

LA TEORIA DE LOS COMPLEJOS MOLECULARES I

Ignacio G. Galindo E.

Sección de Radiación Solar

Instituto de Geofísica, UNAM

(Recibido: 5 julio 1967)

RESUMEN

La teoría cuántica para la formación de complejos moleculares es revisada en el presente artículo. Esta teoría desarrollada por R.S. Mulliken describe la interacción en resonancia de aceptores y donadores de electrones que forman compuestos moleculares 1:1 ó n:1; la interacción da diferentes rangos, desde complejos débiles hasta la formación de compuestos moleculares estables. La interacción es entre estructuras no ligadas (D, A) y estructuras dativas ó en donación (D^+-A^-), donde D es un átomo, molécula ó ión donador, A es un átomo, molécula ó ión aceptor. La teoría predice una clase especial de espectro electrónico de absorción característico del complejo molecular $D \cdot A$ y no existente para cualquiera de las partes D ó A solos. Las fuerzas intermoleculares que intervienen en la formación del complejo son fuerzas débiles de importancia comparable a las fuerzas

de dispersión de London para la interacción tipo van der Waals. La teoría se presenta usando el formalismo del método LCAO (Combinaciones lineales de orbitales atómicos).

ABSTRACT

The quantum mechanical theory for the formation of molecular complexes is reviewed. This theory developed by R.S. Mulliken describes the resonance interaction of electron acceptors and donors to form 1:1 or n:1 molecular compounds ranging from loose complexes to stable compounds. The interaction is between non-bond structures (D, A) and dative structures ($D^+ - A^-$), where D is a donor atom, molecule, or ion, A is an acceptor atom, molecule, or ion. The theory predicts a special class of intense electronic absorption spectra characteristic of molecular compounds $D \cdot A$ and non-existent for either partner D or A alone. The forces involved in the complex-formation are of the type of weak forces and of comparable importance to London's dispersion forces in accounting for van der Waals attraction. The theory is presented in terms of the LCAO formalism.

I. INTRODUCCION

La existencia de los complejos moleculares ha sido reconocida desde hace algún tiempo; así Pfeiffer² los reporta en el año 1927. Su entendimiento en términos de la teoría ácido-base fué propuesto por Lewis³ en 1938; sin embargo, el trabajo experimental de Benesi y Hildebrand⁴ en 1949 despertó interés nuevamente en este campo cuando éstos autores descubrieron la existencia de una nueva banda de absorción en el espectro ultravioleta de soluciones de I_2 en benceno, siendo dicha banda característica de la formación de un complejo. Esto permitió no sólo un método de estudio de los complejos moleculares sino que, su interpretación ha llevado a una extensión de la teoría de Lewis de ácido-base en un tratamiento de la mecánica cuántica a este problema. Así, Mulliken¹ en varios trabajos da los fundamentos en base a la mecánica cuántica para la interpretación de una amplia variedad de

fenómenos asociados con los complejos moleculares.

Numerosas revisiones sobre este campo han aparecido en la literatura desde 1950. Estos artículos analizan diferentes aspectos del problema; el tratamiento más general y completo es el de Briegleb⁵ en su libro *Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe* en alemán, sin embargo, la primera revisión ha sido efectuada por Andrews⁶ enfatizando aspectos experimentales particularmente para complejos 1:1 en los cuales uno de los elementos del complejo es un hidrocarburo aromático. Aspectos espectroscópicos de éste problema han sido discutidos por Orgel⁷, y para aquellos que leen ruso, la revisión de Terenin⁸ parece ser uno de los resúmenes más completos disponibles. Desde el punto de vista teórico, con énfasis sobre aspectos espectroscópicos, el trabajo de McGlynn⁹ es muy útil. Numerosas revisiones continúan apareciendo frecuentemente. En esta presentación en español se trata de cubrir todos aquellos aspectos teóricos y experimentales sobre los complejos moleculares y sus propiedades físico-químicas.

