la ayuda y el constante aliento recibidos de mis compañeros, especialmente de Albert Moyano, con quien he sostenido largas y fructíferas discusiones de las cuales han surgido muchas de las ideas desarrolladas en el presente trabajo, y a Albert Solé, por su desinteresada ayuda en la resolución de todo tipo de problemas de origen informático.

Asimismo, quiero dejar constancia de mi reconocimiento al Laboratorio de Cálculo de la Universidad de Barcelona y al Centro de Cálculo de la Universidad Politécnica de Barcelona por los servicios de cálculo y graficación prestados y al Dr. Jaume Olivella por las facilidades que en todo momento me ha dado para utilizar programas puestos a punto por él.

Finalmente, deseo reconocer la no menos importante ayuda prestada por mi hermana y mi padre en la mecanografía del texto y la confección de las figuras, respectivamente.

Para la realización del presente trabajo he disfrutado de una beca de Formación de Personal Investigador del Ministerio de Educación y Ciencia durante los años 1978 a 1980.

## INDICE:

I. INTRODUCCION .....	1
II. METODOS DE LOCALIZACION .....	8
II.1. Criterios de localización .....	10
II.2. Localización de dos orbitales .....	14
II.3. Localización de más de dos orbitales .....	31
II.4. Degeneración continua frente a trans- formaciones unitarias entre dos orbitales	.32
II.5. Introducción de la aproximación ZDO .....	36
II.6. Separabilidad $\sigma$ - $\pi$ en la aproximación ZDO ..	44
II.6.1. Método de Trindle y Sinanoğlu .....	46
II.6.2. Método de Perkins y Stewart .....	57
II.7. Localización de sistemas $\pi$ .....	85
III. APLICACIONES Y RESULTADOS .....	108
III.1. Calidad del método topológico de locali- zación .....	110
III.2. Anulenos Hückel y Möbius .....	143
III.2.1. Capas cerradas .....	150
III.2.2. Capas abiertas .....	166
III.3. Orbitales localizados y estructuras de Kekulé .....	181
III.3.1. Localización intrínseca .....	183
III.3.2. Localización externa .....	190
III.4. Orbitales localizados y aromaticidad ....	257
III.5. Orbitales localizados y actividad can- cerígena .....	275
IV. CONCLUSIONES .....	286
V. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS .....	293

I. INTRODUCCION

Es bien sabido que cualquier función de onda que se exprese como determinante de Slater construido a partir de orbitales moleculares doblemente ocupados es invariante frente a transformaciones unitarias de dichos orbitales. En efecto, si

$$\Psi = \det(\Psi) \quad (\text{I-1})$$

con

$$\Psi \equiv \begin{bmatrix} \psi_{1\alpha}(1) & \dots & \psi_{n\alpha}(1) & \psi_{1\beta}(1) & \dots & \psi_{n\beta}(1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{1\alpha}(2n) & \dots & \psi_{n\alpha}(2n) & \psi_{1\beta}(2n) & \dots & \psi_{n\beta}(2n) \end{bmatrix}$$

$$y^* \quad \psi_i' = \sum_j^n \psi_j U_{ji}, \quad i=1, \dots, n$$

siendo  $U_{ji}$  los elementos de una matriz unitaria  $U$  de  $n \times n$ :

$$U^+ U = U U^+ = \mathbf{1}_{n \times n}, \quad (\text{I-2})$$

el determinante de Slater construido con los orbitales  $\{\psi_i', \dots, \psi_n'\}$  es, salvo una fase global, el mismo que el determinante (I-1):

\* Siempre que no se especifique el valor inicial del índice de un sumatorio se sobreentenderá que aquél es la unidad.

$$\Psi' = \Psi U'$$

con

$$U' = \begin{bmatrix} U & 0_{n \times n} \\ 0_{n \times n} & U \end{bmatrix}, \quad 0_{n \times n} \equiv \begin{bmatrix} 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 \end{bmatrix}$$

de donde

$$\begin{aligned} \det(\Psi') &= \det(\Psi) \det(U') = \\ &= \det(\Psi) (\det(U))^2 \end{aligned}$$

o bien

$$\Psi' = e^{i\beta} \Psi, \quad \beta \in [0, 2\pi) \quad (\text{I-3})$$

ya que, de acuerdo con (I-2),

$$\begin{aligned} 1 &= (\det(U))^* \det(U) = \\ &= |\det(U)|^2. \end{aligned}$$

Esta flexibilidad en la elección de los orbitales utilizados para construir determinantes de Slater proporciona diferentes imágenes de la estructura electrónica del sistema descrito que son equivalentes en lo que se refiere a la descripción global de la molécula:

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | \hat{A} | \Psi' \rangle &= e^{-i\beta} e^{i\beta} \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \\ &= \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle. \end{aligned}$$

para cualquier observable  $\hat{A}$ , de modo que  $\Psi$  y  $\Psi'$



producen la misma energía total, densidad electrónica total, etc. Aunque las posibilidades de elección son ilimitadas, en la práctica solo se utilizan dos tipos de orbitales: los canónicos y los localizados. Los primeros se caracterizan por ser funciones propias de algún hamiltoniano monoeléctrico efectivo y entre sus propiedades más interesantes están la de ser orbitales adaptados a la simetría de aquel hamiltoniano y la de satisfacer el teorema de Koopmans (1), cualidades que los hacen de especial utilidad en aplicaciones espectroscópicas. Los orbitales localizados, en cambio, constituyen una representación alternativa de la distribución electrónica en la que el grado de "concentración" espacial de cada orbital y la "separación" entre cada dos orbitales son máximos. Existen diversas maneras de cuantificar estas dos magnitudes (concentración y separación), que dan lugar a distintos criterios de localización. Estos se pueden clasificar en dos grandes grupos: los externos, en los que se prefija de antemano la zona de la molécula en la que se obtendrá cada orbital localizado, y los intrínsecos, en los que no se efectúa tal asignación previa y la disposición de los orbitales localizados surge como resultado del proceso de cálculo. Los orbitales localizados se caracterizan por su elevado grado de transferibilidad entre sistemas que tienen alguna parte en común, como es el caso de moléculas con un mismo grupo funcional o un enlace de similares características. De hecho, podríamos decir que los orbitales canónicos son aproximadamente transferibles entre diferentes estados electrónicos o incluso entre diferentes estados de ionización de una misma molécula, en tanto que los localizados son aproximadamente transferibles de molécula a molécula. Estos últimos son, por tanto, adecuados para estudiar las características electrónicas de grupos fun-

cionales, enlaces, pares no enlazantes, etc. Por otra parte, los orbitales localizados proporcionan una imagen de la estructura electrónica molecular en función de enlaces y pares no enlazantes estrechamente relacionada con las estructuras de Lewis, de tanta utilidad en muchos campos de la química, desde la nomenclatura e identificación de compuestos hasta la síntesis orgánica. A su vez, dicha imagen proporciona un nexo de unión entre el método de orbitales moleculares y el de enlace-valencia. Finalmente, la concentración y separación de los orbitales localizados hace que presenten un elevado grado de correlación intraorbital en relación con la interorbital, resultando, por ello, idóneos como punto de partida para mejorar la aproximación orbital.

La determinación de los orbitales localizados puede hacerse de dos maneras:

i) introduciendo las condiciones que los definen en el procedimiento de cálculo de los orbitales asociados al operador monoeléctrico efectivo que caracteriza al sistema considerado, o

ii) calculando previamente los orbitales canónicos como funciones propias de dicho operador y determinando después la transformación que relaciona a aquellos orbitales con los localizados.

Este último es, sin duda, el modo de proceder más usual, debido a que no es, en general, más costoso que el primero y permite hacer uso de los métodos bien conocidos de cálculo de orbitales canónicos, quedando por resolver únicamente la segunda fase del problema, que se conoce con el nombre de "proceso de localización".

En el presente trabajo nos limitaremos a considerar procedimientos del segundo tipo, es decir, métodos

de localización de orbitales. En lo que a criterios de localización se refiere, nos ocuparemos principalmente de los intrínsecos, si bien introduciremos también un criterio externo en relación con el estudio de sistemas  $\Pi$ . Aunque prácticamente todo lo publicado hasta el momento sobre localización de orbitales se ha restringido a orbitales reales y transformaciones ortogonales, procederemos a desarrollar un algoritmo de localización en el campo complejo, lo cual consideramos de fundamental interés por dos razones principalmente:

i) en primer lugar, no se ha demostrado que los orbitales localizados hayan de ser necesariamente reales, ni siquiera en el caso de que lo sean los orbitales de partida. Esto abre la posibilidad de que sea preciso, en general, utilizar transformaciones unitarias complejas para obtener los orbitales que constituyen el máximo absoluto del grado de localización dentro del espacio complejo engendrado por los orbitales canónicos.

ii) En segundo lugar, la existencia de estructuras cuya matriz hamiltoniana monoeléctronica efectiva es necesariamente compleja, como son las estructuras de referencia acíclicas introducidas para la definición de la energía de resonancia topológica (2), exige disponer de un método de localización aplicable a orbitales complejos.

En lo que a aplicaciones se refiere, nos dedicaremos fundamentalmente al estudio de sistemas  $\Pi$  de moléculas conjugadas planas, previa discusión de las condiciones bajo las cuales la localización de todos los orbitales ocupados conduce a estructuras con separación  $\sigma-\pi$ . Entre los métodos de cálculo de orbitales canónicos para sistemas  $\Pi$  gozan de especial popularidad los que utilizan la topología molecular como única in-

formación y, en particular, el método de Hückel. Sin embargo, los métodos de localización disponibles implican un grado de sofisticación considerablemente superior y no pueden ser aplicados al nivel de la aproximación topológica. Por ello, hemos desarrollado procedimientos simplificados de localización que, si bien se inspiran en otros previamente establecidos, permiten la determinación de orbitales localizados sin necesidad de efectuar ningún cálculo de integrales. Tales métodos serán especialmente adecuados para localizar orbitales calculados a nivel topológico pero, de hecho, la supresión del cálculo de integrales los hace compatibles con cualquier nivel de aproximación.

El interés que suscita la localización de orbitales  $\pi$  se debe a que las peculiares características de éstos los hacen más ricos que los orbitales  $\sigma$  en información relativa a características particulares de cada molécula. Por ejemplo, la aromaticidad de una molécula se traduce en un considerable grado de deslocalización en sus orbitales localizados  $\pi$ , lo cual puede servir de base para cuantificar no solo la propia aromaticidad, sino también las contribuciones a la misma por parte de diferentes regiones de la molécula (aromaticidad local). Junto con éste, consideraremos otros aspectos de los orbitales localizados  $\pi$ , como son su relación con las estructuras de Kekulé de la molécula, punto que exigirá la utilización de criterios tanto intrínsecos como externos, el paralelismo entre sistemas con topologías Hückel y Möbius (3) y la relación entre la deslocalización de determinados orbitales localizados y la actividad cancerígena de la molécula.

## II. METODOS DE LOCALIZACION

En esta parte del trabajo desarrollaremos un procedimiento general para localizar orbitales en el campo complejo, tratamiento que nos permitirá establecer las condiciones bajo las cuales está justificada la restricción al campo real, implícita en los métodos de localización utilizados hasta el momento. Tras un análisis del problema de las indeterminaciones en la localización de pares de orbitales (degeneración continua), estudiaremos las implicaciones de la aproximación ZDO en el proceso de localización y, en particular, en la forma de los orbitales localizados correspondientes a enlaces múltiples ( $\sigma$ - $\pi$  vs. enlaces banana). Finalmente procederemos a desarrollar criterios de localización para orbitales  $\pi$  basados en la topología molecular. Aunque nuestro interés se centra esencialmente en dicho tipo de orbitales, veremos también que los criterios topológicos admiten una extensión trivial para la localización de todos los orbitales ocupados ( $\sigma$  y  $\pi$ ).

## II.1. CRITERIOS DE LOCALIZACION

De acuerdo con la mayor parte de los criterios de localización, los orbitales localizados en el espacio engendrado por un conjunto ortonormal de orbitales  $\{\psi_1, \dots, \psi_m\}$  se definen como la base ortonormal de dicho espacio que hace máxima una determinada suma de localización. Esta es una función real de cada conjunto de orbitales  $\{\psi_1, \dots, \psi_m\}$  de aquel espacio que se define del siguiente modo:

$$S \equiv \sum_i^m [\psi_i^* \psi_i | \psi_i^* \psi_i] \quad (\text{II-1})$$

donde, para los criterios de localización intrínseca,

$$[g|h] \equiv \iint g(\vec{r}_1) f(\vec{r}_2) h(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II-2})$$

es decir:

$$[\psi_i^* \psi_j | \psi_k^* \psi_l] = \iint \psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_1) f(\vec{r}_2) \psi_k^*(\vec{r}_2) \psi_l(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II-3})$$

siendo  $f(\vec{r}_{12})$  una función de  $\vec{r}_{12} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ , simétrica respecto de la permutación de las coordenadas de los electrones 1 y 2, cuya definición depende del criterio adoptado. Para los tres criterios de localización intrínseca más extendidos se tiene:

i) criterio de Edmiston y Ruedenberg (4):

$$f_{ER}(\vec{r}_{12}) = r_{12}^{-1}$$

ii) criterio de Foster y Boys (5,6):

(II-4)

$$f_{FB}(\vec{r}_{12}) = -r_{12}^2$$

iii) criterio de von Niessen (7):

$$f_{VN}(\vec{r}_{12}) = \delta(\vec{r}_{12})$$

En el primer caso las integrales (II-3) son del mismo tipo que las integrales de repulsión electrónica y de intercambio que aparecen en el método de Hartree-Fock. En particular, los términos  $[\psi_i^* \psi_i | \psi_i^* \psi_i]$  que intervienen en la definición de S (ec. (II-1)) son integrales de repulsión entre dos densidades de carga idénticas a la asociada al orbital  $\psi_i$ , por lo cual al criterio de Edmiston y Ruedenberg se le conoce también como "criterio de maximización de las autorrepulsiones".

En el criterio de Boys las integrales (II-3) no intervienen en el método de cálculo de los orbitales canónicos y deberían calcularse independientemente. No obstante, existe una forma alternativa de expresar este criterio en la que las integrales bielectrónicas (II-3) se sustituyen por productos de integrales monoeléctricas, lo que supone una importante reducción en el número de integrales que deben calcularse para llevar a cabo el proceso de localización. En efecto, se puede demostrar (6) que la substitución de  $f(\vec{r}_{12})$  en (II-3) por  $\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2$ :



$$\begin{aligned}
 [\psi_i^* \psi_j | \psi_k^* \psi_e]_{FB'} &= \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \vec{r}_1 \psi_j(\vec{r}_1) d\vec{a} \cdot \int \psi_k^*(\vec{r}_2) \vec{r}_2 \psi_e(\vec{r}_2) d\vec{z}_2 = \\
 &= \langle \psi_i | \hat{r} | \psi_j \rangle \cdot \langle \psi_k | \hat{r} | \psi_e \rangle \quad (II-5)
 \end{aligned}$$

conduce a una suma de localización:

$$S_{FB'} = \sum_i^n |\langle \psi_i | \hat{r} | \psi_i \rangle|^2$$

cuya maximización es equivalente a la de la suma  $S_{FB}$  obtenida tomando  $f_{FB}(\vec{r}_{12}) = -r_{12}^2$ . Por lo tanto, los orbitales localizados según el criterio de Boys se pueden definir como aquéllos que maximizan la suma de los cuadrados de las distancias de los centroides de los orbitales a un origen definido arbitrariamente.

En el criterio de von Niessen, por último, las integrales (II-3) son siempre monoelectrónicas:

$$\begin{aligned}
 [\psi_i^* \psi_j | \psi_k^* \psi_e]_{vN} &= \iint \psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_1) \bar{o}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) \psi_k^*(\vec{r}_2) \psi_e(\vec{r}_2) d\vec{a} d\vec{z}_2 = \\
 &= \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_1) \psi_k^*(\vec{r}_1) \psi_e(\vec{r}_1) d\vec{a} = \\
 &= \langle \psi_i \psi_k | \psi_j \psi_e \rangle \quad (II-6)
 \end{aligned}$$

y cada término de la suma de localización es la integral de autorrecubrimiento de la densidad de probabilidad asociada a un orbital. Por esta razón se conoce a este criterio con el nombre de "criterio

de localización de densidades".

De acuerdo con la forma general en que hemos definido los orbitales localizados, éstos estarán relacionados con cualquier otra base ortonormal de su espacio mediante una transformación unitaria y, por lo tanto, el proceso de localización de unos orbitales de partida se reducirá a determinar la transformación unitaria que liga a éstos con los localizados. En general, esta transformación no se puede determinar directamente y debe recurrirse a un procedimiento iterativo basado en la resolución exacta del caso más simple: la localización de un par de orbitales. Edmiston y Ruedenberg (4) propusieron un algoritmo para resolver este problema en el caso de que los dos orbitales sean reales y considerando solamente transformaciones ortogonales, de modo que se obtengan necesariamente orbitales localizados también reales. A continuación presentaremos una generalización de dicho algoritmo al caso de orbitales complejos y transformaciones unitarias, la cual nos permitirá delimitar la aplicabilidad del algoritmo real de Edmiston y Ruedenberg.

## II.2. LOCALIZACION DE DOS ORBITALES

Sean  $\{\varphi_i, \varphi_j\}$  los orbitales ortonormales de partida y  $\{\psi_i, \psi_j\}$  los correspondientes orbitales localizados, relacionados con aquéllos mediante la transformación unitaria de matriz  $U$  :

$$(\psi_i \ \psi_j) = (\varphi_i \ \varphi_j) \begin{pmatrix} u_{ii} & u_{ij} \\ u_{ji} & u_{jj} \end{pmatrix} \quad (\text{II-7})$$

Aunque una matriz compleja de  $2 \times 2$  tiene, en general, ocho parámetros reales independientes, la condición de unitariedad de la transformación  $U$  implica (8) la invarianza frente a la misma de la forma cuadrática

$$\varphi_i \varphi_i^* + \varphi_j \varphi_j^*$$

de lo cual se deducen cuatro ecuaciones reales que ligan a los elementos de  $U$  :

$$\psi_i \psi_i^* + \psi_j \psi_j^* = \varphi_i \varphi_i^* + \varphi_j \varphi_j^* \quad \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} (u_{ii} \varphi_i + u_{ji} \varphi_j)(u_{ii}^* \varphi_i^* + u_{ji}^* \varphi_j^*) + (u_{ij} \varphi_i + u_{jj} \varphi_j)(u_{ij}^* \varphi_i^* + u_{jj}^* \varphi_j^*) = \\ = \varphi_i \varphi_i^* + \varphi_j \varphi_j^* \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (u_{ii} u_{ii}^* + u_{ij} u_{ij}^* - 1) \varphi_i \varphi_i^* + (u_{ji} u_{ji}^* + u_{jj} u_{jj}^* - 1) \varphi_j \varphi_j^* + \\ + (u_{ii} u_{ji}^* + u_{ij} u_{jj}^*) \varphi_i \varphi_j^* + (u_{ji} u_{ii}^* + u_{jj} u_{ij}^*) \varphi_j \varphi_i^* = 0 \end{aligned}$$

y, como esto ha de cumplirse para cualquier par de orbitales  $\{\psi_i, \psi_j\}$  ,

$$\begin{aligned} U_{ii}U_{ii}^* + U_{ij}U_{ij}^* &= 1 \\ U_{ji}U_{ji}^* + U_{jj}U_{jj}^* &= 1 \\ \text{Re}(U_{ii}U_{ji}^* + U_{ij}U_{jj}^*) &= 0 \\ \text{Im}(U_{ii}U_{ji}^* + U_{ij}U_{jj}^*) &= 0 \end{aligned} .$$

Estas ecuaciones reducen a cuatro el número de parámetros reales independientes de la transformación  $U$  y, utilizando tales ecuaciones, se demuestra (9) que la matriz unitaria de dimensión 2 más general puede expresarse de la forma

$$U = \begin{pmatrix} \cos\theta e^{i\alpha} & -\text{sen}\theta e^{i\gamma} \\ \text{sen}\theta e^{i(\beta-\gamma)} & \cos\theta e^{i(\beta-\alpha)} \end{pmatrix} \quad (\text{II-8})$$

Introduciendo esta expresión en la ecuación matricial (II-7) obtenemos

$$\left. \begin{aligned} \psi_i &= \psi_i \cos\theta e^{i\alpha} + \psi_j \text{sen}\theta e^{i(\beta-\gamma)} \\ \psi_j &= -\psi_i \text{sen}\theta e^{i\gamma} + \psi_j \cos\theta e^{i(\beta-\alpha)} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-9})$$

donde los parámetros  $\alpha, \beta, \gamma$  y  $\theta$  han de tomar los valores adecuados para que la suma de localización de  $\psi_i$  y  $\psi_j$  :

$$S(\psi_i, \psi_j) = [\psi_i^* \psi_i | \psi_i^* \psi_i] + [\psi_j^* \psi_j | \psi_j^* \psi_j] \quad (\text{II-10})$$

sea máxima.

Substituyamos las ecuaciones (II-9) en (II-10):

$$\begin{aligned}
 S(\psi_i, \psi_j) &= \left[ (\psi_i^* \cos \theta e^{-i\alpha} + \psi_j^* \operatorname{sen} \theta e^{-i(\beta-\gamma)}) (\psi_i \cos \theta e^{i\alpha} + \psi_j \operatorname{sen} \theta e^{i(\beta-\gamma)}) \Big| \text{idem} \right] \\
 &\quad + \left[ (-\psi_i^* \operatorname{sen} \theta e^{-i\gamma} + \psi_j^* \cos \theta e^{-i(\beta-\alpha)}) (-\psi_i \operatorname{sen} \theta e^{i\gamma} + \psi_j \cos \theta e^{i(\beta-\alpha)}) \Big| \text{idem} \right] \\
 &= \left[ \psi_i^* \psi_i \cos^2 \theta + \psi_j^* \psi_j \operatorname{sen}^2 \theta + \psi_i^* \psi_j \operatorname{sen} \theta \cos \theta e^{i(\beta-\gamma-\alpha)} + \psi_j^* \psi_i \operatorname{sen} \theta \cos \theta e^{-i(\beta-\gamma-\alpha)} \Big| \text{idem} \right] \\
 &\quad + \left[ \psi_i^* \psi_i \operatorname{sen}^2 \theta + \psi_j^* \psi_j \cos^2 \theta - \psi_i^* \psi_j \operatorname{sen} \theta \cos \theta e^{i(\beta-\gamma-\alpha)} - \psi_j^* \psi_i \operatorname{sen} \theta \cos \theta e^{-i(\beta-\gamma-\alpha)} \Big| \text{idem} \right]
 \end{aligned}$$

donde

$$[g | \text{idem}] \equiv [g | g] .$$

Introduciendo el parámetro

$$\delta \equiv \beta - \gamma - \alpha \quad (\text{II-11})$$

y teniendo en cuenta que, de acuerdo con (II-2),

$$[g | h] = [h | g]$$

se obtiene

$$\begin{aligned}
S(\psi_i, \psi_j) &= [\psi_i^* \psi_i | \psi_i^* \psi_i] (\cos^4 \theta + \sin^4 \theta) \\
&+ [\psi_j^* \psi_j | \psi_j^* \psi_j] (\cos^4 \theta + \sin^4 \theta) \\
&+ 2 [\psi_i^* \psi_i | \psi_i^* \psi_j] \sin^2 \theta \cos^2 \theta e^{i2\delta} \\
&+ 2 [\psi_j^* \psi_j | \psi_j^* \psi_i] \sin^2 \theta \cos^2 \theta e^{-i2\delta} \\
&+ 4 [\psi_i^* \psi_i | \psi_j^* \psi_j] \sin^2 \theta \cos^2 \theta \\
&+ 2 [\psi_i^* \psi_i | \psi_i^* \psi_j] (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) \sin \theta \cos \theta e^{i\delta} \\
&+ 2 [\psi_i^* \psi_i | \psi_j^* \psi_i] (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) \sin \theta \cos \theta e^{-i\delta} \\
&+ 2 [\psi_j^* \psi_j | \psi_i^* \psi_j] (\sin^2 \theta - \cos^2 \theta) \sin \theta \cos \theta e^{i\delta} \\
&+ 2 [\psi_j^* \psi_j | \psi_j^* \psi_i] (\sin^2 \theta - \cos^2 \theta) \sin \theta \cos \theta e^{-i\delta} \\
&+ 4 [\psi_i^* \psi_j | \psi_j^* \psi_i] \sin^2 \theta \cos^2 \theta .
\end{aligned}$$

