

UNIVERSIDAD DE LA REPUBLICA ORIENTAL DEL URUGUAY

28/0-I

# ANALES

DE LA

## FACULTAD DE QUIMICA



*Clasif. Verdad*

Año 1977

# ESTRUCTURA ELECTRONICA DE LOS ACIDOS FUMARICO, MALEICO Y SUS IONES

## I. — Estudio por el método de Hückel extendido (EHT) de la isomerización y ionización de los ácidos y ácidos protonados.\*

RAMÓN M. SOSA SÁNCHEZ \*\*

### R E S U M E N

Se calculan, usando el método de Hückel extendido (EHT), las energías de los ácidos maleico, fumárico, sus iones (1-) y (2-) y los ácidos protonados. Previamente se realizó un ajuste de las geometrías, minimizando las energías totales para algunas de las moléculas estudiadas.

Se considera, asimismo, una relación entre las constantes de disociación y las energías de deprotonación para los ácidos.

### S U M M A R Y

The total energies of the maleic and fumaric acids, their (1-) and (2-) ions and the protonated acids, have been calculated by the Extended Hückel Theory (EHT). Previously an ajustement of the geometries have been made in order to minimize the total energy of some of the molecules studied.

An relationship between the dissociation constant and the deprotonation energies for the acids is also considered.

---

\* Esta parte del trabajo corresponde a una versión revisada y ampliada de la comunicación enviada al V Coloquio Internacional de Químicos Teóricos de la Expresión Latina, realizada en Morelia, México, en 1974.

\*\* Cátedra de Química Cuántica. Facultad de Química. Montevideo, Uruguay.

## INTRODUCCION

Los ácidos fumárico y maleico constituyen un sistema isomérico interesante desde el punto de vista del estudio de la estructura electrónica por varios motivos; forman enlace de hidrógeno intermolecular y en el caso del ácido maleico enlace intramolecular. Por ser ácidos dibásicos tenemos dos ionizaciones y dos tipos de iones; además tenemos la posibilidad de la protonación.

Las geometrías moleculares han sido determinadas directamente (por lo menos en la fase sólida cristalina), por lo que podemos partir de geometrías moleculares bastante seguras; esto es importante en los estudios de la estructura electrónica por los métodos en que la geometría molecular forma parte de los datos de entrada, que son los empleados en este trabajo y en los cuales una incertidumbre en la geometría puede invalidar las conclusiones obtenidas por medio del cálculo mecánico cuántico.

Hasta el presente no se ha hallado en la bibliografía referencia a estudios mecánicos cuánticos de los ácidos fumárico y maleico y sus iones por lo que nos ha parecido interesante realizarlo, usando los varios métodos de que disponemos en nuestro laboratorio.

En la presente parte I empleamos el método más simple, desde el punto de vista computacional, de los métodos que consideran todos los electrones de valencia: el método de Hückel extendido conocido con la sigla EHT (del inglés "Extended Hückel Theory").

Este es un método que no considera explícitamente la repulsión interelectrónica y la simplicidad deriva justamente de este hecho, ya que la repulsión interelectrónica es la fuente de la mayor parte de las complicaciones computacionales de la química cuántica. Pero esta simplicidad trae aparejada una limitación en la aplicación de los resultados y para algunos fines, tales como por ejemplo el estudio de la distribución de cargas eléctricas en una molécula, es necesario recurrir a métodos en los cuales la mencionada repulsión se considere explícitamente. Esto origina los métodos computacionales llamados "avanzados" que serán considerados en partes posteriores.

## FUNDAMENTO TEORICO

El método EHT debido a R. Hoffmann (1963) (1, 2, 3), es un método en el cual no se considera explícitamente la energía electrostática

tica de repulsión interelectrónica en el operador hamiltoniano, sino que se adopta una expresión del tipo:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}(i) \quad (1)$$

donde  $i$  representa el electrón  $i$ -ésimo y  $\hat{h}$  los operadores mono-electrónicos:

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_a \frac{Z_a}{r_a} + V \quad (2)$$

donde en (2) hemos empleado unidades atómicas.  $Z_a$  es la carga nuclear menos la de los electrones que no son de valencia;  $r_a$  la distancia entre el núcleo del átomo  $a$  y el electrón cuya coordenada corresponde al argumento del operador  $\hat{h}$ ;  $V$  es el valor de la energía potencial de dicho electrón en el campo de los restantes electrones de valencia de la molécula y que se supone calculado de alguna forma promediada para poder adicionarse para los distintos electrones y así poder obtener el operador hamiltoniano total por la (1). Dicha forma no se especifica en este método, ya que las integrales moleculares a que da origen  $V$  no se calcula teóricamente, sino que se evalúan en forma empírica o semiempírica.

El método EHT es un método que usa la descripción de la función de onda en términos de orbitales moleculares los cuales se consideran expresados como combinación lineal de orbitales atómicos correspondientes a los ocupados por los electrones de valencia de todos los átomos que forman la molécula. Usaremos la sigla LCAO-MO derivada del inglés (Linear Combination of Atomic Orbitals - Molecular Orbitals) para especificar que dichos orbitales moleculares (MO) se hallan en la forma mencionada.

El conjunto de AO considerados como se mencionó, forman la llamada base del cálculo; en nuestro caso son orbitales del tipo de Slater,  $1s$  para los átomos de hidrógeno y  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  para los átomos de la primera fila (en nuestro caso los únicos átomos considerados serán los de carbono y oxígeno).

Representando por  $\phi_i$  el  $i$ -ésimo orbital molecular y por  $\chi_k$  el  $k$ -ésimo orbital atómico de la base, escribimos la mencionada combinación lineal en la forma:

$$\phi_i = \sum_k C_{ki} \chi_k \quad (3)$$

El método variacional conduce al siguiente sistema de ecuaciones lineales:

$$\sum_q C_{qi} (H_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) = 0 \quad (4) \quad i = 1, 2, \dots, m$$

donde  $m$  es el número de orbitales atómicos de la base,  $H_{pq}$  los elementos de la matriz hamiltoniana monoeléctronica  $\mathbf{H}$  definida por:

$$H_{pq} = (\chi_p | \hat{h} | \chi_q) \quad (5) \quad \text{donde hemos usado la notación de Dirac y}$$

$$S_{pq} = (\chi_p | \chi_q) \quad (6) \quad \text{las integrales de sobreposición.}$$

De (4) se deduce que la condición para que los coeficientes  $C_{qi}$  no sean todos nulos es:

$$\det (H_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) = 0 \quad (7)$$

que es la llamada ecuación secular.

Dadas las matrices  $\mathbf{H} = (H_{pq})$  real y simétrica y  $\mathbf{S} = (S_{pq})$  definida positiva, mediante un procedimiento que implica una doble diagonalización, se pueden calcular las constantes  $\varepsilon_i$  ( $i = 1, 2, \dots, m$ ) que son reales, llamadas energías orbitales y los coeficientes  $C_{qi}$  que de acuerdo con (3) determinan el MO  $i$ -ésimo. En el estado fundamental se ocupan los  $n$  MO de más baja energía orbital con dos electrones por orbital, para el caso que el número de electrones de valencia de la molécula sea igual a  $2n$ .

$$E = 2 \sum_i^{oc} \varepsilon_i \quad (8)$$

donde el símbolo  $oc$  se usa para indicar que la suma se hace sobre las energías orbitales de los MO ocupados.

En el método EHT los elementos de la matriz  $\mathbf{H}$  se calculan de la siguiente forma:

a) Elementos diagonales  $H_{pp}$ : se toman en base a los potenciales de ionización del correspondiente átomo en el estado de valencia y los valores adoptados en este trabajo son los que se hallan en la tabla 1.

Tabla 1

ELEMENTOS DIAGONALES DE LA MATRIZ  $\mathbf{H}$  (método EHT) EN eV

Orbital $\chi_p$	H(1s)	C(2s)	C(2p)	O(2s)	O(2p)
$H_{pp}$	-12,6	-21,4	-11,4	-32,3	-14,6

b) Elementos no diagonales  $H_{pq}$  ( $p \neq q$ ): se adopta la fórmula de Wolfsberg-Helmholtz:  $H_{pq} = \frac{1}{2} k (H_{pp} + H_{qq}) S_{pq}$  (9) con  $k = 1,75$

Los elementos diagonales  $H_{pp}$  están en la tabla 1. Las integrales de sobreposición  $S_{pq}$  se calculan por las fórmulas teóricas (fórmulas de Roothaan o de Mulliken) usando como orbitales atómicos orbitales de Slater; los exponentes adoptados son: H(1,00); C(1,625); O(2,275). Nótese que los elementos no diagonales  $H_{pq}$  se calculan en términos de los elementos diagonales y las integrales de sobreposición de acuerdo con (9).

## GEOMETRIAS ADOPTADAS

En la figura 1 se representan las posiciones relativas de los átomos de los ácidos fumárico y maleico con su correspondiente numeración. Los parámetros geométricos adoptados con referencia a dicha figura, se dan en la tabla 2.

Para el ácido maleico se obtuvo de la referencia /4/ y para el fumárico de la referencia /5/ (geometría de Brown). Sobre el ajuste de estas geometrías y el correspondiente a los iones y especies protonadas ver la parte A) de la parte que sigue.