II. ESTRUCTURA DE LOS COMPLEJOS MOLECULARES

Definición: Un complejo molecular es una asociación entre dos o más moléculas; ordinariamente esta asociación es más fuerte que la existente en un proceso tipo van der Waals, de estequiometría definida 1:1 en algunos casos; $n:1$ en otros.

Los elementos que intervienen en un complejo molecular son de órbita cerrada (valencia saturada).

La intensidad de asociación clasifica a los complejos débiles o complejos fuertes. En los complejos débiles la identidad original de las moléculas participantes es preservada.

La asociación ocurre cuando uno de los elementos D es un donador de electrones y el otro A es un aceptor de electrones. Al formarse el complejo, aparece una clase especial de espectro electrónico característico del complejo molecular $D \cdot A$ y no existente en el espectro de absorción de D o A separados. Esta banda es llamada espectro de transferencia de carga. Siendo este proceso reversible.

La teoría estudia la resonancia entre las estructuras no-ligadas (D, A) y

las estructuras en donación ($D^+ - A^-$) donde D es un átomo, molécula o ion donador A es un átomo, molécula o ion aceptor.

Seguendo a Mulliken (loc. cit.) se considera que el estado basal del sistema con función de onda Ψ_N se forma mediante la interacción de un estado basal de los elementos del complejo no-ligados con función de onda $\Psi_0(D, A)$ y un estado polarizado de excitación con función de onda $\Psi_1(D^+ - A^-)$, es decir

$$\Psi_N = a\Psi_0(D, A) + b\Psi_1(D^+ - A^-) + c\gamma \quad \text{II-1}$$

similarmente, se tiene un estado excitado (estado de transferencia de carga) con función de onda

$$\Psi_{NV} = -b^*\Psi_0(D, A) + a^*\Psi_1(D^+ - A^-) + c^*\gamma \quad \text{II-2}$$

γ representa contribuciones menores de estados excitados de los elementos originales, por ejemplo $\Psi(D^*, A)$, $\Psi(D^- - A^+)$, $\Psi(D, A^*)$, $\Psi(D^{**}, A)$, etc.

Se requiere que todas estas funciones ondulatorias incluyendo Ψ_0 y Ψ_1 pertenezcan a la misma clase de simetría de grupo. Este requisito dado en términos de la simetría del complejo. Así, γ puede ser expresado en términos de un conjunto de funciones ortogonales θ_i (ó de un conjunto equivalente de funciones no-ortogonales), es decir,

$$\gamma = \sum_i c_i \theta_i \quad \text{II-3}$$

Los coeficientes a , y b , en las ecuaciones 1 y 2 se determinan de acuerdo con el requisito

$$\int_{NV} \Psi_N \Psi_N d\nu = 0 \quad \text{II-4}$$

es decir, Ψ_{NV} es ortogonal con respecto a Ψ_N . aplicando la condición de normalización, se tiene

$$\int \Psi_N^* \Psi_N dv = a^2 + b^2 + 2abS = 1$$

II-5

$$\int \Psi_{NV}^* \Psi_{NV} dv = a^{*2} + b^{*2} - 2a^*b^*S = 1$$

donde $S = \int \Psi_0 \Psi_1 dv$ es por definición, la integral de traslape (overlap integral) o integral no-ortogonal entre las funciones Ψ_0 y Ψ_1 .

Para obtener una descripción completa y explícita de las funciones Ψ_0 y Ψ_1 definidas en la ecuación II-1 es necesario recurrir al método de Hund-Mulliken¹⁰ de los orbitales (MO), este procedimiento es muy útil para descripción de procesos de excitación e ionización. Esencialmente el método es una extensión de la teoría de Bohr -de átomos a moléculas- para describir configuraciones electrónicas. A cada electrón del sistema se le asocia una función ondulatoria llamada orbital molecular, ésto es el análogo de la mecánica cuántica de una órbita electrónica. Se toma solamente la parte electrónica de las funciones ondulatorias moleculares y se introduce la restricción de que, para los procesos de excitación e ionización, se considera a los núcleos mantenidos en posición fija, por lo tanto, los cálculos se refieren a excitación e ionización verticales.