Utilizando las relaciones

$$\begin{aligned}
4 \sin^2 \theta \cos^2 \theta &= \sin^2 2\theta = \\
&= \frac{1}{2} (1 - \cos 4\theta)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\cos^4 \theta + \sin^4 \theta &= (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta)^2 - 2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta = \\
&= 1 - \frac{1}{4} (1 - \cos 4\theta) \quad \text{(II-12)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
4 (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) \sin \theta \cos \theta &= 2 \sin 2\theta \cos 2\theta = \sin 4\theta \\
&\quad \text{(II-13)}
\end{aligned}$$

y reagrupando términos:

$$\begin{aligned}
S(\psi_i, \psi_j) &= ([\psi_i^* \psi_i | \psi_i^* \psi_i] + [\psi_j^* \psi_j | \psi_j^* \psi_j]) \left\{ 1 - \frac{1}{4} (1 - \cos 4\theta) \right\} + \\
&+ \left\{ \operatorname{Re}([\psi_i^* \psi_j | \psi_i^* \psi_j] e^{i2\delta}) + [\psi_i^* \psi_i | \psi_j^* \psi_j] + [\psi_i^* \psi_j | \psi_j^* \psi_i] \right\} \times \\
&\quad \times \frac{1}{2} (1 - \cos 4\theta) + \\
&+ \operatorname{Re} \left\{ ([\psi_i^* \psi_i | \psi_j^* \psi_j] - [\psi_j^* \psi_j | \psi_i^* \psi_i]) e^{i\delta} \right\} \operatorname{sen} 4\theta .
\end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que la expresión (II-3) es distributiva respecto de la suma de orbitales e introduciendo  $S(\psi_i, \psi_j)$ :

$$\begin{aligned}
S(\psi_i, \psi_j) &= S(\psi_i, \psi_j) + \\
&+ (1 - \cos 4\theta) \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{Re}([\psi_i^* \psi_j | \psi_i^* \psi_j] e^{i2\delta}) + [\psi_i^* \psi_i | \psi_j^* \psi_j] - \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2} [\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j | \psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j] \right\} + \\
&+ \operatorname{sen} 4\theta \operatorname{Re}([\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j | \psi_i^* \psi_j] e^{i\delta})
\end{aligned}$$

y, definiendo los parámetros reales  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$  y  $\rho_{ij}$  mediante las ecuaciones:

$$\begin{aligned}
A_{ij} &\equiv \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{Re}([\psi_i^* \psi_j | \psi_i^* \psi_j] e^{i2\delta}) + [\psi_i^* \psi_i | \psi_j^* \psi_j] \right\} - \\
&\quad - \frac{1}{4} [\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j | \psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j] \quad \text{(II-14)}
\end{aligned}$$

$$B_{ij} \equiv \operatorname{Re}([\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j | \psi_i^* \psi_j] e^{i\delta}) \quad \text{(II-15)}$$

$$\operatorname{sen} 4\rho_{ij} \equiv B_{ij} / (A_{ij}^2 + B_{ij}^2)^{1/2} \quad \text{(II-16)}$$

$$\cos 4 \rho_{ij} \equiv -A_{ij} / (A_{ij}^2 + B_{ij}^2)^{1/2} \quad (\text{II-17})$$

obtenemos finalmente,

$$\begin{aligned} S(\psi_i, \psi_j) &= S(\varphi_i, \varphi_j) + A_{ij} - A_{ij} \cos 4\theta + B_{ij} \sin 4\theta = \\ &= S(\varphi_i, \varphi_j) + A_{ij} + (A_{ij}^2 + B_{ij}^2)^{1/2} (\cos 4\theta \cos 4\rho_{12} + \sin 4\theta \sin 4\rho_{12}) \\ &= S(\varphi_i, \varphi_j) + A_{ij} + (A_{ij}^2 + B_{ij}^2)^{1/2} \cos 4(\theta - \rho_{12}), \end{aligned} \quad (\text{II-18})$$

es decir,

$$\begin{aligned} \Delta S_{ij} &\equiv S(\psi_i, \psi_j) - S(\varphi_i, \varphi_j) = \\ &= A_{ij} + (A_{ij}^2 + B_{ij}^2)^{1/2} \cos 4(\theta - \rho_{ij}). \end{aligned} \quad (\text{II-19})$$

Es importante observar que, en esta ecuación,  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$  y  $\rho_{ij}$  son funciones de  $\delta$  y, por lo tanto,  $\Delta S_{ij}$  se debe maximizar respecto de  $\theta$  y  $\delta$  simultáneamente:

$$\left( \frac{\partial \Delta S_{ij}}{\partial \theta} \right)_{(\theta_{\max}, \delta_{\max})} = 0 \quad (\text{II-20})$$

$$\left( \frac{\partial \Delta S_{ij}}{\partial \delta} \right)_{(\theta_{\max}, \delta_{\max})} = 0 \quad (\text{II-21})$$

La primera de estas ecuaciones tiene solución trivial:



$$\text{sen}4(\theta - \rho_{ij}) = 0 \Rightarrow \theta = \rho_{ij} + k \frac{\pi}{4}, \quad k = 0, 1, \dots, 7$$

correspondiendo los máximos a los valores pares de  $k$ :

$$\theta_{\max} = \rho_{ij} + k' \frac{\pi}{2}, \quad k' = 0, 1, 2, 3. \quad (\text{II-22})$$

La expresión de  $(\partial \Delta S_{ij} / \partial \delta)$  se obtiene fácilmente partiendo de (II-18):

$$\frac{\partial \Delta S_{ij}}{\partial \delta} = (1 - \cos 4\theta) \frac{\partial A_{ij}}{\partial \delta} + \text{sen} 4\theta \frac{\partial B_{ij}}{\partial \delta} \quad (\text{II-23})$$

y derivando las expresiones (II-14) y (II-15):

$$\begin{aligned} \frac{\partial A_{ij}}{\partial \delta} &= \text{Re} \left\{ [\psi_i^* \psi_i | \psi_i^* \psi_i] e^{i(2\delta + \frac{\pi}{2})} \right\} = \\ &= -\text{Im} \left\{ [\psi_i^* \psi_i | \psi_i^* \psi_i] e^{i2\delta} \right\} \end{aligned} \quad (\text{II-24})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial B_{ij}}{\partial \delta} &= \text{Re} \left\{ [\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j | \psi_i^* \psi_i] e^{i(\delta + \frac{\pi}{2})} \right\} = \\ &= -\text{Im} \left\{ [\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j | \psi_i^* \psi_i] e^{i\delta} \right\} \end{aligned}$$

Introduciendo el valor obtenido anteriormente para  $\theta_{\max}$  (ecuación (II-22)):

$$\left( \frac{\partial \Delta S_{ij}}{\partial \delta} \right)_{\theta_{\max}, \delta} = (1 - \cos 4\rho_{ij}) \text{Im} \left( [\psi_i^* \psi_i | \psi_i^* \psi_i] e^{i2\delta} \right) +$$

$$+ \operatorname{sen} 4 \rho_{ij} \operatorname{Im} \left( [\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j | \psi_i^* \psi_j] e^{i\delta} \right)$$

con lo que la ec. (II-21) se traducirá en

$$\begin{aligned} (1 - \cos 4 \rho_{ij})_{\delta_{\max}} \operatorname{Im} \left( [\psi_i^* \psi_j | \psi_i^* \psi_j] e^{i2\delta_{\max}} \right) + \\ + (\operatorname{sen} 4 \rho_{ij})_{\delta_{\max}} \operatorname{Im} \left( [\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j | \psi_i^* \psi_j] e^{i\delta_{\max}} \right) = 0 \end{aligned} \quad (\text{II-25})$$

Introduciendo las ecs. (II-14) a (II-17) y suponiendo que  $A_{ij}$  y  $B_{ij}$  no se anulan simultáneamente\*, la ec. (II-25), multiplicada por  $(A_{ij}^2 + B_{ij}^2)^{\frac{1}{2}}$ , se reduce a

$$\begin{aligned} \left\{ 1 + \frac{1}{2} (\operatorname{Re}(a) + [\psi_i^* \psi_j | \psi_j^* \psi_i]) - \frac{1}{4} [\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j | \psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j] \right\} \operatorname{Im}(a) + \\ + \operatorname{Re}(b) \operatorname{Im}(b) = 0 \end{aligned}$$

donde

$$a \equiv [\psi_i^* \psi_j | \psi_i^* \psi_j] e^{i2\delta_{\max}}$$

$$b \equiv [\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j | \psi_i^* \psi_j] e^{i\delta_{\max}}$$

Utilizando la relación

$$\operatorname{Re}(a) \operatorname{Im}(a) = \frac{1}{2} \operatorname{Im}(a^2)$$

---

\* En la sección II.4 veremos que si  $A_{ij} = B_{ij} = 0$ ,  $(\Delta S_{ij}) = 0$  para cualquier valor de  $\delta$  y, por lo tanto,  $\delta_{\max}$  queda indeterminado.

obtenemos

$$\left(1 + \frac{1}{2} [\psi_i^* \psi_i | \psi_j^* \psi_j] - \frac{1}{4} [\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j | \psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j]\right) \text{Im}(a) + \\ + \frac{1}{4} \text{Im}(a^2) + \frac{1}{2} \text{Im}(b^2) = 0$$

es decir,

$$\left(1 + \frac{1}{2} [\psi_i^* \psi_j | \psi_j^* \psi_i] - \frac{1}{4} [\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j | \psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j]\right) \\ \left(\text{Re}[\psi_i^* \psi_j | \psi_j^* \psi_i] \sin 2\delta_{\max} + \text{Im}[\psi_i^* \psi_j | \psi_j^* \psi_i] \cos 2\delta_{\max}\right) \\ + \frac{1}{4} \left(\text{Re}[\psi_i^* \psi_j | \psi_j^* \psi_i]^2 2 \sin 2\delta_{\max} \cos 2\delta_{\max} + \text{Im}[\psi_i^* \psi_j | \psi_j^* \psi_i]^2 (\cos^2 2\delta_{\max} - \sin^2 2\delta_{\max})\right) \\ + \frac{1}{2} \left(\text{Re}[\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j | \psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j]^2 \sin 2\delta_{\max} + \text{Im}[\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j | \psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j]^2 \cos 2\delta_{\max}\right) \\ = 0 \quad (\text{II-26})$$

donde hemos desarrollado  $\sin 4\delta_{\max}$  y  $\cos 4\delta_{\max}$  en función de  $\sin 2\delta_{\max}$  y  $\cos 2\delta_{\max}$ .

La ec. (II-26), junto con la relación

$$\sin^2 2\delta_{\max} + \cos^2 2\delta_{\max} = 1$$

determinan los valores del parámetro  $\delta$  que corresponden a puntos estacionarios de  $\Delta S_{ij}$  (ec. (II-21)). De estos puntos solamente constituirán máximos relativos aquéllos para los cuales sea definida negativa la matriz Hessiana de  $\Delta S_{ij}(\theta, \delta)$ . Una condición necesaria

y suficiente para que esto ocurra es que los menores principales de orden 1 y 2 de dicha matriz sean negativo y positivo, respectivamente (10):

$$(\Delta_I)_{\max} = \left( \frac{\partial^2 \Delta S_{ij}}{\partial \theta^2} \right)_{\max} < 0$$

$$(\Delta_{II})_{\max} = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \Delta S_{ij}}{\partial \theta^2} & \frac{\partial^2 \Delta S_{ij}}{\partial \theta \partial \delta} \\ \frac{\partial^2 \Delta S_{ij}}{\partial \theta \partial \delta} & \frac{\partial^2 \Delta S_{ij}}{\partial \delta^2} \end{vmatrix} > 0$$

La primera de estas inecuaciones queda satisfecha por la forma en que hemos seleccionado las soluciones de la ec. (II-20) (véase (II-22)):

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial^2 \Delta S_{ij}}{\partial \theta^2} \right)_{\theta_{\max}, \delta_{\max}} &= -16 \left\{ (A_{ij}^2 + B_{ij}^2)^{\frac{1}{2}} \cos 4(\theta_{\max} - \rho_{ij}) \right\}_{\delta_{\max}} = \\ &= -16 \left\{ (A_{ij}^2 + B_{ij}^2)^{\frac{1}{2}} \right\}_{\delta_{\max}} \stackrel{*}{\leq} 0 \quad (\text{II-27}) \end{aligned}$$

---

\* El caso  $\left( \frac{\partial^2 \Delta S_{ij}}{\partial \theta^2} \right)_{\theta_{\max}, \delta_{\max}} = 0$  será discutido más adelante (sección II.4)

Para verificar la segunda relación se requieren las demás derivadas segundas de  $\Delta S_{ij}$ :

$$\frac{\partial^2 \Delta S_{ij}}{\partial \theta \partial \delta} = 4 \operatorname{sen} 4\theta \frac{\partial A_{ij}}{\partial \delta} + 4 \cos 4\theta \frac{\partial B_{ij}}{\partial \delta} \quad (\text{II-28})$$

$$\frac{\partial^2 \Delta S_{ij}}{\partial \delta^2} = (1 - \cos 4\theta) \frac{\partial^2 A_{ij}}{\partial \delta^2} + \operatorname{sen} 4\theta \frac{\partial^2 B_{ij}}{\partial \delta^2} \quad (\text{II-29})$$

donde  $\frac{\partial A_{ij}}{\partial \delta}$  y  $\frac{\partial B_{ij}}{\partial \delta}$  vienen dados por las ecs. (II-24),  
y

$$\frac{\partial^2 A_{ij}}{\partial \delta^2} = -2 \operatorname{Re} \left\{ [\psi_i^* \psi_j | \psi_i^* \psi_j] e^{i2\delta} \right\}$$

$$\frac{\partial^2 B_{ij}}{\partial \delta^2} = -\operatorname{Re} \left\{ [\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j | \psi_i \psi_j] e^{i\delta} \right\}$$

El valor que toma la función  $\Delta S_{ij}$  en el punto  $(\theta_{\max}, \delta_{\max})$ , es decir, el valor del máximo incremento en la suma de localización para transformaciones unitarias del par de orbitales de partida será (ecs. (II-16) y (II-19)):

$$(\Delta S_{ij})_{\max} = \left\{ A_{ij} + (A_{ij}^2 + B_{ij}^2)^{1/2} \right\}_{\delta_{\max}} \quad (\text{II-30})$$

Una vez determinados  $\theta_{\max}$  y  $\delta_{\max}$ , la matriz de transformación buscada (ec. (II-8)) queda determinada salvo dos parámetros independientes, por ejemplo  $\beta$  y  $\gamma$ , (ec. (II-11)):

$$\begin{aligned}\theta &= \theta_{\max} \\ \alpha &= \delta_{\max} - \beta - \gamma \\ \beta &= \text{arbitrario} \\ \gamma &= \text{"}\end{aligned}$$

Como el valor de estos dos parámetros no afecta al incremento en la suma de localización (ecs. (II-19) y (II-14) a (II-17)) podemos tomar, sin pérdida de generalidad,

$$\beta = \gamma = 0$$

con lo que la matriz que localiza los orbitales  $\psi_i$  y  $\psi_j$  se reducirá a

$$\left( \begin{array}{cc} \cos\theta_{\max} e^{i\delta_{\max}} & -\text{sen}\theta_{\max} \\ \text{sen}\theta_{\max} & \cos\theta_{\max} e^{-i\delta_{\max}} \end{array} \right) \quad (\text{II-31})$$

es decir, las ecuaciones de transformación (II-9) tomarán la forma:

$$\left. \begin{aligned}\psi_i &= \psi_i \cos\theta_{\max} e^{i\delta_{\max}} + \psi_j \text{sen}\theta_{\max} \\ \psi_j &= -\psi_i \text{sen}\theta_{\max} + \psi_j \cos\theta_{\max} e^{-i\delta_{\max}}\end{aligned} \right\} \quad (\text{II-32})$$

Para determinar la matriz (II-31) se puede utilizar la ecuación (II-12):

$$\cos^4 \rho_{ij} + (1 - \cos^2 \rho_{ij})^2 = 1 - \frac{1}{4} (1 - \cos 4\rho_{ij})$$

$$\cos^4 \rho_{ij} - \cos^2 \rho_{ij} + \frac{1}{8} (1 - \cos 4\rho_{ij}) = 0$$

$$\cos^2 \rho_{ij} = \frac{1 \pm (1 - \frac{1}{2} (1 - \cos 4\rho_{ij}))^{\frac{1}{2}}}{2} =$$

$$= \frac{1}{2} \left( 1 \pm \left( \frac{1}{2} (1 + \cos 4\rho_{ij}) \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (\text{II-33})$$

cuyas dos soluciones,  $(\cos^2 \rho_{ij})_I$  y  $(\cos^2 \rho_{ij})_{II}$  satisfacen la relación

$$(\cos^2 \rho_{ij})_I + (\cos^2 \rho_{ij})_{II} = 1. \quad (\text{II-34})$$

La elección entre ambas deberá hacerse teniendo en cuenta la ec. (II-13):

$$\begin{aligned} (2 \cos^2 \rho_{ij} - 1) \operatorname{sen} \rho_{ij} \cos \rho_{ij} &= \\ &= \frac{\operatorname{sen}^4 \rho_{ij}}{4} = B_{ij} / 4 (A_{ij}^2 + B_{ij}^2)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (\text{II-35})$$

En esta ecuación, aún no conocemos los signos de  $\operatorname{sen} \rho_{ij}$  y  $\operatorname{cós} \rho_{ij}$ ; no obstante, la ec. (II-22) indica que  $\vartheta_{\max}$  se puede tomar en cualquiera de los cuatro cuadrantes, por lo que siempre podremos restringirnos al primer cuadrante y adoptar (4)

$$\begin{aligned}\theta_{\max} &= \rho_{ij} \\ \text{sen } \rho_{ij} &\geq 0 \\ \text{cos } \rho_{ij} &\geq 0\end{aligned}$$

con lo cual la ec. (II-35) se satisfará sin más que tomar en (II-33) la solución que cumpla

$$(\cos^2 \rho_{ij} - \frac{1}{2}) B_{ij} \geq 0$$

Un modo alternativo de proceder (11) consiste en restringir  $\theta_{\max}$  al cuadrante

$$-\frac{\pi}{4} \leq \theta_{\max} \leq \frac{\pi}{4}$$

lo cual se puede conseguir tomando

$$\theta_{\max} = \rho_{ij}$$

en (II-22) junto con

$$2^{-\frac{1}{2}} \leq \text{cosp}_{ij} \leq 1,$$

inecuación que, de acuerdo con (II-34), fija unívocamente la solución que debe tomarse en (II-33). El signo de  $\text{sen } \rho_{ij}$  será el mismo que el de  $B_{ij}$  ya que todos los demás factores de la ec. (II-35) son, en este caso, positivos.

En el caso particular de que  $\varphi_i$  y  $\varphi_j$  sean reales,  $A_{ij}$  y  $B_{ij}$  (ecs. (II-14) y (II-15)) se pueden expresar de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}A_{ij} &= \frac{1}{2} [\varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j] (1 + \cos 2\delta) - \frac{1}{4} [\varphi_i^2 - \varphi_j^2 | \varphi_i^2 - \varphi_j^2] = \\ &= [\varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j] \cos^2 \delta - \frac{1}{4} [\varphi_i^2 - \varphi_j^2 | \varphi_i^2 - \varphi_j^2] \quad (\text{II-36a})\end{aligned}$$



$$B_{ij} = [\varphi_i^2 - \varphi_j^2 | \varphi_i \varphi_j] \cos \bar{\delta} \quad (\text{II-36b})$$

y la derivada parcial de  $\Delta S_{ij}$  respecto de  $\delta$  (ecs. (II-23) y (II-24) ) se reduce a:

$$\frac{\partial \Delta S_{ij}}{\partial \delta} = (1 - \cos 4\theta) [\varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j] (-\text{sen } 2\bar{\delta}) + \\ + \text{sen } 4\theta [\varphi_i^2 - \varphi_j^2 | \varphi_i \varphi_j] (-\text{sen } \bar{\delta}) .$$

Para  $\delta = 0$  esta ecuación se anula, independientemente del valor que tome  $\theta$  :

$$\left( \frac{\partial \Delta S_{ij}}{\partial \delta} \right)_{\delta=0} = 0 .$$

Por otra parte, las derivadas segundas de  $\Delta S_{ij}$  en  $\theta = \theta_{\max}$  y  $\delta = 0$  (ecs. (II-27) - (II-29)) se reducen a:

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta S_{ij}}{\partial \theta^2} \right)_{\theta_{\max}, 0} = -16 \left\{ (A_{ij}^2 + B_{ij}^2)^{\frac{1}{2}} \right\}_{\delta=0} \leq 0$$

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta S_{ij}}{\partial \theta \partial \delta} \right)_{\theta_{\max}, 0} = \left\{ 4 \text{sen } 4\rho_{ij} [\varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j] \text{sen } 2\delta + \right. \\ \left. + 4 \cos 4\rho_{ij} [\varphi_i^2 - \varphi_j^2 | \varphi_i \varphi_j] \text{sen } \delta \right\}_{\delta=0} = 0$$

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta S_{ij}}{\partial \delta^2} \right)_{\theta_{\max}, 0} = \left\{ (1 - \cos 4\rho_{ij}) [\varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j] (-2 \cos 2\delta) + \right. \\ \left. + \text{sen } 4\rho_{ij} [\varphi_i^2 - \varphi_j^2 | \varphi_i \varphi_j] (-\cos \delta) \right\}_{\delta=0} =$$

$$= \left\{ \left( -2 \left[ (A_{ij}^2 + B_{ij}^2)^{\frac{1}{2}} + A_{ij} \right] [\varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j] - B_{ij} \right) / (A_{ij}^2 + B_{ij}^2)^{\frac{1}{2}} \right\}_{\delta=0}$$

de modo que

$$\left( \Delta_{\text{II}} \right)_{\theta_{\text{max}}, 0} = 16 \left\{ 2 \left[ (A_{ij}^2 + B_{ij}^2)^{\frac{1}{2}} + A_{ij} \right] [\varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j] + B_{ij} \right\}_{\delta=0} \cdot \text{(II-37)}$$

En el criterio de Edmiston-Ruedenberg, la integral

$[\varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j]$  es una integral de intercambio y se puede demostrar (12) que es siempre positiva. Lo mismo ocurre en el criterio de von Niessen, ya que en este caso el integrando es una función positiva, y en el de Boys si lo expresamos en función de los elementos de matriz del vector posición (II-5):

$$[\varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j]_{\text{FB}} = |\langle \varphi_i | \hat{r} | \varphi_j \rangle|^2.$$

Por lo tanto, para tales criterios, así como para cualquier otro que conduzca a un valor positivo para la expresión (II-37) (y en particular, siempre que sea  $[\varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j] \geq 0$ ), la hessiana de  $\Delta S_{ij}$  en el punto  $(\theta_{\text{max}}, 0)$  es definida positiva:

$$\left( \Delta_{\text{I}} \right)_{\theta_{\text{max}}, 0} \leq 0$$

$$\left( \Delta_{\text{II}} \right)_{\theta_{\text{max}}, 0} \geq 0,$$

con lo que el máximo aumento en la suma de localización se conseguirá mediante la transformación:

$$\begin{pmatrix} \cos \theta_{\max} & -\text{sen } \theta_{\max} \\ \text{sen } \theta_{\max} & \cos \theta_{\max} \end{pmatrix} \quad (\text{II-38})$$

es decir, mediante una transformación ortogonal en dos dimensiones, restricción al caso real de la transformación unitaria (II-31). Del mismo modo, las ecuaciones que definen  $A_{ij}$  y  $B_{ij}$  (II-36) se reducen a:

$$A_{ij} = [\psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j] - \frac{1}{4} [\psi_i^2 - \psi_j^2 | \psi_i^2 - \psi_j^2] \quad (\text{II-39a})$$

$$B_{ij} = [\psi_i^2 - \psi_j^2 | \psi_i \psi_j] \quad , \quad (\text{II-39b})$$

de modo que el procedimiento aquí desarrollado se reduce al propuesto por Edmiston y Ruedenberg (4). Hay que destacar, no obstante, que dichos autores restringen su discusión a transformaciones reales sin dar ningún tipo de justificación para ello. Es bien sabido (13) que la parte espacial de la función de onda correspondiente a un estado estacionario de cualquier sistema descrito por un hamiltoniano real, se puede tomar real sin pérdida de generalidad y por lo tanto, la restricción a funciones reales no afecta al cálculo de valores esperados de observables; sin embargo, los orbitales localizados se obtienen maximizando una magnitud que no es observable físico y, en consecuencia, no se puede deducir de este razonamiento que los orbitales resultantes de localizar un par de orbitales reales hayan de ser también reales, cuestión que requiere un análisis específico como el que aquí hemos expuesto.