Acido fumárico

Acido maleico

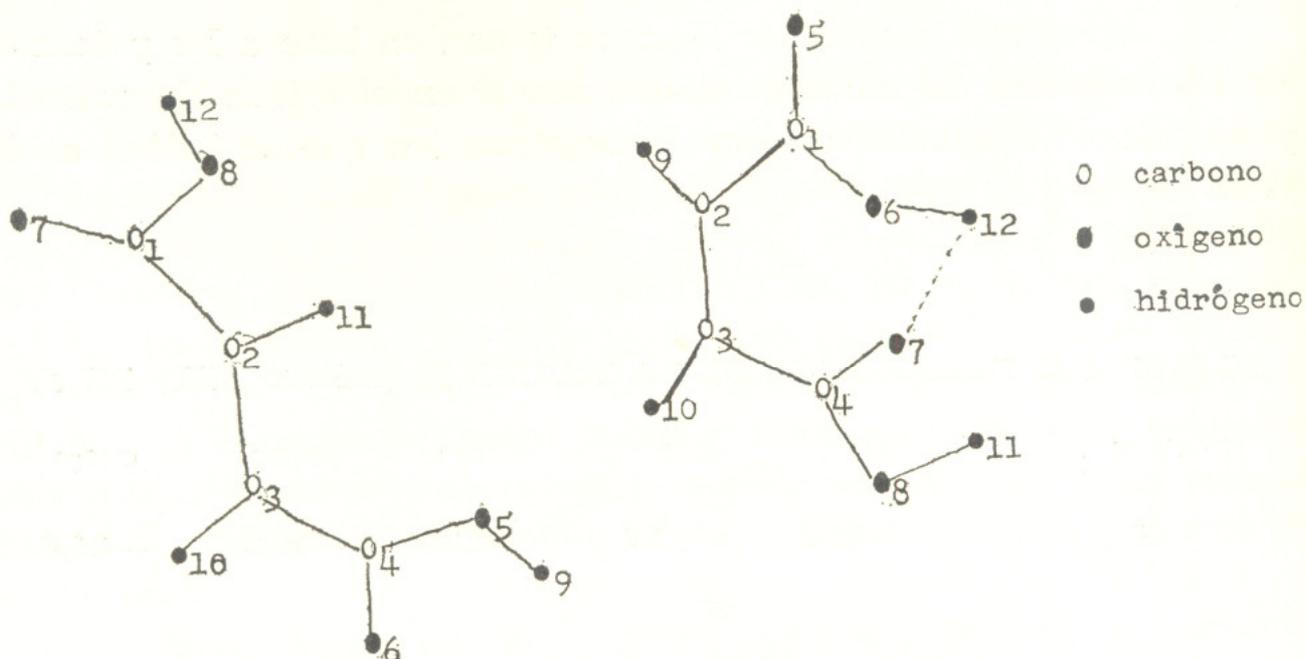


FIG. 1.— Posiciones relativas y numeración de los átomos de las moléculas de ácidos fumárico y maleico.

Tabla 2

PARAMETROS GEOMETRICOS: LONGITUDES  
Y ANGULOS DE ENLACE

Acido maleico			Acido fumárico			
long.	enlace (Å)	áng. enlace (grad)	long	enlace (Å)	áng.	enlace (grad)
1—2	(1.44)	1,2,3 (126)	2—3	(1.334)	3,2,11	(124.0)
2—3	(1.45)	6,1,2 (131)	2—11	(1.050)	4,3,2	(124.0)
1—6	(1.22)	5,1,2 (105)	3—4	(1.473)	1,2,3	(125.0)
1—5	(1.20)	4,3,2 (126)	1—2	(1.462)	5,4,3	(115.4)
3—4	(1.44)	7,4,3 (123)	4—5	(1.293)	6,4,3	(119.1)
4—7	(1.16)	8,4,3 (116)	4—6	(1.224)	7,1,2	(121.5)
4—8	(1.32)	9,2,3 (117)	1—7	(1.214)	8,1,2	(114.2)
2—9	(1.07)	10,3,2 (117)	1—8	(1.298)	9,5,4	(109.9)
3—10	(1.07)	11,8,4 (105)	5—9	(0.68 )	10,3,2	(124.0)
8—11	(0.96)	12,6,1 (165)	3—10	(1.05 )	12,8,1	(110.8)
6—12	(0.75)		8—12	(0.68 )		

## CALCULOS EFECTUADOS Y RESULTADOS OBTENIDOS

Los cálculos se hicieron usando un programa escrito en FORTRAN, denominado EHM1, para la computadora IBM/360 modelo 44 de la División Computación de la Universidad de la República (DICUR); dicho programa fue escrito partiendo de un programa suministrado por el centro QCPE ("Quantum Chemistry Program Exchange" de la Universidad de Indiana (EE.UU.) con el N° 64. Dicho programa tiene como datos de entrada, además de los parámetros atómicos dados en la tabla 1 y en el texto, las coordenadas de los átomos en un sistema coordenado dado; el sistema coordenado elegido toma el plano xz como el plano molecular, ubicándose el origen en el C<sub>3</sub> y el C<sub>2</sub> sobre el semieje z positivo. Estas coordenadas se obtienen a partir de los datos geométricos dados anteriormente, mediante un programa auxiliar escrito en FORTRAN, que denominamos ATCRDS y escrito a partir del programa ATCOOR escrito por el Dr. Eric Nordlander y que nos fue suministrado por su autor.

El programa EHM1 de las energías orbitales y la energía total E obtenida por la fórmula (8), así como los coeficientes C<sub>ki</sub> de la fórmula (3) con los cuales podemos obtener los orbitales moleculares. Con estos coeficientes se puede calcular los elementos de la matriz poblacional y con ellos obtener, mediante el análisis poblacional debido a Mulliken, las cargas electrónicas sobre los átomos y los órdenes de enlace. Sin embargo, si bien estos datos se han calculado en el presente trabajo, ellos no se indican por no ser de significación. Como es sabido, las cargas calculadas por el método EHT son muy exageradas y en la parte II del presente trabajo se calculan por métodos más exactos, lo que conduce a valores de magnitudes derivadas de dichas cargas, tales como el momento dipolar, más concordantes con los valores experimentales que los dados por el método EHT.

Se estudian las moléculas siguientes, cuya nomenclatura abreviada también se indica: ácido maleico (M) y ácido fumárico (F) así como sus iones M<sup>-</sup>, M<sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, F<sup>2-</sup> y las especies protonadas MH<sup>+</sup> y FH<sup>+</sup>.

Todos estos sistemas moleculares tienen 44 electrones de valencia por lo cual se obtiene E, de acuerdo con (8) sumando sobre los 22 MO (doblemente ocupados) de más bajas energías orbitales.

La base de orbitales va desde 32 orbitales para los iones ( $2^-$ ) hasta 35 para las especies protonadas.

Se considerarán a continuación los siguientes puntos:

- A) Ajuste de geometrías.
- B) Energética de la isomerización de los ácidos maleico y maleico protonado y energías totales.
- C) Relación entre las constantes y energías de ionización.

### A. Ajuste de geometrías.

En el ácido maleico, el  $H_{12}$  es el del enlace intramolecular de hidrógeno y su ubicación se hizo desplazándolo en las vecindades de los átomos  $O_6$  y  $O_7$  y hallando la posición que minimiza la energía total calculada por el método EHT.

Para el ácido fumárico se rotó el grupo  $COOH$  alrededor del enlace  $C_1 - C_2$  un ángulo de 180 grados con respecto a la geometría dada por Brown determinada para el estado sólido, pues de lo contrario la molécula resulta casi centrosimétrica y su momento dipolar sería casi nulo, en contraposición con el valor experimental de 2,45 Debyes /6/.

En forma similar se procedió para ubicar el protón adicional en el caso del ácido maleico protonado. Tomando como origen de coordenadas el átomo  $C_3$  y ubicando el átomo  $C_2$  sobre el semieje  $z$  positivo, la coordenada de dicho protón ( $H_{13}$ ) que minimiza la energía total es:

$$x = 3,00 \overset{\circ}{\text{Å}} ; z = -1,00 \overset{\circ}{\text{Å}}.$$

Al considerar el ión maleato ( $1^-$ ), la ionización del  $H_{11}$  conduce a una energía menor que si se ioniza el  $H_{12}$ , por lo cual supondremos que es el  $H_{11}$  el que se ioniza en primer lugar. Los correspondientes datos se indican en la parte B. Pero si ello ocurre así, la molécula debería ser simétrica (perteneciente al grupo puntual  $C_{2v}$ ); estudios del espectro infrarrojo de dicho ión, muestran que este es justamente el caso. Esto implica que hay que reubicar el  $H_{12}$  sobre el eje de simetría de la molécula. Para ello se calcularon las energías totales, por el método EHT para distintas posiciones del  $H_{12}$

Tabla 3

ENERGIAS (ev) VS DISTANCIA DEL H<sub>12</sub> A LA RECTA C<sub>2</sub> - C<sub>3</sub>

<sup>o</sup> d (A)	E (ev)
3.20	-852.456
3.00	-852.811
2.80	-853.032
2.675	-853.082275
2.625	-853.085205
2.625	-853.084717
2.60	-853.079834
2.40	-852.937

sobre dicho eje, tomando distintas distancias a partir de la línea que une los átomos C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>. Los resultados se dan en la tabla 3. De ella se deduce que hay un mínimo de energía (-853,0856 eV) para una distancia de 2,641 A.

En el caso del ión fumárico (2<sup>-</sup>), además de la estructura no centrosimétrica se calculó, promediando las longitudes de enlace y ángulos, la estructura centrosimétrica que es la lógica (grupo de simetría puntual C<sub>2h</sub>).

### B. Energética de la isomerización de los ácidos maleico y maleico protonado. Energías totales.

La isomerización se estudió considerando la rotación alrededor del enlace C<sub>2</sub> - C<sub>3</sub> y variando los parámetros geométricos (ángulos de enlace y longitudes de enlace) en forma lineal con el ángulo de rotación  $\Theta$  es:

$$r_e = r_o + \frac{\Theta}{180^\circ} (r_{180} - r_o)$$

correspondiendo  $\Theta = 0^\circ$  para el ácido maleico y  $180^\circ$  para el fumárico.

Los resultados de las energías totales calculadas usando la fórmula (8) se dan en la tabla 4.

Tabla 4

## ENERGIA TOTAL (ev) EN FUNCION DEL ANGULO DE ROTACION

Angulo	E (maleico-fumárico)	E (idem protonados)
0°	-857.45	-861.52
30°	-857.52	-861.53
60°	-857.01	-860.96
90°	-856.08	-859.93
120°	-857.18	-861.00
150°	-857.94	-861.70
180°	-858.12	-861.80

De estos resultados se desprende la mayor estabilidad del ácido fumárico y del ácido fumárico protonado respecto a los correspondientes ácidos maleico. Las alturas de las barreras de potencial son:

$$\Delta E (M \rightarrow F) = 1,37 \text{ eV} \quad \Delta E (F \rightarrow M) = 2,04 \text{ eV}$$

$$\Delta E (MH^+ \rightarrow FH^+) = 1,59 \text{ eV} \quad \Delta E (FH^+ \rightarrow MH^+) = 1,87 \text{ eV}$$

de donde se concluye que la facilidad de interconversión de maleico a fumárico es más fácil que la inversa, por tener una menor barrera de potencial.

