

Zenbait propietate molekularren kalkulu teorikoa

J. M. Ugalde & C. Sarasola

Kimika-Fakultatea. Euskal Herriko Unibertsitatea. Donostia

Abstract

The electronic wave function of a molecule is obtained solving the independent of time Schrödinger equation. From the calculated wave function the one-electron density, or charge density, and the two-electron density are deduced. Using these densities the following properties are studied:

- i) Some characteristic of the topology of the electronic density are used to study aspects of the molecules such as bond-nets, reactivity, synchronizity and asynchronizity of SN2 type reactions.*
- ii) Although the two-electron density is the most opposite representation for the very important concept of electronic pair, it has been less studied than the one-electron density. In this work, two-electron densities calculated for atoms and linear molecules are presented and discussed.*

Sarrera

Eddinton fisikari famatuak, bere liburu batean¹ ipuin hau kontatzen du:

Behin batean iktiologo bat itsasoko arrainei buruzko azterketa egiten ari zen. Sarea itsasora bota eta jasotzen zituen arrainak aztertu ondoren honakoa idatzi zuen bere liburuan: 1) Itsasoko arrain guztiek brankiak dituzte. 2) Itsasoko arrain guztiek bi zentimetro baino lodiagoak dira.

Ipuin honetan iktiologoak esperimentu bat egiten ari den zientzilaria erakusten du eta sarea zientziak mundua aztertzekeo dituen tresna eta teoria guztien parekoa da.

Iktiologoaren ondoan dagoen ikusle batek zera esaten dio:

— “Atera duzun bigarren ondorioa oker dago; itsasoan bi zentimetro baino arrain meheago asko dago, baina ezin dituzu ikusi sareak arrain horiek harrapatzekeo balio ez duelako”.

— “Sareak harrapatzen ez duen edozein gauza —erantzuten dio iktiologoak— iktiologiatik kanpo gelditzen da; sareak hartzen ez duena ez da arrainen mundukoa eta, beraz, ez zait interesatzen”

Iktiologoa esaten ari dena hau da: zientziaren tresneriak lortu ez dezakeen ezagutza ez da zientzia, metafisika baizik, eta zientzilaria ez gara horretaz arduratzen.

“Bai, ados nago zurekin —esaten dio iktiologoari aldamenean dagoen beste ikusle batek—. Zertarako arduratu harrapatu ezin diren gauzez! Zure ikerketan atera dituzun on-

torioak oso garrantzitsuak dira iktiologia-rako, baina utziezadazu gauza bat esaten: bigarren ondorioa lortzeko ez duzu sarea itsasora bota beharrik; sarea aztertu eta ondorio bera lortuko duzu”.

Ipuintxo honi akats asko atera dakizkioke, baina aproposa iruditu zaigu artikulu honen sarreran jartzeko, hemen egingo duguna beste ikusleak esaten duena izango baita, hau da, esperientziarik egin gabe, teoria erabili atomo eta molekulen zenbait propietate kalkulatzeko. Hala eta guztiz ere, teoria ondo ala gaizki erabili dugun jakiteko, noizbehinka esperimentalki lortutako emaitzei begirada bat eman beharko diegu.

Atomo eta molekulen arloan aplikatzen den teoria, mekanika ala kimika kuantikoa da. Teoria honen arabera atomo eta molekula (sistema era orokorrean) baten edozein propietate kalkulatzeko, sistema horren uhin-funtzioa ezagutu behar da. Uhin-funtzioa ezagutzuz gero, sistemaren edozein propietate kalkulatu daiteke. Argi dago, beraz, atomo edo molekulen propietateak kalkulatzeko lehenengo pausoa dagokien uhin-funtzioa kalkulatu izango dela.

Teoria kuantikoaren metodoan ohituta ez dagoenarentzat ideia orokor batzuk emango ditugu.

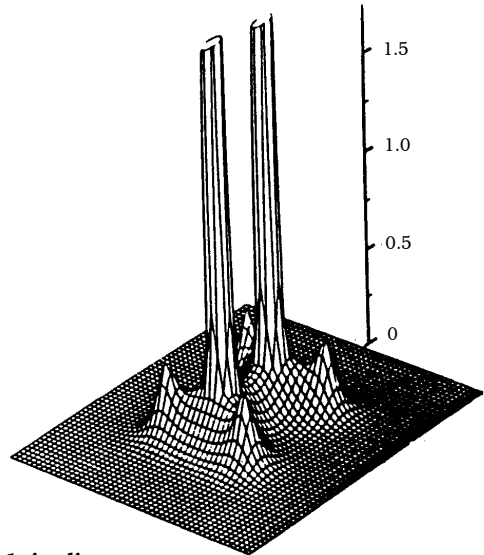
Zer da uhin-funtzioa?

Hipotesi atomikoan oinarriturik, edozein sistema partikulaz (atomo, nukleo, elektroio eta abarrez) osaturik dago. Mekanika klasikoan sistema baten deskribapen totala, sistema osatzen duten partikula guztien r_j posizioa eta v_j abiadura zehaztuz egiten da*; sistemaren egoera guztiz determinaturik dagoela esaten da eta aipatutako kantitate horiek ezagutzeko nahikoa da sistemaren edozein propietate kalkulatzeko.