### II. 3. LOCALIZACION DE MAS DE DOS ORBITALES

Resuelto el problema de la localización en dos dimensiones puede procederse a localizar un número arbitrario de orbitales mediante un procedimiento iterativo análogo al método Jacobi para diagonalización de matrices: se selecciona el par de orbitales  $\{\psi_i, \psi_j\}$  para el cual es máximo el valor de  $(\Delta S_{ij})_{\max}$  (II-30) y se aplica a dicho par la transformación (II-31); con los orbitales resultantes se procede del mismo modo, continuando así hasta que el máximo de  $(\Delta S_{ij})_{\max}$  entre todos los pares de orbitales sea menor que un parámetro de convergencia preestablecido. Los mismos autores que propusieron este procedimiento (4) advirtieron su escasa eficiencia debido al elevado coste (en tiempo de cálculo) de la selección del par de máximo  $(\Delta S_{ij})_{\max}$ , e indicaron (14) que era más rentable efectuar transformaciones del tipo (II-31) entre todos los pares de orbitales en cada iteración. Nuestra experiencia en este punto indica que se consigue una eficiencia considerable mediante un procedimiento combinado en el que, tras una sucesión de transformaciones en orden cíclico  $\{(\psi_1, \psi_2), (\psi_2, \psi_3), \dots, (\psi_{n-1}, \psi_n), (\psi_n, \psi_1)\}$  hasta llegar a un punto de aparente convergencia ( $(\Delta S_{ij})_{\max} \approx 0$  para todos los pares de un ciclo), se efectúa una rotación del par que produce el máximo  $(\Delta S_{ij})_{\max}$ , repitiéndose todo el proceso hasta que dicho incremento máximo sea suficientemente pequeño.

II.4. DEGENERACION CONTINUA FRENTE A TRANSFORMACIONES UNITARIAS ENTRE DOS ORBITALES.

Dado un conjunto de orbitales localizados  $\{\psi_1, \dots, \psi_n\}$  es evidente que, por ser  $S(\psi_1, \dots, \psi_n)$  máxima respecto de cualquier transformación unitaria de aquellos orbitales, debe cumplirse

$$(\Delta S_{ij})_{\max} = 0 \quad (\text{II-40})$$

para cualquier par  $\{\psi_i, \psi_j\}$  y, de acuerdo con la ec. (II-30),

$$\left\{ A_{ij} + (A_{ij}^2 + B_{ij}^2)^{\frac{1}{2}} \right\}_{\delta_{\max}} = 0 .$$

La expresión entre llaves es una función positiva de la variable  $\delta$  y, por lo tanto, la ecuación anterior implica

$$A_{ij} + (A_{ij}^2 + B_{ij}^2)^{\frac{1}{2}} = 0$$

para cualquier valor de  $\delta$ . Esto requiere, a su vez,

$$B_{ij} = 0 \quad (\text{II-41})$$

$$A_{ij} \leq 0 . \quad (\text{II-42})$$

Teniendo en cuenta la definición de  $B_{ij}$  (ec. (II-15)), podemos desarrollar la primera de estas ecuaciones de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \left( [\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j | \psi_i^* \psi_j] e^{i\delta} \right) &= \\ &= \cos \delta \operatorname{Re} [\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j | \psi_i^* \psi_j] - \sin \delta \operatorname{Im} [\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j | \psi_i^* \psi_j] = 0 \end{aligned}$$

$$\operatorname{tg} \bar{\sigma} = \operatorname{cotg} \left( \operatorname{arg} [\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j | \psi_i^* \psi_j] \right)$$

$$\delta = \frac{\pi}{2} - \operatorname{arg} [\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j | \psi_i^* \psi_j] + m\pi, \quad m=0, 1;$$

pero esta ecuación ha de cumplirse para cualquier valor de  $\delta$  y esto solo puede ocurrir si

$$[\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j | \psi_i^* \psi_j] = 0$$

Esta ecuación es la misma condición necesaria que se había obtenido previamente ( (4), (15) ) a partir de la condición de punto estacionario que deben satisfacer los orbitales localizados. Es preciso recalcar, no obstante, que dicha condición es necesaria pero no suficiente, ya que se debe cumplir también la ec. (II-42) para cada par de orbitales.

Una sencilla interpretación de las condiciones necesaria y suficiente expresadas en las ecs. (II-41) y (II-42) se obtiene por medio de la definición de  $\rho_{12}$  (ecs. (II-16) y (II-17)). Supongamos, de momento, que  $A_{ij}$  es estrictamente negativo para todo par del conjunto de orbitales localizados:

$$A_{ij} < 0 \quad i, j = 1, \dots, n \quad (\text{II-43})$$

En este caso, se obtiene inmediatamente

$$\begin{aligned} \sin 4 \rho_{ij} &= 0 \\ \cos 4 \rho_{ij} &= 1 \quad , \end{aligned}$$

es decir,

$$\rho_{ij} = 0 \quad , \quad i, j = 1, \dots, n .$$

Esto quiere decir que, para cada par de orbitales  $\{\psi_i, \psi_j\}$ , la transformación unitaria  $2 \times 2$  que produce el máximo aumento en la suma de localización (ec. (II-31)) se puede tomar de la forma

$$\begin{bmatrix} e^{i\delta} & 0 \\ 0 & e^{-i\delta} \end{bmatrix} \quad , \quad \delta \in [0, 2) \quad , \quad (\text{II-44})$$

transformación que se reduce a un cambio en la fase arbitraria de los orbitales  $\psi_i$  y  $\psi_j$  y, por lo tanto, no afecta a la suma de localización. El máximo aumento en la suma de localización es, pues, nulo, con lo que recuperamos la condición (II-40)

$$(\Delta S_{ij})_{\max} = 0 \quad .$$

Ahora bien, una transformación del tipo (II-31) con  $\theta \neq 0$  (o, en general, distinto de los valores de  $\theta_{\max}$  indicados en (II-22)) producirá una disminución en la suma de localización (ec. (II-19)):

$$\begin{aligned} \Delta S_{ij} &= A_{ij} + (A_{ij}^2)^{\frac{1}{2}} \cos 4(\theta - \rho_{ij}) = \\ &= |A_{ij}| (-1 + \cos 4\theta) < 0 \quad , \end{aligned}$$

de acuerdo con la cualidad de máximo que ostentan los orbitales localizados.

Sin embargo, si para algún par de orbitales se cumple

$$A_{ij} = 0 \quad (\text{II-45})$$

quedan indeterminados los segundos miembros de (II-16) y (II-17) y, por ende,  $\rho_{ij}$ . Como  $\delta$  está también indeterminado, concluimos que cualquier transformación del tipo (II-31) deja inalterada la suma de localización. En efecto, la ec. (II-19) se reduce, en este caso, a

$$\Delta S_{ij} = 0$$

independientemente del valor que tomen  $\theta$  y  $\delta$ . En este caso, por tanto, los orbitales  $\psi_i$  y  $\psi_j$  se pueden considerar no localizables, por cuanto no existe una base determinada del subespacio engendrado por ellos que represente un máximo de la suma parcial de localización  $S_{ij}$ . Como consecuencia, los orbitales localizados  $\{\psi_1, \dots, \psi_m\}$  no están unívocamente determinados y decimos que la suma de localización total está continuamente degenerada respecto de las transformaciones unitarias que afectan a los orbitales  $\psi_i$  y  $\psi_j$ .



## II.5. INTRODUCCION DE LA APROXIMACION ZDO

Cuando se aplica el procedimiento de localización descrito a un conjunto de orbitales moleculares calculados haciendo uso de la aproximación ZDO es conveniente expresar las integrales que aparecen en aquél procedimiento en función de integrales sobre la base atómica, ya que esto permite la introducción explícita de tales aproximaciones y con ello una considerable simplificación del proceso de cálculo.

Consideremos en primer lugar la expresión general (II-3) para las integrales bielectrónicas sobre la base molecular:  $\{\psi_1, \dots, \psi_m\}$ . Si expresamos estos orbitales como combinación lineal de  $m$  orbitales atómicos (LCAO):

$$\psi_i = \sum_r^m c_{ri} \chi_r = \mathcal{X} C_i \quad (\text{II-46})$$

con

$$\mathcal{X} \equiv (\chi_1, \dots, \chi_m) \quad \text{y} \quad C_i \equiv \begin{pmatrix} c_{1i} \\ \vdots \\ c_{mi} \end{pmatrix},$$

Las integrales (II-3) se reducirán a

$$[\psi_i^* \psi_j | \psi_k^* \psi_l] = \sum_{rstu}^m c_{ri}^* c_{sj} [ \chi_r^* \chi_s | \chi_t^* \chi_u ] c_{tk}^* c_{ul} \quad ; \quad (\text{II-47})$$

Si, además, suponemos despreciable el recubrimiento diferencial entre pares de orbitales de la base atómica (aproximación ZDO):

$$\chi_r^*(\vec{r}_1) \chi_s(\vec{r}_2) d\tau_1 = \delta_{rs} |\chi_r(\vec{r}_1)|^2 d\tau_1$$

se anulará una gran parte de las integrales bielectrónicas sobre aquella base:

$$[\chi_r^* \chi_s | \chi_t^* \chi_u] = \delta_{rs} \delta_{tu} [\chi_r^* \chi_r | \chi_t^* \chi_t] \quad (\text{II-48})$$

y la expresión (II-47) quedará notablemente simplificada:

$$[\psi_i^* \psi_j | \psi_k^* \psi_l] = \sum_{r,t}^m c_{ri}^* c_{rj} [\chi_r^* \chi_r | \chi_t^* \chi_t] c_{tk}^* c_{tl}$$

Las integrales bielectrónicas sobre la base atómica que no se anulan necesariamente en la aproximación ZDO dependen únicamente de dos índices (ec. (II-48)) y, por lo tanto, se pueden considerar como elementos de una matriz cuadrada de dimensión  $m$ , real y simétrica, que denominaremos "matriz de localización" ( $L$ ):

$$L_{rt} \equiv [\chi_r^* \chi_r | \chi_t^* \chi_t] \quad (\text{II-49})$$

$$[\psi_i^* \psi_j | \psi_k^* \psi_l] = \sum_{r,t}^m c_{ri}^* c_{rj} L_{rt} c_{tk}^* c_{tl} \quad (\text{II-50})$$

Introduciendo el desarrollo (II-50) en la suma de localización (II-1) se obtiene

$$S = \sum_i^m \sum_{r,t}^m |c_{ri}|^2 L_{rt} |c_{ti}|^2, \quad (\text{II-51})$$

expresión que puede escribirse de un modo más compacto introduciendo una nueva matriz  $Q$  real de elementos:

$$Q_{ri} \equiv (c_i c_i^+)_{rr} = |c_{ri}|^2 ,$$

ya que entonces

$$\begin{aligned} S &= \sum_i^m (Q^t L Q)_{ii} = \\ &= T_r (Q^t L Q) . \end{aligned} \quad (\text{II-52})$$

Hay que destacar que la evidente analogía de esta expresión con la del valor esperado de un observable es meramente formal, ya que ni es  $L$  la expresión matricial de un operador asociable a un observable físico, ni son las columnas de  $Q$  coeficiente de vectores de estado. No obstante, en la sección II.7 consideraremos algunos aspectos interesantes de dicha analogía.

Para llevar a cabo el procedimiento iterativo de localización en la aproximación ZDO conviene expresar en función de integrales sobre la base atómica los diversos tipos de integrales que han ido surgiendo al desarrollar aquel procedimiento. Además, en el caso de integrales complejas calcularemos por separado sus partes real e imaginaria con el fin de evitar las operaciones con variables complejas en el proceso de cálculo y aumentar así su eficiencia. Estas integrales son las siguientes:

$$\begin{aligned}
[\psi_i^* \psi_j | \psi_j^* \psi_i] &= \sum_{r,t}^m c_{ri}^* c_{rj} c_{tj}^* c_{ti} L_{rt} = \\
&= \sum_r^m |c_{ri}|^2 |c_{rj}|^2 L_{rr} + \\
&\quad + 2 \sum_{r>t}^m \operatorname{Re}(c_{ri}^* c_{rj} c_{tj}^* c_{ti}) L_{rt} = \\
&= \sum_r^m |c_{ri}|^2 |c_{rj}|^2 L_{rr} + \\
&\quad + 2 \sum_{r>t}^m [\operatorname{Re}(c_{ri}^* c_{rj}) \operatorname{Re}(c_{ti}^* c_{tj}) + \operatorname{Im}(c_{ri}^* c_{rj}) \operatorname{Im}(c_{ti}^* c_{tj})] L_{rt}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\operatorname{Re}[\psi_i^* \psi_j | \psi_j^* \psi_i] &= \sum_{r,t}^m \operatorname{Re}(c_{ri}^* c_{rj} c_{tj}^* c_{ti}) L_{rt} = \\
&= \sum_{r,t}^m [\operatorname{Re}(c_{ri}^* c_{rj}) \operatorname{Re}(c_{ti}^* c_{tj}) - \operatorname{Im}(c_{ri}^* c_{rj}) \operatorname{Im}(c_{ti}^* c_{tj})] L_{rt} \\
&= \sum_r^m [\operatorname{Re}^2(c_{ri}^* c_{rj}) - \operatorname{Im}^2(c_{ri}^* c_{rj})] L_{rr} + \\
&\quad + 2 \sum_{r>t}^m [\operatorname{Re}(c_{ri}^* c_{rj}) \operatorname{Re}(c_{ti}^* c_{tj}) - \operatorname{Im}(c_{ri}^* c_{rj}) \operatorname{Im}(c_{ti}^* c_{tj})] L_{rt}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Im} [\psi_i^* \psi_j | \psi_i^* \psi_j] &= \sum_{r,t}^m \text{Im} (C_{ri}^* C_{rj} C_{ti}^* C_{tj}) L_{rt} = \\
 &= \sum_{r,t}^m [\text{Re}(C_{ri}^* C_{rj}) \text{Im}(C_{ti}^* C_{tj}) + \text{Im}(C_{ri}^* C_{rj}) \text{Re}(C_{ti}^* C_{tj})] L_{rt} \\
 &= \sum_r^m 2 \text{Re}(C_{ri}^* C_{rj}) \text{Im}(C_{ri}^* C_{rj}) L_{rr} + \\
 &\quad + 2 \sum_{r>t}^m [\text{Re}(C_{ri}^* C_{rj}) \text{Im}(C_{ti}^* C_{tj}) + \text{Im}(C_{ri}^* C_{rj}) \text{Re}(C_{ti}^* C_{tj})] L_{rt}
 \end{aligned}$$

(II-53)

$$\begin{aligned}
 [\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j | \psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j] &= \sum_{r,t}^m (|C_{ri}|^2 - |C_{rj}|^2)(|C_{ti}|^2 - |C_{tj}|^2) L_{rt} \\
 &= \sum_r^m (|C_{ri}|^2 - |C_{rj}|^2)^2 L_{rr} + \\
 &\quad + 2 \sum_{r>t}^m (|C_{ri}|^2 - |C_{rj}|^2)(|C_{ti}|^2 - |C_{tj}|^2) L_{rt}
 \end{aligned}$$

$$\text{Re} [\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j | \psi_i^* \psi_j] = \sum_{r,t}^m (|C_{ri}|^2 - |C_{rj}|^2) \text{Re}(C_{ti}^* C_{tj}) L_{rt}$$

$$\text{Im} [\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j | \psi_i^* \psi_j] = \sum_{r,t}^m (|C_{ri}|^2 - |C_{rj}|^2) \text{Im}(C_{ti}^* C_{tj}) L_{rt}$$

$$\text{Re} [a|b]^2 = \text{Re}^2 [a|b] - \text{Im}^2 [a|b]$$

$$\text{Im} [a|b]^2 = 2 \text{Re} [a|b] \text{Im} [a|b]$$

donde

$$\operatorname{Re}(C_{ri}^* C_{rj}) = \operatorname{Re}(C_{ri})\operatorname{Re}(C_{rj}) + \operatorname{Im}(C_{ri})\operatorname{Im}(C_{rj})$$

$$\operatorname{Im}(C_{ri}^* C_{rj}) = \operatorname{Re}(C_{ri})\operatorname{Im}(C_{rj}) - \operatorname{Im}(C_{ri})\operatorname{Re}(C_{rj})$$

$$|C_{ri}|^2 = \operatorname{Re}^2(C_{ri}) + \operatorname{Im}^2(C_{ri})$$

Por ejemplo, las expresiones para  $A_{ij}$  y  $B_{ij}$  se obtienen substituyendo en (II-14) y (II-15) las integrales de (II-53) requeridas:

$$\begin{aligned} A_{ij} &= \frac{1}{2} \left\{ (\cos 2\delta) \operatorname{Re}[\varphi_i^* \varphi_j | \varphi_i^* \varphi_j] - (\operatorname{sen} 2\delta) \operatorname{Im}[\varphi_i^* \varphi_j | \varphi_i^* \varphi_j] + \right. \\ &\quad \left. + [\varphi_i^* \varphi_j | \varphi_j^* \varphi_i] - \frac{1}{2} [\varphi_i^* \varphi_i - \varphi_j^* \varphi_j | \varphi_i^* \varphi_i - \varphi_j^* \varphi_j] \right\} \\ &= \frac{1}{2} \sum_r^m \left\{ (\cos 2\delta) [\operatorname{Re}^2(C_{ri}^* C_{rj}) - \operatorname{Im}^2(C_{ri}^* C_{rj})] - \right. \\ &\quad \left. - 2(\operatorname{sen} 2\delta) \operatorname{Re}(C_{ri}^* C_{rj}) \operatorname{Im}(C_{ri}^* C_{rj}) + \right. \\ &\quad \left. + |C_{ri}|^2 |C_{rj}|^2 - \frac{1}{2} (|C_{ri}|^2 - |C_{rj}|^2)^2 \right\} L_{rr} + \\ &\quad + \sum_{r>t}^m \left\{ (\cos 2\delta) [\operatorname{Re}(C_{ri}^* C_{rj}) \operatorname{Re}(C_{ti}^* C_{tj}) - \operatorname{Im}(C_{ri}^* C_{rj}) \operatorname{Im}(C_{ti}^* C_{tj})] - \right. \\ &\quad \left. - (\operatorname{sen} 2\delta) [\operatorname{Re}(C_{ri}^* C_{rj}) \operatorname{Im}(C_{ti}^* C_{tj}) + \operatorname{Im}(C_{ri}^* C_{rj}) \operatorname{Re}(C_{ti}^* C_{tj})] + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \operatorname{Re}(C_{ri}^* C_{rj}) \operatorname{Re}(C_{ti}^* C_{tj}) + \operatorname{Im}(C_{ri}^* C_{rj}) \operatorname{Im}(C_{ti}^* C_{tj}) - \\
& - \frac{1}{2} (|C_{ri}|^2 - |C_{rj}|^2) (|C_{ti}|^2 - |C_{tj}|^2) \Big\} L_{rt} \quad (\text{II-54})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B_{ij} &= (\cos \delta) \operatorname{Re} [\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j | \psi_i^* \psi_j] - \\
& - (\sin \delta) \operatorname{Im} [\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j | \psi_i^* \psi_j] = \\
& = \sum_{r,t}^m (|C_{ri}|^2 - |C_{rj}|^2) \left[ (\cos \delta) \operatorname{Re}(C_{ti}^* C_{tj}) - (\sin \delta) \operatorname{Im}(C_{ti}^* C_{tj}) \right] L_{rt} . \\
& \quad \quad \quad (\text{II-55})
\end{aligned}$$

Cuando nos restringimos a orbitales reales y transformaciones ortogonales, las ecuaciones (II-54) y (II-55) se reducen a

$$A_{ij} = \sum_{r,t}^m \left\{ C_{ri} C_{rj} C_{ti} C_{tj} - \frac{1}{4} (C_{ri}^2 - C_{rj}^2) (C_{ti}^2 - C_{tj}^2) \right\} L_{rt} \quad (\text{II-56})$$

$$B_{ij} = \sum_{r,t}^m (C_{ri}^2 - C_{rj}^2) C_{ti} C_{tj} L_{rt} \quad , \quad (\text{II-57})$$

ecuaciones análogas a las obtenidas por Trindle y Sinanoglu (16) en el desarrollo de su método semiempírico de localización.

Por último, las ecuaciones (II-32) para la transformación unitaria que localiza el par de orbitales  $\{\psi_i, \psi_j\}$  se traducirán en el siguiente sistema de ecuaciones para los coeficientes de dichos orbitales:

$$\left. \begin{aligned} C'_{ri} &= C_{ri} \cos \theta_{\max} e^{i\delta_{\max}} + C_{rj} \operatorname{sen} \theta_{\max} \\ C'_{rj} &= -C_{ri} \operatorname{sen} \theta_{\max} + C_{rj} \cos \theta_{\max} e^{-i\delta_{\max}} \end{aligned} \right\}, \quad r=1, \dots, n$$

(II-58)

donde los coeficientes  $C'_{ri}$  y  $C'_{rj}$  corresponden a los orbitales localizados  $\psi'_i$  y  $\psi'_j$ , respectivamente.



## II.6. SEPARABILIDAD $\sigma$ - $\pi$ EN LA APROXIMACION ZDO

La localización de orbitales moleculares en moléculas que contienen enlaces múltiples y/o pares no enlazantes múltiples ofrece un interés especial en relación con la tradicional disyuntiva entre las dos descripciones alternativas del enlace en tales sistemas: conjuntos de enlaces "banana" o "curvados" equivalentes entre sí o enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  no equivalentes. La importancia de los orbitales localizados en este punto fue puesta de relieve ya en los primeros trabajos sobre métodos de localización (17); no obstante, diversos estudios desde entonces hasta la actualidad (16, 18-25) han puesto de manifiesto que la imagen proporcionada por los orbitales localizados en cada caso particular puede depender tanto del criterio de localización adoptado como del nivel de aproximación del método de cálculo.

En lo que se refiere a estudios de localización "ab initio", se sabe que el criterio de Boys favorece considerablemente la mezcla de los orbitales  $\sigma$  y  $\pi$  entre sí para producir orbitales equivalentes (18). El criterio de Edmiston-Ruedenberg, aunque favorece claramente los enlaces "banana" respecto de los  $\sigma$ - $\pi$  en moléculas orgánicas insaturadas no conjugadas (19-21), muestra solamente una ligera preferencia por los primeros en el caso de la conjugación aromática, preferencia que incluso podría desaparecer en el límite Hartree-Fock (21). Por otra parte, incluso el criterio de Boys conduce en algunos casos a estructuras con separación  $\sigma$ - $\pi$  (22), al menos cuando se aplica a orbitales calculados según el método PRDDO (Partial Retention of Diatomic Diffe-

rential Overlag) (26) .

En lo que se refiere a los métodos que utilizan la aproximación ZDO la situación es confusa: mientras England y Gordon (23) afirman que la localización según el procedimiento que resulta de incorporar las aproximaciones CNDO (Complete Neglect of Differential Overlag) (27) al criterio de Edmiston y Ruedenberg conduce a orbitales localizados  $\sigma$  y  $\pi$  para todas las moléculas insaturadas, Trindle y Sinanoglu (16) y Newton y Switkes (21) señalan que el hecho de que el CNDO no distinga entre orbitales s y p en las integrales de repulsión electrónica puede conducir a indeterminaciones en los orbitales localizados resultantes, en el sentido de que aparezca degeneración continua frente a la mezcla  $\sigma$ - $\pi$  . Más recientemente (24) la localización al nivel CNDO ha sido criticada sobre la base de que, en la molécula de agua, no distingue entre los pares no enlazantes  $\sigma$  y  $\pi$  y sus combinaciones lineales equivalentes. Sin embargo, en ningún caso se ha llevado a cabo un análisis detallado de las implicaciones de las aproximaciones CNDO ni, en general, de la aproximación ZDO, en el tipo de orbitales localizados correspondientes a enlaces o pares no enlazantes múltiples. A continuación efectuaremos dicho análisis para los dos métodos de localización bajo la aproximación ZDO de los cuales tenemos conocimiento: el propuesto por Trindle y Sinanoğlu (16) sobre la base del criterio de Edmiston-Ruedenberg y el desarrollado por Perkins y Stewart (25), inspirado en el criterio de von Niessen.

### II.6.1. Método de Trindle y Sinanoğlu.

Este método de localización semiempírico se reduce a la incorporación de las aproximaciones implícitas en el método CNDO de cálculo de orbitales moleculares (27) al criterio de localización de Edmiston y Ruedenberg. Dado que estas aproximaciones incluyen la aproximación ZDO, podemos utilizar los resultados de la sección anterior, siendo en este caso los elementos de la matriz de localización integrales de repulsión electrónica entre pares de orbitales atómicos de base (ecs. (II-49), (II-3) y (II-4)):

$$(L_{rt})_{rs} = \gamma_{rt} \equiv \iint \chi_r^*(\vec{r}_1) \chi_r(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_s^*(\vec{r}_2) \chi_s(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{II-59})$$

Supongamos que  $\psi_i$  y  $\psi_j$  son orbitales  $\sigma$  y  $\pi$ , respectivamente, de una determinada molécula. La denominación  $\sigma - \pi$ , aunque tiene su origen en la clasificación de los orbitales moleculares de una molécula lineal de acuerdo con los valores propios de la componente según el eje internuclear del operador momento angular orbital, se ha utilizado profusamente en moléculas planas, en las cuales se refiere al comportamiento del orbital frente a una reflexión sobre el plano de la molécula. No obstante, dicha designación se ha extendido, en un sentido laxo, a moléculas aproximadamente planas o que tienen una parte aproximadamente plana e incluso a estructuras que, sin ser planas, admiten una clasificación de los orbitales moleculares en dos grupos que, en un desarrollo LCAO, se distinguen por estar definidos sobre conjuntos disjuntos de orbitales de la base atómica:  $\{\chi_r^\sigma\}$  y  $\{\chi_r^\pi\}$ . En el

desarrollo que sigue utilizaremos la designación  $\sigma$ - $\pi$  en este sentido laxo.