En medio ácido, donde predominan las especies protonadas, aumenta la barrera de conversión de maleico a fumárico y disminuye la de la transformación inversa, pero siempre favorable a la primera.

Las energías totales se dan en la tabla 5.

Se desprende de dicha tabla que la ionización del  $H_{11}$  debe ser la que ocurre pues da una molécula más estable que si se ioniza el  $H_{12}$ . Lo que llama la atención es que la configuración simétrica de simetría  $C_{2v}$  no sea más estable (esta sin embargo debería ser la más estable pues aparte de que no hay razón para que la molécula  $M^-$  no tenga esa simetría hay evidencia por estudios en el IR que efectivamente la simetría del ión  $M^-$  es  $C_{2v}$ ). Para el ión  $M^=$  se obtiene la previsión correcta o sea que la forma simétrica es más estable que la ligeramente asimétrica que resulta de ionizar los 2 hidróge-

Tabla 5

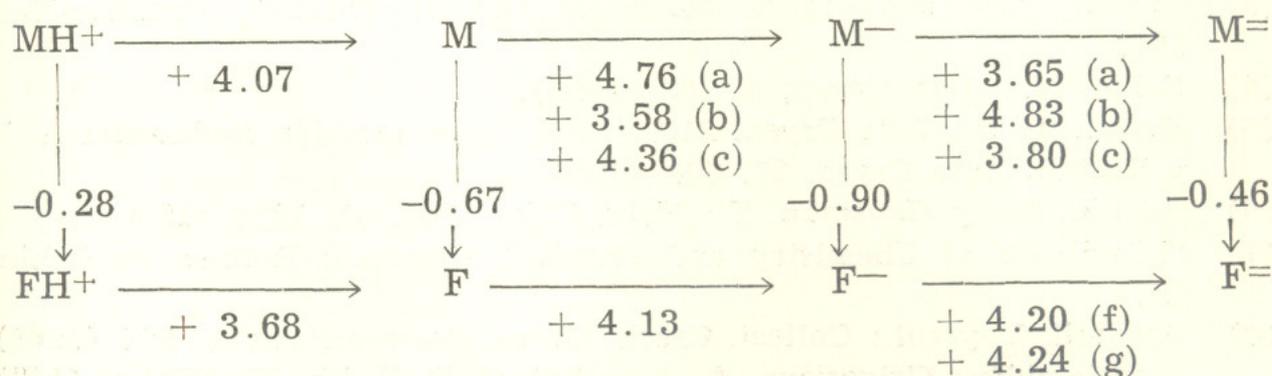
## ENERGIAS TOTALES (en ev)

(M: ácido maleico, MH<sup>+</sup> MALEICO PROTONADO M<sup>-</sup> ión maleico (1<sup>-</sup>), M<sup>=</sup> ión maleico (2<sup>-</sup>) y similares para el ácido fumárico)

Molécula	E (ev)	
M	-857.45	(a) ionización del H <sub>12</sub>
MH <sup>+</sup>	-861.52	(b) ionización del H <sub>11</sub> sin cambiar el H <sub>12</sub> .
M <sup>-</sup> (a)	-852.69	
M <sup>-</sup> (b)	-853.87	(c) ionización del H <sub>11</sub> reubicando el H <sub>12</sub> (según se indicó anteriormente).
M <sup>-</sup> (c)	-853.09	
M <sup>=</sup> (d)	-849.04	(d) sin cambiar el resto de la molécula.
M <sup>=</sup> (e)	-849.29	(e) simetrizando la molécula (grupo C <sub>2v</sub> ) promediando ángulos y longitudes de los dos grupos carboxilos.
F	-858.12	
FH <sup>+</sup>	-861.80	
F <sup>-</sup>	-853.99	(f) sin cambiar el resto de la molécula.
F <sup>=</sup> (f)	-849.79	(g) como en (e) para el maleico (grupo de simetría C <sub>2h</sub> ).
F <sup>=</sup> (g)	-849.75	

nos del ácido maleico sin ulterior reordenación del resto de la molécula. Ello indica que la configuración simétrica del ión M<sup>-</sup> no tiene los parámetros moleculares de máxima estabilidad y sería interesante (cosa que haremos en otra oportunidad) optimizar la geometría del ión M<sup>-</sup>.

En lo que respecta al ión F<sup>=</sup> si bien la forma simétrica no es más estable que la ligeramente asimétrica, por lo que es aplicable lo mencionado para el ión M<sup>-</sup>, la diferencia de energías es muy pequeña. Los cambios energéticos que tienen lugar en la protonación y en las ionizaciones sucesivas así como en la isomerización de las diferentes especies consideradas se muestran en el diagrama adjunto:



(Las letras a, b, ..., g se refieren a las empleadas en la tabla 5)

Según se desprende del diagrama y datos que anteceden, el ácido fumárico y la especie protonada así como sus iones, son más estables que los correspondientes al ácido maleico. En particular, la energía de isomerización de la molécula neutra es de 0,67 eV que corresponde a 15 kcal/mol; esto concuerda relativamente bien dentro de lo que es dable esperar del método EHT, con el valor experimental que, en base a datos de calores de combustión, da 7 kcal/mol /7/.

### C) Relación entre constantes y energías de ionización.

Una correlación entre constantes de ionización en base a los pK tomados de la literatura /8/ y las energías de ionización dadas en la parte B) se indican en la tabla 6.

De allí vemos, como por otra parte es lógico esperar, que a mayor energía de ionización corresponda una menor constante de ionización o sea un mayor pK.

Tabla 6

RELACION pK ENERGIA DE IONIZACION PARA LOS ACIDOS MALEICO Y FUMARICO

Ionización	pK	E (eV)
M → M <sup>-</sup>	6,43	3,58 (b)
M <sup>-</sup> → M <sup>2-</sup>	13,12	4,83 (b)
F → F <sup>-</sup>	8,32	4,13
F <sup>-</sup> → F <sup>2-</sup>	10,80	4,24 (g)

### Bibliografía

- (1) Hoffmann, R.: "An Extended Huckel Theory I. Hydrocarbons". J. Chem. Phys. 39(6), 1397 (1963).
- (2) Levine, I.: "Quantum Chemistry" 2º ed. Allyn & Bacon, 1975.
- (3) Turner, A.: "Methods in Molecular Orbital Theory", Prentice-Hall, 1974.
- (4) Sahat, M.: Acta Cryst., 5, 763 (1952).
- (5) Brown, C. J.: Acta Cryst., 21,1 (1966) (ver también Bednowitz A. L. y Post B. Acta Cryst., 21, 568 (1966).
- (6) Béguin, Ch. y Gausman, T.: Helv. Chim. Acta 41, 1376 (1958).
- (7) "Handbook of Chemistry and Physics". Chemical Rubber Publishing Co.
- (8) Posposil, L. y col.: Collect. Czech. Chem. Commun. 33(2), 594 (1968). (ver también: Grigor'eva, A. A. y Spivat, L. L. Zh. Fiz. Khim. 44(2), resumido en Chemical Abstracts 72, 131860 f).

## II. — Estudio del estado fundamental por los métodos CNDO e INDO

### R E S U M E N

Se estudia la estructura electrónica de los ácidos maleico, fumárico y sus iones (1-) y (2-) usando los métodos CNDO/2 e INDO.

Se consideran las geometrías de algunas moléculas y iones en relación con la energía así como las energías de isomerización y deprotonación.

Se calculan también las energías de ionización, afinidades electrónicas, distribuciones de carga y momentos dipolares y se comparan con los valores experimentales que se poseen.

### INTRODUCCION

En este trabajo se estudia la estructura electrónica de los ácidos fumárico, maleico y sus iones por métodos mecánicos cuánticos que consideran todos los electrones de valencia y la repulsión interelectrónica explícitamente, a diferencia del método de Huckel extendido (EHT) visto en la primera parte de este trabajo /1/ en que dicha repulsión no se considera en forma explícita. Debido a la complicación introducida, desde el punto de vista computacional, al considerar la repulsión interelectrónica, los métodos de cálculo se han orientado hacia la introducción de aproximaciones en lo referente al cálculo de las integrales moleculares correspondientes. Es así que aparecen los métodos semiempíricos que calculan dichas integrales en base a datos atómicos y otros parámetros adecuadamente elegidos. Una de las parametrizaciones más populares y que ha contribuido en gran parte al avance de la Química Cuántica es la de J. A. People y col. conocida con la sigla CNDO/2 que, junto con la conocida con la sigla INDO, son las usadas en el presente trabajo (2).

Una parametrización ligeramente distinta, conocida con la sigla CNDO/S especialmente adaptada al estudio de espectros electrónicos, será considerada en la parte III de este trabajo.

Estos métodos, a diferencia del método EHT considerado en la parte I, dan una previsión razonablemente próxima a los valores experimentales, para magnitudes derivadas de la distribución de las cargas eléctricas tales como el momento dipolar. Es por ello que veremos los resultados obtenidos en el cálculo teórico de las cargas asociadas a los distintos átomos de las moléculas estudiadas así como de otras magnitudes tales como los potenciales de ionización, los cuales se pueden determinar experimentalmente.

### FUNDAMENTO TEORICO

Los métodos que consideraremos son del tipo en los que los orbitales moleculares  $\phi_i$  (MO) se expresan como combinación lineal de orbitales atómicos (AO),  $\chi_p$  los que se conocen con la sigla LCAO-MO derivada del inglés "Linear Combination of Atomic Orbitals - Molecular Orbitals".