El procedimiento más sencillo consiste en asignar a cada electrón una función ondulatoria que depende de las coordenadas espaciales de ese electrón solamente:

$$\varphi_i^\mu = \varphi_i(x^\mu, y^\mu, z^\mu) \quad \text{II-6}$$

llamamos a φ_i^μ un orbital molecular (MO), aquí x^μ, y^μ, z^μ , ó simplemente μ , se refiere a las coordenadas del μ th electrón del sistema; i nos indica diferentes MO's.

Una descripción más completa consiste en introducir las coordenadas del spin del electrón, a esta nueva función se le llama spinorbital molecular (MSO). Desechando efectos magnéticos, cada MSO se factoriza en el producto de un MO y de una función del spin:

$$\begin{aligned} \varphi_k^\mu &= \varphi_k(x^\mu, y^\mu, z^\mu, s^\mu) = \\ &= \varphi_{i(k)}(x^\mu, y^\mu, z^\mu) \sigma(s^\mu) = \varphi_{i(k)} \sigma_k^\mu \end{aligned} \quad \text{II-7}$$

nuevamente μ se refiere a las coordenadas del electrón μ th (se incluye espacio y spin); los suscritos k é i marcan los diferentes MSO's y MO's respectivamente.

Los factores para el spin se toman usualmente:

$$\sigma_k^\mu = \begin{cases} \alpha^\mu \\ \beta^\mu \end{cases} \quad \text{II-8}$$

La función total para un sistema conteniendo N electrones se construye como un producto de MOS's, sin embargo, por el principio de Pauli cada MO no puede ser ocupado por más de dos electrones, es decir dado un MOS φ_i este no podrá aparecer más de dos veces en la función ondulatoria producto.

Por lo anterior, la función Ψ_0 de la ecuación II-1, siguiendo a Mulliken (loc cit) es expresada:

$$\Psi_0 = N_0 A (\Psi_D \Psi_A + \sum \lambda_i \Psi_{D^*} \Psi_{A^*} + \sum \theta_i \Psi_{D^*} \Psi_A) \quad \text{II-9}$$

$N_0 = 1$, es el factor de normalización, A es el factor de antisimetrización definido por $A = \sqrt{1/N!} \sum (-1)^P P$, N representa el número de electrones en el sistema; P es el operador de permutación y el cual intercambia electrones de un orbital a otro,

p es 0 ó 1, dependiendo si P es par ó non respectivamente.

Desechando en II-9 las contribuciones menores representadas por las sumas de los segundo y tercer términos, Ψ_0 puede ser dada explícitamente:

$$\Psi_0 = A\Psi_D\Psi_A = A(\varphi_d(1)\bar{\varphi}(2)\varphi_{d'}(3)\dots\varphi_a(M+1) \cdot \bar{\varphi}_a(M+2)\varphi_{a'}(M+3) \dots] \quad \text{II-10}$$

φ_d es un MOS del donador, $\varphi_{d'}$ es otro, etc., $\varphi_a, \varphi_{a'}$, son orbitales del aceptor. $\bar{\varphi}_d$ significa el MOS con función de spin β mientras que φ_d tiene función de spin α . Notar que el orbital donador que interviene en la acción donador-aceptor φ_d contiene dos electrones y que el orbital aceptor φ_a^- no está ocupado en esta estructura no-ligada.

Similarmente, Mulliken da explícitamente Ψ_1 :

$$\Psi_1(D^+ - A^-) = N_1(\Psi_I + \Psi_{II})/\sqrt{2(1 + S_{da}^2)} \quad \text{II-11}$$

donde, como antes $S_{da} = \int \varphi_d \bar{\varphi}_a^- dv$, φ_d es el orbital en el donador neutro y el cual va a suplir el electrón; $\bar{\varphi}_a^-$ es el orbital de la molécula aceptor en el cual el electrón donado se traslapa.