Un orbital atómico  $\chi_r$  contribuirá a uno solamente de los orbitales moleculares  $\psi_i$  y  $\psi_j$ , dependiendo de que aquél pertenezca a  $\{\chi_r^\sigma\}$  ó  $\{\chi_r^\pi\}$ , respectivamente; por lo tanto, los productos de coeficientes del tipo

$$C_{ri}^* C_{rj}$$

serán siempre nulos y, de acuerdo con la ecuación (II-55), tendremos:

$$B_{ij} = 0 \quad .$$

El mismo razonamiento aplicado a la ecuación (II-54) muestra que

$$A_{ij} = -\frac{1}{4} \sum_{r,s}^m (|C_{ri}|^2 - |C_{rj}|^2) (|C_{si}|^2 - |C_{sj}|^2) \gamma_{rs} \quad .$$

Si, además, tenemos en cuenta el hecho de que, en el método CNDO, las integrales  $\gamma_{rs}$  solo dependen de los átomos R y S sobre los que están centrados los orbitales  $\chi_r$  y  $\chi_s$ , se obtiene

$$\begin{aligned} A_{ij} &= -\frac{1}{4} \sum_{R,S} \gamma_{RS} \sum_{r \in R} (|C_{ri}|^2 - |C_{rj}|^2) \sum_{s \in R} (|C_{si}|^2 - |C_{sj}|^2) = \\ &= -\frac{1}{4} \left\{ \sum_R \gamma_{RR} (P_{Ri} - P_{Rj})^2 + \sum_{R>S} \gamma_{RS} (P_{Ri} - P_{Rj})(P_{Si} - P_{Sj}) \right\} \quad \text{(II-60)} \end{aligned}$$

siendo

$$P_{Ri} \equiv \sum_{r \in R} |c_{ri}|^2$$

la población del orbital  $\psi_i$  sobre el átomo R (por sencillez, hemos omitido el factor 2 que suele introducirse en la definición de dicha población).

De la ecuación (II-60) se desprende que  $A_{ij}$  será nulo siempre que  $\psi_i$  y  $\psi_j$  tengan igual población sobre cada átomo de la molécula y, de acuerdo con la discusión sobre la degeneración continua que hicimos a continuación de la ec. (II-45), la suma de localización será indiferente frente a rotaciones entre  $\psi_i$  y  $\psi_j$ . Un importante ejemplo en el que se da este caso lo constituyen dos orbitales no enlazantes estrictamente localizados sobre un átomo, tales como los que se obtienen al localizar los orbitales de la molécula de agua. Es fácil ver que los orbitales canónicos ocupados CNDO/2 de esta molécula (28) (tabla II.1)

Tabla II.1. Orbitales canónicos ocupados CNDO/2 del  $H_2O$  para la geometría indicada en la figura II.1

		$1a_1$	$1b_2$	$2a_1$	$1b_1$
O	2s	0.86206	0.0	-0.31566	0.0
	2p <sub>x</sub>	0.0	0.0	0.0	1.0
	2p <sub>y</sub>	0.0	0.75866	0.0	0.0
	2p <sub>z</sub>	0.06905	0.0	0.84820	0.0
H <sub>1</sub>	1s	0.35502	0.46067	0.30076	0.0
H <sub>2</sub>	1s	0.35502	-0.46067	0.30076	0.0

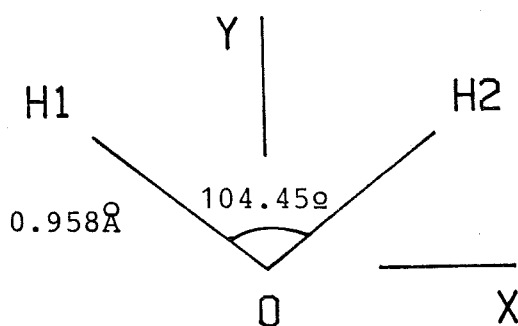


Figura II.1. Geometría de equilibrio del  $\text{H}_2\text{O}$  (29).

se pueden combinar linealmente para dar un orbital  $\sigma$  de simetría  $A_1$  estrictamente localizado sobre el átomo de oxígeno:

$$1p_{\sigma}(O) = u_1 1a_1 + u_2 2a_1$$

y

$$1p_{\sigma}(O) = C_1 2s + C_2 2p_z$$

implican

$$C_1 = 0,86206 u_1 - 0,31566 u_2$$

$$C_2 = 0,06095 u_1 + 0,84820 u_2$$

$$0 = 0,35502 u_1 + 0,30076 u_2$$

que, junto con la condición de normalización de  $1p_{\sigma}(O)$ :

$$C_1^2 + C_2^2 = 1$$

y suponiendo  $C_1$  positivo, permiten determinar estos coeficientes:

$$C_1 = 0,79808$$

$$C_2 = -0,60256$$

Estos son, precisamente, los coeficientes del orbital localizado no enlazante  $\sigma$  que se obtiene mediante el método de Trindle y Sinanoglu (28). El otro orbital localizado no enlazante es el orbital atómico  $2p_x$  (figura II-1) y la suma de localización es continuamente degenerada frente a rotaciones  $2 \times 2$  entre ambos orbitales (28, 24), de acuerdo con la discusión precedente. La estructura de orbitales no enlazantes  $\sigma$ - $\pi$  y la que contiene, en su lugar, dos orbitales equivalentes presentan pues el mismo grado de localización en dicho nivel de aproximación.

La molécula de etileno ofrece otro caso interesante para el estudio de la localizabilidad  $\sigma$ - $\pi$ . La localización a nivel CNDO (16) produce dos orbitales localizados enlazantes C-C cuya mezcla no afecta aparentemente a la suma de localización. Estos se pueden tomar como orbitales  $\sigma$  y  $\pi$  (vease en la figura II-2 la geometría y la numeración de los átomos):

$$\begin{aligned} \sigma(\text{CC}) = & 0.44111 (2S_{C_1} + 2S_{C_2}) + 0.55265 (2P_{xC_1} - 2P_{xC_2}) \\ & - 0.00036 (1S_{H_1} + 1S_{H_2} + 1S_{H_3} + 1S_{H_4}) \end{aligned} \quad (\text{II-61})$$

$$\pi(\text{CC}) = 2^{-\frac{1}{2}} (2P_{zC_1} + 2P_{zC_2}) ,$$

como enlaces banana equivalentes:

Tabla II.2.. Integrales de repulsión electrónica sobre la base atómica para el etileno en el método CNDO/2. La geometría adoptada se indica en la figura II-2.

R	S	$\gamma_{RS}^a$ /a.u.
C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	0.5903320
C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	0.3668602
H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	0.7500000
H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	0.2834592
H <sub>1</sub>	H <sub>3</sub>	0.2184449
H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	0.1735865
C <sub>1</sub>	H <sub>1</sub>	0.4393757
C <sub>1</sub>	H <sub>3</sub>	0.2509275

a. Solo se indican las integrales distintas

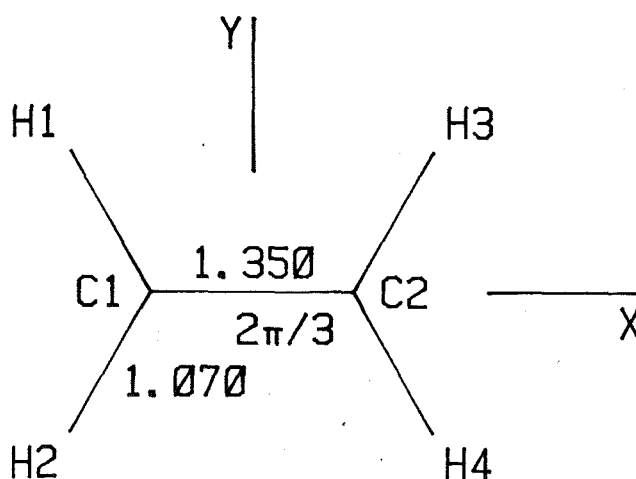


Figura II.2. Geometría adoptada para la molécula de etileno. Las distancias interatómicas están expresadas en ångströms.



$$b_1(\text{CC}) = 2^{-\frac{1}{2}} [\sigma(\text{CC}) + \pi(\text{CC})]$$

$$b_2(\text{CC}) = 2^{-\frac{1}{2}} [\sigma(\text{CC}) - \pi(\text{CC})]$$

o cualquier otro par de orbitales obtenido mediante una transformación 2x2 aplicada a  $\sigma(\text{CC})$  y  $\pi(\text{CC})$ . Se ha afirmado (16,23) que dicha degeneración se debe a las aproximaciones implícitas en el método CNDO. Sin embargo, las contribuciones no nulas de los átomos de hidrógeno al orbital  $\sigma(\text{CC})$  indican que  $A_{ij}$  no ha de anularse necesariamente para los orbitales (II-61), de modo que podemos estar ante un caso de quasi-degeneración accidental más que una degeneración continua real.

En efecto, el elevado grado de localización del orbital  $\sigma(\text{CC})$  sobre los átomos de carbono hace que su población sobre éstos sea muy próxima a la del orbital estrictamente bicéntrico  $\pi(\text{CC})$ :

	$P_{C_i}$	$P_{H_i}$
$\sigma(\text{CC})$	0.49999975	0.00000013
$\pi(\text{CC})$	0.5	0.0

Además,  $A_{ij}$  es una función de segundo orden en las diferencias de dichas poblaciones:

$$A_{ij} = -\frac{1}{4} \left\{ 2(\gamma_{C_1 C_1} + \gamma_{C_2 C_2})(P_{C_i} - P_{C_j})^2 + 4(\gamma_{H_1 H_1} + \gamma_{H_2 H_2} + \gamma_{H_1 H_3} + \gamma_{H_2 H_3})(P_{H_i} - P_{H_j})^2 + 8(\gamma_{C_1 H_1} + \gamma_{C_2 H_3})(P_{C_i} - P_{C_j})(P_{H_i} - P_{H_j}) \right\}$$

de modo que tomará un valor absoluto muy pequeño independientemente de los valores concretos dados a las integrales de repulsión electrónicas\* :

$$A_{ij} = -\frac{1}{4} \left\{ 2(\gamma_{C_1C_1} + \gamma_{C_1C_2}) \times 0.64 \times 10^{-13} + \right. \\ \left. + 4(\gamma_{H_1H_1} + \gamma_{H_1H_2} + \gamma_{H_1H_3} + \gamma_{H_2H_3}) \times 0.16 \times 10^{-13} + \right. \\ \left. - 8(\gamma_{C_1H_1} + \gamma_{C_1H_3}) \times 0.32 \times 10^{-13} \right\} .$$

Para los valores de las integrales utilizados en el cálculo de los orbitales canónicos (tabla II-2) se obtiene

$$A_{ij} = -9 \times 10^{-15} \text{ a.u.}$$

Con objeto de confirmar la accidentalidad de la degeneración anterior, hemos procedido a localizar el enlace  $\Pi$  (CC) del etileno con un enlace ficticio  $\bar{\sigma}$  (CC) de igual simetría que el  $\sigma$  (CC) pero con mayores contribuciones por parte de los átomos de hidrógeno:

$$\bar{\sigma}(\text{CC}) = 8^{-\frac{1}{2}} (2s_{C_1} + 2s_{C_2} + 2p_{xC_1} - 2p_{xC_2} - 1s_{H_1} - 1s_{H_2} - 1s_{H_3} - 1s_{H_4}) \quad (\text{II-63})$$

---

\* Es interesante observar que, además de tender a cero los  $B_{ij}$  cuando nos aproximamos a los orbitales localizados, los valores de  $|A_{ij}|$  para pares de enlaces centrados sobre los mismos átomos decrecerán a medida que se localizan estos enlaces, haciendo que los correspondientes valores de  $(\Delta S_{ij})_{\max}$  (ec. (II-30)) sean pequeños para ángulos  $\rho_{ij}$  (ecs. (II-16) y (II-17)) no-----

El valor CNDO/2 de  $A_{ij}$  para este par de orbitales es claramente negativo:

$$A_{ij} = -0.00904 \text{ a.u.}$$

y, por lo tanto, la estructura  $\sigma-\pi$  es, en este caso, la que maximiza la suma de localización (véase discusión subsiguiente a la ecuación (II-43)). Asimismo, el valor de  $A_{ij}$  para cada par de orbitales canónicos  $\sigma-\pi$  del etileno resulta ser, a nivel CNDO, negativo:

CMO's	<u>1-6</u>	<u>2-6</u>	<u>3-6</u>	<u>4-6</u>	<u>5-6</u>
$A_{ij}/\text{a.u.}$	-0.00170	-0.00685	-0.00603	-0.00258	-0.01480

de modo que las estructuras  $\sigma-\pi$  son, de nuevo, las más localizadas. Podría pensarse que, bajo las aproximaciones CNDO, el criterio de localización de Edmiston y Ruedenberg conduce siempre a enlaces múltiples con separación  $\sigma-\pi$ . Sin embargo, esto no es necesariamente cierto, como puede verse considerando de nuevo el orbital ficticio introducido en la ec. (II-63). Expresando  $A_{ij}$  para los orbitales  $\bar{\sigma}$  (CC) y  $\pi$  (CC) como función de las integrales de repulsión electrónica (ec. (II-62)):

$$A_{ij} = -\frac{1}{64} \left\{ 2(\gamma_{C_1C_1} + \gamma_{C_1C_2}) + (\gamma_{H_1H_1} + \gamma_{H_1H_2} + \gamma_{H_1H_3} + \gamma_{H_2H_3}) - 4(\gamma_{C_1H_1} + \gamma_{C_1H_3}) \right\}$$

se ve enseguida que  $A_{ij}$  resulta ser negativa para los

---

despreciables. Esto puede explicar la fuerte ralentización del proceso de localización que suele observarse en las moléculas insaturadas al aproximarse la conver-

valores CNDO/2 de dichas integrales en la geometría de equilibrio\* del etileno (tabla II-2):

$$A_{ij} = -0.02991 - 0.02227 + 0.04314 = -0.00904 \text{ a.u. ,}$$

pero un aumento de los  $\gamma_{\text{CH}}$  's respecto del resto de integrales de repulsión en un factor de 1.21 cambiaría el signo  $A_{ij}$ , haciendo que los enlaces banana fueran más localizados que la estructura  $\sigma-\pi$ . En el método CNDO/2 las integrales  $\gamma_{\text{RS}}$  se calculan utilizando orbitales de Slater centrados en los átomos respectivos (30) y, por lo tanto, para alterar aquellas integrales habremos de modificar la geometría de la molécula. En particular,  $A_{ij}$  aumentará si aumentamos la distancia C-C. No obstante, cálculos realizados a diferentes geometrías han puesto de manifiesto que  $A_{ij}$  no llega a tomar valores positivos, alcanzando un máximo de

$$A_{ij} = -0.00057 \text{ a.u.}$$

para el caso límite de dos grupos  $\text{CH}_2$  lineales a distancia infinita y con una distancia C-H de 0.37 Å. Sin embargo otras versiones del método CNDO (31) utilizan diferentes parametrizaciones para las integrales de repulsión electrónica, por lo que no se puede descartar la posibilidad de que  $A_{ij}$  tome un valor positivo para algún par de orbitales  $\sigma - \pi$ . En cualquier caso, lo que de este aná-

---

\* Hemos utilizado la misma geometría empleada en anteriores estudios de localización sobre el etileno (19,20), que no corresponde al auténtico mínimo de energía, con el objeto de que nuestros resultados puedan compararse con los de aquellos trabajos.

lisis se desprende es que la separación  $\sigma$ - $\pi$  , si bien es un resultado normal en los orbitales localizados según el procedimiento de Trindle y Sinanoglu, no es, en ningún modo, una característica inherente al nivel de aproximación del método CNDO.

### II.6.2. Método de Perkins y Stewart.

En el criterio de von Niessen las integrales  $[\psi_i^* \psi_j | \psi_k^* \psi_l]$  son monoeléctricas (ec. (II-6)):

$$[\psi_i^* \psi_j | \psi_k^* \psi_l]_{vN} = \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_1) \psi_k^*(\vec{r}_2) \psi_l(\vec{r}_2) d\tau \quad (\text{II-64})$$

de donde se deduce inmediatamente la identidad

$$[\psi_i^* \psi_j | \psi_j^* \psi_i]_{vN} \equiv [\psi_i^* \psi_i | \psi_j^* \psi_j]_{vN}$$

o, si los orbitales son reales,

$$[\psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j]_{vN} \equiv [\psi_i^2 | \psi_j^2] \quad (\text{II-65})$$

Esta relación permite reescribir la expresión (II-39) para  $A_{ij}$  en el campo real del modo siguiente:

$$A_{ij} = -\frac{1}{4} \left\{ [\psi_i^2 | \psi_i^2] + [\psi_j^2 | \psi_j^2] - 6 [\psi_i^2 | \psi_j^2] \right\} \quad (\text{II-66})$$

Inspirados en la aproximación ZDO y tomando la precaución de utilizar expresiones para las integrales que preserven la invarianza de las mismas frente a hibridaciones de la base atómica, Perkins y Stewart (25) han propuesto una versión simplificada del método de localización de von Niessen en la que las integrales pertinentes se calculan mediante las siguientes expresiones:

$$[\Psi_i^2 | \Psi_i^2]_{PS} \equiv \sum_R \left( \sum_{r \in R} C_{ri}^2 \right)^2 \quad (\text{II-67a})$$

$$[\Psi_i^2 | \Psi_i \Psi_j]_{PS} \equiv \sum_R \sum_{r \in R} C_{ri}^2 \sum_{s \in R} C_{sj} C_{si} \quad (\text{II-67b})$$

$$[\Psi_i^2 | \Psi_j^2]_{PS} \equiv \sum_R \sum_{r \in R} C_{ri}^2 \sum_{s \in R} C_{sj}^2 \quad (\text{II-67c})$$

donde  $C_{ri}$  es la contribución del orbital atómico  $\chi_r$  al orbital molecular  $\Psi_i$  (ec. (II-46)). Estas ecuaciones han de considerarse como redefiniciones de las integrales que en ellas aparecen, ya que no se pueden deducir de la aplicación estricta de la aproximación ZDO a la integral general (II-64):

$$\begin{aligned} [\Psi_i^* \Psi_j | \Psi_k^* \Psi_l]_{\text{VN, ZDO}} &= \sum_{rstu}^m C_{ri}^* C_{sj} C_{tk}^* C_{ul} [\chi_r^* \chi_s | \chi_t^* \chi_u]_{\text{VN, ZDO}} = \\ &= \sum_r^m C_{ri}^* C_{rj} C_{rk}^* C_{rl} [\chi_r^* \chi_r | \chi_r^* \chi_r]_{\text{VN}} . \end{aligned}$$

Para llevar a cabo la localización, Perkins y Stewart efectúan una secuencia de rotaciones 2x2 en la que se minimiza la expresión

$$\sum_{i>j} |B_{ij}| \quad (\text{II-68})$$

sin tener en cuenta los valores de  $A_{ij}$ , con el consiguiente riesgo de llegar a la convergencia sin haber alcanzado el máximo de la suma de localización, ya que, de acuerdo con la discusión hecha en torno a las ecuaciones (II-41) y (II-42), la condición (II-68) es necesaria pero no suficiente para garan-

tizar la maximización de S. De hecho, si se aplica correctamente el procedimiento iterativo de localización en base a rotaciones 2x2 utilizando las definiciones (II-67) junto con la relación (II-65) para las integrales pertinentes, surgen problemas debidos a ciertas incongruencias de aquéllas definiciones con el algoritmo de cálculo, como veremos a continuación.

Analicemos el comportamiento de  $A_{ij}$  y  $B_{ij}$  en algunos casos significativos.

Si  $\psi_i$  y  $\psi_j$  son orbitales  $\sigma$  y  $\pi$ , respectivamente, el mismo razonamiento hecho en la sección anterior muestra que

$$B_{ij} = 0 .$$

Este resultado también se obtiene para un par de orbitales cuyas poblaciones sobre cada átomo son iguales:

$$B_{ij} = \sum_R \left( \sum_{r \in R} C_{ri}^2 - \sum_{r \in R} C_{rj}^2 \right) \sum_{s \in R} C_{si} C_{sj} = 0$$

así como para dos orbitales cada uno de los cuales tiene la misma población sobre cada uno de los átomos que contribuyen al mismo:

$$\begin{aligned} [\psi_i^2 | \psi_i \psi_j] &= \sum_{s \in S} C_{si}^2 \sum_R \sum_{r \in R} C_{ri} C_{rj} = \\ &= \sum_{s \in S} C_{si}^2 \langle \psi_i | \psi_j \rangle = 0 , \end{aligned}$$

donde hemos utilizado la ortogonalidad de los orbitales junto con la aproximación ZDO. Para un orbital



de este último tipo

$$\sum_{r \in R} c_{ri}^2 = \frac{1}{p} \quad R = R_1, \dots, R_p$$

siendo  $p$  el número de átomos que constituyen a  $\psi_i$  ;  
por lo tanto

$$[\psi_i^2 | \psi_i^2] = \frac{1}{p}$$

y, si  $\psi_j$  es otro orbital con las mismas poblaciones atómicas,

$$[\psi_i^2 | \psi_j^2] = \frac{1}{p}$$

de modo que

$$A_{ij} = \frac{1}{p} > 0 \quad ; \quad (\text{II-69})$$

es decir, dos orbitales de este tipo no pueden estar nunca mutuamente localizados de acuerdo con el presente criterio.

La importancia de estos resultados se puede apreciar considerando dos sencillos casos particulares:

i) si  $\psi_i$  y  $\psi_j$  son dos pares no enlazantes estrictamente localizados sobre el mismo átomo,  $B_{ij}=0$  y  $A_{ij}=1$  para ellos así como para cualquier otro par de orbitales obtenidos a partir de ellos mediante la aplicación de una rotación  $2 \times 2$ , ya que los nuevos orbitales seguirán siendo monocéntricos. El ángulo  $\rho_{ij}$  determinado por las ecuaciones (II-16) y (II-17) toma el valor  $\pi/4$  y, sin embargo, ni

$A_{ij}$  ni  $S$  varían al efectuar la correspondiente rotación (II-38), en contra de lo que predice la ecuación (II-30).

ii) Para una molécula diatómica homonuclear, cualquier par de orbitales moleculares con poblaciones de  $1/2$  sobre cada átomo dará  $B_{ij} = 0$  y  $A_{ij} = 1/2$ , de modo que los enlaces múltiples simétricos no podrán nunca ser orbitales mutuamente localizados.