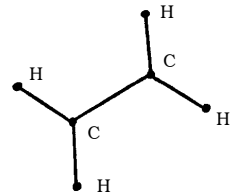
Mekanika kuantikoan, berriz, partikulen posizioa eta abiadura ezin dira elkarrekin zehatz neurtu. Ezintasun hau W. Heisenberg-ek 1927. urtean adierazi zuen eta indeterminazio-printzipio izenez ezagutzen da. Hau

dela eta, mekanika kuantikoan sistema kantitate gutxiagorekin deskribatzen da (ezin baitira partikulen posizioa eta abiadura batera zehaztu). Deskribapen hau, matematikoki funtzio baten bidez egiten da, funtzio honek r_j partikulen posizioekiko menpekotasuna duenlarik. Funtzio honi uhin-funtzio $\Psi(r_j)$ deitzen zaio*.

Beraz, mekanika kuantikoan uhin-funtzioak, mekanika klasikoan partikula guztien posizio eta abiadurek bezala, sistemaren deskripzioa ematen du.



1. irudia.
C₂H₂ molekularen elektroio-dentsitatea molekularen planoan.



Uhin-funtzioaren esanahia

Mekanika kuantikoan sistema baten uhin-funtzioa ezagutzeko, mekanika klasikoan sistema horren partikulen posizio eta abiadura ezagutzeko bezalako da, baina diferentzia garrantzitsu bat dago. Esan dugunez mekanika kuantikoan sistema baten deskripzioa ez

da mekanika klasikoarena bezain zehatza (Heisenberg-en printzipioa). Horren ondorioz, teoria kuantikoak ematen dituen emaitzak ere ez dira teoria klasikoak ematen dituenak bezain zehatzak. Mekanika kuantikoaren emaitzak probabilitate terminotan lortzen dira. Adibidez $|\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2$, uhin-funtzioaren karratuak (zenbaki erreal bat da) honakoa esaten digu: gure sistemako partikula bat r_1 posizioan, beste partikula r_2 posizioan ... eta N garren partikula r_N posizioan aurkitzeko probabilitatea zein den. Zenbakia handia bada, banaketa hau oso probablea izango da. Zenbakia, txikia bada, berriz, banaketa hau oso inprobablea izango da.

Nola lortzen da uhin-funtzioa?

Molekula baten uhin-funtzioa lortzeko denborarekiko independentea den Schrodinger-en ekuazioa ebatzi behar da:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Ψ uhin-funtzioa

E molekularren energia totala

H molekularren Hamilton-en operadorea

H operadoreak (operadorea uhin-funtzioan eragiten duen operazio bat besterik ez da) espresio hau du:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \frac{\delta^2}{\delta \vec{r}_i^2} - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M} \frac{\delta^2}{\delta \vec{r}_A^2} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B|}$$

Espresio honetan eskuinaldeko gaiak honako hau dira:

1. Elektroiaren energia zinetikoaren operadorea
2. Nukleoaren energia zinetikoaren operadorea
3. Nukleo eta elektroiaren arteko erakarpen-energia potentziala
4. Elektroiaren arteko aldarapen-energia potentziala

5. Nukleoaren arteko aldarapen-energia potentziala

Schrodinger-en ekuazioa (1) H hidrogeno-atomoaren eta H_2^+ molekularren kasuetan bakarrik dakigu zehazki ebazten. Beste edozein kasutarako hurbilketa batzuk egin behar dira ekuazio hau ebatzi ahal izateko.

Born-Oppenheimer-en hurbilketa

Nukleoak elektroiak baino astunagoak direnez, elektroiak baino askoz mantsoago higitzen dira. Born-Oppenheimer-en hurbilketan, molekulan elektroiak nukleoaren inguruan higitzen dira, nukleoaren posizioak finko mantentzen direlarik. Hurbilketa honetan Hamilton-en operadorean (2. ekuazioa) bigarren gaia, nukleoaren energia zinetikoa, alboratu eta eta bostgarren gaia, nukleoaren arteko aldarapena, konstante kontsideratzen da. Honela lortutako operadoreak elektroiaren higidura nukleoaren inguruan deskribatzen du. (1) ekuazioa laburtu egiten da:

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \frac{\delta^2}{\delta \vec{r}_i^2} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right]$$

$$\Psi_{\text{elek}} = E_{\text{elek}} \Psi_{\text{elek}}$$

Ekuazio honi Schrodinger-en ekuazio elektronikoa deritza eta dagozkion uhin-funtzioari eta energiari, uhin-funtzioa eta energia elektronikoa.

Hartree-Fock-en hurbilketa

Schrodinger-en ekuazio elektronikoa oraindik ebaztezina da. Elektroiaren arteko aldarapen-gaia da ebazpen zehatza lortzen uzten ez duena. Hartree-Fock-en hurbilketan elektroiaren arteko aldarapenen batezbestekoa egiten da. Elektroi bakoitza nukleoak erakitzen duen potentzialaren eta beste elektroi guztiek erakitzen dutenaren batezbesteko potentzialean (V^{HF}) higitzen dela suposatzen da. Horrela, elektroi bakoitzarentzat ondoko ekuazioa ebatzi behar da:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\delta^2}{\delta \bar{r}^2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{\bar{r} - \bar{r}_A} - V^{\text{HF}}(\bar{r}) \right] \chi_i = \varepsilon_i \chi_i$$

Ekuazio hau ebatz daiteke eta lortzen den χ_i funtzioari i elektroien orbital molekula deitzen zaio. Elektroio guztien orbital molekularrak lortuz gero, molekularen uhin-funtzio totala* kalkulatzeko erraza da.