Con Mulliken¹¹ se define a las funciones Ψ_I y Ψ_{II} :

$$\Psi_I = @\Psi_D^{(\alpha)} + \Psi_{A^-}^{(\beta)} \quad \text{y} \quad \Psi_{II} = @\Psi_{D^+}^{(\beta)} + \Psi_{A^-}^{(\alpha)} \quad \text{II-12}$$

es decir, el electrón removido del donador puede tener función de spin $\beta(\Psi_I)$ ó $\alpha(\Psi_{II})$.

$$\Psi_I = A\Psi_{D^+}^{(\alpha)} + \Psi_{A^-}^{(\beta)} = A[\varphi_d(1)\bar{\varphi}_a^-(2)\varphi_{d'}(3)\dots\varphi_a(M+1) \cdot \bar{\varphi}_a(M+2)\varphi_{a'}(M+3)\dots] \quad \text{II-13}$$

Esta función es la misma que el producto no-ligado dado en la ecuación II-10 excepto que el electrón número 2 se ha movido del spinorbital $\bar{\varphi}_d$ y colocado en el spinorbital $\bar{\varphi}_{a-}$, naturalmente Ψ_{II} es lo mismo sólo que el electrón 1 de φ_d se ha colocado en el orbital φ_{a-} :

$$\Psi_{II} = A\Psi_{D^+}^{(\beta)} + \Psi_{A^-}^{(\alpha)} = A [\varphi_{a-}(1)\bar{\varphi}_d(2)\varphi_d(3) \dots \cdot \varphi_{a-}(M+1)\bar{\varphi}_d(M+2)\varphi_d(M+3) \dots] \quad \text{II-14}$$

Substituyendo las ecuaciones II-13 y II-14 en la definición de integral de traslape entre las funciones Ψ_I y Ψ_{II} :

$$S_{I, II} = \int \Psi_I \Psi_{II} dv = \int \varphi_{a-}(1)\varphi_d(2)\varphi_d(1)\varphi_{a-}(2) dv' = S_{da-}^2 \quad \text{II-15}$$

Así, el factor de normalización de la ecuación II-11 toma la forma $\sqrt{2(1 + S_{da-}^2)}$.

Notar aquí que la combinación, $\Psi_I + \Psi_{II}$, es exactamente análoga a la función de Heitler-London para H_2 . Esta combinación tiene: $m_{s1} = \frac{1}{2}$, $m_{s2} = -\frac{1}{2}$, $M_S = 0$, ésta es la función del estado singulete.

Existe un estado triplete dativo, $\Psi_I = \Psi_{II}(D^+ - A^-)$, en el cual los espines de los electrones 1 y 2 en los orbitales φ_d y φ_{a-} son los mismos en lugar de estar apareados opuestamente. La función ondulatoria para este estado con $M_S = 0$, está dada por:

$$\Psi_{T, O} = N_1(\Psi_I - \Psi_{II})/\sqrt{1(1 - S_{da-}^2)} \quad \text{II-16}$$

(igual a la molécula de H_2). Las bandas de transferencia de carga se observan consecuentemente para la transición desde el estado basal singulete Ψ_N , al estado singulete excitado Ψ_{NV} , pero el estado triplete existe y de hecho interacciona con otros estados de D y A separados.

III. LA ECUACION DE SCHRODINGER

La descripción usual de la ecuación de Schrödinger:

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad \text{III-1}$$

es válida solamente si \mathcal{H} es el hamiltoniano correcto y si E y Ψ son el valor característico de la energía y la función de onda característica del sistema. Teóricamente puede calcularse los E 's y Ψ 's para un complejo molecular, sin embargo, en la práctica los complejos moleculares se presentan entre moléculas grandes; es decir, el problema es de n cuerpos. Una primera aproximación se logra suponiendo una forma razonable para Ψ y de ahí se calcula E y otras propiedades como el momento dipolar de la transición, etc., la razonabilidad de la suposición se comprueba viendo los resultados al comparar éstos con los datos experimentales.