El origen de estos problemas reside en el hecho de que las definiciones (II-67) no se pueden expresar como casos particulares de una expresión general para la integral  $[\psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l]$  a menos que supongamos

$$[\psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j] \neq [\psi_i^2 | \psi_j^2] .$$

En efecto, añadiendo a las ecuaciones (II-67) la definición adicional\*

$$[\psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j] = \sum_{\mathcal{R}} \left( \sum_{r \in \mathcal{R}} c_{ri} c_{rj} \right)^2 , \quad (\text{II-70})$$

las cuatro expresiones (II-67)-(II-70) se pueden considerar como casos particulares de la definición general

$$[\psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l] \equiv \sum_{\mathcal{R}} \sum_{r \in \mathcal{R}} c_{ri} c_{rj} \sum_{s \in \mathcal{R}} c_{sk} c_{sl} \quad (\text{II-71})$$

---

\* Observemos que tanto esta definición como la original (II-67c) dan un valor positivo a la integral  $[\psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j]$  permitiendo la restricción a transformaciones ortogonales en la localización de orbitales reales, tal como se indicó en la sección II.2.

y la aplicabilidad del algoritmo de localización queda restaurada. En el caso de que trabajemos con orbitales complejos, la extensión trivial de la definición (II-71) es

$$[\varphi_i^* \varphi_j | \varphi_k^* \varphi_l] \equiv \sum_R \sum_{r \in R} C_{ri}^* C_{rj} \sum_{s \in R} C_{sk}^* C_{sl} \quad \cdot \quad (\text{II-72})$$

Una consecuencia directa de la inconsistencia de las definiciones (II-67) con el algoritmo de localización es que los valores de  $A_{ij}$  y  $B_{ij}$  a que conducen no se transforman como debieran bajo una rotación de los orbitales  $\varphi_i$  y  $\varphi_j$ . En efecto, sean  $\{\varphi_i', \varphi_j'\}$  los orbitales resultantes de aplicar una transformación ortogonal arbitraria al par  $\{\varphi_i, \varphi_j\}$ :

$$\left. \begin{aligned} \varphi_i' &= \varphi_i \cos \rho + \varphi_j \operatorname{sen} \rho \\ \varphi_j' &= -\varphi_i \operatorname{sen} \rho + \varphi_j \cos \rho \end{aligned} \right\}, \quad \rho \text{ arbitrario.}$$

Los valores de  $A_{ij}$  y  $B_{ij}$  para el par  $\{\varphi_i', \varphi_j'\}$  están relacionados con los correspondientes al par  $\{\varphi_i, \varphi_j\}$  del siguiente modo:

$$\begin{aligned} A_{ij}' &= [\varphi_i' \varphi_j' | \varphi_i' \varphi_j'] - \frac{1}{4} [\varphi_i'^2 - \varphi_j'^2 | \varphi_i'^2 - \varphi_j'^2] = \\ &= [(-\varphi_i^2 + \varphi_j^2) \operatorname{sen} \rho \cos \rho + \varphi_i \varphi_j (\cos^2 \rho - \operatorname{sen}^2 \rho) | \text{idem}] - \\ &= -\frac{1}{4} [(\varphi_i^2 - \varphi_j^2)(\cos^2 \rho - \operatorname{sen}^2 \rho) + 4\varphi_i \varphi_j \operatorname{sen} \rho \cos \rho | \text{idem}] = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \left\{ [\varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j] - \frac{1}{4} [\varphi_i^2 - \varphi_j^2 | \varphi_i^2 - \varphi_j^2] \right\} \left\{ (\cos^2 \rho - \sin^2 \rho)^2 - 4 \sin^2 \rho \cos^2 \rho \right\} \\
&\quad - [\varphi_i^2 - \varphi_j^2 | \varphi_i \varphi_j] 4 \sin \rho \cos \rho (\cos^2 \rho - \sin^2 \rho) = \\
&= A_{ij} \cos 4\rho - B_{ij} \sin 4\rho \quad \text{(II-73)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B_{ij} &= [\varphi_i'^2 - \varphi_j'^2 | \varphi_i \varphi_j] = \\
&= [(\varphi_i^2 - \varphi_j^2)(\cos^2 \rho - \sin^2 \rho) + 4 \varphi_i \varphi_j \sin \rho \cos \rho | \\
&\quad |(-\varphi_i^2 + \varphi_j^2) \sin \rho \cos \rho + \varphi_i \varphi_j (\cos^2 \rho - \sin^2 \rho)] = \\
&= \left( [\varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j] - \frac{1}{4} [\varphi_i^2 - \varphi_j^2 | \varphi_i^2 - \varphi_j^2] \right) 4 \sin \rho \cos \rho (\cos^2 \rho - \sin^2 \rho) \\
&\quad + [\varphi_i^2 - \varphi_j^2 | \varphi_i \varphi_j] \left\{ (\cos^2 \rho - \sin^2 \rho)^2 - 4 \sin^2 \rho \cos^2 \rho \right\} = \\
&= A_{ij} \sin 4\rho + B_{ij} \cos 4\rho \quad \text{(II-74)}
\end{aligned}$$

En particular, si  $\rho = \rho_{ij}$  (ecs. (II-16) y (II-17):

$$A_{ij}' = -(A_{ij}^2 + B_{ij}^2)^{\frac{1}{2}} \leq 0 \quad \text{y} \quad B_{ij}' = 0,$$

en concordancia con la discusión hecha en relación con la degeneración continua (sección II-4). Otro caso interesante es  $\rho = \pi/4$ , para el cual

$$A_{ij}' = -A_{ij} \quad \text{y} \quad B_{ij}' = -B_{ij}.$$

De aquí se deduce que, siempre que sea  $B_{ij} = 0$  para un par de orbitales (como ocurre con los pares  $\sigma - \pi$

en la aproximación ZDO), éstos estarán localizados entre sí ( $A_{ij} \leq 0$ ), en el sentido de que debe tomarse su suma y su diferencia para obtener los correspondientes orbitales localizados. Esto está en evidente contradicción con la ecuación (II-69) y la discusión subsiguiente y ello se debe a que la expresión para  $A_{ij}$  obtenida substituyendo las definiciones (II-67) en la ecuación (II-66) no se transforma de acuerdo con (II-73):

$$\left. \begin{aligned} C'_{ri} &= C_{ri} \cos \rho + C_{rj} \sin \rho \\ C'_{rj} &= -C_{ri} \sin \rho + C_{rj} \cos \rho \end{aligned} \right\} \quad r = 1, \dots, m \quad \Rightarrow$$

,  $\rho$  arbitrario

$$\begin{aligned} A_{ij}' &= -\frac{1}{4} \sum_R \left\{ \left( \sum_{r \in R} C_{ri}'^2 \right)^2 + \left( \sum_{r \in R} C_{rj}'^2 \right)^2 - 6 \sum_{r \in R} C_{ri}'^2 \sum_{s \in R} C_{sj}'^2 \right\} = \\ &= -\frac{1}{4} \sum_R \left\{ \left( \sum_{r \in R} C_{ri}^2 \cos^2 \rho + C_{rj}^2 \sin^2 \rho + 2 C_{ri} C_{rj} \sin \rho \cos \rho \right)^2 + \right. \\ &\quad \left. + \left( \sum_{r \in R} C_{ri}^2 \sin^2 \rho + C_{rj}^2 \cos^2 \rho - 2 C_{ri} C_{rj} \sin \rho \cos \rho \right)^2 - \right. \\ &\quad \left. - 6 \sum_{r \in R} C_{ri}^2 \cos^2 \rho + C_{rj}^2 \sin^2 \rho + 2 C_{ri} C_{rj} \sin \rho \cos \rho \times \right. \\ &\quad \left. \times \sum_{s \in R} C_{si}^2 \sin^2 \rho + C_{sj}^2 \cos^2 \rho - 2 C_{si} C_{sj} \sin \rho \cos \rho \right\} = \\ &= -\frac{1}{4} \sum_R \left\{ (\cos^4 \rho + \sin^4 \rho) \left[ \left( \sum_{r \in R} C_{ri}^2 \right)^2 + \left( \sum_{r \in R} C_{rj}^2 \right)^2 \right] + 8 \sin^2 \rho \cos^2 \rho \left( \sum_{r \in R} C_{ri} C_{rj} \right)^2 + \right. \\ &\quad \left. + 4 \sin^2 \rho \cos^2 \rho \sum_{r \in R} C_{ri}^2 \sum_{s \in R} C_{sj}^2 + 4 (\cos^2 \rho - \sin^2 \rho) \sin \rho \cos \rho \left( \sum_{r \in R} C_{ri}^2 - \sum_{r \in R} C_{rj}^2 \right) \sum_{s \in R} C_{si} C_{sj} - \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -6 \left[ \cos^2 \rho \cos^2 \rho \left( \left( \sum_{r \in R} C_{ri}^2 \right)^2 + \left( \sum_{r \in R} C_{rj}^2 \right)^2 - 4 \left( \sum_{r \in R} C_{ri} C_{rj} \right)^2 \right) + (\cos^4 \rho + \sin^4 \rho) \sum_{r \in R} C_{ri}^2 \sum_{s \in R} C_{sj}^2 + \right. \\
& \left. + 2 (\cos^2 \rho - \sin^2 \rho) \sin \rho \cos \rho \left( \sum_{r \in R} C_{rj}^2 - \sum_{r \in R} C_{ri}^2 \right) \sum_{s \in R} C_{si} C_{sj} \right] \Big\} = \\
& = -\frac{1}{4} \sum_R \left\{ \left[ \left( \sum_{r \in R} C_{ri}^2 \right)^2 + \left( \sum_{r \in R} C_{rj}^2 \right)^2 \right] (\cos^2 2\rho + \frac{1}{2} \sin^2 2\rho - \frac{3}{2} \sin^2 2\rho) + \right. \\
& \quad + \sum_{r \in R} C_{ri}^2 \sum_{s \in R} C_{sj}^2 (\sin^2 2\rho - 6 \cos^2 2\rho - 3 \sin^2 2\rho) + \\
& \quad + \left( \sum_{r \in R} C_{ri} C_{rj} \right)^2 (2 \sin^2 2\rho + 6 \sin^2 2\rho) + \\
& \quad \left. + \left( \sum_{r \in R} C_{ri}^2 - \sum_{r \in R} C_{rj}^2 \right) \sum_{s \in R} C_{si} C_{sj} (\sin 4\rho + 3 \sin 4\rho) \right\} = \\
& = -\frac{1}{4} \left\{ \left( [\varphi_i^2 | \varphi_i^2] + [\varphi_j^2 | \varphi_j^2] - 2 [\varphi_i^2 | \varphi_j^2] \right) \cos 4\rho - 4 [\varphi_i^2 | \varphi_j^2] + \right. \\
& \quad \left. + 8 \sum_R \left( \sum_{r \in R} C_{ri} C_{rj} \right)^2 \sin^2 2\rho \right\} - B_{ij} \sin 4\rho = \\
& = A_{ij} \cos 4\rho + \left\{ [\varphi_i^2 | \varphi_j^2] - \sum_R \left( \sum_{r \in R} C_{ri} C_{rj} \right)^2 \right\} (1 - \cos 4\rho) - B_{ij} \sin 4\rho,
\end{aligned}$$

(II-75)

expresión que solo coincidiría con la ley de transformación correcta (II-73) si las definiciones (II-67c) y (II-70) fueran realmente equivalentes.

Además de restaurar la aplicabilidad del algoritmo iterativo de localización, la introducción de la definición (II-70) tiene una interesante consecuencia adicional: para cualquier par de orbitales  $\sigma$ - $\pi$  la integral (II-70) se anula y, por lo tan-

to,  $A_{ij}$  ( para la cual debe utilizarse de nuevo la expresión general (II-39a) ) tomará un valor no positivo:

$$A_{ij} = -\frac{1}{4} \sum_R \left( \sum_{r \in R} C_{ri}^2 - C_{rj}^2 \right)^2 \leq 0 .$$

Esto garantiza que se obtengan siempre orbitales localizados con separación  $\sigma-\pi$ , apareciendo degeneración continua solamente en el caso de que dos orbitales tengan las mismas poblaciones sobre cada átomo de la molécula. Esto permite una considerable simplificación del proceso de localización para sistemas planos, ya que los subconjuntos de orbitales  $\sigma$  y  $\pi$  pueden ser localizados por separado. En efecto, al proceder de este modo  $B_{ij}$  se anulará y  $A_{ij}$  será no positivo tanto para  $\psi_i$  y  $\psi_j$  pertenecientes a un mismo subconjunto como para pares de orbitales  $\sigma-\pi$  y, por lo tanto, habremos alcanzado el máximo de la suma de localización total, que será

$$S = S_\sigma + S_\pi$$

con

$$S_\sigma = \sum_i^{M_\sigma} [\psi_i^{\sigma^2} | \psi_i^{\sigma^2}]$$

$$S_\pi = \sum_i^{M_\pi} [\psi_i^{\pi^2} | \psi_i^{\pi^2}].$$

Para verificar los puntos anteriores hemos construido una subrutina de localización que utiliza el método de localización a base de rotaciones  $2 \times 2$ , tal y como lo hemos descrito en la sección II.2, junto con la expresión general (II-71) para las integrales sobre la base molecular y hemos comparado los orbitales localizados obtenidos utilizando dicha subrutina con los resultantes del método de Perkins y Stewart. A continuación mostramos, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos para un caso sencillo, la molécula de nitrógeno, y una molécula conjugada plana de cierto tamaño: el pentaleno. Los orbitales canónicos

de partida han sido calculados mediante el método semiempírico MNDO (32), si bien ambos procedimientos de localización son aplicables a cualquier conjunto de orbitales moleculares independientemente del nivel de aproximación al que éstos se hayan calculado, ya que no requieren ningún tipo de integrales. La convergencia exigida para  $\sum_{i>j} |B_{ij}|$  en el método de Perkins y Stewart y para  $\sum_{i>j} (\Delta S_{ij})_{\max}$  en la modificación que aquí se propone ha sido de  $10^{-7}$ .

Los orbitales localizados obtenidos para la molécula de nitrógeno mediante uno y otro método, junto con las respectivas energías, se muestran en las tablas II-3 y II-4. De acuerdo con la discusión anterior sobre el valor de  $B_{ij}$  para pares de orbitales con iguales poblaciones sobre cada átomo, los orbitales canónicos del nitrógeno satisfacen automáticamente la condición

$$\sum_{i>j} |B_{ij}| = 0$$

por lo que cabría esperar que el método de Perkins y Stewart no funcionara en este caso. No obstante, estos autores hacen una transformación arbitraria de los orbitales de partida para salvar este punto, y el proceso iterativo converge al cabo de 14 iteraciones, en cada una de las cuales se aplica la rotación (II-38) a todos los pares de orbitales cuya suma de localización parcial aumente en una magnitud significativa. El resultado consiste en dos pares no enlazantes de similares características y tres enlaces N-N no equivalentes entre ellos y con desiguales contribuciones de los orbitales atómicos  $\sigma$  y  $\pi$ . Los autores asocian este tipo de asimetrías en los enlaces múltiples curvados a los valo-



Tabla II.3. Orbitales moleculares MNDO del nitrógeno localizados según el método de Perkins y Stewart.  $R(N_1-N_2) = 1.094 \text{ \AA}$ .

	$b_1(N_1N_2)$	$lp(N_1)$	$lp(N_2)$	$b_2(N_1N_2)$	$b_3(N_1N_2)$
E/EV	-25.058103	-23.068085	-23.061564	-22.693988	-16.925231
N1 S	-0.21014	-0.91749	-0.00004	-0.17898	-0.05355
X	-0.48440	0.39775	-0.00013	-0.41357	-0.12349
Y	-0.04178	-0.00005	-0.00004	-0.15663	0.68827
Z	0.46845	-0.00021	-0.00014	-0.52191	-0.09034
N2 S	-0.21009	-0.00003	0.91739	-0.17955	-0.05356
X	0.48442	0.00011	0.39798	0.41333	0.12349
Y	-0.04178	-0.00005	-0.00004	-0.15663	0.68827
Z	0.46845	-0.00021	-0.00014	-0.52191	-0.09034

Tabla II.4. Orbitales moleculares MNDO del nitrógeno localizados según el método de Perkins y Stewart modificado.  $R(N_1-N_2) = 1.094 \text{ \AA}$ .

	$\sigma(N_1N_2)$	$lp(N_2)$	$lp(N_1)$	$\pi_1(N_1N_2)^a$	$\pi_2(N_1N_2)^a$
E/EV	-31.956719	-23.065076	-23.065076	-16.360049	-16.360049
N1 S	0.28133	-0.00000	0.91745	-0.00000	-0.00000
X	0.64873	0.00000	-0.39786	0.00000	0.00000
Y	0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.60541	0.36534
Z	0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.36534	-0.60541
N2 S	0.28133	0.91745	0.00000	-0.00000	-0.00000
X	-0.64873	0.39786	0.00000	-0.00000	-0.00000
Y	0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.60541	0.36534
Z	0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.36534	-0.60541

a. Estos orbitales se encuentran dirigidos según ejes perpendiculares girados  $\approx 20^\circ$  respecto de los ejes cartesianos Y y Z.

res de las poblaciones orbitales sobre el nitrógeno; no obstante, el análisis que hemos hecho revela que las rotaciones 2x2 entre los orbitales localizados que constituyen el triple enlace no afectan ni al valor de la suma de localización ni al de  $\sum_{ij} |B_{ij}|$  (véase tabla II-5), por lo que la solución obtenida no es sino una de las de un continuo degenerado.

El método aquí propuesto converge en 3 iteraciones y conduce a dos pares no enlazantes de idénticas características, un enlace  $\sigma$  puro y dos enlaces  $\pi$  puros idénticos a los correspondientes orbitales canónicos. La consistencia de este método en cuanto a la satisfacción de las condiciones (II-41) y (II-42) por parte de los orbitales localizados, a diferencia de lo que ocurre con el de Perkins y Stewart, se pone de manifiesto en los valores de  $A_{ij}$  y  $B_{ij}$  para cada par (tabla II-5), que se deducen inmediatamente de las consideraciones que preceden a la ecuación (II-69). Los valores nulos de  $A_{ij}$  y  $B_{ij}$  entre los orbitales que constituyen el enlace múltiple reflejan la degeneración continua existente también en los orbitales obtenidos mediante el primer método. No obstante, en el algoritmo iterativo que hemos utilizado no se efectúan rotaciones superfluas, de modo que los orbitales canónicos  $\pi$  quedan inalterados al final del proceso de localización.

La diferencia entre ambos métodos se hace aún más patente en la molécula de pentaleno, cuyos orbitales localizados para la geometría optimizada según el método MNDO (figura II-3) se muestran en las tablas II-6 y II-7. El método de Perkins y Stewart conduce de nuevo a enlaces múltiples que no son ni puros  $\sigma$ - $\pi$ , ni enlaces banana equivalentes,

Tabla II.5. Evaluación de  $A_{ij}$  y  $B_{ij}$  para los distintos pares de orbitales localizados de la molécula de nitrógeno.

Tipos de orbitales localizados  $[\varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j]$   $[\varphi_i^a | \varphi_i^a]$   $[\varphi_j^b | \varphi_j^b]$   $[\varphi_i^a | \varphi_j^b]$   $[\varphi_j^b | \varphi_i^a]$   $A_{ij}^a$   $A_{ij}^b$   $B_{ij}^{a,b}$

$\varphi_i, \varphi_j$ bicéntricos simétricos	0	1/2	1/2	1/2	0	0	1/2	0	0
$\varphi_i, \varphi_j$ pares solitarios	0	1	1	0	0	0	-1/2	-1/2	0
$\varphi_i$ bicéntrico y $\varphi_j$ par solitario	0	1/2	1	1/2	0	0	3/8	-1/8	0

a. Evaluado utilizando las ecuaciones (II-15) y (II-66) junto con las definiciones (II-67).

b. Evaluado utilizando las ecuaciones (II-14) y (II-15) junto con las definiciones (II-67) y (II-70).

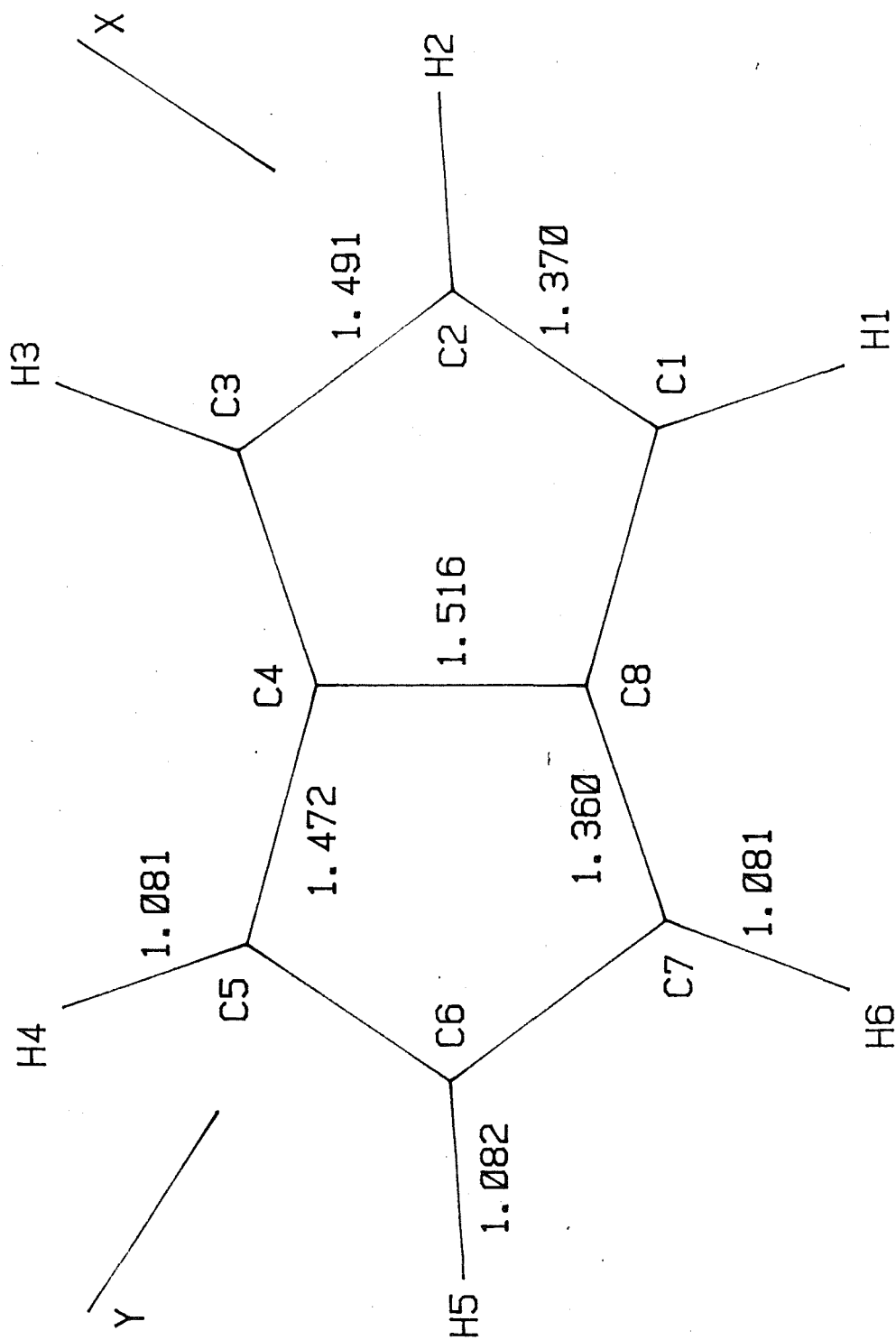


Figura II.3. Geometría optimizada según el método MNDO del pentaleno (simetría  $C_{2h}$ ).  
Las distancias internucleares están expresadas en Ångströms.

Tabla II.6. Orbitales moleculares MNDO del pentaleno localizados según el método de Perkins y Stewart. Geometría optimizada (figura II.3).