Gaur egun ordenadoreek egiten dituzte kalkulu guzti hauek eta molekula baten uhin-funtzioa, aipatutako hurbilketak eginez, kalkulatzeko dute.

Elektroi-dentsitatea

Molekula baten uhin-funtzioarekin, molekularen elektroio-dentsitatea $\rho(r)$ eta bikote elektronikoaren dentsitatea $\Gamma(r_1, r_2)$ kalkulatu ditugu.

Elektroi-dentsitatea honela kalkulatzeko da:

$$\rho(\bar{r}) = N \int |\psi(\bar{r}_1, s_1, \bar{r}_2, s_2, \dots, \bar{r}_N, s_N)|^2 ds_1 d\bar{r}_2 ds_2 \dots d\bar{r}_N ds_N$$

non integrazioa spin guztien gainean eta koordenatu espazial guztien gainean, r_1 -en gainean ezik, egin baita.

Horrela $\rho(r) dr$ delakoak elektroio bat r eta $r+dr$ posizioen bitartean aurkitzeko probabilitatea ematen digu.

Elektroi-dentsitatea oso kontzeptu garraztsua da kimikan, lotura kimikoak eta erreazio kimikoak elektroio-dentsitatearen teorian oinarritzen baitira². Molekula baten dentsitate elektronikoaren ezaugarri interesgarriak ondoko hauek dira:

- dentsitateak maximo lokalak ditu nukleo guztien gainean,
- loturik dauden bi nukleoaren artean puntu berezi bat dago, puntu kritiko deritzona (puntu kritikoetan elektroio-dentsitatea minimoa da bi nukleoak lotzen dituen norabidean, baina maximoa beste norabide perpendikularretan),

- loturik ez dauden nukleoaren artean ez dago puntu kritikorik (ikus 1. irudia).

Bestalde, lotura baten propietateak dagokien puntu kritikoan isladatzen dira, eta puntu kritikoaren elektroio-dentsitatea jakinez gero, dagokion loturaren ordena, indarra eta luzera kalkulatu daitezke³⁻⁴.

Elektroi-dentsitatearen bidez molekularen ondoko propietateak aztertzen ditugu:

- a) molekularen potentzial elektrostatikoa \Rightarrow erreaktibitatea
- b) molekularen lotura-sarea
- d) S_N^2 motako erreazioen sinkronizitate / asinkronizitate-erlazioa

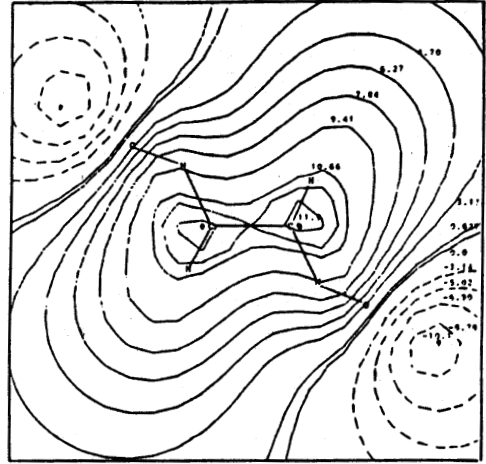
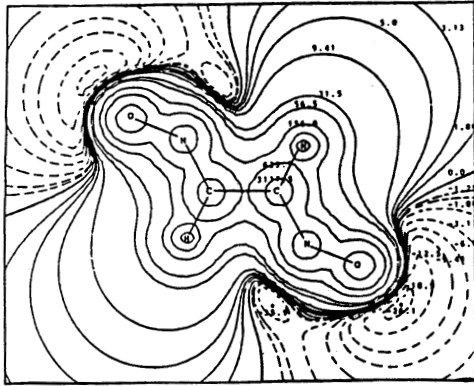
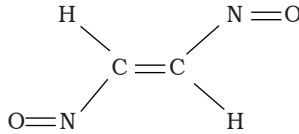
a) Molekularen potentzial elektrostatikoa

Potentzial elektrostatikoa oso baliagarria da molekularen erreaktibitate-jokoa aztertzen irudiatzeko; molekularen eraso elektroizale edo eraso nukleozale izateko toki egokienak zeintzuk diren esaten baitugu. Horregatik potentzial elektrostatikoa molekula isolatuaren propietatea izan arren, molekula honek beste molekulekin elkarrekintza izango duen jokaera aurreratzeko erabiltzen da⁵. Potentzial elektrostatikoa $V(r)$ honela kalkulatu da:

$$V(\bar{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{\bar{r} - \bar{r}_A} - \int \frac{\rho(\bar{r}')}{\bar{r} - \bar{r}_A} d\bar{r}'$$

Potentzial elektrostatikoa karbono-karbono lotura bikoitzak eta nitroso multzo funtzionalak konjokatuak dituzten molekuletan kalkulatu dugu, molekula hauek sintesi organikoan oso interesgarriak direlako⁶. Adibide bezala 2. irudian trans 1,2-dinitrosoeteno molekularen potentzial elektrostatikoa erakusten da. Irudi honetan eraso elektrofilikoa oxigenoaren gainean izango dela ikusten da; potentzial elektrostatikoak hantzen baitu balio negatiboa. Eraso elektroizalea, berriz, karbonoaren gainean izango da; potentzial

2. irudia. 1,2-dinitrosoeteno (*trans*)
molekularen potentzial
elektrostatikoa;
a) molekularen planoan;
b) molekularen planotik
1.75 Å-etara dagoen
planoan.