Los AO elegidos como base de la combinación lineal son los de valencia en el estado normal de los átomos que componen la molécula del tipo de Slater (STO) y centrados en dichos átomos; ellos son 1s para el hidrógeno y 2s, 2p para los elementos de la primera fila (Li hasta F). Los MO se expresan en término de los AO en la forma:

$$\phi_i = \sum_p C_{pi} \chi_p \quad (1)$$

De acuerdo con el teorema variacional de la mecánica cuántica y en la aproximación de considerar para la función amplitud (función de onda) electrónica la forma de producto antisimetrizado (determinante de Slater) en los  $n$  spin orbitales cada uno doblemente ocupado (configuración de capa cerrada) para un problema con  $2n$  electrones, se buscan los óptimos MO por minimización del funcional energía con la condición de mantener la ortonormalidad de los MO. Ello conduce al siguiente sistema de ecuaciones llamadas ecuaciones de Roothaan/3/:

$$\sum_v (F_{uv} - \epsilon_i S_{uv}) C_{vi} = 0 \quad (2)$$

que permite calcular los coeficientes  $C$  de la (1). En dichas ecuaciones  $F_{uv}$  son los elementos de la matriz  $F$  llamada de Hartree-Fock que tienen los valores:

$$F_{uv} = h_{uv} + \sum_{rs} P_{rs} [(uv | rs) - \frac{1}{2} (ur | vs)] \quad (3)$$

$$\text{siendo } h_{uv} = \int \chi_u^*(1) \hat{h}(1) \chi_v(1) dv \quad (4)$$

la integral monoeléctronica correspondiente al operador monoeléctronico

$$\hat{h}: \hat{h}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_a Z_a/r_{1a} \quad (5)$$

expresado en unidades atómicas, siendo  $Z_a$  la carga del núcleo del átomo  $a$  más los electrones que no son de valencia (el llamado corrientemente "core" atómico).

$P_{rs}$  son los elementos matriciales de la matriz  $P$  llamada matriz poblacional o densidad, definida como:

$$P_{rs} = 2 \sum^{oc} C_{ri} C_{si} \quad (6)$$

donde el símbolo  $oc$  indica que la suma se hace sobre los MO ocupados (doblemente) en el estado fundamental, lo cual es necesario especificar ya que en el cálculo se obtienen generalmente más MO que los  $n$  ocupados.

Los símbolos del tipo  $(ab | cd)$  se usan para las integrales bielectrónicas definidas como sigue:

$$(ab | cd) = \int a^*(1) b(1) c^*(2) d(2) r_{12}^{-1} dv_{12} \quad (7)$$

donde la integración se hace sobre todo el espacio de las coordenadas de los electrones 1 y 2. Esta integral involucra los 4 AO  $a, b, c$  y  $d$ .

$S_{uv}$  son las integrales de sobreposición:

$$S_{uv} = \int \chi_u^*(1) \chi_v(1) dv \quad (8)$$

Como  $F$  depende de los coeficientes  $C_{pi}$  a través de los elementos de  $P$ , es necesario recurrir a un procedimiento iterativo. Se parte de una matriz  $P$  inicial y por técnicas computacionales

estándar se calculan las constantes  $\epsilon_i$  —llamadas energías orbitales— y los coeficientes  $C_{vi}$  a partir de (2); con estos coeficientes se recalcula la matriz  $\mathbf{P}$  y se vuelve a hacer el ciclo de cálculos hasta convergencia en los valores calculados de los coeficientes. Este tipo de procedimiento se conoce con la sigla SCF (derivada del inglés "self consistent field") y los métodos que lo usan junto con la aproximación LCAO-MO se conocen con la sigla SCF-LCAO-MO.

Los métodos que usan las ecuaciones (2) y (3) calculando todas las integrales que allí aparecen en forma "exacta" o sea sin involucrar aproximaciones que no sean la de cálculo, y que consideran todos los electrones de la molécula y no solo los de valencia, se llaman métodos ab initio. Los métodos que consideraremos usan aproximaciones que: 1º) reducen drásticamente el número de integrales a calcular; 2º) introducen hipótesis que permiten calcular las integrales no en base a las expresiones teóricas basándose en la integración a partir de las funciones correspondientes a los AO del tipo STO, sino en base a datos atómicos; es por ello que se denominan métodos semiempíricos.

Además estos métodos consideran solo los electrones de valencia (métodos que se conocen con la sigla AVE del inglés "all valence electrons").

La simplificación de las integrales mencionada, se logra mediante la aproximación llamada ZDO (del inglés "zero differential overlap") según la cual las integrales en que aparecen en el integrando factores del tipo:  $\chi_u(1) \chi_v(1)$  con  $u \neq v$  o sea producto de AO referentes al mismo electrón como argumento, pero distintos, se consideran nulas. Esta aproximación se usa para todas o parte de las integrales de acuerdo con los distintos métodos. En el método CNDO se usa para todas las integrales, lo que justifica la sigla derivada del inglés "Complete Neglect of Differential Overlap".

Como consecuencia de la aproximación ZDO tenemos:

1º) Las integrales  $S_{uv}$  tienen por valor:

(9)  $S_{uv} = \delta_{uv}$  (delta de Kronecker) lo que equivale a suponer la base de AO ortonormal.

2º) Integrales del tipo  $(ab | cd)$  valen:

$(ab | cd) = (aa | cc) \delta_{ab} \delta_{cd}$  (10) lo cual reduce drásticamente el número de las integrales bielectrónicas a calcular, cosa importante dado que dichas integrales son las más difíciles de calcular lle-

vando por consiguiente mucho tiempo de computación y además son en general en número muy elevado (en un problema con  $m$  AO de base, su número es  $m^4$ ) lo que dificulta su manejo.

Con las aproximaciones (9) y (10) las ecuaciones (2) y (3) se reducen a:

$$\sum_v (F_{uv} - \epsilon_i) C_{vi} = 0 \quad (11)$$

y

$$(12) \quad F_{uv} = \begin{cases} h_{uu} - \frac{1}{2} P_{uu} (uu | uu) + \sum_r P_{rr} (uu | rr) & (u = v) \\ h_{uv} - \frac{1}{2} P_{uv} (uu | vv) & (u \neq v) \end{cases}$$

De acuerdo con (11) el problema de calcular las energías orbitales  $\epsilon_i$  y los coeficientes de los MO,  $C_{pi}$ , se reduce al cálculo de los valores y vectores propios de  $\mathbf{F}$ ; este es en realidad un pseudo problema de valores propios dado que la matriz  $\mathbf{F}$  depende de los vectores propios a calcular. El método CNDO/2 tiene otras aproximaciones adicionales /2/ (hay dos versiones que difieren de las aproximaciones involucradas del método CNDO que se conocen con las siglas CNDO/1 —muy poco usado— y CNDO/2 que es el más usado). Estas conducen a las siguientes expresiones para la matriz  $\mathbf{F}$ .

$$(13) \quad F_{uu} = -\frac{1}{2} (I_u + A_u) + \\ + [(P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2} (P_{uu} - 1)] \gamma_{AA} + \\ + \sum_{B(\neq A)} (P_{BB} - Z) \gamma_{AB}$$

$$(14) \quad F_{uv} = -\frac{1}{2} (\beta_A^0 + \beta_B^0) S_{uv} - \\ - \frac{1}{2} P_{uv} \gamma_{AB} \quad \text{para } u \neq v$$

donde  $\chi_u$  es un AO perteneciente al átomo A;  $I_u$  y  $A_u$  son los correspondientes potencial de ionización y afinidad electrónica.  $P_{AA}$  es la suma de los elementos diagonales de  $P_{uu}$  para todos los elementos pertenecientes al átomo A y da la contribución a la carga electrónica asociada a dicho átomo por parte de los electrones de valencia.

$\gamma_{AA}$  y  $\gamma_{AB}$  son las integrales de repulsión coulombianas entre AO del tipo s monocéntrica (en el átomo A) y bicéntrica (en los átomos A y B respectivamente).  $\beta^{\circ}A$  y  $\beta^{\circ}B$  son parámetros (los únicos empíricos de este método) elegidos de modo que los resultados de este método concuerden del mejor modo posible con los resultados de cálculos ab initio para moléculas diatómicas selectas. Sus valores para los átomos que interesan en este trabajo viene dados en la tabla 1.

El método INDO /2/ y /3/ constituye una modificación posterior del método CNDO. La sigla significa "Intermediate Neglect of Differential Overlap" pues a diferencia del método CNDO no se aplica totalmente la aproximación ZDO sino que se retienen las integrales que en el integrando tengan productos de AO del tipo:  $\chi_u(1)\chi_v(1)$  con  $u \neq v$  solo si dichos AO pertenecen al mismo átomo o sea, si pertenecen a átomos diferentes, la correspondiente integral se desprecia.

En este método la matriz  $F$  tiene sus elementos dados por las siguientes expresiones:

$$(15) \quad F_{uu} = U_{uu} + \frac{1}{2} P_{uu} \gamma_{AA} + \\ + \sum_{v(\neq u)} P_{vv} [(uu | vv) - \frac{1}{2} (uv | uv)] + \\ + \sum_{B(\neq A)} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} \quad \text{para } \chi_u, \chi_v \in A$$

(el símbolo  $\in$  indica perteneciente a).

$$(16) \quad F_{uv} = P_{uv} \left[ \frac{3}{2} (uv | uv) - \frac{1}{2} (uu | vv) \right]$$

para  $u \neq v$  y  $\chi_u, \chi_v \in A$ .

$$(17) \quad F_{uv} = \frac{1}{2} (\beta_o^A + \beta_o^B) S_{uv} - \frac{1}{2} P_{uv} \gamma_{AB}$$

para  $u \neq v$ ,  $\chi_u \in A$  y  $\chi_v \in B$ .

Los elementos  $U_{uu}$  correspondiente al AO  $\chi_u$ , que supondremos pertenecen al átomo A, tienen por expresión:

$$U_{uu} = -\frac{1}{2} (I_u + A_u) + K_u \quad (18)$$

donde  $K_u$  vale:

$$(19) \quad K_u = \begin{cases} (1/2) \gamma_{AA} & \text{si } \chi_u = 1s \text{ (H) (AO 1s del hidrógeno).} \\ (Z_A - 1/2) \gamma_{AA} - (1/6) (Z_A - 3/2)G^1 & \text{si } \chi_u = 2s(A). \\ (Z_A - 1/2) \gamma_{AA} - (1/3)G^1 - (2/25) (Z_A - 5/2)F^2 & \end{cases}$$

si  $\chi_u = 2p(A)$  donde en los dos últimos casos A es un elemento de 1ª fila desde B hasta F;  $G^1$  y  $F^2$  son parámetros que se hallan tabulados en la tabla 1.