En las ecuaciones II-1 y II-2 se asumió una forma de interacción para los estados basal Ψ_N y excitado Ψ_{NV} del sistema. La ecuación II-1 para el estado basal toma la forma

$$(\mathcal{H} - E)(a\Psi_0 + b\Psi_1 + c\gamma) = 0 \quad \text{III-2}$$

Multiplicando por la izquierda por Ψ_0^* é integrando sobre todo el espacio se logra:

$$a(H_{00} - E) + b(H_{01} - SE) + cH_{0\gamma} = 0 \quad \text{III-3}$$

en donde $H_{00} = \int \Psi_0^* \mathcal{H} \Psi_0 dv$, $H_{01} = \int \Psi_0^* \mathcal{H} \Psi_1 dv$, $H_{0\gamma} = \int \Psi_0^* \mathcal{H} \gamma dv$; los otros términos han sido definidos previamente. Notar que no existen términos para cE debido a la ortogonalidad entre γ y Ψ_0 .

Repitiendo el proceso, ahora usando Ψ_1^* é integrando se obtiene:

$$a(H_{10} - SE) + b(H_{11} - E) + cH_{1\gamma} \quad \text{III-4}$$

Despreciando el último término de las ecuaciones III-3 y III-4 se forma el determinante secular de las ecuaciones homogéneas para solución de a y b :

$$\begin{vmatrix} H_{00} - E & H_{01} - SE \\ H_{10} - SE & H_{11} - E \end{vmatrix} = 0 \quad \text{III-5}$$

Expandiendo el determinante se obtiene una ecuación cuadrática en E , sus dos raíces son E_N , la energía para el estado basal y E_{NV} , la energía para el estado de transferencia de carga, es decir, la solución de la ecuación III-5 es:

$$E(1 - S^2) = \frac{1}{2} (H_{00} + H_{11}) - SH_{01} \pm \sqrt{(\delta \frac{1}{2})^2 + \beta_0 \beta_1} \quad \text{III-6}$$

donde

$$\beta_0 = H_{01} - H_{00} S < 0 \quad \text{III-7}$$

$$\beta_1 = H_{01} - H_{11} S < 0 \quad \text{III-8}$$

$$\beta_0 = \beta_1 = S\delta \quad \text{III-9}$$

$$\delta = H_{11} - H_{00} > 0 \text{ ó } < 0 \quad \text{III-10}$$

Las raíces E_N y E_{NV} substituídas en las ecuaciones para a y b dan dos conjuntos de ecuaciones las cuales pueden ser resueltas para obtener b/a y b^*/a^* . Usando las condiciones de normalización se fijan los valores absolutos de a , b , a^* y b^* . La solución es algo complicada debido a que $S \neq 0$. Por otra parte, la banda de transferencia de carga es asociada con la transición electrónica $\Psi_N \rightarrow \Psi_{NV}$ y ocurre a la frecuencia:

$$h\nu_{NV} = E_{NV} - E_N = 2 \sqrt{(\delta \frac{1}{2})^2 + \beta_0 \beta_1 / (1 + s^2)} \quad \text{III-11}$$

Notar que $H_{00} = \langle 0 | \mathcal{H} | 0 \rangle$ es el valor esperado de la energía para las estructuras no-ligadas, no es un valor característico para el complejo molecular, esto ocurriría solamente que la distancia entre D y A fuera infinita.

La estructura Ψ_0 se define para el estado donde las moléculas D y A están presionadas en la configuración que tienen en el complejo. Esta función se puede expresar en términos de las funciones ondulatorias para las *moléculas libres* por:

$$\Psi_0(D, A) = \mathcal{A} \left[\begin{array}{c} | 1 - M, \dots \dots \dots | \\ \Psi(D) \dots \dots \dots \end{array} \begin{array}{c} M - N \text{ electrones} \\ | \dots \dots \dots | \\ \Psi(A) \end{array} \right] + \text{términos de corrección} \quad \text{III-12}$$

En la ecuación III-12 $\Psi_0(D, A)$ es antisimétrica en todos los electrones, consecuentemente $\Psi(D)$ es antisimétrica en los M electrones donadores y, similarmente $\Psi(A)$ es antisimétrica en los $M - N$ electrones remanentes.