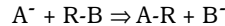
elektrostatikoa balio positiboena karbonoen gainean hartzen baitu⁷.

b) Molekulen lotura-sarea

Cis 1,2-dinitrosoeteno molekula aztertzean, N-N distantzia eta CCN angelua espero zirenak baino txikiagoak zirela ikusi genuen. Datu hauek, cis 1,2-dinitrosoeteno molekula ziklikoa izan zitekeela pentsarazi ziguten. Susmo hau baieztatzeko molekularen elektro-dentsitatea aztertu genuen⁸. 3. irudian elektro-dentsitatearen gradientearen ibilbideak eta hemendik ateratako molekularen lotura-sarea erakusten dira. Azken honetan nitrogeno-nukleo bien artean puntu kritiko bat dagoela ikusten da eta, esan dugunaren arabera, honek bi nitrogeno-atomoak loturik daudela baieztatzen du. Beraz, esan daiteke molekula honen egitura ez dela irekia, ziklikoa baizik; 1,2-diazozikloetadienoa hain zuzen (ikus 4. irudia), bere kimika 1,2-dinitrosoetenoarenarekin konparatuta guztiz diferentea izanik.

d) S_N^2 motako erreakzioen sinkronizitate/ /asinkronizitate-erlazioa

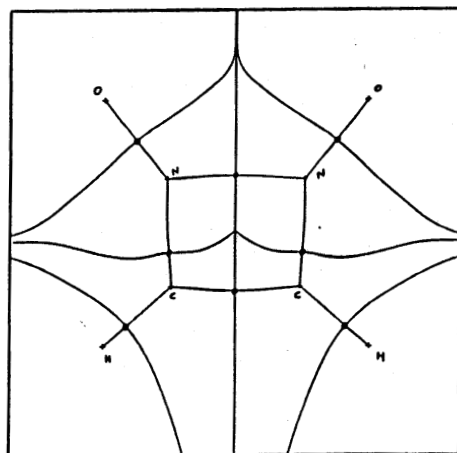
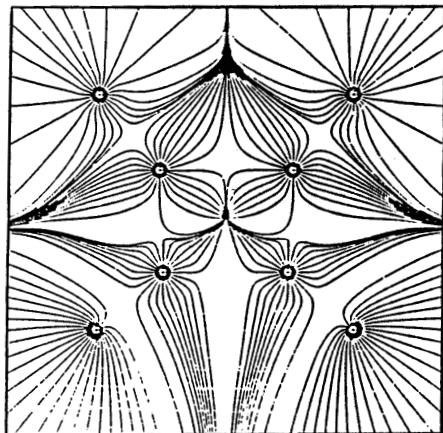
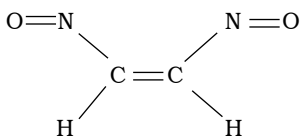
Azken urteotan eztabaida bizia sortu da S_N^2 motako erreakzioaren sinkronizitateari buruz⁹⁻¹⁰. Erreakzio hauetan (Walden-en inbertsio-erreakzio izenez ere ezagutzen dira) lotura bat apurtu eta beste bat osatu egiten dira era honetan:



R-B lotura apurtzea eta A-R lotura osatzea aldi berean gertatzen badira, erreakzioa sinkronoa dela esaten da. Loturaren osaketa baino lehenago edo geroago apurtzen bada, erreakzioari asinkrono deritzo.

Loturen propietate nagusiak puntu kritikoetan isladatzen direnez, lotura-apurtze eta lotura-osatze prozesuak, dagozkien puntu kritikoan elektro-dentsitateak aztertuz segituko ditugu. Erreakzioa sinkronoa baldin bada, elektro-dentsitatea osatzen ari den puntu kritikoan handiagotu eta apurtzen ari

3. irudia.
1,2-dinitrosoeteno (cis)
 molekularen:
 a) elektro-dentsitatearen
 gradientearen traiektoriak
 b) lotura-sarea



den puntu kritikoan txikiagotu egingo dira
 abiadura berdinez, hau da:

$$\frac{d\rho_{osutzen}^{P.K.}}{dt} = - \frac{d\rho_{apurtzen}^{P.K.}}{dt}$$

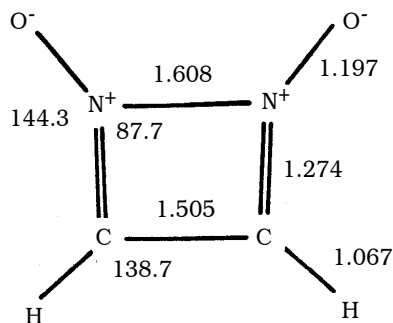
edo erreakzio-koordinatuaren funtzioan:

$$\frac{d\rho_{osutzen}^{P.K.}}{dR} \cdot \frac{dR}{dt} = - \frac{d\rho_{apurtzen}^{P.K.}}{dR} \cdot \frac{dR}{dt}$$