Las integrales bielectrónicas requeridas para calcular los elementos de **F** se dan a continuación en término de las integrales mono-

Tabla 1

PARAMETROS ATOMICOS (METODOS CNDO/ E INDO)

	$\beta^o$ (ev)	$-(1/2) (I_u + A_u)$ (ev)		$G^1$	$F^2$
		s	p		
H	-9	13.06	—	—	—
C	-21	19.44	10.67	0.267708	0.17374
O	-31	32.38	15.85	0.43423	0.266415

céntricas  $\gamma_{AA}$  y los parámetros  $G^1$  y  $F^2$ . En las fórmulas que siguen, s, x, y, z indican los AO del tipo s,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ; respectivamente:

$$(20) \quad \begin{aligned} (ss | ss) &= (ss | xx) = \gamma_{AA} \\ (xx | xx) &= \gamma_{AA} + (4/25) F^2 \\ (xx | yy) &= \gamma_{AA} - (2/25) F^2 \\ (xs | xs) &= (1/3) G^1 \\ (xy | xy) &= (3/25) F^2 \end{aligned}$$

y similares para las restantes integrales.

La energía electrónica del estado fundamental se calcula en base a los elementos matriciales de  $F$  cuando se llegó a la convergencia, los de  $P$  y las integrales monoeléctricas  $h_{uv}$  por la expresión:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{uv} P_{uv} (h_{uv} + F_{uv}) \quad (21)$$

La energía total  $E_t$  se calcula sumando a la energía  $E$  la de repulsión entre los núcleos y los electrones que no son de valencia; viene dada por la expresión, en el modelo de cargas puntuales para dicha energía de repulsión internuclear:

$$E_t = \frac{1}{2} \sum P_{uu} (h_{vv} + \sum_{A < B} F_{vv} + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}) \quad (22)$$

donde  $Z_A$  es la carga del núcleo del átomo A sumada a la de los electrones que no son de valencia (o sea lo que se llama la carga del "core" de A) y  $R_{AB}$  es la distancia entre los átomos A y B deducida de la geometría molecular considerada.

### Método de cálculo, parámetros y geometría molecular.

Para el cálculo autoconsistente necesitamos partir de una estimación de la matriz  $F$ ; tanto para el método CNDO/2 como para el INDO, los elementos iniciales de  $F$  vienen dados por la siguiente expresión:

$$F_{uu} = \frac{1}{2} (I_u + A_u) \quad (23)$$

$$F_{vu} = \frac{1}{2} \left( \frac{\beta_o}{A} + \frac{\beta_o}{B} \right) S_{uv} \quad (24)$$

las cuales se deducen de (13) y (14) con la suposición de una distribución inicial de las cargas electrónicas en la molécula de un modo uniforme.

Los parámetros  $I_u$ ,  $A_u$  y los  $\beta^o$  se dan en la tabla 1.

Las integrales de sobreposición  $S_{uv}$  se calculan por las expresiones teóricas dadas en /2/ en base a los AO de Slater. Los exponentes orbitales para los elementos de la 1ª fila son los dados por las reglas de Slater y valen lo mismo para los AO 2s y 2p; ellos son: 1,625 para el C y 2,275 para el O. Para el H se adopta el valor 1,2 en lugar de 1,0 pues es el que ha mostrado los mejores resultados usando el método LCAO para la molécula  $H_2$ .

Con los valores de  $F$  se calculan, a partir de (11), los valores para el 1º ciclo de iteración,  $\epsilon_i$  y los coeficientes  $C_{pi}$ . Con estos se calcula la matriz  $P$  y con las fórmulas (13) y (14) para el método CNDO/2 o las (15), (16) y (17) para el método INDO se recalcula la matriz  $F$ . Para ello es necesario calcular las integrales de repulsión coulombianas  $\gamma_{AA}$  y  $\gamma_{AB}$  las cuales se calculan con las expresiones teóricas en forma similar a las de sobreposición  $S_{uv}$  como se indica en /2/.

Con el valor de  $F$  recalculado se repite el ciclo de cálculos. En cada uno de estos ciclos se calcula la energía electrónica dada por (21) y las iteraciones se siguen hasta convergencia de dichas energías electrónicas hasta un valor prefijado (en nuestro caso  $10^{-6}$  en ua).

El programa de cálculo escrito en FORTRAN se da en /2/ y fue obtenido a través del QCPE ("Quantum Chemistry Program Exchange" de la Universidad de Indiana, USA) con el número # 141. Dicho programa se adoptó para la computadora IBM/360 modelo 44 de la División Computación de la Universidad de la República cuya memoria central es de 128 K por una división en fases para su ejecución y un redimensionado pudiendo funcionar con hasta 20 átomos y 50 AO como base.

Los datos de entrada son las coordenadas de los átomos los cuales se obtienen a partir de una geometría dada y estas son las mismas que se emplearon en la parte I de este trabajo /1/.

## RESULTADOS OBTENIDOS

## I. Energías totales y de enlace.

Los resultados obtenidos para las energías totales y las energías de enlace, son los dados en la tabla 2. El número de iteraciones para cada cálculo fue alrededor de 12 con un tiempo de cálculo de alrededor de 20 segundos por iteración. Las energías mencionadas son las obtenidas cuando se llegó a la convergencia. Las energías de enlace se obtuvieron restando a la energía total la suma de las energías de los átomos que componen la molécula considerados libres, con las mismas aproximaciones que las empleadas en los métodos CNDO e INDO. Dichas energías se dan en la tabla 3.

Tabla 2

Molécula	Energía total (ua)	Energía de enlace (ua)	
M (CNDO)	-104.445993	-4.903234	1 ua = 27,21 ev =627,49 Kcal. mol <sup>-1</sup>
F <sup>a</sup> ( id )	-103.928486	-4.385727	
F <sup>b</sup> ( id )	-103.928603	-4.385844	
M (INDO)	-100.068296	-4.605216	
F <sup>a</sup> ( id )	- 99.526013	-4.062932	
F <sup>b</sup> ( id )	- 99.526160	-4.063080	
M <sup>-c</sup> ( id )	- 99.222889	-4.398539	
M <sup>-d</sup> ( id )	- 99.579358	-4.755008	
M <sup>=e</sup> ( id )	- 98.507466	-4.321846	
M <sup>=f</sup> ( id )	- 98.535651	-4.350031	
F <sup>-</sup> ( id )	- 99.162149	-4.337799	
F <sup>=g</sup> ( id )	- 97.993621	-3.808001	
F <sup>=h</sup> ( id )	- 98.672044	-4.486424	

a) Geom. de Brown; b) id. con un grupo carboxilo rotado 180°; c) deprotonado el H<sub>11</sub> sin cambio en el resto de la molécula; d) resto molecular simetrizado con la ubicación del H<sub>12</sub> vista en la ref. mencionada; e) con el H<sub>12</sub> deprotonado sin cambio en el resto de la molécula; f) resto de la molécula simetrizada; g) idem e; h) idem f.

Tabla 3

## ENERGIAS DE LOS ATOMOS LIBRES EN ua.

átomo	CNDO/2	INDO
H	— 0.6387302462	— 0.6387302462
C	— 6.1649936261	— 5.9349548261
O	—18.0819658651	—17.2920850650

De los datos de dicha tabla se desprenden varias conclusiones:

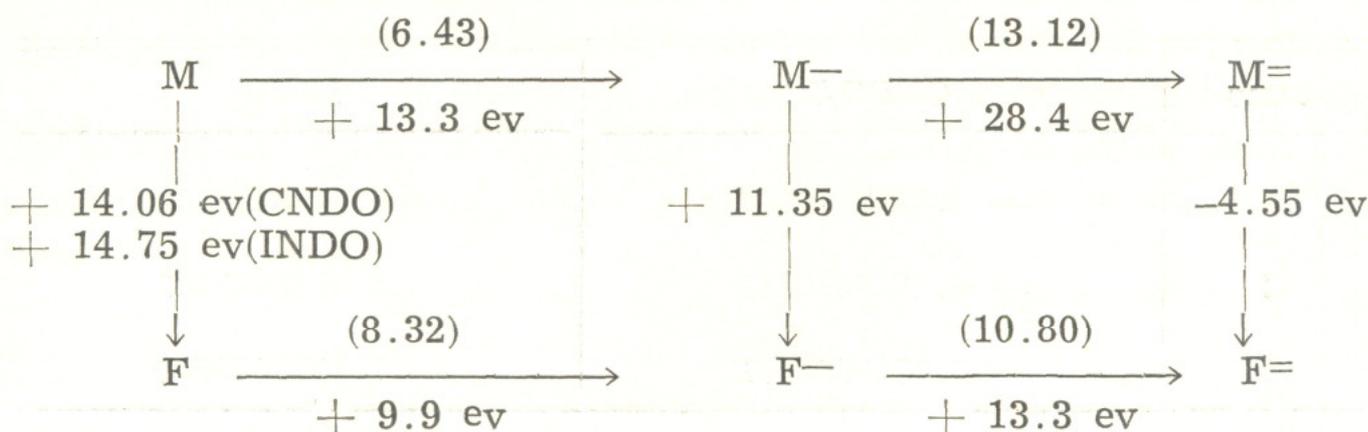
a) La configuración simétrica para el ión  $M^-(d)$  es más estable que la ligeramente asimétrica (e) cosa que era dable esperar y que el método EHT no lo daba;

b) Para los iones  $M^=$  y  $F^=$  ocurre lo mismo siendo particularmente llamativa la gran diferencia energética del  $F^=$  simétrica (h) respecto al ligeramente asimétrico (g) que es de 18.46 ev; en cambio el método EHT daba una muy pequeña diferencia a favor de la configuración (g).

c) Para el ácido fumárico la configuración (b) se prevé como más estable (tanto por el método CNDO como por el INDO) que la (a) que es la establecida por Brown en el estado sólido, como por otra parte es lógico (como se indicó al ver el método EHT) dado que dicha molécula posee un momento dipolar que para la configuración (a) sería casi nulo y para la (b) —como se verá más adelante— da un valor muy próximo al experimental.