E/EV	$\sigma(C_5C_6)$	$b_1(C_7C_8)$	$b_1(C_3C_4)$	$\sigma(C_1C_8)$	$\sigma(C_4C_5)$	$\sigma(C_6C_7)$	$\sigma(C_2C_3)$	$b_1(C_1C_2)$	$\sigma(C_4C_8)$	$\sigma(C_3H_3)$
C1 2S	-24.597896	-24.344528	-23.123926	-22.337583	-22.293032	-21.810700	-21.808763	-20.772925	-20.526248	-19.736643
PX	0.00137	-0.02733	-0.00829	-0.40191	-0.00817	-0.01720	0.02131	-0.38569	0.02024	0.00990
PY	-0.00174	0.00099	-0.00459	0.22894	0.00657	0.00969	0.01755	-0.45968	-0.03430	0.01188
PZ	0.00069	-0.03348	-0.00489	-0.50732	-0.00927	-0.02394	-0.03525	0.03627	0.01032	-0.00498
	0.00014	-0.02633	0.03262	-0.00032	-0.00005	-0.00013	0.00026	0.35511	-0.00006	0.00003
C2 2S	-0.00247	0.00943	-0.01748	0.01961	-0.01279	0.00243	-0.41570	-0.38729	0.01906	-0.02377
PX	-0.00238	-0.00881	-0.02688	-0.01707	-0.00928	-0.00256	-0.23784	0.45965	-0.00120	0.00594
PY	-0.00298	-0.00294	-0.00979	-0.03550	-0.01531	-0.00225	-0.51263	0.03330	0.01455	-0.03116
PZ	-0.00147	0.02155	-0.02705	-0.00038	-0.00002	0.00000	0.00014	0.36943	-0.00008	0.00025
C3 2S	0.01336	0.00806	0.40807	0.01309	0.03179	0.00233	-0.42142	0.01626	0.01988	0.48712
PX	-0.01311	-0.00316	-0.35551	-0.00749	-0.03408	0.00042	0.15153	0.01310	0.01347	0.53544
PY	0.01032	0.00701	0.35105	-0.01174	0.00257	-0.00425	0.54425	-0.02176	0.04181	0.12239
PZ	0.00448	0.01702	-0.24100	-0.00002	0.00024	0.00003	-0.00046	0.05554	0.00026	0.00080
C4 2S	-0.01671	-0.01327	0.45222	0.01616	-0.46783	0.02077	0.01896	0.01149	-0.38364	-0.02680
PX	-0.02495	0.00896	0.43263	-0.02548	0.07440	-0.01646	0.03219	-0.00579	0.49296	-0.00309
PY	-0.02099	0.02246	-0.23127	0.00210	-0.54317	0.00081	0.02708	-0.00890	0.32123	0.03018
PZ	-0.00444	-0.02076	-0.25950	0.00012	0.00027	-0.00006	-0.00055	-0.05068	0.00037	0.00079
C5 2S	0.45144	-0.00871	-0.02603	-0.00799	-0.40118	0.02101	-0.01736	-0.00108	0.02030	-0.00251
PX	-0.53600	0.00475	-0.00110	-0.00652	-0.23032	-0.01718	-0.00971	-0.00142	0.03418	-0.00361
PY	0.04141	0.00522	0.03206	0.00913	0.50706	0.03530	0.02396	0.00068	-0.01034	0.00320
PZ	-0.05071	0.01988	-0.04340	-0.00006	-0.00006	0.00007	-0.00013	-0.00109	-0.00002	0.00011
C6 2S	0.45143	-0.01811	0.00910	-0.01283	0.02012	-0.41603	0.00230	0.00201	0.01903	-0.00128
PX	0.53693	0.02805	0.00841	0.00932	0.01771	0.23687	0.00248	-0.00200	0.00136	-0.00024
PY	0.03945	0.01017	0.00291	0.01527	0.03554	0.51293	0.00231	-0.00248	-0.01454	0.00116
PZ	-0.05277	-0.01635	0.03505	-0.00005	-0.00013	-0.00003	0.00005	0.00993	-0.00006	-0.00016
C7 2S	-0.01899	0.42767	0.00762	0.03156	0.01301	-0.42108	-0.00233	-0.01163	0.01970	-0.00162
PX	0.01524	0.37262	0.00304	-0.03390	0.00747	-0.15059	-0.00041	-0.01135	-0.01345	0.00091
PY	-0.02574	-0.36690	-0.00670	-0.00236	0.01177	-0.54468	0.00416	0.00879	-0.04178	0.00252
PZ	-0.00789	-0.14644	0.02786	0.00018	0.00003	-0.00041	0.00007	-0.03142	0.00022	-0.00018
C8 2S	-0.01323	0.47294	-0.01257	-0.46787	0.01592	0.01921	0.02075	0.01453	-0.38411	0.01206
PX	-0.00675	-0.45320	-0.00842	-0.07413	0.02555	-0.03234	0.01637	-0.02132	-0.49280	0.01589
PY	-0.01026	0.24229	-0.02151	0.54305	-0.00202	-0.02686	-0.00074	-0.01826	-0.32144	0.01042
PZ	0.00729	-0.15772	-0.03412	0.00016	0.00012	-0.00045	-0.00001	0.03167	0.00032	0.00005
H1 1S	-0.00213	-0.00053	0.00041	0.04823	0.00335	0.00202	-0.03025	0.04026	-0.02614	-0.00505
H2 1S	0.00173	-0.00547	0.02079	-0.03115	0.00457	-0.00322	0.04577	0.03789	-0.00422	-0.00567
H3 1S	-0.00099	-0.00524	-0.04507	-0.00193	0.00250	0.00287	0.04691	-0.01854	-0.03419	0.67598
H4 1S	-0.04634	0.00051	-0.00039	0.00335	0.04825	-0.03016	0.00200	0.00196	-0.02608	0.00110
H5 1S	-0.04473	0.02180	-0.00511	0.00448	-0.03128	0.04580	-0.00320	-0.00152	-0.00425	-0.00015
H6 1S	0.02183	-0.04693	-0.00506	0.00256	-0.00189	0.04691	0.00288	0.00084	-0.03423	0.00286

E/EV	$\sigma(C_7H_6)$	$\sigma(C_7H_1)$	$\sigma(C_5H_4)$	$\sigma(C_6H_5)$	$\sigma(C_2H_2)$	$b_2(C_1C_2)$	$b_2(C_3C_4)$	$b_2(C_7C_8)$	$\pi(C_5C_6)$
C1 2S	-19.732384	-19.623828	-19.610853	-19.457658	-19.443874	-14.159794	-12.378559	-11.160937	-10.351100
PX	-0.00251	0.48808	0.00082	0.00344	-0.02794	-0.23402	0.00349	-0.00587	-0.00001
PY	0.00358	-0.33926	-0.00151	-0.00186	-0.02334	-0.28022	0.00216	0.00049	-0.00008
PZ	-0.00322	-0.43116	0.00012	0.00451	-0.02509	0.02197	0.00186	-0.00748	0.00004
	0.00010	0.00056	0.00002	0.00006	-0.00040	-0.58320	0.08491	0.11676	-0.00149
C2 2S	-0.00136	-0.02732	0.00128	-0.00196	0.48113	-0.23624	0.00735	0.00237	-0.00016
PX	0.00022	0.02174	0.00024	-0.00031	0.33706	0.27951	0.01027	-0.00228	-0.00015
PY	-0.00112	-0.02556	0.00167	-0.00083	-0.43867	0.02042	0.00424	-0.00061	-0.00028
PZ	-0.00012	0.00058	0.00003	0.00005	-0.00046	-0.60713	-0.06757	-0.09415	0.01908
C3 2S	-0.00145	0.01335	0.00142	0.00353	-0.02311	0.00949	-0.15836	0.00163	0.00079
PX	-0.00078	-0.00276	-0.00011	-0.00318	0.02475	0.00851	0.13933	-0.00045	-0.00074
PY	-0.00247	-0.01950	0.00417	0.00260	0.01832	-0.01342	-0.13730	0.00136	0.00062
PZ	-0.00015	0.00006	0.00000	-0.00001	-0.00018	-0.09211	-0.61684	-0.07327	-0.06133
C4 2S	0.01206	0.00942	0.02422	-0.01473	0.01094	0.00659	-0.17700	-0.00309	-0.00158
PX	-0.01583	-0.01387	-0.02250	0.00036	0.01047	-0.04042	-0.16866	0.00158	-0.00205
PY	-0.01041	-0.00833	0.01542	-0.01580	-0.00127	-0.00517	0.09027	0.00518	-0.00146
PZ	0.00001	-0.00009	-0.00006	0.00000	-0.00006	0.08252	-0.66510	0.09292	0.05909
C5 2S	0.00985	-0.00096	-0.48748	0.02761	-0.00350	-0.00065	0.00999	-0.00209	0.03342
PX	-0.01163	-0.00145	-0.33963	-0.02253	-0.00202	-0.00086	-0.00043	0.00121	-0.04003
PY	0.00505	0.00009	-0.43134	-0.02521	0.00434	0.00033	-0.01232	0.00108	0.00302
PZ	-0.00006	0.00008	-0.00020	0.00014	-0.00008	0.00152	-0.11199	-0.08968	0.68059
C6 2S	-0.02396	-0.00147	0.02793	-0.48170	0.00175	0.00120	-0.00359	-0.00446	0.03372
PX	-0.00615	0.00020	0.02280	0.33694	-0.00007	-0.00123	-0.00332	0.00635	0.03993
PY	0.03105	0.00149	-0.02549	-0.43832	-0.00104	-0.00161	-0.00113	0.00261	0.00302
PZ	0.00012	0.00011	-0.00021	0.00015	-0.00004	-0.01615	0.08871	0.06962	0.70908
C7 2S	0.48688	-0.00139	-0.01330	0.02306	-0.00341	-0.00695	-0.00277	0.09619	-0.00112
PX	-0.53551	-0.00007	-0.00281	0.02478	-0.00317	-0.00678	-0.00091	0.08486	0.00144
PY	-0.12281	0.00422	-0.01962	0.01841	0.00251	0.00531	0.00241	-0.08337	-0.00218
PZ	0.00063	-0.00002	-0.00009	0.00005	0.00010	0.05238	0.07008	0.64550	0.10845
C8 2S	-0.02713	-0.02418	-0.00941	-0.01079	0.01484	0.00930	0.00495	0.10750	-0.00067
PX	0.00339	-0.02259	-0.01383	0.01054	0.00025	-0.01302	0.00283	-0.10251	-0.00087
PY	-0.03041	0.01541	-0.00828	-0.00129	-0.01573	-0.01127	0.00845	0.05495	-0.00055
PZ	0.00064	0.00005	-0.00004	0.00001	0.00001	-0.05142	-0.08819	0.69648	-0.09546
H1 1S	0.00114	0.67570	-0.00176	-0.00085	-0.00650	0.02512	-0.00020	-0.00016	-0.00024
H2 1S	-0.00022	-0.00705	-0.00026	0.00123	0.67689	0.02258	-0.00832	-0.00133	0.00016
H3 1S	0.00305	-0.00425	-0.00113	-0.00067	-0.00581	-0.01105	0.01840	-0.00106	-0.00001
H4 1S	-0.00491	0.00171	-0.67577	0.00670	0.00066	0.00117	0.00019	0.00006	-0.00364
H5 1S	-0.00578	0.00006	0.00681	-0.67682	-0.00058	-0.00098	0.00201	0.00503	-0.00317
H6 1S	0.67599	0.00109	0.00443	0.00569	0.00073	0.00048	0.00185	-0.01124	0.00155

Tabla II.7. Orbitales moleculares MNDO del pentaleno localizados según el método de Perkins y Stewart modificado. Geometría optimizada (figura II.3).

E/EV	$\sigma(C_{34})$	$\sigma(C_{78})$	$\sigma(C_{56})$	$\sigma(C_{12})$	$\sigma(C_{18})$	$\sigma(C_{45})$	$\sigma(C_{67})$	$\sigma(C_{23})$	$\sigma(C_{48})$	$\sigma(C_{76})$
C1 2S	-25.063309	-25.061446	-24.677617	-24.672162	-22.327375	-22.295904	-21.808121	-21.808115	-20.529862	-19.727963
PX	0.02791	0.00138	0.45243	0.40144	0.00809	0.01727	0.02097	0.02030	0.00251	0.000358
PY	-0.00122	-0.00174	0.53759	0.22954	0.00651	0.00970	0.01715	-0.03422	-0.00313	0.00000
PZ	0.03439	0.00062	-0.04256	-0.50734	0.00921	0.02396	0.03524	0.01030	-0.00000	0.00000
C2 2S	-0.01859	-0.00983	-0.00239	0.45270	0.02010	-0.01280	0.00237	0.41605	0.01908	0.00128
PX	-0.02872	0.00922	-0.00235	-0.53847	-0.01766	-0.00925	-0.00257	0.23748	-0.00129	-0.00030
PY	0.01030	0.00304	-0.00293	-0.03893	-0.03552	-0.01528	-0.00225	0.51261	0.01459	0.00120
PZ	-0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000	-0.00000
C3 2S	0.43860	-0.00811	0.01339	-0.01905	0.01305	0.03168	-0.00233	0.42105	0.01977	0.00151
PX	-0.38138	0.00323	-0.01304	-0.01531	-0.00740	-0.03388	0.00041	-0.15125	0.01359	0.00087
PY	0.37667	-0.00713	0.01019	0.02587	-0.01178	0.00242	-0.00420	-0.54452	0.04170	0.00246
PZ	-0.00000	0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000	-0.00000
C4 2S	0.48528	-0.01369	-0.01687	-0.01332	0.01599	-0.46803	0.02073	-0.01933	-0.38377	-0.01221
PX	0.46448	0.00911	-0.02511	0.00690	-0.02556	0.07423	-0.01639	-0.03254	0.49282	0.01583
PY	-0.24837	-0.02309	-0.02096	0.01028	0.02066	-0.54307	0.00082	-0.02686	0.32131	0.01043
PZ	-0.00000	0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000
C5 2S	-0.02798	0.00900	0.45271	0.00138	-0.00808	-0.40114	0.02094	0.01731	0.02030	-0.00986
PX	-0.00139	-0.00489	-0.53747	0.00175	-0.00651	-0.23034	-0.01720	0.00978	0.03420	0.01168
PY	0.03449	-0.00529	0.04149	-0.00062	0.00920	0.50705	0.03528	-0.02402	-0.01036	-0.00496
PZ	-0.00000	0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000	-0.00000
C6 2S	0.00981	0.01858	0.45266	-0.00240	-0.01279	0.02017	-0.41604	-0.00237	0.01904	0.02387
PX	0.00920	-0.02870	0.53843	0.00235	0.00923	0.01771	0.23687	-0.00257	0.00131	0.00617
PY	0.00305	-0.01030	0.03955	0.00294	0.01529	0.03555	0.51293	-0.00226	-0.01459	-0.03111
PZ	-0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000	-0.00000
C7 2S	0.00813	-0.43871	-0.01905	0.01340	0.03157	0.01307	-0.42094	0.00233	0.01977	-0.48667
PX	0.00325	-0.38198	0.01534	0.01310	0.03382	0.00741	-0.15046	0.00041	-0.01354	0.53569
PY	-0.00713	0.37614	-0.02584	-0.01019	-0.00229	0.01178	-0.54480	-0.00421	-0.04170	0.12265
PZ	-0.00000	0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000
C8 2S	-0.01368	-0.48487	-0.01328	-0.01683	-0.46794	0.01598	0.01930	-0.02071	-0.38418	0.02725
PX	-0.00904	0.46469	-0.00683	0.02522	-0.07400	0.02555	-0.03255	-0.01637	-0.49275	-0.00366
PY	-0.02308	-0.24850	-0.01023	0.02091	0.54306	-0.00211	-0.02677	0.00077	-0.32143	0.03054
PZ	-0.00000	0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000
H1 1S	0.00045	0.00056	-0.00209	-0.04639	0.04815	0.00338	0.00199	0.03021	-0.02613	-0.00109
H2 1S	0.02230	0.00562	0.00174	-0.04486	-0.03123	0.00455	-0.00326	-0.04582	-0.00429	0.00008
H3 1S	-0.04797	0.00544	-0.00094	0.02183	-0.00182	0.00259	0.00286	-0.04687	-0.03415	-0.00295
H4 1S	-0.00049	-0.00047	-0.04646	-0.00209	0.00336	0.04826	-0.03022	-0.00203	-0.02607	0.00499
H5 1S	-0.00562	-0.02230	-0.04487	0.00175	0.00454	-0.03125	0.00327	0.00327	-0.00426	0.00570
H6 1S	-0.00544	0.04797	0.02184	-0.00095	0.00263	-0.00182	0.04688	-0.00287	-0.03414	-0.67602



E/ev	$\sigma(C_3H_3)$	$\sigma(C_5H_4)$	$\sigma(C_1H_1)$	$\sigma(C_6H_5)$	$\sigma(C_2H_2)$	$\pi(C_7H_8)$	$\pi(C_3C_4)$	$\pi(C_5C_6)$	$\pi(C_1C_2)$
C1 2S	-19.725794	-19.610428	-19.606559	-19.458030	-19.455684	-10.451748	-10.449315	-10.271520	-10.270516
C1 2S	-0.00987	0.00096	0.48730	-0.00342	0.02747	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000
C1 PX	-0.01168	-0.00138	-0.34015	0.00192	0.02266	-0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000
C1 PY	0.00496	0.00009	-0.43111	-0.00441	0.02511	-0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000
C1 PZ	-0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000	-0.12094	0.09229	0.00150	-0.68243
C2 2S	0.02388	0.00147	-0.02801	0.00184	-0.48167	-0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000
C2 PX	-0.00613	0.00014	0.02267	0.00016	-0.33642	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000
C2 PY	0.03112	0.00156	-0.02553	0.00091	0.43872	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C2 PZ	-0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000	0.09532	-0.07136	-0.01892	-0.71100
C3 2S	-0.48664	0.00134	0.01335	-0.00353	0.02311	-0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000
C3 PX	-0.53587	-0.00009	-0.00279	0.00307	-0.02472	0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000
C3 PY	-0.12195	0.00417	-0.01955	-0.00251	-0.01838	-0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000
C3 PZ	-0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000	0.07518	-0.66199	0.06196	-0.10898
C4 2S	0.02727	0.02417	0.00949	0.01482	-0.01091	-0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000
C4 PX	0.00362	-0.02252	-0.01388	-0.00027	-0.01056	-0.00000	0.00000	-0.00000	-0.00000
C4 PY	-0.03050	0.01544	-0.00834	0.01578	0.00125	-0.00000	0.00000	-0.00000	-0.00000
C4 PZ	-0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000	-0.09479	-0.71418	-0.05889	0.09556
C5 2S	0.00249	-0.48747	-0.00096	-0.02752	0.00344	0.00000	0.00000	-0.00000	-0.00000
C5 PX	0.00356	-0.33964	-0.00139	0.02256	0.00194	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C5 PY	-0.00310	-0.43134	0.00009	0.02525	-0.00444	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C5 PZ	-0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000	-0.00000	0.09220	-0.12048	-0.68238	0.00133
C6 2S	0.00129	0.02804	-0.00146	0.48171	-0.00184	0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000
C6 PX	0.00031	0.02275	0.00013	-0.33692	0.00016	-0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000
C6 PY	-0.00120	-0.02548	0.00155	0.43832	0.00090	-0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000
C6 PZ	-0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.07127	0.09497	-0.71111	-0.01875
C7 2S	0.00151	-0.01335	-0.00140	-0.02309	0.00352	-0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C7 PX	-0.00087	-0.00276	-0.00014	-0.02468	0.00307	0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000
C7 PY	-0.00246	-0.01954	0.00421	-0.01843	-0.00250	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C7 PZ	-0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.66179	0.07501	-0.10906	0.06243
C8 2S	-0.01220	-0.00945	-0.02416	0.01088	-0.01477	0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000
C8 PX	-0.01584	-0.01380	-0.02263	-0.01057	-0.00025	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C8 PY	-0.01043	-0.00828	0.01540	0.00126	0.01572	-0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000
C8 PZ	-0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000	-0.71422	-0.09458	0.09548	-0.05930
H1 1S	0.00498	-0.00174	0.67578	0.00076	0.00663	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
H2 1S	0.00569	-0.00015	-0.00690	-0.00140	-0.67684	-0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000
H3 1S	-0.67603	-0.00114	-0.00435	0.00060	0.00579	0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000
H4 1S	-0.00108	-0.67577	0.00174	-0.00662	-0.00077	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
H5 1S	0.00007	0.00689	0.00014	0.67682	0.00140	-0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000
H6 1S	-0.00295	0.00435	0.00114	-0.00578	-0.00060	-0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

aumentando el grado de mezcla  $\sigma$ - $\pi$  en la sucesión  $C_5-C_6$ ,  $C_7-C_8$ ,  $C_3-C_4$  y  $C_1-C_2$  (tabla II-6). Además, cálculos realizados con una geometría no optimizada en la que los enlaces sencillos y dobles periféricos se toman de longitud fija (figura II-4) indican (tabla II-8) que el grado de mezcla  $\sigma$ - $\pi$  de los enlaces dobles se ve fuertemente afectado por pequeñas variaciones en la geometría molecular. Más aún, ni siquiera los enlaces sencillos son puros orbitales  $\sigma$ , siendo frecuentes contribuciones  $2p_z$  superiores a  $10^{-4}$ . Sin embargo, el procedimiento modificado conduce siempre a una neta separación  $\sigma$ - $\pi$  (tabla II-7), tal y como habíamos anticipado, y los orbitales localizados resultantes se muestran esencialmente inalterados frente a pequeñas distorsiones de la geometría molecular (tabla II-9). Por otra parte, los valores de la suma de localización reflejan una mejor convergencia en el método modificado ( $S = 9.264500$ ) que en el de Perkins y Stewart ( $S = 9.263338$ )\*; aún siendo pequeña, esta diferencia es significativa dado el lento crecimiento de la suma de localización en las proximidades de los orbitales localizados. Debido a que el método modificado requiere el cálculo de los  $A_{ij}$  en cada iteración, éstas consumen un tiempo de cálculo algo mayor que las del método de Perkins y Stewart, haciendo que el tiempo total invertido en la localización sea algo mayor: 9 segundos para 11 iteraciones frente a 8 segundos para 12 iteraciones en un ordenador IBM 4341 MO2. No obstante, otros cálculos realizados indican que la diferencia en el tiempo por iteración se ve, en general, ampliamente superada por la mayor rapidez de convergencia del método modifi-

---

\* Resultados para la geometría optimizada.

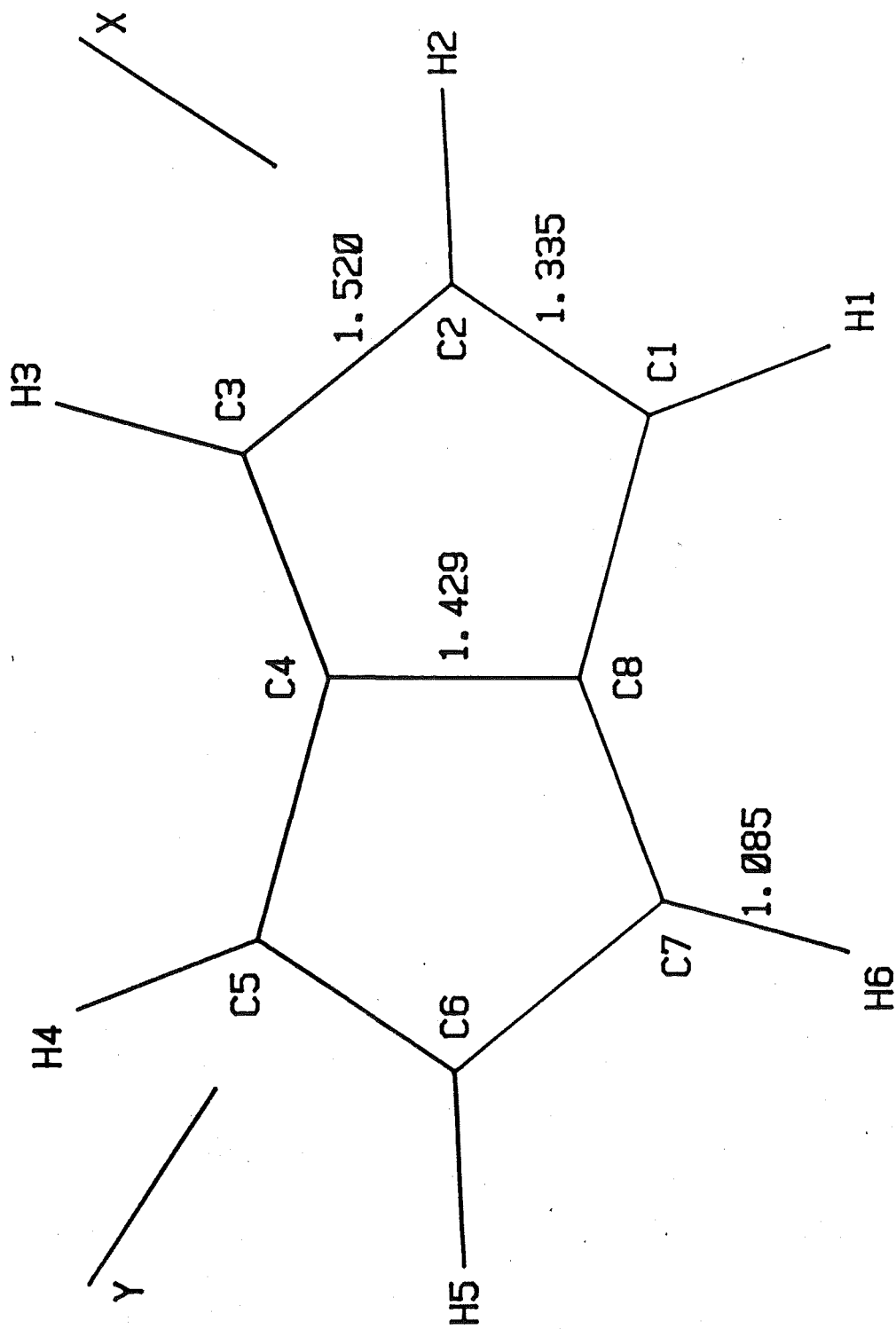


Figura II.4. Geometría no optimizada del pentaleno con dobles enlaces periféricos de longitud alternada y enlaces C-H de longitud fija (simetría  $C_{2h}$ ). Las distancias internucleares están expresadas en Ångströms.

Tabla II.8. Orbitales moleculares MNDO del pentaleno localizados según el método de Perkins y Stewart. Geometría no optimizada (figura II.4).