Beraz

$$\frac{d\rho_{osutzen}^{P.K.}}{dR} / \frac{d\rho_{apurtzen}^{P.K.}}{dR} = -1$$

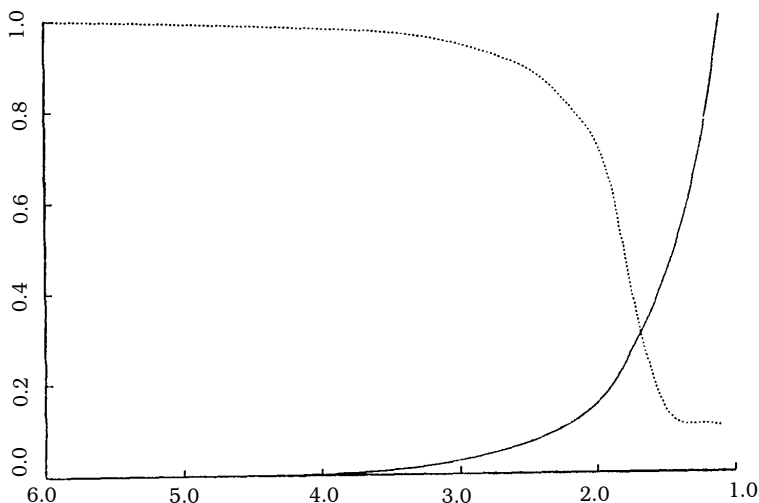
Adibide bezala, $F^- + CH_4 \Rightarrow FCH_3 + H^-$
 erreakzioaren azterketa aurkeztuko dugu.
 Erreakzio honetan, C-H lotura bat apurtu eta
 F-C lotura osatu egiten dira. 5. irudian puntu
 kritikoen dentsitateak erakusten dira R koor-
 denatuaren funtzioan. Irudi honetan apurtze-
 eta osatze-prozesuak elkarrekin gertatzen
 direla ikusten da, baina ez abiadura berdina-



4. irudia. **1,2-diazazikloetadieno**
 molekularen egitura.

rekin. Abiadurak berdinak balira, bi kurbak
 guztiz simetrikoak izango lirateke eta 0,5
 ordenatua duen puntuan gurutzatu egingo
 lirateke. Lortutako emaitzen ondorioz, sinkro-
 nizitatearen problema koantitatiboki planteatu
 behar dela esan daiteke, erreakzio bat no-
 raino den sinkronoa adieraziz. Aurreko
 erreakzioan adibidez, C-H lotura % 60 aldiz
 azkarrago apurtzen da osatzen den F-C lotura
 baino¹¹.

5. irudia. Puntu kritikoan elektroi-dentsitatea erreakzio-koordinatuaren funtzioan; --- C-H lotura — F-H lotura



Bikote elektronikoaren dentsitatea

Bikote elektronikoaren dentsitatea honela kalkulatzen da:

$$\Gamma(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int |\psi(\bar{r}_1, s_1, \bar{r}_2, s_2, \dots, \bar{r}_N, s_N)|^2 ds_1 ds_2 d\bar{r}_2 ds_3 \dots d\bar{r}_N ds_N$$

integrazioa spin guztien gainean eta koordinatu espazial guztien gainean, r_1 eta r_2 gainean izan ezik, egin da.

$\Gamma(r_1, r_2) dr_1 dr_2$ delakoak, elektroi bat r_1 eta r_1+dr_1 eta beste elektroia r_2 eta r_2+dr_2 posizioen bitartean egoteko probabilitatea ematen du.

Bikote elektronikoaren kontzeptua, Lewis-ek¹² 1916.ean sortu zuenez gero, oso inportantea izan da kimikan; lotura kimikoaren teoria, bikote elektronikoaren ideian oinarriturik baitago. Hau dela eta, bikote elektronikoaren dentsitatea, elektroi dentsitate bezala ondo estudiaturik dagoela pentsa daiteke, baina ez dago horrelakorik eta oraindik oso lan gutxi argitaratu dira arlo honetan. Bi arrazoi hauek aipa daitezke: alde batetik egin behar diren kalkuluak zailagoak dira elektroi-dentsitatea kalkulatzeko egin behar direnak baino, eta bestalde, lortzen diren emaitzen interpretazioa ere zailagoa da.