En el diagrama adjunto se tienen los cambios energéticos, en ev correspondientes a las 6 especies consideradas donde se indican los cambios energéticos de deprotonación e isomerización. Estos son sin duda muy elevados y curiosamente, excepto para la isomerización  $M^= \rightarrow F^=$ , son de signo contrario al que da el método EHT (que es el correcto). Quizá la explicación deba buscarse en el hecho de que los valores de las energías son muy sensibles a las geometrías (recordar lo que pasa con el ión  $F^=$ ) y en la isomerización hemos además, para conformar con los datos experimentales, distorsionado la forma final respecto a la inicial.

En el diagrama adjunto se han usado para las moléculas F, M-, M= y P= solo las formas más estables.



Entre paréntesis se han indicado los pK de las correspondientes disociaciones notándose una correlación con la energía de deprotonación tal cual se vio en la parte I /1/.

Nótese la elevada energía de deprotonación (28.4 ev) del H del enlace de H del maleico con respecto a las de los otros H que es en promedio alrededor de 12 ev lo que daría una energía del enlace de H de 16 ev.

## II. Energías orbitales.

Las energías orbitales, sobre todo la de los MO ocupados es de importancia en conexión con los potenciales de ionización de la molécula. Este es un valor que tanto los métodos CNDO como INDO establecen relativamente en forma exacta. Actualmente estos potenciales pueden determinarse directamente por las técnicas ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) —desarrolladas en la última década y que han tenido gran repercusión en la Química Cuántica— ya que el espectro obtenido se compara casi directamente con las energías orbitales calculadas cuando se usan los MO del tipo SCF en virtud del teorema de Koopmans que establece que las energías orbitales calculadas en la aproximación de Hartree-Fock son iguales a los potenciales de ionización de los respectivos orbitales moleculares. Desafortunadamente no tenemos datos de espectros ESCA ni valores en la literatura de potenciales de ionización para ácidos fumárico y maleico.

El primer potencial de ionización es igual a la energía orbital del MO ocupado de mayor energía (HOMO), el segundo potencial el que le sigue en orden decreciente de energías, etc. Similarmente la energía del orbital no ocupado de más baja energía (LUMO) da la afinidad electrónica de la molécula.

Las moléculas que estamos considerando tienen 44 electrones de valencia por lo que tienen ocupados 22 MO en el estado fundamental. El número de MO obtenidos en el cálculo es igual al de la base de AO y va desde 36 para las moléculas neutras hasta 34 para los iones ( $2^-$ ). En la tabla 4 se dan las energías orbitales de los MO N° 21, 22 y 23 para las distintas especies consideradas.

La salida de la computadora da las energías orbitales de todos los MO pero por razones de espacio y dado que son los que tienen mayor significado físico, hemos dado solamente estos.

Tabla 4

## ENERGIAS ORBITALES (ua)

Molécula	$\epsilon_{21}$	$\bar{\epsilon}_{22}$	$\epsilon_{23}$
M (CNDO)	-0.4784	-0.4742	0.0328
M (INDO)	-0.4591	-0.4441	0.0486
F (CNDO)	-0.5074	-0.4879	0.0455
F (INDO)	-0.4916	-0.4546	0.0615
M <sup>-</sup> (INDO)	-0.2000	-0.1845	0.2671
M <sup>=</sup> (INDO)	0.0625	0.0726	0.5092
F <sup>-</sup> (INDO)	-0.1226	-0.1194	0.2876
F <sup>=</sup> (INDO)	0.0300	0.0666	0.5266

De la tabla 4 se concluye que el 2° potencial de ionización para el maleico es de 13.0 ev por el método CNDO y de 12.5 ev por el INDO y para el fumárico de 13.8 y 13.4 ev, respectivamente; el 1° es de 12.9 y 12.1 para el maleico (por ambos métodos) y para el fumárico de 13.3 y 12.4. En todos los casos el método INDO da resultados más bajos que el CNDO/2.

Los potenciales de ionización van disminuyendo, como era de esperar a medida que la molécula se deprotona.

### III Tipo de orbitales moleculares.

Tratándose de moléculas planas, los MO son de dos tipos:  $\sigma$  y  $\pi$ . A continuación damos entre paréntesis los MO del tipo  $\pi$  para cada una de las moléculas estando los MO numerados en orden creciente de energías (desde el N° 1 hasta el 22 son los ocupados; los restantes los no ocupados).

M (CNDO/2)	(9, 11, 17, 19, 22, 23, 24, 28)
M (INDO)	(9, 11, 16, 18, 21, 23, 25, 28)
M <sup>-</sup> (INDO)	(9, 11, 16, 18, 20, 23, 27, 28)
M <sup>=</sup> (INDO)	(8, 11, 16, 19, 20, 23, 26, 28)
F (CNDO/2)	(9, 11, 16, 19, 21, 23, 24, 27)
F (INDO)	(9, 10, 16, 19, 21, 23, 24, 28)
F <sup>-</sup> (INDO)	(8, 12, 16, 19, 22, 23, 25, 29)
F <sup>=</sup> (INDO)	(8, 10, 16, 20, 21, 23, 25, 28)

Nótese que los MO HOMO son, excepto para el F<sup>-</sup> y para M (por el método CNDO/2) todos  $\sigma$  en cambio los LUMO son todos  $\pi$ .

### IV) Distribución de cargas electrónicas y momentos dipolares.

Esta es una de las propiedades que mejor predicen los métodos CNDO/2 e INDO. En la tabla 5 se dan las cargas electrónicas sobre los átomos calculadas por el método INDO. Las correspondientes a M y F por los métodos CNDO/2 no difieren apreciablemente de estas.

La tabla 5 da la contribución de los electrones de valencia; para hallar la carga neta, que es la que se emplea en el cálculo del momento dipolar, es necesario restarle la carga del "core" o sea el número de electrones de valencia con que contribuye cada centro que es de 1 para el H, 4 para el C y 6 para el O.

De los datos anteriores podemos sacar algunas conclusiones diferenciales sobre el ácido maleico y el fumárico en la distribución de carga de las deprotonaciones sucesivas.

En el caso del ácido maleico, los C de los carboxilos, disminuyen ligeramente las cargas netas positivas que poseen en cambio los C 2 y 3 aumentan ligeramente la carga neta negativa que tienen. Los átomos de O que como es lógico, debido a su electronegatividad,

Tabla 5

## DISTRIBUCION DE CARGAS ELECTRONICAS (UNIDADES e)

Centro	M	M—	M=	F	F—	F=
C(1) .....	3.445	3.473	3.495	3.499	3.540	3.534
C(2) .....	4.026	4.092	4.118	4.027	4.007	4.089
C(3) .....	4.070	4.092	4.114	4.021	4.110	4.089
C(4) .....	3.470	3.473	3.495	3.504	3.508	3.534
O(5) .....	6.418	6.571	6.723	6.352	6.366	6.655
O(6) .....	6.356	6.481	6.590	6.381	6.454	6.676
O(7) .....	6.381	6.481	6.590	6.382	6.573	6.655
O(8) .....	6.332	6.571	6.723	6.358	6.647	6.676
H(9) .....	0.965	1.020	1.079	0.760	0.780	—
H(10) .....	0.989	1.020	1.079	0.970	0.994	1.046
H(11) .....	0.814	—	—	0.986	1.022	1.046
H(12) .....	0.728	0.728	—	0.762	—	—

tienen carga neta negativa, aumentan dicha carga uniformemente en las dos deprotonaciones sucesivas, casi independientemente del H que se deprotona. Lcs O que cambian menos son los 6 y 7 (a pesar de ser el 6 el ligado al H y los que cambian más son los 5 y 8. Los H aumentan uniformemente la carga electrónica en forma intermedia entre los C y los O.

Comparando los C 2 y 3 en el ácido maleico, el 2 es más negativo lo que es interesante desde el punto de vista de las reacciones de adición y sustitución en el doble enlace.

En definitiva, para el ácido maleico las cargas negativas adquiridas por la molécula en las dos deprotonaciones se distribuye en todos los átomos de la molécula.

En el ácido fumárico la situación es bien diferente. Al pasar de F a F<sup>-</sup> y a F<sup>=</sup> para el C 1 la carga neta positiva primero disminuye y luego queda constante. Para el C 2 la carga neta negativa primero disminuye y luego aumenta. Para el C 3 ocurre lo mismo que para el C 1, en la primera etapa y luego disminuye. Para el C 4 la carga neta que es positiva primero queda constante y luego aumenta.

Al ionizarse el  $H_{12}$  los dos 0 del correspondiente carboxilo aumentan en forma relativamente uniforme la carga electrónica ( $\sim 0.2$  el 07 y  $\sim 0.3$  el 08 que es el unido al  $H_{12}$ ) el 06 también aumenta, pero en menor proporción ( $\sim 0.07$ ) y el 05 queda invariable.

Al producirse la deprotonación del  $H_9$  se observa un cambio similar en los 0 del grupo carboxilo correspondiente.

Los H unidos a los C3 y C4 disminuyen en forma aproximadamente uniforme su carga pero en menor proporción que en el caso del ácido maleico.

En cuanto a los momentos dipolares las previsiones teóricas concuerdan relativamente bien con los datos experimentales obtenidos de la ref/4/. Los datos se ven en la tabla 6.

Tabla 6

## MOMENTOS DIPOLARES (DEBYES)

Los datos entre paréntesis son las componentes x, z (plano molecular)

Molécula	CNDO/2	INDO	Experimental
Maleico	2.459 (1.154, -2.273)	2.714 (1.249, -2.409)	$3.17 \pm 0.02$
Fumárico	2.541 (1.555, 2.009)	2.757 (1.692, 2.176)	$2.45 \pm 0.02$

## SUMMARY

The electronic structure of the maleic and fumaric acids and their (1-) and (2-) ions have been studied by the CNDO/ and INDO methods. Geometries of some molecules and ions are considered in connection with the total energies as well as isomerization and deprotonation energies.

Ionization potentials, electron affinities, charge distributions and dipole moments are also calculated and compared with the experimental values that are available.

### Bibliografía

- (1) Parte I de este trabajo publicado en este mismo número.
- (2) Pople, J. A. y Beveridge, D. L.: "Approximate Molecular Orbital Theory". McGraw-Hill Book Company, 1970.
- (3) Pople, J. A.; Beveridge, D. L. and Dobosh, P. A.: "Aproximate Self-Consistent Molecular-Orbital Theory. V. Intermediate Neglect of Differential Overlap", J. Chem Phys. 47(6), 2026 (1967).
- (4) Béguin, Ch. y Gausmann, T.: Helv. Chim. Acta, 41, 1376 (1958).