E/EV	$\sigma(C_7C_8)$	$\sigma(C_3C_4)$	$b_1(C_5C_6)$	$\sigma(C_4C_8)$	$b_1(C_1C_2)$	$\sigma(C_1C_8)$	$\sigma(C_4C_5)$	$\sigma(C_6C_7)$	$\sigma(C_2C_3)$	$\sigma(C_7H_6)$
C1 S	-25.228792	-25.224368	-23.399221	-22.258897	-21.591546	-21.345314	-21.342927	-21.311991	-21.311114	-19.604359
X	-0.02540	0.00964	-0.00088	0.01834	-0.39633	0.39886	-0.01021	-0.01837	0.02055	0.00401
Y	0.00236	0.00268	0.00113	-0.03074	-0.46141	-0.24081	0.00842	0.01135	-0.01634	-0.00437
Z	-0.03231	0.00674	0.00002	0.00989	0.02750	0.50657	-0.01318	-0.02602	-0.03886	0.00515
C2 S	-0.01508	-0.01153	0.00114	-0.00005	0.34624	0.00033	-0.00007	-0.00008	0.00024	-0.00007
X	0.00906	0.01906	0.00243	0.01777	-0.39256	-0.02097	-0.01447	0.00276	-0.40816	0.00100
Y	-0.00784	0.02729	0.00201	-0.00016	0.46378	0.01738	-0.01072	-0.00212	-0.23932	-0.00026
Z	-0.00254	0.01204	0.00314	0.01592	0.03192	0.03750	-0.01892	-0.00186	-0.51597	0.00127
C3 S	0.01225	0.00974	-0.00579	-0.00006	0.35784	0.00036	-0.00002	0.00002	0.00019	0.00004
X	0.00905	-0.43734	-0.01120	0.01759	0.01544	-0.01508	0.03195	-0.00220	-0.42264	0.00152
Y	-0.00432	0.39680	0.01144	0.01247	0.01457	0.00682	-0.03538	0.00096	0.11712	0.00049
Z	0.00782	-0.34857	-0.00673	0.04086	-0.02008	0.01237	-0.00439	-0.00422	0.55269	0.00286
C4 S	0.01316	0.09500	0.01687	0.00010	0.04871	0.00003	0.00017	0.00010	-0.00024	0.00008
X	-0.01300	-0.47856	0.01572	-0.39993	0.01017	-0.01761	-0.44805	0.02148	0.02110	-0.01246
Y	0.00531	-0.47097	0.01897	0.48729	-0.00345	0.02591	0.06967	-0.01464	0.03114	0.01443
Z	0.02378	0.22766	0.02030	0.31128	-0.00760	-0.00800	-0.55684	0.00495	0.02890	0.00947
C5 S	-0.01463	0.10188	-0.01878	0.00016	-0.04471	-0.00008	0.00026	-0.00003	-0.00031	-0.00002
X	-0.00971	0.02534	-0.42755	0.01835	-0.00082	0.01034	-0.39870	0.02040	-0.01822	-0.00899
Y	0.00263	0.00248	0.49718	0.03071	-0.00103	0.00852	-0.24101	-0.01625	-0.01127	0.00946
Z	0.00679	-0.03230	-0.02966	-0.00990	0.00003	-0.01313	0.50658	0.03867	0.02612	-0.00478
C6 S	0.01155	0.01504	-0.25050	0.00001	-0.00169	0.00002	0.00047	-0.00029	-0.00002	0.00009
X	-0.01895	-0.00911	-0.42289	0.01789	0.00231	0.01454	0.02103	-0.40825	0.00269	0.02386
Y	0.02723	-0.00795	0.50008	0.00011	-0.00192	-0.01079	0.01763	0.23919	0.00216	0.00264
Z	0.01213	-0.00260	-0.03439	-0.01575	-0.00288	-0.01881	0.03755	0.51597	-0.00208	-0.03239
C7 S	-0.00956	-0.01250	-0.25883	0.00000	0.00782	0.00002	0.00043	-0.00038	0.00006	-0.00000
X	0.43740	-0.00910	0.01660	0.01763	-0.01050	-0.03201	0.01500	-0.42263	-0.00224	-0.48287
Y	0.39685	-0.00441	-0.01569	-0.01256	-0.01065	-0.03533	0.00669	-0.11713	-0.00102	0.53199
Z	-0.34861	0.00796	0.02183	-0.04094	0.00632	-0.00440	0.01231	-0.55269	0.00401	0.14754
C8 S	-0.09430	-0.01332	-0.03517	0.00011	-0.02360	-0.00010	0.00006	-0.00038	0.00002	-0.00036
X	0.47866	0.01284	0.01090	-0.39993	0.01462	0.44806	0.01757	0.02111	0.02141	0.02530
Y	-0.47103	0.00543	0.00381	-0.48731	-0.01749	0.06967	0.02596	-0.03111	0.01455	-0.00457
Z	0.22769	0.02381	0.00813	-0.31127	-0.01900	-0.55682	-0.00810	-0.02885	-0.00487	0.03077
H1	-0.10120	0.01472	0.03234	0.00015	0.02573	-0.00007	-0.00000	-0.00031	-0.00004	-0.00038
H2	-0.00047	-0.00131	0.00148	-0.02295	0.03913	-0.05033	0.00344	0.00250	-0.03262	-0.00133
H3	-0.00534	-0.02116	-0.00153	-0.00342	0.03738	0.03309	0.00449	-0.00390	0.04811	0.00049
H4	-0.00574	0.04510	0.00033	-0.03291	-0.01859	0.00354	0.00477	0.00226	-0.04873	-0.00286
H5	0.00129	0.00052	0.00194	-0.02299	0.00140	-0.00331	0.05030	-0.03277	0.00265	0.00546
H6	0.02129	0.00533	0.04049	-0.00323	-0.00136	-0.00435	-0.03316	0.04814	-0.00381	0.00450
	-0.04510	0.00575	-0.02012	-0.03281	0.00026	-0.00484	-0.00343	0.04874	0.00234	-0.67679

E/ev	$\sigma(C_3H_3)$	$\sigma(C_1H_1)$	$\sigma(C_5H_4)$	$\sigma(C_6H_5)$	$\sigma(C_2H_2)$	$b_2(C_1C_2)$	$b_2(C_5C_6)$	$\pi(C_3C_4)$	$\pi(C_7C_8)$
C1 S	-19.604317	-19.549562	-19.544566	-19.501726	-19.497284	-14.230444	-12.424681	-10.915738	-10.910279
X	0.00898	0.48604	0.00107	-0.00318	-0.02828	-0.23036	-0.00035	-0.00159	0.00338
Y	0.00959	-0.34197	-0.00126	0.00193	-0.02024	-0.26933	0.00033	-0.00065	-0.00061
Z	-0.00483	-0.43057	0.00036	-0.00428	-0.02890	0.01598	-0.00008	-0.00093	0.00457
C2 S	0.00001	-0.00048	-0.00005	-0.00001	-0.00040	-0.59384	-0.00257	-0.08144	-0.10550
X	-0.02377	-0.02756	0.00150	0.00207	0.48531	-0.22931	0.00096	-0.00309	-0.00154
Y	0.00256	0.02089	0.00046	0.00049	0.34389	0.27005	0.00091	-0.00374	0.00139
Z	-0.03242	-0.02738	0.00199	0.00146	-0.43157	0.01872	0.00122	-0.00194	0.00039
C3 S	0.00010	0.00049	-0.00001	-0.00001	-0.00042	-0.61407	0.01457	0.06530	0.08488
X	0.48287	0.01447	0.00108	-0.00333	-0.02336	0.00872	-0.00452	0.06266	-0.00111
Y	0.53198	-0.00163	0.00012	0.00331	0.02196	0.00876	0.00471	-0.05749	0.00044
Z	0.14756	-0.02063	0.00438	-0.00169	0.02064	-0.01168	-0.00279	0.05043	-0.00099
C4 S	0.00038	0.00008	-0.00001	-0.00007	-0.00010	-0.08428	-0.04470	0.65750	0.08992
X	-0.02541	0.00807	0.02343	0.01586	0.01012	0.00577	0.00623	0.06934	0.00199
Y	-0.00449	-0.01103	-0.01886	-0.00105	0.01019	-0.00226	0.00718	0.06790	-0.00046
Z	0.03076	-0.00556	0.01964	0.01889	-0.00037	-0.00430	0.00839	-0.03275	-0.00347
C5 S	0.00038	-0.00006	0.00006	0.00001	-0.00001	0.07612	0.04661	0.70654	-0.10381
X	-0.00397	-0.00087	-0.48580	-0.02819	-0.00322	-0.00042	-0.16649	-0.00389	0.00118
Y	-0.00443	-0.00112	-0.34224	0.01994	-0.00189	-0.00055	0.19492	0.00015	-0.00006
Z	0.00522	0.00036	-0.43057	0.02890	0.00411	-0.00002	-0.01157	0.00450	-0.00093
C6 S	0.00001	-0.00010	0.00059	0.00046	-0.00006	0.00254	0.64007	0.10580	0.08166
X	-0.00104	-0.00171	0.02782	0.48551	0.00205	0.00133	-0.16603	0.00100	0.00271
Y	-0.00014	0.00056	0.02114	-0.34368	-0.00053	-0.00113	-0.19526	0.00067	-0.00432
Z	0.00128	0.00204	-0.02754	0.43158	-0.00138	-0.00172	-0.01350	0.00032	-0.00197
C7 S	-0.00011	-0.00009	0.00058	0.00049	-0.00006	-0.01345	0.66199	-0.08455	-0.06507
X	-0.00162	-0.00117	-0.01438	-0.02342	-0.00342	-0.00608	0.00645	0.00119	-0.06219
Y	0.00055	0.00006	-0.00165	-0.02203	-0.00327	-0.00618	-0.00610	0.00044	-0.05711
Z	0.00203	0.00425	-0.02050	-0.02057	0.00162	0.00367	0.00817	-0.00096	0.05017
C8 S	-0.00009	-0.00002	0.00001	0.00011	0.00002	0.04122	0.09104	-0.08992	-0.65758
X	0.01234	-0.02343	-0.00800	0.01004	0.01581	0.00885	0.00440	-0.00193	-0.06874
Y	0.01436	-0.01882	-0.01097	-0.00999	0.00088	-0.01017	0.00133	-0.00052	0.06741
Z	0.00949	0.01965	-0.00567	0.00053	-0.01902	-0.01130	0.00327	-0.00350	-0.03263
H1	0.00004	0.00008	-0.00015	-0.00002	-0.00004	-0.04350	-0.08191	0.10373	-0.70665
H2	-0.00550	0.67618	-0.00120	0.00086	-0.00693	0.02332	0.00069	0.00020	0.00013
H3	-0.00448	-0.00742	-0.00022	-0.00151	0.67491	0.02135	-0.00055	0.00315	0.00079
H4	0.67679	-0.00514	-0.00163	0.00027	-0.00481	-0.01073	0.00020	-0.00687	0.00076
H5	0.00137	0.00134	-0.67620	-0.00702	0.00073	0.00086	0.01697	-0.00003	-0.00007
H6	-0.00057	0.00012	0.00730	0.67489	-0.00142	-0.00081	0.01539	-0.00071	-0.00302
	0.00278	0.00168	0.00519	-0.00475	0.00019	0.00016	-0.00782	-0.00079	0.00679

Tabla II.9. Orbitales moleculares MNDO del pentaleno localizados según el método de Perkins y Stewart modificado. Geometría no optimizada (figura II-4).

E/ev	$\sigma(C_3C_4)$	$\sigma(C_7C_8)$	$\sigma(C_5C_6)$	$\sigma(C_1C_2)$	$\sigma(C_4C_8)$	$\sigma(C_1C_8)$	$\sigma(C_4C_5)$	$\sigma(C_2C_3)$	$\sigma(C_6C_7)$	$\sigma(C_3H_3)$
C1 S	-25.530550	-25.530147	-25.385358	-25.383893	-22.257976	-21.336946	-21.336707	-21.314773	-21.314671	-19.602929
X	0.02567	0.00091	-0.45946	0.01837	0.01784	-0.39845	0.01032	-0.02028	-0.01835	0.00892
Y	-0.00253	0.00115	-0.53363	-0.03066	-0.03066	0.24132	-0.00848	-0.01602	0.01128	0.00944
Z	-0.00681	0.03262	-0.00989	0.00989	0.00989	-0.50659	0.01312	0.03874	-0.02605	-0.00483
C2 S	-0.00000	0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000
X	-0.00916	-0.00267	-0.45382	0.01784	0.01784	0.02131	0.01449	0.40842	0.00271	-0.02389
Y	0.00804	0.00223	0.53712	-0.00020	-0.00020	-0.01793	0.01073	0.23899	-0.00209	0.00268
Z	-0.01220	0.00338	0.03687	0.01581	0.01581	-0.03756	0.01888	0.51596	-0.00198	-0.03237
C3 S	-0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000
X	0.44193	-0.01200	0.01791	0.01762	0.01762	0.01500	-0.03197	0.42256	-0.00229	0.48281
Y	-0.40088	0.01227	0.01677	0.01255	0.01255	-0.00678	0.03531	-0.11710	0.00098	0.53205
Z	0.35216	-0.00730	-0.02350	0.04095	0.04095	-0.01230	0.00440	-0.55272	-0.00415	0.14747
C4 S	-0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000
X	0.48352	0.01308	0.01664	0.01173	-0.39988	0.01759	0.44815	-0.02120	0.02147	-0.02538
Y	0.47582	-0.00540	0.02039	-0.00401	0.48730	-0.02594	-0.06966	-0.03116	-0.01464	-0.00464
Z	-0.23006	0.02159	0.00873	0.00873	0.31133	0.00806	0.56800	-0.02883	0.00494	0.03080
C5 S	-0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000
X	-0.02567	0.00979	-0.45951	-0.00091	0.01841	-0.01032	0.39839	0.01835	0.02028	-0.00393
Y	-0.00254	-0.00264	0.53360	-0.00115	0.03069	-0.00849	0.24138	0.01128	-0.01602	-0.00436
Z	0.03262	-0.00680	-0.03183	0.00002	-0.00995	0.01312	-0.50659	-0.02605	0.03874	0.00520
C6 S	-0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000
X	0.00916	0.01915	-0.45382	0.00267	0.01784	-0.01449	-0.02136	-0.00271	-0.40842	-0.00101
Y	0.00805	-0.02755	-0.53712	-0.00223	0.00020	0.01073	-0.01800	-0.00209	0.23899	-0.00022
Z	0.00261	-0.01219	-0.03686	-0.00338	-0.01582	0.01888	-0.03756	-0.00198	0.51596	0.00136
C7 S	-0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
X	0.44194	-0.44194	0.01790	-0.01201	0.01761	0.03197	-0.01500	0.00229	-0.42256	-0.00161
Y	-0.40087	-0.40087	-0.01678	-0.01228	-0.01256	0.03531	-0.00678	0.00098	-0.11709	0.00051
Z	0.35216	0.00000	0.02351	0.00730	-0.04093	0.00441	-0.01230	-0.00415	-0.55272	0.00281
C8 S	-0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000
X	0.01306	-0.48351	0.01173	0.01669	-0.39995	-0.44810	-0.01755	-0.02147	0.02120	0.01242
Y	-0.00538	0.47584	0.00403	-0.02039	-0.48729	-0.06961	-0.02588	-0.01464	-0.03116	0.01442
Z	-0.02405	-0.23004	0.00872	-0.02166	-0.31127	0.55683	0.00809	0.00494	-0.02882	0.00952
H1	0.00126	0.00058	0.00166	0.04473	-0.02299	0.05026	-0.00332	0.03266	0.00000	0.00000
H2	0.02146	0.00543	-0.00158	0.04370	-0.00334	-0.03318	-0.00444	-0.04817	-0.00384	-0.00544
H3	-0.04551	0.00578	0.00034	-0.02166	-0.03281	-0.00348	-0.00483	-0.04874	0.00225	-0.00451
H4	-0.00058	-0.00126	0.04473	0.00166	-0.02300	0.00332	-0.00502	-0.00256	-0.03266	0.00141
H5	-0.00543	-0.02146	0.04370	-0.00158	-0.00334	0.00444	0.03318	0.00384	0.04817	-0.00046
H6	-0.00578	0.04551	-0.02166	0.00033	-0.03281	0.00483	0.00348	-0.00225	0.04874	0.00282

E/EV	$\sigma(C_7H_6)$	$\sigma(C_5H_4)$	$\sigma(C_1H_1)$	$\sigma(C_6H_5)$	$\sigma(C_2H_2)$	$\pi(C_3C_4)$	$\pi(C_7C_8)$	$\pi(C_1C_2)$	$\pi(C_5C_6)$
C1 S	-19.602900	-19.535973	-19.535948	-19.508228	-19.508163	-10.611348	-10.611348	-10.444634	-10.444634
X	0.00393	-0.00099	0.48542	-0.00319	0.02793	0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000
Y	-0.00436	0.00123	-0.34266	0.00192	0.01960	-0.00000	0.00000	-0.00000	-0.00000
Z	0.00520	-0.00041	-0.43056	-0.00417	0.02889	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C2 S	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000	0.08293	0.10739	0.68720	0.00276
X	0.00101	-0.00158	-0.02810	0.00208	-0.48580	-0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000
Y	-0.00022	-0.00053	0.02162	0.00050	-0.34335	0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000
Z	0.00136	-0.00205	-0.02747	0.00143	0.43159	0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000
C3 S	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000	-0.06532	-0.08493	0.71090	-0.01548
X	0.00161	-0.00115	0.01446	-0.00338	0.02339	0.00000	0.00000	-0.00000	-0.00000
Y	0.00051	-0.00016	-0.00167	0.00319	-0.02200	0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000
Z	0.00281	-0.00427	-0.02058	-0.00166	-0.02061	-0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000
C4 S	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000	-0.66419	-0.09076	0.09811	0.04836
X	-0.01242	-0.02338	0.00803	0.01583	-0.01007	-0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000
Y	0.01443	0.01893	-0.01096	-0.00095	-0.01009	-0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000
Z	0.00952	-0.01965	-0.00567	0.01891	0.00041	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000
C5 S	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000	-0.71398	0.10467	-0.08768	-0.04978
X	-0.00892	0.48542	-0.00099	-0.02793	0.00319	0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000
Y	0.00944	0.34267	-0.00123	0.01960	0.00192	0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000
Z	-0.00483	0.43056	0.00041	0.02889	-0.00417	0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000
C6 S	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000	-0.10739	-0.08293	-0.00276	-0.68720
X	0.02389	-0.02810	-0.00158	0.48580	-0.00208	-0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000
Y	0.00268	-0.02163	0.00053	-0.34334	0.00050	-0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Z	-0.03237	0.02747	0.00205	0.43159	0.00143	-0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C7 S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.08493	0.06532	0.01548	-0.71090
X	-0.48281	0.01446	-0.00115	-0.02339	0.00338	0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000
Y	0.53205	0.00167	0.00016	-0.02200	0.00319	-0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000
Z	0.14747	0.02058	0.00427	-0.02061	-0.00166	0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000
C8 S	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000	0.09076	0.66419	-0.04836	-0.09811
X	0.02539	0.00803	-0.02338	0.01007	-0.01583	-0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000
Y	-0.00464	0.01096	-0.01893	-0.01009	-0.00095	0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000
Z	0.03080	0.00567	0.01966	0.00041	0.01891	-0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000
H1	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000	-0.10467	0.71398	0.04978	0.08768
H2	-0.00141	0.00127	0.67624	0.00078	0.00710	0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000
H3	0.00046	0.00018	-0.00723	-0.00146	-0.67486	-0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000
H4	-0.00282	0.00159	-0.00522	0.00016	0.00474	-0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000
H5	0.00544	0.67624	0.00127	-0.00710	-0.00078	0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000
H6	0.00451	-0.00723	0.00018	0.67486	0.00146	-0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000
	-0.67679	-0.00522	0.00159	-0.00474	-0.00016	-0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000

cado.

Para terminar el presente análisis, mostraremos cómo puede relacionarse el método de Perkins y Stewart modificado con el de Trindle y Sinanoğlu. Calculemos el valor de la integral (II-71) para orbitales cualesquiera de base atómica:

$$\begin{aligned} [\chi_r^* \chi_s | \chi_t^* \chi_u] &= \sum_P \sum_{p \in P} \delta_{pr} \delta_{ps} \sum_{q \in P} \delta_{qt} \delta_{qu} = \\ &= \delta_{rs} \delta_{tu} \delta_{RT} \quad , \end{aligned}$$

donde, como en otras ocasiones, las letras mayúsculas se refieren a los átomos cuyos orbitales se subindican mediante las correspondientes minúsculas. Introduciendo esta expresión en el desarrollo general de las integrales bielectrónicas sobre la base molecular en función de integrales sobre la base atómica (II-47) se obtiene

$$[\psi_i^* \psi_j | \psi_k^* \psi_l] = \sum_{r,t}^m C_{ri}^* C_{rj} \delta_{RT} C_{tk}^* C_{tl} \quad ,$$

ecuación que comparada con la (II-50) pone de manifiesto que nuestro método equivale a tomar

$$L_{rt} = \delta_{RT}$$

como matriz de localización en el procedimiento general de localización bajo la aproximación ZDO (sección II.5.). Por otra parte, los elementos de la matriz de localización en el método de Trindle y Sinanoğlu son las integrales de repulsión coulombiana sobre la base atómica que, para preservar su invarianza ro-



tacional, se consideran dependientes únicamente de los átomos sobre los que se centran los orbitales atómicos correspondientes:  $\gamma_{RT}$ . Por lo tanto, nuestro método puede considerarse como una versión simplificada del de Trindle y Sinanoğlu en la que, en lugar de calcularse las integrales  $\gamma_{RT}$ , se parametrizan de la forma más sencilla posible, que consiste en desprestigiar todas salvo las monocéntricas y suponer que éstas son independientes del átomo sobre el que están centradas. Más adelante volveremos a considerar este punto en relación con los métodos topológicos de localización (sección II.7).

## II. 7. LOCALIZACION DE SISTEMAS $\Pi$ .

En la sección anterior hemos visto que, si bien la aplicación de métodos de localización "ab initio" a moléculas insaturadas lineales o planas puede producir enlaces múltiples tanto de tipo banana como de simetría  $\sigma-\pi$  , con clara preferencia por los primeros, los métodos semiempíricos conducen, en la gran mayoría de los casos, a estructuras con separación  $\sigma-\pi$  y, en cualquier caso, el hecho de que, bajo la aproximación ZDO,  $B_{ij}$  se anule para cualquier par de orbitales  $\sigma-\pi$  (sección II.6), garantiza que tales estructuras correspondan siempre a puntos estacionarios de la hipersuperficie de la suma de localización (18). También se ha visto que para obtener una estructura de orbitales localizados con separación  $\sigma-\pi$  se puede trabajar con los subconjuntos de orbitales  $\sigma$  y  $\pi$  por separado, lo que supone una considerable economía en tiempo de cálculo, dado el pronunciado crecimiento de dicho tiempo con el número de orbitales involucrados en el proceso de localización. Por otra parte, la información relativa al grado de deslocalización de los enlaces múltiples y su posible conexión con el concepto de aromaticidad local (33), que es uno de los aspectos más interesantes de los orbitales localizados de los sistemas conjugados, se puede extraer del subconjunto de orbitales  $\pi$  , lo que hace que para dichos efectos sea innecesaria la localización del sistema  $\sigma$  . Es más, la restricción a orbitales  $\pi$  permite efectuar comparaciones entre enlaces dobles de cualquier molécula plana, punto éste que, en una localización "ab initio" de

todos los orbitales de la molécula, se vería dificultado por la ocurrencia de orbitales  $\sigma$ - $\pi$  en unos casos y bananas en otros. Todo ello confiere un interés especial a la localización de orbitales  $\pi$ , problema en el cual centraremos nuestro trabajo en lo que sigue.

El primer estudio sistemático de localización en sistemas  $\pi$  de moléculas conjugadas se debe a Ruedenberg y colaboradores (34, 35), que aplicaron el criterio de maximización de las autoenergías a orbitales  $\pi$  calculados mediante el método Hückel-Wheland. Dado que este método de cálculo de orbitales no proporciona las integrales bielectrónicas necesarias para efectuar la localización, se recurrió a la aproximación de Mulliken (36) para evaluarlas. En ésta se calculan las integrales de repulsión electrónica sobre la base atómica utilizando orbitales  $2p_{\pi}$  de Slater y, de las demás integrales bielectrónicas, se calculan las que solo incluyen recubrimientos entre átomos contiguos mediante la expresión aproximada

$$[\chi_r \chi_s | \chi_t \chi_u] = \frac{S_{rs} S_{tu}}{4} \left\{ [\chi_r \chi_r | \chi_t \chi_t] + [\chi_r \chi_r | \chi_u \chi_u] + [\chi_s \chi_s | \chi_t \chi_t] + [\chi_s \chi_s | \chi_u \chi_u] \right\},$$

donde  $S$  es la matriz de recubrimientos en la aproximación Hückel-Wheland:

$$S = I + S T.$$

El resto de las integrales se suponen despreciables. Aunque basado en un cálculo esencialmente topológico,

como es el método Hückel-Wheland, este procedimiento no incorpora la aproximación ZDO, ya que tanto el método de cálculo de orbitales como el de localización incluyen el recubrimiento entre orbitales de átomos contiguos. Esto exige retener un número considerable de integrales bielectrónicas sobre la base atómica con la consiguiente ralentización del proceso de localización. Por otra parte, el cálculo de las integrales de repulsión  $[\chi_r \chi_r | \chi_s \chi_s]$  requiere la geometría molecular así como la forma explícita de los orbitales de la base atómica, datos ambos no disponibles en el método Hückel-Wheland.