$\Gamma(r_1, r_2)$ bikote elektronikoaren dentsitatea sei aldagairen funtzio da (elektroi bien hiru koordinatu espazialena) eta beraz, berarekin lan egitea zaila da. Baina $\Gamma(r_1, r_2)$ delakoak

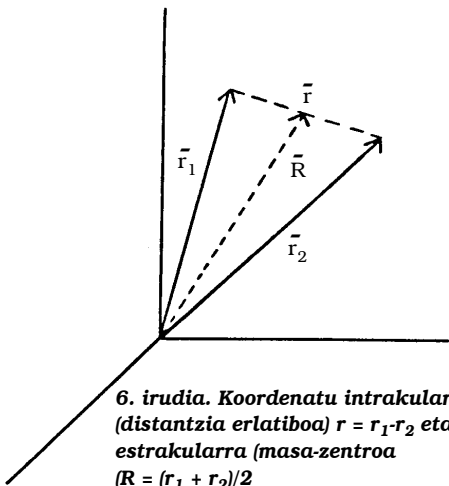
duen izaera bielektronikoa galdu gabe, bere dimentsionaltasuna murriz daiteke koordinatu intrakularra eta estrakularra erabiliz. Koordinatu intrakularrak, $r = r_1 - r_2$, bi elektroiaren arteko distantzia erlatiboa ematen du eta koordinatu estrakularrak $R = (r_1 + r_2)/2$ bi elektroiaren masa-zentrua (6. irudia).

Honela $\Gamma(r_1, r_2)$ -tik, $\Gamma(r, R)$ lortzen dugu goiko aldagai-aldaketarekin eta gero integrazioaren bidez dimentsionaltasuna murrizten dugu, $I(r)$ dentsitate intrakularra edo bikote elektronikoaren distantzia erlatiboaren dentsitatea

$$I(\bar{r}) = \int \Gamma(\bar{r}, R) dR$$

eta $E(R)$ dentsitate estrakularra edo bikote elektronikoaren masa-zentruaren dentsitatea lortzeko

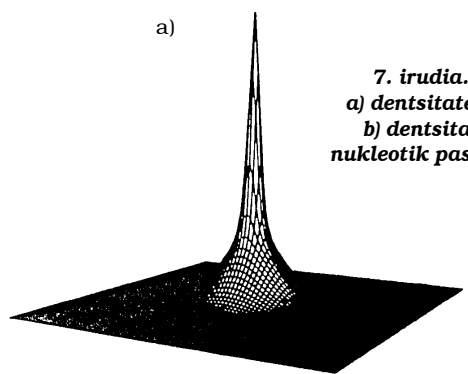
$$E(R) = \int \Gamma(\bar{r}, R) d\bar{r}$$



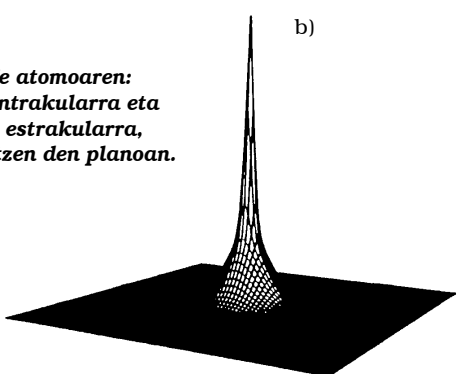
Horregatik bi dentsitate hauek hiru dimentsioko funtzioak dira, baina izaera bielektronikoa galdu gabe¹³.

Dentsitate intrakularra eta estrakularra zenbait atomo eta molekulatan aztertu ditugu. 7. irudian Ne atomoaren dentsitateak erakusten dira. Ikusten denez, dentsitate biek maximoa nukleoaren gainean dute eta monotonoki behera doaz nukleotik urruntzean. Bietan malda-aldaketa ere ikusten da eta malda-aldaketa hau zehatzago aztertzeke dentsitateen laplacetar funtzioak* $\nabla^2 \psi(r)$ eta $\nabla^2 E(R)$ kalkulatu ditugu.

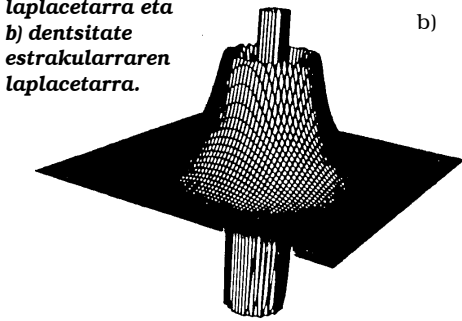
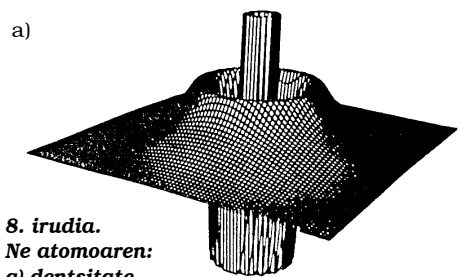
$\nabla^2 \psi(r)$ bikote elektronikoaren distantzia erlatiboa lokalki kontzentratuta non dagoen esaten digu eta $\nabla^2 E(R)$ bikote elektronikoaren masa-zentrua kontzentratuta non dagoen. 8.



7. irudia. Ne atomoaren:
a) dentsitate intrakularra eta
b) dentsitate estrakularra,
nukleotik pasatzen den planoan.



irudian Ne atomoaren dentsitate intrakular eta estrakularren laplacetarrak erakusten dira. Irudi hauetan hiru tarte bereiz daitezke: maximo zorrotza (muturra moztu egin da) jatorrian, hau da, nukleoaren posizioan; segidan hutsunea edo minimo bat dator eta gero beste maximo bat jatorriaren inguruan. Maximo eta minimo hauek Bohr-en teoria hidrogenikoak atomoei ematen dizkien geruzei egokitzen zaizkie. Ne-ren kasuan lehenengo tartea K geruzari dagokio, hirugarren tartea L geruzari eta tartean dagoen hu-



8. irudia. Ne atomoaren:
a) dentsitate intrakularren laplacetarra eta
b) dentsitate estrakularren laplacetarra.