### III. — Estudio teórico de los espectros electrónicos por el método CNDO/S

#### RESUMEN

Se calculan, empleando el método CNDO/S con interacción de configuración (CI), las energías e intensidades de las transiciones que constituyen el espectro electrónico, para el ácido maleico, el fumárico y sus iones (1—) y (2—). Se consideran 60 configuraciones monoexcitadas para hacer la CI. Se compara con los datos experimentales tomados de la literatura los espectros calculados, hallándose una concordancia satisfactoria.

#### INTRODUCCION

Este trabajo constituye la 3ª parte del estudio de la estructura electrónica de los ácidos fumárico, maleico y sus iones, que fueron estudiados por el método EHT en la 1ª parte /1/, por los métodos CNDO/2 e INDO en la 2ª parte /2/ en ambos casos para el estado fundamental.

En esta parte estudiaremos los estados excitados en lo referente al aspecto energético usando una versión modificada del método CNDO de Pople y Segal visto en la parte II. Las modificaciones debidas a J. Del Bene y H. H. Jaffé se conocen con la sigla CNDO/S y fueron introducidas con la finalidad de hacer una correcta previsión de las propiedades espectrales cosa que no hacía el método CNDO/2. La versión original /3/ fue posteriormente modificada /4/ y es esta última modificación que empleamos en el presente trabajo.

#### METODO DE CALCULO Y PARAMETROS EMPLEADOS

El método tiene dos partes netamente definidas y en cierto modo independientes: a) Construcción de los MO con una técnica del tipo SCF-LCAO-MO y parametrización similar a la del método CNDO/2; b) usando los orbitales moleculares no ocupados en el estado funda-

mental (MO virtuales) se construyen estados singuletes y tripletes obtenidos promoviendo uno o varios electrones de los MO ocupados a los virtuales; se obtienen así configuraciones excitadas de las cuales solo consideraremos las monoeléctricas o sea las obtenidas excitando un solo electrón. A cada una de esas configuraciones le corresponde una función amplitud expresada como producto antisimetrizado (determinante de Slater) de los MO involucrados (o sea los ocupados por los diferentes electrones de valencia de la molécula). La técnica de CI consiste en tomar una combinación lineal de dichas funciones como función variacional y minimizando el funcional energía establecer una matriz CI para singuletes y otra para tripletes, las cuales diagonalizadas nos dan, como valores propios los niveles energéticos de los estados excitados y como vectores propios los coeficientes de la combinación lineal que da las funciones correspondientes a dichos estados excitados.

Usando las mismas fórmulas y notaciones vistas en /2/ tenemos para el cálculo de los MO:

$$\phi_i = \sum_p c_{pi} \chi_p \quad (1)$$

que construir la matriz **F** de Hartree-Fock de elementos:

$$F_{uu} = -\frac{1}{2} (I_u + A_u) + [(P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2} (P_{uu} - 1)] \gamma_{AA} + \sum_{B(\neq A)} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} \quad (u \in A) \quad (2)$$

$$F_{uv} = \beta_{uv} - \frac{1}{2} P_{uv} \gamma_{AB} \quad (u \in A, v \in B)$$

donde, a diferencia del método CNDO/2,  $\beta_{uv}$  se expresa como:

$$\beta_{uv} = \frac{1}{2} (\beta_A^{\sigma} + \beta_B^{\sigma}) (S_{uv}^{\sigma} + k S_{uv}^{\pi}) \quad (3)$$

siendo  $S_{uv}^{\sigma}$  la integral de sobreposición calculada en base a la proyec-

ción de los AO  $\chi_u, \chi_v$  sobre el eje internuclear de los átomos correspondientes y  $S_{uv}^{\pi}$  similarmente la calculada proyectando dichos AO sobre un eje perpendicular;  $k$  es un parámetro calculado empíricamente como se explica en /3/ y cuyo valor es  $k = 0.585$ . Este parámetro sirve así para separar las contribuciones  $\sigma$  y  $\pi$  según el eje internuclear local a las integrales de resonancia  $\beta_{uv}$  y fue (siguiendo una sugerencia debida a Mulliken) uno de los puntos claves para el estudio teórico de los espectros considerando todos los electrones de valencia.

$P_{uv} = 2 \sum_j^{oc} c_{uj}c_{vj}$  (4) son los elementos de la matriz densidad  $\mathbf{P}$  y  $P_{AA} = \sum_k P_{kk}$  ( $k \in A$ ) da la contribución, por parte de los electrones de valencia, a la carga electrónica del centro A.

Las integrales de repulsión coulombiadas bicéntricas, se calculan no por las fórmulas teóricas como en la parte II considerando los AO de Slater, sino por la fórmula debida a Mataga:

$\gamma_{AB} = [R_{AB} + 2/(\gamma_{AA} + \gamma_{BB})]^{-1}$  (5) siendo  $R_{AB}$  la distancia entre los átomos A y B en Bohrs y  $\gamma_{AA}, \gamma_{BB}, \gamma_{AB}$  en unidades atómicas de energía (ua) ( $1 \text{ ua} = 27.21 \text{ ev}$ ).

Las integrales monocéntricas  $\gamma_{AA}$  y  $\gamma_{BB}$  se calculan empíricamente y son parámetros del método.

En la tabla 1 se dan los parámetros del método para los elementos usados en este trabajo.

Con la matriz  $\mathbf{F}$  completamente especificada en su cálculo y tomando para hacer el cálculo SCF como matriz inicial la que re-

Tabla 1

## PARAMETROS ATOMICOS PARA EL METODO CNDO/S

	$\beta^{\circ}(\text{ev})$	$-(1/2) (I_u + A_u) (\text{ev})$		$\gamma_{AA}(\text{ev})$	Exp. Slater $\zeta$
		S	P		
H	-12.0	14.35	—	12.85	1.2
C	-17.5	29.92	11.61	10.93	1.625
O	-45.0	54.51	21.93	15.13	2.275

sulta de adoptar:  $P_{AA} = Z_A$  para todos los centros A (o sea cargas netas nulas) y  $P_{uv} = \infty$  con lo cual:

$$F_{uu} = -\frac{1}{2} (I_u + A_u) ; F_{uv} = \beta_{uv}$$

se procede como es habitual a calcular los valores propios de  $F$  que da las energías orbitales y los vectores propios que da los MO; con ellos se calcula, de acuerdo con (4)  $P_{uv}$  y se recalcula  $F$  y así sucesivamente hasta convergencia en la energía electrónica total.

Con referencia a la parte b) o sea la construcción de los estados excitados veremos el aspecto general /5/. Si  $\phi_r$  es la función del tipo producto antisimetrizado (determinante de Slater correspondiente a la excitación del MO  $\phi_i$  ocupado al  $\phi_a$  virtual del tipo singulete o triplete, construimos en la técnica CI la combinación lineal

$$\psi_k = \sum_r C_{rk} \phi_k \quad (6) \quad \text{donde } r = i, N$$

siendo N el número de configuraciones adoptadas en el cálculo (cuanto mayor más exacto el cálculo). En nuestros cálculos adoptamos  $N = 60$ .

La función  $\psi_k$  la adoptamos como función variacional y la minimización del funcional energía  $(\psi/H/\psi)$ , de acuerdo con el método variacional, conduce al sistema de ecuaciones:

$$\sum_{r=i}^N (H_{rs} - E_k S_{rs}) C_{rk} = 0 \quad (7) \quad s = 1, N$$

donde  $H_{rs} = (\phi_r/H/\phi_s)$  elementos de la matriz CI y  $S_{rs} = (\phi_r/\phi_s)$ .

Diagonalizando la matriz CI (hay una para singuletes y otra para tripletes) se obtienen como valores propios las energías  $E_k$  de los estados excitados relativos al fundamental o sea directamente las energías con las que calculamos las frecuencias de las transiciones del espectro electrónico. Con los vectores propios calculamos las funciones  $\psi_k$  correspondientes y, como veremos a continuación, la magnitud llamada momento de la transición con la que obtenemos una

medida de la intensidad de la transición. Esta está dada por la intensidad de oscilados  $f$ . En una transición desde un estado  $\psi_i$  a otro  $\psi_f$  la intensidad de oscilados viene dada por la expresión:

$$f_{if} = \frac{8 \pi^2 m c}{3 h e^2} \nu_{if} M_{if}^2 \quad (8)$$

donde  $m$  y  $e$  son la masa y carga del electrón,  $c$  velocidad de la luz,  $\nu_{if}$  la frecuencia de la transición y  $M_{if}$  el módulo del vector momento de la transición definido por:

$$\vec{M}_{if} = (\psi_i / \vec{e} r_p / \psi_f) \quad (9)$$

siendo  $\vec{r}_p$  el vector posición del electrón  $p$ -ésimo; a diferencia de la expresión adoptada en /3/, en la modificación del método /4/ se tiene para el momento de la transición desde el estado fundamental hasta el dado por  $\psi_k$  la expresión:

$$(10) \quad \vec{M}_{ok} = \sqrt{2} \sum_s \sum_u \sum_r C_{kr} C_{ui} \\ [C_{ua} (\chi_u / \vec{e} r / \chi_u) + \sum_{v(\neq u)} C_{va} (\chi_v / \vec{e} r / \chi_u)]$$

donde la configuración monoexcitada  $\phi_r$  implica la promoción de un electrón del MO  $\phi_i$  al  $\phi_a$ ;  $S$  son los centros de la molécula y  $u, v \in S$ .

En la 1ª versión del método /3/ el segundo término dentro del paréntesis recto se despreciaba, lo que conducía a valores nulos para las intensidades de oscilador en las transacciones  $\sigma \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$

Las integrales que aparecen en dicho término son vectores cuyos componentes son:

$$(\chi_u / \vec{e} x / \chi_v), \quad (\chi_u / \vec{e} y / \chi_v) \quad \text{y} \quad (\chi_u / \vec{e} z / \chi_v).$$

Las integrales no nulas son las siguientes cuyo valor calculado usando los AO de Slater es:

$$(s/ex/p_x) = (s/ey/p_y) = (s/ez/p_z) =$$

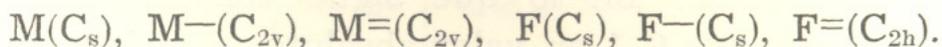
$$\frac{5ea_0}{2\zeta \sqrt{3}} \quad (11)$$

siendo  $e$  carga del electrón,  $a_0 = 1 \text{ bohr} = 0.529 \text{ \AA}$  y  $\zeta$  el exponente orbital de Slater de los AO  $2s, 2p$  sobre el centro S.