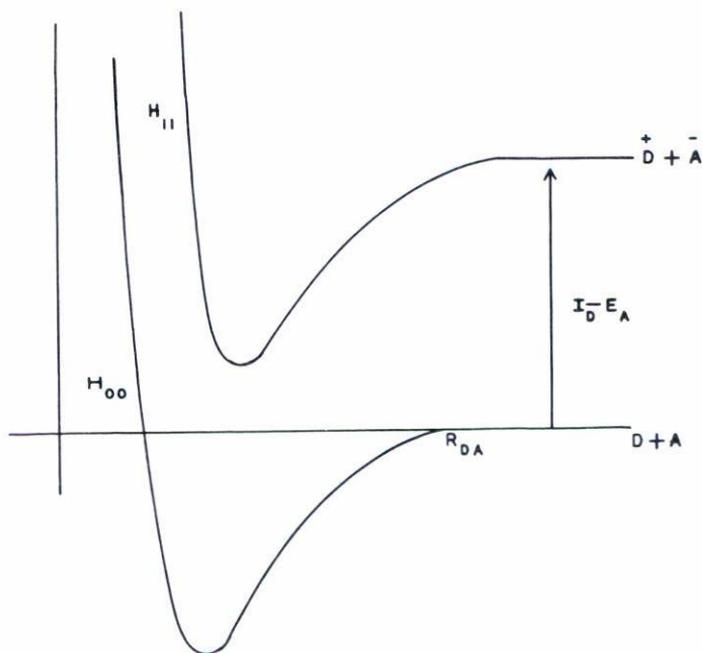
La simetrización total da una repulsión entre D y A en tanto estas se van acercando más y más. Existen también términos atractivos representados por las fuerzas de van der Waals y electrostáticas. Estos corresponden a pequeños términos de corrección de la forma:

$$\sum \Psi(D^*) \Psi(A^*)$$

En tanto D y A se acercan, H_{00} y H_{11} cambian. Estos cambios dependen de la distancia internuclear R_{DA} entre D y A , también de la orientación de D con respecto a A y sobre los cambios en la conformación molecular en la fase gaseosa. H_{00} contiene:

- a) Atracciones de van der Waals y electrostáticas.
- b) Repulsión de la capa cerrada.
- c) Energías de distorsión.

Suponiendo D y A distorsionadas a la configuración que tienen en el complejo y orientadas de tal forma como lo hacen en el complejo; se podrá graficar H_{00} y H_{11} como funciones de R_{DA} :



Aquí I_D es el potencial de ionización sujeto a la conformación que el donador tiene en el complejo, E_A es la afinidad electrónica del aceptor con la misma restricción anterior.

Usando métodos de perturbación es posible obtener energías aproximadas, la expansión es hasta el segundo término. Este aspecto no es tratado en la presente revisión.

REFERENCIAS

1. Mulliken, R.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 600 (1950)
J. Am. Chem. Soc., 74, 811 (1952). *J. Phys. Chem.*, 56, 801 (1952);
Rec. trav. chim., 75, 845 (1956).
2. Pfeiffer, P., *Organische Molekülverbindungen*, 2nd. Ed., (F. Enke,
Stuttgart, 1927).
3. Lewis, G.N., *J. Franklin Inst.*, 226, 293 (1938).
4. Benesi, H.A., and Hildebrand, J.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2832 (1948);
71, 2703 (1949).
5. Briegleb, G., *Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe* (Springer Verlag,
Berlin, 1961).
6. Andrews, L.J., *Chem. Revs.*, 54, 713 (1954).
7. Orgel, L.E., *Quart. Revs.*, (Londres), 8, 422 (1954).
8. Terenin, A.N., *Uspekhi Khim.*, 24, 121 (1955).
9. McGlynn, S.P., *Radiation Res. Suppl.*, 2, 300 (1960).
10. Hund, F., *Z. Physik*, 51, 759 (1928); 73, 1 (1931), etc.; Mulliken, R.S.,
Phys. Rev., 32, 186 (1928), 41, 49 (1932).
11. Mulliken, R.S., *Molecular Complexes, Lecture Notes, Mimeog.*
The University of Chicago, October, 1965.