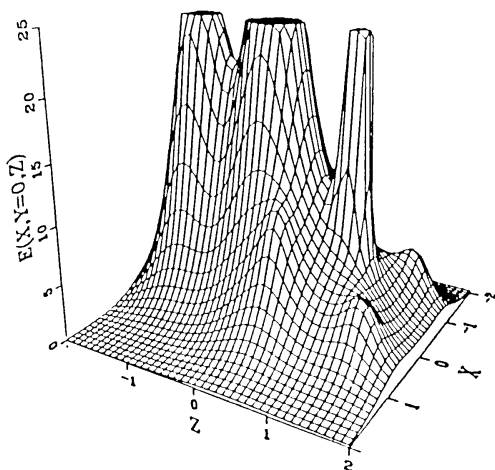
tsuneak, K eta L geruzen artean dagoen espazioa adierazten du. Beraz, ondorio nabarmen hau atera daiteke: dentsitate intrakular eta estrakularrak, beren laplacetarren bidez, atomoen geruza-egitura erakusten dute¹⁴.

Azterketa hau bera zenbait molekulari aplikatu diegu, baina molekulen kasuan lortzen diren emaitzen interpretazioa zailagoa da atomoentzat egindakoa baino. Esate baterako, hiru dimentsioko espazio estrakularra espazio erreala bera da, baina espazio intrakularra fiktizioa da (distantzia erlatiboak adierazten baititu) eta ezin da zuzenean espazio errealarekin lotu. Horregatik, dentsitate intrakularrak eta bere laplacetarrak ematen diguten informazioaren interpretazioa ez da erraza; molekulen kasuan batez ere.

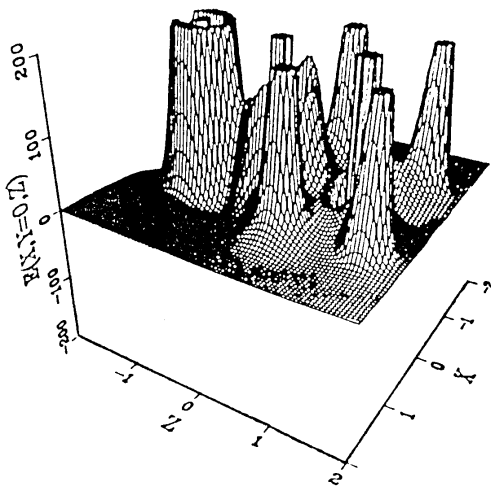
9. irudian H_2CO molekularen dentsitate estrakularra erakusten da. Esan dugunez dentsitatea maximoa da nukleoan gainean. Ezkerreko maximoa C nukleoari dagokio eta eskuineko maximo zorrotza O nukleoari (H nukleoaren maximoek eskuinerago egon behar lukete, baina grafikoak ez da nahikoa luzea eta ez dira azaltzen). Irudiaren erdian dagoen maximoa eta eskuinean ikusten diren beste bi maximo txikiak, C-O eta C-H bi loturen existentziaren azarnak bezala interpretatzen ditugu. Beraz, molekula baten dentsitate

estrakularrean atomoen arteko loturak ikusten dira. Baina, dentsitate honen laplacetarra kalkulatu (10. irudia) maximoak ez direla loturik dauden atomoen artean azaltzen bakarrik ikusten da, baizik eta loturik ez dauden artean ere agertzen direla. Esan beharra dago dentsitate intrakular eta estrakularretan bikote elektronikoen estatistikoak kontsideratzen ari garela eta ez Lewis-en bikoteak; hau da, N elektroituak dituen molekula batek $N/2$ Lewis-en bikote ditu, baina $N(N-1)/2$ bikote estatistiko. Beraz, dentsitate intrakular eta estrakularrak aztertzekoan kontutan hartu behar dugu bikote gehiegi kontsideratzen ari garela eta Lewis-en bikoteei buruz informazioa lortzeko, soberan dauden bikoteen eragina nolabait kendu egin beharko dugu. Hau da oraingoz gaitzeko dugun problema: $N(N-1)/2$ bikote dagozkien dentsitate intrakular eta estrakularrak nola egokitu, $N/2$ Lewis-en bikote dituen molekulari buruz informazioa emateko gai izan daitezten.