Los cálculos se realizaron usando el programa escrito en FORTRAN suministrado por el QCPE ("Quantum Chemistry Program Exchange" Universidad de Indiana, EE.UU.) # 174.1; dicho programa fue adaptado para la computadora IBM/360 modelo 44 de la división Computación de la Universidad de la República organizándolo en multifases, reduciendo el dimensionado a 25 átomos y 70 orbitales y eliminando el precompilador escrito en PL/I. El tiempo de cálculo por molécula fue alrededor de 15 minutos.

## RESULTADOS OBTENIDOS

Las geometrías son las mismas que la de la ref/2/ adoptándose en los casos en que hay más de una geometría, la más estable. Los grupos de simetría de las moléculas consideradas son las siguientes:



Dado el gran número de datos obtenidos, pues luego de la CI se obtienen las energías, frecuencias, longitudes de onda e intensidades de oscilador para 60 transiciones singuletes y similarmente para tripletes (se obtienen además las matrices de coeficientes  $C_{rk}$  de la fórmula (6) separadas para cada simetría-representaciones irreducibles del grupo de simetría correspondiente) se ha presentado solo un pequeño número de ellos. En la tabla 2 se dan para cada molécula las longitudes de onda (en orden decreciente) junto con la simetría de la transición y la intensidad de oscilador solo para los singuletes y para longitudes de onda no inferiores a 180 nm.

Los datos espectrales experimentales los hemos tomado de la literatura/6/ y solamente se menciona una banda intensa alrededor de 210 nm.

En base a las gráficas de la banda espectral mencionada se ha hecho el cálculo de la intensidad de oscilador experimental  $f_{\text{exp}}$  mediante la expresión:

$$f_{\text{exp}} = 4.32 \times 10^{-9} \epsilon_{\text{max}} \Delta\nu \quad (12)$$

donde  $\epsilon_{\text{max}}$  es el índice de absorbanza (en  $\text{cm}^2/\text{mol}$ ) máximo para la banda considerada y  $\Delta\nu$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) es el semiancho de banda, o sea la diferencia de los dos valores de  $\nu$  en que  $\epsilon = \epsilon_{\text{max}}/2$ .

En la tabla 3 se dan los valores calculados en base a los datos de/6/ para las distintas moléculas.

Como se desprende de dicha tabla la concordancia es excelente. Sería interesante tener datos más exactos, cosa que pensamos hacer experimentalmente para comparar con las transiciones no tan intensas. Un hecho interesante es que la banda del  $\text{M}^-$  que se muestra ensanchada anormalmente y asimétrica, lo que indica que hay componentes superpuestos a mayores longitudes de onda, es la única de las 6 especies consideradas que teóricamente da componentes relativamente intensas además de la más intensa, tal cual se desprende de la tabla 2.

Es interesante considerar la composición de los estados excitados correspondientes a las transiciones calculadas teóricamente de la tabla 3, entendiendo que la composición está dada por los coeficientes de la combinación lineal. En lo que sigue consideraremos solo los coeficientes mayores que 0.1 en valor absoluto. Consideraremos cada molécula por separado.

M) de la tabla 2 es la 3ª transición la más intensa y la correspondiente función es:

$$\begin{aligned} \psi_3 = & 0.9676 \phi_{22 \rightarrow 23} - 0.1202 \phi_{21 \rightarrow 26} - \\ & - 0.1423 \phi_{21 \rightarrow 30} - 0.1113 \phi_{15 \rightarrow 16} \end{aligned}$$

donde los subíndices indican las configuraciones monoexcitadas a qué se promociona su electrón; corresponde recordar que hay 22 MO ocupados en el estado fundamental. De la simetría de los MO (que aparecen en la impresión de los resultados), surge que la transición que predomina netamente es la  $22 \rightarrow 23$  que corresponde a los MO de simetría  $A''$  y son del tipo  $\pi$  por lo que describimos dicha transi-

Tabla 2  
ACIDO FUMARICO Y SUS IONES

F (C <sub>s</sub> )			F- (C <sub>g</sub> )			F= (C <sub>2h</sub> )		
Sim	$\lambda$ (nm)	f	Sim	$\lambda$ (nm)	f	Sim	$\lambda$ (nm)	f
A''	334.2	.000024	A''	403.8	.00068	B <sub>g</sub>	353.9	.00000
A''	312.1	.00172	A''	300.7	.0011	A <sub>u</sub>	304.5	.0014
A'	201.7	.755	A''	292.2	.0012	B <sub>g</sub>	252.7	.0000
A''	199.2	.0000	A'	250.5	.0047	A <sub>u</sub>	252.7	.00017
			A''	228.8	.0014	B <sub>g</sub>	218.9	.00000
			A'	204.4	.741	B <sub>u</sub>	204.9	.095
			A''	186.5	.000029	A <sub>g</sub>	204.1	.00000
			A''	180.8	.00014	A <sub>u</sub>	201.1	.0040
						B <sub>u</sub>	189.1	.804

Los símbolos entre paréntesis al lado de cada molécula indica el grupo de simetría a que corresponde y de acuerdo con ellas son las representaciones irreducibles cuyos símbolos indicamos al lado de cada transición.



Tabla 3  
DATOS ESPECTRALES EXPERIMENTALES

	M	M-	M=	F	F-	F=
$\lambda_{\max}$ (nm) .....	210	210	204 <sup>a</sup>	207	207	192
$\lambda_{\text{teor}}$ (nm) .....	232.	218	207 (237) (234)	202	204	189 (205)
$\epsilon_{\max}$ (cm <sup>2</sup> /molx10 <sup>6</sup> ) .....	32	31	16	32	33	31
$A_{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) .....	7300	7500	15000	8700	8700	7500
$f_{\text{exp.}}$ .....	1.01	1.00	1.04	.98	1.24	1.00
$f_{\text{teor.}}$ .....	.575	.769	.645	.755	.741	.804

ción como  $\pi \rightarrow \pi^*$ ; pero tenemos también como componentes la  $21 \rightarrow 26$  y el MO 21 es de simetría  $A'$  o sea del tipo  $\sigma$  lo mismo que el 26 así que la transición calculada por CI tiene mezclada algo de transición  $\sigma \rightarrow (\sigma)^*$ ; del mismo tipo son las otras dos componentes  $21 \rightarrow 30$  y  $15 \rightarrow 26$ .

Sin embargo describimos la transición de 232 nm como del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

M<sup>-</sup>) la transición de 217.8 nm, que es la 5<sup>a</sup>, corresponde a:

$$\psi_5 = 0.9741 \phi_{22 \rightarrow 23} - 0.1312 \phi_{21 \rightarrow 26} - 0.10.9 \phi_{17 \rightarrow 25}$$

la simetría de los MO es: 17( $B_2$ ), 21( $A_1$ ), 22( $B_2$ ), 23( $A_2$ ), 25( $A_2$ ), 26( $B_1$ ) y

como los MO del tipo  $\pi$  corresponden a  $A_2$  y las otras simetrías son del tipo  $\sigma$  la transición que predomina es  $\sigma \rightarrow \pi^*$  (puede ser  $n \rightarrow \pi^*$ ).

M<sup>=</sup>) la transición de 207 nm es la 9<sup>a</sup>:

$$\psi_9 = -0.6525 \phi_{20 \rightarrow 23} + 0.7227 \phi_{19 \rightarrow 23}$$

y la simetría de los MO es:

$$19(B_2), 20(A_2), 23(A_2)$$

es una mezcla de transiciones  $\sigma \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$  en proporciones relativamente equivalentes.

La transición de 237 nm es la 5<sup>a</sup> y  $\psi_5 = -0.9930 \phi_{20 \rightarrow 23}$  es del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ . La transición de 234 nm, la 6<sup>a</sup> es:  $\psi_6 = -0.7444 \phi_{18 \rightarrow 23} - 0.6615 \phi_{19 \rightarrow 23}$  mezcla de transiciones  $\sigma \rightarrow \pi^*$ .

F) La transición de 201.7 nm es la 3<sup>a</sup> y:  $\psi_3 = -0.9834 \phi_{22 \rightarrow 23}$  del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

F<sup>-</sup>) La transición de 204.3 nm es la 6<sup>a</sup>:

$$\psi_6 = 0.9652 \phi_{19 \rightarrow 23} - 0.1840 \phi_{19 \rightarrow 24}$$
 ambas del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

F<sup>=</sup>) La transición de 189.1 nm es la 9<sup>a</sup>:

$\psi_9 = -0.1656 \phi_{21 \rightarrow 23} + 0.9636 \phi_{18 \rightarrow 23}$ ; como las simetrías de los MO son: 18( $B_u$ ), 21( $A_u$ ); 23( $B_g$ ) y los MO del tipo  $\pi$  son de simetría  $B_g$ , la transición es una mezcla de dos del tipo  $\sigma \rightarrow \pi^*$ .

## ABSTRACT

The energies and intensities of the electronic transitions corresponding to the electronic spectra of the fumaric and maleic acids and their (1—) and (2—) ions have been calculated by the CNDO/S method with configuration interaction using 60 monoexcited configurations.

The calculated spectra have been compared with the experimental data found in the literature and the agreement was rather good.

## Bibliografía

- (1) Parte I de este trabajo publicado en este número.
- (2) Parte II de este trabajo publicado en este número.
- (3) *Del Bene, J. y Jaffé, H. H.*: J. Chem Phys. 48, 1807 (1968); 48, 4050 (1968); 49, 1221 (1968).
- (4) *Ellis, R. L.; Kuehnlenz, G. y Jaffé, H. H.*: Theoret. Chim. Acta (Berlin), 26, 131 (1972).
- (5) *Parr, R. G.*: "The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure". Benjamin, 1964.
- (6) *Wassermann, A. y Smakula, B. Z.*: Physik. Chem. A 155, 366 (1931).