En un trabajo posterior, Lipscomb y colaboradores (37) utilizaron el criterio de Boys para localizar los orbitales canónicos de moléculas conjugadas planas calculados en la aproximación PRDDO (26). El estudio se restringió a sistemas policíclicos aromáticos y la localización se llevó a cabo tanto con la imposición de separación  $\sigma$ - $\pi$  como sin ella, obteniéndose resultados en buena concordancia con los de Ruedenberg, en el primer caso, y estructuras con enlaces banana en el segundo.

Los trabajos de Ruedenberg y Lipscomb adolecen de un inconveniente común: el procedimiento de localización para sistemas  $\pi$  es excesivamente complicado, habida cuenta de que para tales sistemas, las características esenciales de los orbitales moleculares se pueden obtener mediante un sencillo método de cálculo que solo requiere como dato la topología de la molécula: el método Hückel. Este motivo nos ha movido a elaborar un procedimiento de localización intrínseco basado únicamente en la topología

molecular, como método más adecuado para tratar los orbitales resultantes de un cálculo Hückel.

A este respecto, debemos mencionar que Sahini y Savin (38) han propuesto una modificación del método de localización externa de Magnasco y Perico (39) con el objeto de localizar orbitales  $\Pi$  utilizando exclusivamente la información que proporciona el método Hückel. Estos autores proponen como método de localización la minimización de la expresión

$$\sum_i^{\text{enlaces}\Pi} \sum_{r,s \in \Gamma_i} P_{rs} H_{rs} \quad , \quad (\text{II-76})$$

donde el índice  $i$  se refiere a los enlaces prefijados de la estructura,  $\Gamma_i$  es el conjunto de orbitales atómicos que se consideran asociados al enlace  $i$ , y  $P$  es la matriz de densidad. Dado que todas las magnitudes que aparecen en dicha expresión son invariantes frente a transformaciones unitarias entre los orbitales moleculares, es evidente que el valor de la misma no puede ser utilizado como suma de localización. No obstante sospechamos que lo que en realidad han hecho estos autores es aplicar el método de Magnasco y Perico substituyendo la matriz de recubrimientos por la matriz de Hückel en la definición de la población orbital local (40), lo que se traduce en la adopción de la siguiente suma de localización:

$$S = \sum_i^{\text{enlaces}\Pi} \sum_{r,s \in \Gamma_i} C_{ri} C_{si} H_{rs} \quad .$$

Si en esta expresión pudiera invertirse el orden de los sumatorios sería posible introducir en ella los

elementos de la matriz de densidad asociada al conjunto de enlaces preestablecidos:

$$p_{rs} = 2 \sum_i C_{ri} C_{si} \quad ;$$

sin embargo esto no es posible debido a que el dominio al que se extienden los índices  $r$  y  $s$  del segundo sumatorio depende del índice  $i$ , hecho que tal vez pasaran por alto Sahini y Savin al obtener la expresión (II-76). En cualquier caso, el método que estos autores proponen requiere la elección previa de una determinada estructura de Kekulé para la molécula, en tanto que nuestro interés se centra principalmente en los métodos de localización intrínseca, que no requieren ninguna imagen preconcebida de la distribución de los enlaces sobre la molécula.

Antes de entrar en el planteamiento de los métodos topológicos de localización, efectuaremos un breve repaso del formalismo topológico y, en particular, del método Hückel.

Las ecuaciones Hartree-Fock para los  $n$  orbitales canónicos ocupados correspondientes a una configuración de capas cerradas en  $2n$  electrones son de la forma (41)

$$\hat{F} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad , \quad i = 1, \dots, n$$

y, expresando los orbitales moleculares en función de una base atómica de dimensión  $m$  (ec. (II-46)):

$$\sum_s^m \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle C_{si} = \varepsilon_i \sum_s^m \langle \chi_r | \chi_s \rangle C_{si} \quad \left\{ \begin{array}{l} r = 1, \dots, m \\ i = 1, \dots, m \end{array} \right.,$$

ecuaciones que se pueden agrupar en la ecuación matricial

$$\mathbf{F} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \boldsymbol{\varepsilon} \quad (\text{II-77})$$

donde

$$F_{rs} = \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle, \quad S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle,$$

$$\varepsilon_{ij} = \delta_{ij} \varepsilon_i \quad \text{y } \mathbf{C} \text{ es la matriz cuyas}$$

columnas son los  $\mathbf{C}_i$  introducidos en la sección II.5.

En el método de Hückel (42) se aplica dicho formalismo a los orbitales que constituyen el sistema  $\Pi$  de una molécula plana (o de una molécula no plana en el sentido laxo mencionado en la sección anterior) y, además de prescindirse del estudio del sistema  $\sigma$ , se hacen las siguientes aproximaciones:

i) se supone ortogonal la base atómica:

$$S_{rs} = \delta_{rs} ;$$

ii) se desprecian todos los elementos de  $\mathbf{F}$  excepto los diagonales, a los que se asigna un único valor para cada tipo de átomo:

$$\left. \begin{array}{l} F_{rr} = \alpha \quad \text{si } r \text{ corresponde a un átomo de C} \\ = \alpha + h_X \beta \quad \text{" " al heteroátomo X} \end{array} \right\} \text{ (II-78)}$$

y los elementos cuyos índices corresponden a átomos

que se suponen unidos por un enlace  $\sigma$  (átomos "adyacentes" o "contiguos"), a los que se asigna un valor que depende de la naturaleza de dichos átomos

(43)

$$\left. \begin{aligned} F_{rs} &= \beta && \text{para enlaces C-C} \\ &= k_{XY} \beta && \text{" " X-Y} \end{aligned} \right\} . \quad (\text{II-79})$$

La primera de estas aproximaciones implica despreciar las integrales de recubrimiento entre orbitales atómicos centrados en núcleos contiguos, lo cual es difícil de justificar a la vista de los valores exactos de tales integrales (44). No obstante, la pequeña magnitud del error relativo que introduce en el cálculo, así como la considerable simplificación que supone, han hecho que dicha aproximación se incluya en la mayor parte de los métodos semiempíricos de cálculo de orbitales. El parámetro  $\alpha$  representa el valor esperado de la energía de un electrón aislado descrito mediante un orbital  $2p_n$  de un átomo de carbono y sometido al potencial del hamiltoniano mono-electrónico efectivo molecular,  $\hat{F}$ . Es evidente que, tomando como origen la energía de un electrón en reposo a distancia infinita de la molécula, dicho valor esperado y, por lo tanto, el parámetro  $\alpha$  han de ser negativos independientemente de la forma concreta que adopten  $\hat{F}$  y el orbital  $2p_n$ . El parámetro  $\beta$  representa un promedio de los elementos de matriz del operador  $\hat{F}$  entre pares de orbitales atómicos centrados en núcleos de carbono contiguos. Estos elementos toman también valores negativos y su valor absoluto decrece al aumentar la distancia que separa a dichos núcleos, hecho en el cual se basa la aproximación realizada al despreciar los elementos  $F_{rs}$  para  $\chi_r$  y  $\chi_s$  centrados en núcleos no adyacentes.



Si en la expresión que toma  $F$  en el método Hückel (ecs. (II-78) y (II-79)) hacemos  $\alpha = 0$  y  $\beta = 1$  obtenemos la "matriz de adyacencia" o "matriz topológica", que designamos mediante la letra  $T$ . Expresada en función de esta matriz, la ec. (II-77) toma la forma

$$TC = C\varepsilon',$$

donde hemos hecho uso de la aproximación i) y hemos expresado las energías orbitales en unidades  $\beta$  y tomando  $\alpha=0$  como origen:

$$\varepsilon'_i = \frac{\varepsilon_i - \alpha}{\beta}.$$

En adelante utilizaremos esta escala de energías siempre que nos refiramos al método Hückel. Existen otras matrices definidas a partir de la topología molecular, es decir, de las conectividades asignadas a los átomos de la molécula (45) y se les suele dar el nombre genérico de "matrices topológicas".

Volviendo a la localización de orbitales, consideremos el desarrollo de la integral  $[\psi_i^* \psi_j | \psi_k^* \psi_l]$  en función de las integrales sobre la base atómica en la aproximación ZDO (ec. (II-50)):

$$[\psi_i^* \psi_j | \psi_k^* \psi_l] = \sum_{r,s}^m C_{ri}^* C_{rj} C_{sk}^* C_{sl} L_{rs}.$$

Integrales de este tipo son todo lo que se requiere para efectuar las transformaciones 2x2 que constituyen el procedimiento iterativo de localización y,

por lo tanto, bastará establecer una parametrización adecuada para la matriz de localización que se base exclusivamente en la topología molecular, para obtener el método topológico de localización que buscamos. A una matriz construída de esta manera, le daremos el nombre de "matriz de localización topológica".

Analícemos, en líneas generales, las características de la matriz  $\mathbb{L}$  en los diferentes criterios de localización intrínseca.

En el de Edmiston y Ruedenberg los elementos  $L_{rs}$  son integrales de repulsión electrónica entre orbitales  $2p_n$  centrados sobre los átomos  $r$  y  $s^*$ . El comportamiento de estas integrales en función de la distancia internuclear  $R_{rs}$  ha sido estudiado para diversos tipos de orbitales atómicos, y se han propuesto varias expresiones analíticas para aproximar dicha función (46). En todos los casos, el comportamiento de la integral para grandes distancias internucleares es el siguiente:

$$(L_{rs})_{ER} \underset{R_{rs} \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{R_{rs}},$$

resultado que, por otra parte, es evidente si tenemos en cuenta que, a grandes distancias, las distribuciones de carga asociadas a los orbitales atómicos en cuestión se pueden substituir por cargas puntuales de igual magnitud sin cometer un error apreciable. Entre los diversos tipos de matrices topológi-

---

\* Bajo la restricción a sistemas  $\Pi$ , solo se considera un orbital atómico por átomo y, por lo tanto, podemos designar con el mismo índice a uno y a otro.

cas que se han introducido (45) la más adecuada para simular este comportamiento sería la matriz de de distancias  $D$  (47), cuyos elementos  $D_{rs}$  son iguales al mínimo número de enlaces  $\sigma$  que conectan a los átomos  $r$  y  $s$ . Expresada en función de esta matriz, la matriz de localización topológica correspondiente al criterio de Edmiston y Ruedenberg podría ser:

$$\begin{aligned} L_{rs} &= 1 && \text{para } r = s \\ &= \frac{k}{D_{rs}} && \text{para } r \neq s, \end{aligned} \quad (\text{II-80})$$

donde hemos omitido un factor global de proporcionalidad que expresaría las unidades de  $L$  y que es indiferente para nuestros fines. "k" es un parámetro ajustable que será discutido más adelante.

Incluso siendo puramente topológica\*, la definición (II-80) puede aún ser simplificada: puesto que los cálculos Hückel muestran que la aproximación hecha al desprestigiar los elementos de matriz del hamiltoniano monoeléctrico efectivo entre orbitales atómicos centrados sobre átomos no contiguos conduce a resultados inesperadamente buenos, parece razonable ensayar una aproximación análoga para la matriz de localización que hemos

\*Puede demostrarse (47) que existe una relación matemática sencilla entre la matriz  $D$  y la matriz  $L$ : los elementos diagonales de  $D$  son nulos, y los no diagonales se pueden expresar del modo siguiente:

$$d_{rs} = \xi, \quad \text{siendo } \xi \text{ el mínimo entero para el cual } (T^\xi)_{rs} > 0.$$

introducido, esto es, tomar

$$L_{rs} = \delta_{rs} + k T_{rs} \quad (\text{II-81})$$

donde  $\delta_{rs}$  es la delta de Kronecker.

En el criterio de Boys, los elementos no diagonales de la matriz de localización son, prescindiendo del signo, una medida de la distancia que separa a los orbitales atómicos involucrados (al menos cuando los núcleos correspondientes están suficientemente alejados), y se puede verificar fácilmente el siguiente comportamiento límite:

$$(L_{rs})_{FB} \underset{R_{sr} \rightarrow \infty}{\sim} -R_{rs}^2 .$$

Los elementos diagonales, en cambio, están relacionados con el grado de concentración del orbital atómico correspondiente. Una versión topológica adecuada para esta matriz de localización podría ser

$$L_{rs} = - (\delta_{rs} + k D_{rs}^2) \quad (\text{II-82})$$

donde, de nuevo, el parámetro  $k$  debería ajustarse de manera oportuna. En este caso no existe un modo simple de simular la expresión topológica de  $L$  utilizando la matriz  $T$ . Por otra parte, la maximización de la suma de localización expresada en función de las integrales bielectrónicas (II-3) no es la forma más eficiente de localizar orbitales según el criterio de Boys (véase sección II.1.), por todo lo cual no nos detendremos en más consideraciones sobre la

matriz topológica de localización (II-82).

En el criterio de von Niessen, la incorporación de la aproximación ZDO hace que la matriz de localización se reduzca a una matriz diagonal de elementos

$$(L_{rs})_{VN,ZDO} = \delta_{rs} \langle \chi_r \chi_r | \chi_r \chi_r \rangle ,$$

por lo que se puede dar una sencilla parametrización para los mismos sin necesidad de recurrir tan siquiera a la topología molecular:

$$L_{rs} = \delta_{rs} . \quad (II-83)$$

Es interesante observar que la expresión para las integrales  $[\psi_i^* \psi_j | \psi_k^* \psi_l]$  obtenida mediante esta matriz de localización coincide con la que resulta de restringir a orbitales  $\Pi$  la expresión (II-72) que define las mismas integrales en el método general de localización de orbitales que hemos propuesto en la sección (II.6.2.). Como, además, este método conduce siempre a estructuras con separación  $\sigma-\pi$ , la localización (II-83) equivale a la resolución de una de las dos partes en que puede dividirse el proceso de localización según dicho método para una molécula con orbitales  $\sigma$  y  $\pi$ . Por otra parte, la definición (II-83) puede considerarse también como un caso particular de la (II-81) con  $k=0$ , por lo que, en adelante, bastará con considerar esta última expresión, que adoptaremos como definición general de la matriz topológica de localización.

Para constatar que la matriz de localización que hemos introducido conduce realmente a orbitales espacialmente localizados estudiaremos la dependencia de la contribución de un orbital molecular a la

suma de localización (II-52):

$$S_i = \sum_{r,s}^m Q_{ri} L_{rs} Q_{si} \quad (II-84)$$

respecto de los cuadrados de los módulos de sus coeficientes ( $Q_{ri}$ ) que, en este caso, representan las poblaciones del orbital molecular sobre cada átomo. De acuerdo con la condición de normalización del orbital  $\psi_i$ , dichas poblaciones cumplen la ecuación:

$$\sum_r^m Q_{ri} = 1 \quad (II-85)$$

Sustituyendo la definición (II-81) en (II-84), podemos expresar  $S_i$  del siguiente modo:

$$\begin{aligned} S_i &= \sum_{r,s}^m Q_{ri} (\delta_{rs} + k T_{rs}) Q_{si} = \\ &= \sum_r^m Q_{ri}^2 + 2k \sum_{r \leftrightarrow s} Q_{si} Q_{ri} \quad (II-86) \end{aligned}$$

donde " $r \leftrightarrow s$ " indica que la suma se extiende a los pares de átomos contiguos.

Consideremos en primer lugar el caso  $k=1$ . Un orbital estrictamente monocéntrico:

$$Q_{ri} = 1 \quad ; \quad Q_{si} = 0 \quad \forall s \neq r$$

daría una contribución  $S_i = 1$  a la suma de localización. Para un orbital estrictamente bicéntrico centrado sobre átomos contiguos:

$$Q_{ri} \neq 0 \quad ; \quad Q_{si} \neq 0 \quad ; \quad Q_{ti} = 0 \quad \forall t \neq r,s \\ T_{rs} \neq 0$$

la contribución será de nuevo la unidad:

$$S_i = Q_{ri}^2 + Q_{si}^2 + 2 Q_{ri}Q_{si} = ,$$

$$= ( Q_{ri} + Q_{si} )^2 = 1 ,$$

donde hemos hecho uso de la ec. (II-85). Sin embargo, si los átomos r y s no son contiguos,

$$S_i = Q_{ri}^2 + Q_{si}^2 < ( Q_{ri} + Q_{si} )^2 = 1 .$$

Para un orbital estrictamente tricéntrico centrado sobre átomos consecutivos:

$$Q_{ri} \neq 0, \quad Q_{si} \neq 0, \quad Q_{ti} \neq 0, \quad Q_{ui} = 0$$

$$\forall u \neq r, s, t ; \quad T_{rs} \neq 0, \quad T_{st} \neq 0$$

La contribución es siempre inferior a la unidad:

$$S_i = Q_{ri}^2 + Q_{si}^2 + Q_{ti}^2 + 2Q_{ri}Q_{si} + 2Q_{si}Q_{ti}$$

$$< (Q_{ri} + Q_{si} + Q_{ti})^2 = 1 .$$

Esta contribución sería aún menor si los átomos r y/o t no fueran contiguos a s. En general, está claro que la contribución a la suma de localización será  $< 1$  para cualquier orbital centrado sobre más de dos átomos, y que decrecerá a medida que el orbital se extiende sobre la molécula, ya que aumentará el número de términos positivos en el cuadrado de la ecuación (II-85) que no estarán presentes en la ec. (II-86). Por lo tanto, para  $k=1$  el proceso de localización tenderá a concentrar los orbitales moleculares sobre átomos consecutivos y, preferentemente, sobre uno o dos centros.

Dando al parámetro  $k$  un valor inferior a la unidad se obtienen similares resultados, pero ahora se favorecen más los enlaces monocéntricos que los bicéntricos: en el primer caso la contribución toma su máximo valor ( $S_i=1$ ), en tanto que en el segundo depende de la asimetría del orbital, variando monótonamente entre  $(1+k)/2$  para uno simétrico, hasta 1 para el caso límite monocéntrico. Del mismo modo, los orbitales tricéntricos reciben un peso relativamente inferior, y lo mismo ocurre para orbitales más difundidos.

Inversamente, un valor mayor que la unidad para  $k$  favorecería los orbitales bicéntricos simétricos así como determinados orbitales tricéntricos, como puede apreciarse en el caso límite  $L = T$ : la contribución de uno bicéntrico va desde  $1/2$  en el caso simétrico hasta 0 en el extremo más asimétrico, esto es, el orbital monocéntrico; para orbitales tricéntricos la contribución máxima corresponde al caso

$$Q_{si} = 1/2 \quad ; \quad Q_{ri} = Q_{ti} = 1/4 \quad ,$$

siendo  $s$  el átomo central.

La expresión (II-83) para  $L$  corresponde, como ya hemos apuntado, al caso  $k=0$  de (II-81) y, por lo tanto, tenderá a concentrar los orbitales sobre el mínimo número de átomos. La disminución de la contribución al aumentar la difusión del orbital molecular se pone claramente de manifiesto en el caso de orbitales extendidos sobre  $p$  centros con igual población sobre todos ellos:



$$S_i = \sum_{\alpha=1}^P (1/p)^2 = 1/p .$$

Es interesante observar que, cuando tomamos para  $L$  la expresión (II-81), la maximización de  $S$  equivale a la minimización de la expresión

$$n-S = \sum_i^n (2 \sum_{r \neq s} Q_{ri} Q_{si} + 2(1-k) \sum_{r \neq s} Q_{ri} Q_{si}) ,$$

donde "  $r \neq s$  " indica que la suma se extiende a los pares de átomos no contiguos, y donde hemos utilizado la expresión (II-85). Esto puede considerarse como una versión topológica del criterio de Boys, ya que correspondería a tomar para las integrales

$$\int \chi_r^*(\vec{r}_1) \chi_r(\vec{r}_1) r_{12}^{-2} \chi_s^*(\vec{r}_2) \chi_s(\vec{r}_2) d\tau d\tau_2$$

la siguiente parametrización:

0	si $r = s$
1-k	si $r$ y $s$ son átomos contiguos
1	en cualquier otro caso.

Aunque el presente estudio se ha centrado en el desarrollo de un método topológico de localización intrínseca, las consideraciones anteriores sugieren la manera de introducir un método de localización externa bajo el mismo formalismo que estamos discutiendo. En efecto, dada una molécula, a cada estructura de enlace-valencia con electrones apareados le podemos asociar una matriz de localización construida del siguiente modo:

$$\begin{aligned}
 L_{rs} &= 1 \quad \text{si los átomos } r \text{ y } s \text{ están unidos} \\
 &\quad \text{por enlace } \pi \text{ en la estructura} \\
 &\quad \text{de enlace valencia;} \\
 &= 1/2 \quad \text{si } r=s \text{ y corresponde a un par} \\
 &\quad \text{solitario, y} \\
 &= 0 \quad \text{en otro caso.}
 \end{aligned}
 \tag{II-87}$$

La suma de localización tomará la forma

$$S = \sum_i^n \left( \frac{1}{2} \sum_r^{lp} Q_{ri}^2 + 2 \sum_{r,s}^{nb} Q_{ri} Q_{si} \right)$$

(donde el primer sumatorio se extiende a los pares solitarios y el segundo a los enlaces  $\pi$ ), y su maximización tenderá a localizar los orbitales moleculares allí donde la estructura de enlace-valencia asociada tenga un enlace o par solitario  $\pi$ . El factor 1/2 que afecta a los elementos diagonales de  $L$  se ha introducido para que los enlaces y los pares solitarios reciban el mismo peso en el proceso de localización, ya que de este modo un orbital estrictamente monocéntrico o bicéntrico simétrico, supuestos centrados sobre un par solitario o un enlace, respectivamente, de la estructura de enlace valencia, producen la misma contribución a la suma de localización:

$$S_i = 1/2 \quad . \tag{II-88}$$

Para terminar esta discusión, comentaremos brevemente la analogía que existe entre la expresión de la suma de localización obtenida mediante la matriz de localización topológica (II-81):

$$S = T_r (Q^t Q) + k T_r (Q^t T Q) \quad (\text{II-89})$$

con las siguientes expresiones para el número total de electrones  $\Pi$  y la energía  $\Pi$  total en el método Hückel:

$$2n = 2 \text{ Tr } (C^t C)$$

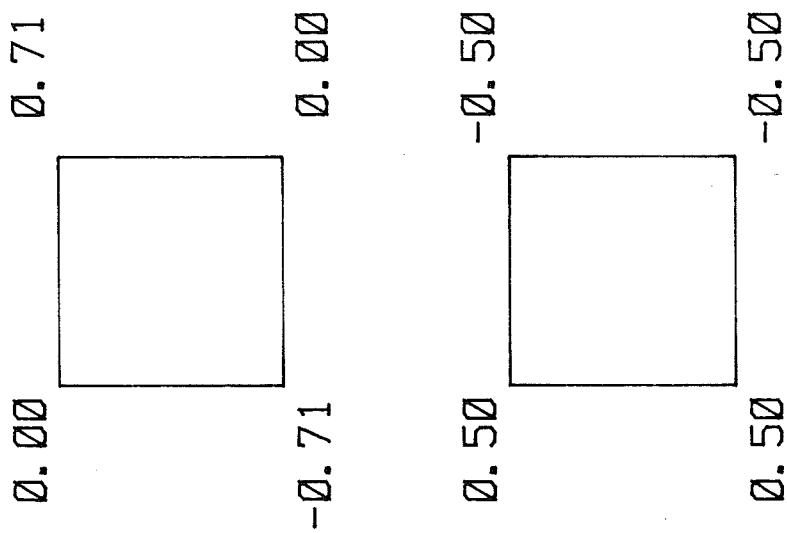
$$E = 2 \text{ Tr } (C^t T C) \quad .$$

Estas dos magnitudes son invariantes frente a transformaciones unitarias entre los orbitales ocupados, pero la substitución de la matriz de coeficientes  $C$  por la de los cuadrados de sus módulos  $Q$  hace que se pierda dicha invarianza y puedan utilizarse las magnitudes resultantes como variables de localización.

Como ejemplo ilustrativo de cómo la elección de la matriz de localización puede condicionar el proceso de localización, consideraremos un caso sencillo: los dos orbitales canónicos semiocupados de energía superior del ciclobutadieno (HOMO's), que, en un cálculo Hückel, están degenerados entre sí.

Utilizando la matriz de localización topológica (II-81) con diferentes valores para el parámetro  $k$  se obtienen los siguientes resultados:

- para  $0 \leq k < 1/2$  la localización conduce a la estructura (i) (figura II-5);
- para  $k > 1/2$  la localización conduce a la estructura (ii) (figura II-5);
- para  $k = 1/2$  los orbitales localizados quedan indeterminados: la suma de localización está degenerada continuamente frente a rotaciones de los HOMO's.



(i)

(ii)

Figura II.5. HOMO's localizados topológicos del ciclobutadieno para  $k < \frac{1}{2}$  (i) y  $k > \frac{1}{2}$  (ii).