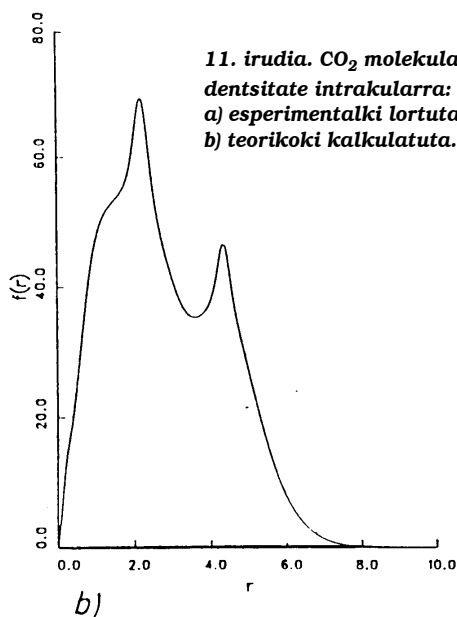
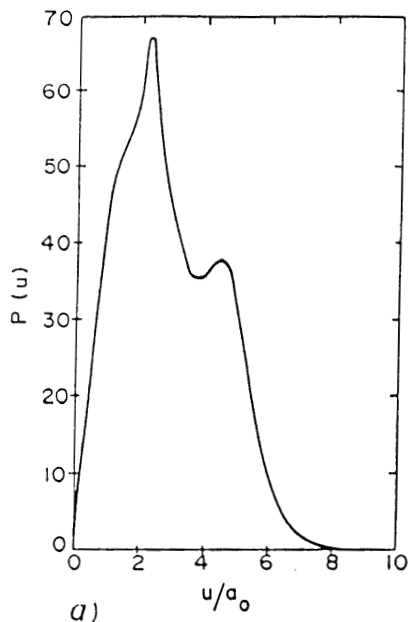
Aurkeztu dugun eredu teorikoaren baliagarritasuna neurtzeko, guk kalkulatuak datuak esperimentalki lortzen direnekin konparatu ditugu. Dentsitate intrakularra X izpien difrakzio edo energia handiko elektroien



9. irudia. H_2CO molekularen dentsitate estrakularra, molekularen planoan.



10. irudia. H_2CO molekularen dentsitate estrakularren laplacetarra.



11. irudia. CO₂ molekularen dentsitate intrakularra: a) esperimentalki lortuta b) teorikoki kalkulata.

dispertsio-esperimentuetatik kalkulatu da¹⁵⁻¹⁶. 11. irudian CO₂ molekularen dentsitate intrakularrak, a) esperimentalki lortuta eta b) teorikoki kalkulatuak, aurkezten dira. Ikusten denez teorikoki kalkulatuak datuak eta esperimentalki lortutakoak oso ondo egokitzen dira (kontutan hartu eskala-aldaketa). Emaiza hauek animatzen gaituzte ikerketa bide honetatik jarraituzera.

* Partikulen masa eta karga ezagutzen direla eta konstante mantentzen direla kontsideratuko dugu.

* Espresio honetan ez dugu denbora eta spinaren dependenziarik kontutan hartu.

* Honela lortutako molekularen uhin-funtzioa, Hartree-Fock-en uhin-funtzio izenez ezagutzen da. Uhin-funtzio zehatzagoak lor daitezke, baina Hartree-Fock-enak nahikoa emaitza onak ematen ditu. Hemen aurkezten diren kalkulu guztiak H-F-en uhin-funtzioarekin eginak daude.

* Magnitude baten banaketazko funtzioaren laplacetarrak magnitude hori zein tokitan lokalki kontzentratuta edo murriztuta dagoen esaten digu.

BIBLIOGRAFIA

1. EDDINGTON, A. S.; "La filosofía de la ciencia física". Ed. Suramericana, 1956.
2. BADER, R. F. W.; "Molecules in Physics Chemistry and Biology", Vol 3, J. Maruani (ed), Kluwer Academic Publishers.
3. BADER, R. F. W., TANG, T. H., TAL, Y., KONIG, B.; J. Am. Chem. Soc., 104, 946 (1982).
4. BOYD, R. J.; Studies Org. Chem., 31, 495 (1987).
5. POLITZE, P. R; D.G. Thrular Eds. "Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials", Plenum, New York, 1981.
6. WILLER, R. L., Moore, D. W.; J. Org. Chem., 50, 5123, (1985).

7. SENANO, E., SARASOLA, C., UGALDE, J. M.; Tetrahedron, 45, 6537 (1989).
8. SARASOLA, C., CHOI, S. C., UGALDE, J. M., BOYD, R. J.; J. Phys. Org. Chem., 3,143(1990).
9. DEWAR, M. J. S.; J.Am.Chem.Soc., 106, 209 (1984).
10. BADER, R. F. W., LONCHARICH, R. J., HOUK, K. N.; Ann Rev. Phys. Chem., 39,213 (1988).
11. SARASOLA, C., COSSIO, F. P., UGALDE, J. M.; Euskal Kimikarien Billera III, Iruñea (1989).
12. LEWIS, G. N.; J. Am. Chem. Soc., 38(1916), 762.
13. UGALDE, J. M., SARASOLA, C., DOMINGUEZ, L., BOYD, R. J.; J. Math. Chem., 6,51 (1990).
14. SARASOLA, C., DOMINGUEZ, L., AGUADO, M., UGALDE, J. M.; J. Chem. Phys. (Bidalita)
15. WEISS, R. J.; "X-Ray Determination of Electron Distribution", Wiley, NewYork (1966).
16. BONHAM, R. A., FINK, M.; "High Energy Electron Scattering", Van Nostrand, New York (1974).
17. DOMINGUEZ, L., AGUADO, M., SARASOLA, C., UGALDE, J. M.; J. Phys. B. (Argitaratzeko).