

DIPOLOS 1,3: PROPIEDADES ÓPTICAS

A.M. Tejo, J. Marañón*

Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata,
C.C.67, 1900 La Plata

En este trabajo se presentan los resultados del estudio realizado sobre el tensor de polarizabilidad y otras constantes directamente relacionadas con el índice de refracción, de un grupo seleccionado dentro de las series de compuestos que por su particular actividad química fueron agrupados bajo el nombre genérico de dipolo 1.3.

I. INTRODUCCION

La determinación de los momentos dipolares moleculares constituye, sin ningún lugar a dudas, un elemento sumamente importante en la explicación del comportamiento de la materia, ya que contribuye al conocimiento de las propiedades físicas de la misma.

De acuerdo con la Teoría Electromagnética, cuando una molécula que se encuentra en el estado n interactúa con la radiación, el momento dipolar actuante sobre ella viene dado por la expresión:

$$\langle \mu \rangle_{n,m} = \langle \mu_0 \rangle_{n,m} + \alpha_n \bar{E} + \gamma_n \bar{H} - \frac{\beta_n}{c} \frac{\delta \bar{H}}{\delta t} \quad (1)$$

en donde $\langle \mu_0 \rangle$ es el momento dipolar en ausencia de radiación y α_n , β_n y γ_n son constantes relacionadas con las características propias de la materia irradiada. En aquellos casos en que es posible suponer un medio material uniforme e isótropo, estas constantes son magnitudes escalares, mientras que, por el contrario, para aquellas sustancias con comportamiento cristalino y direcciones preferenciales, sustancias entre las que se encuentran generalmente comprendidas los compuestos orgánicos, el tratamiento de las mismas debe ser tensorial.

De acuerdo con la Mecánica Cuántica, estos tensores quedan definidos en función de los operadores vectoriales posición R y momento angular M , en la forma:

$$\alpha_n = \frac{2}{3h} \sum_m v_{mn} \frac{|\langle n | \bar{R} | m \rangle|^2}{v_{mn}^2 - v^2} \quad (2)$$

$$\gamma_n = \frac{2}{3h} \sum_m \frac{v_{mn} \operatorname{Re} \langle n | \bar{R} | m \rangle \langle m | \bar{M} | n \rangle}{v_{mn}^2 - v^2} \quad (3)$$

$$\beta_n = \frac{e}{3\pi h} \sum_m \frac{\operatorname{Im} \langle n | \bar{R} | m \rangle \langle n | \bar{M} | m \rangle}{v_{mn}^2 - v^2} \quad (4)$$

en donde v_{mn} y v son las frecuencias del cambio de estado y de la radiación incidente, respectivamente.

Es posible demostrar que a bajas frecuencias, es decir para $v_{mn}^2 \ll v^2$ el término dominante en (1) es α_n , denominado *polarizabilidad*, el cual interviene en expresiones tales como las de la constante dieléctrica y el índice de refracción, entre otras.

Siguiendo en la misma línea de estudio de presentaciones anteriores^{1,2} y en un intento por comprender el mecanismo de activación así como su particular tipo de reacción química del grupo de moléculas denominado, en forma genérica, dipolos 1,3, hemos aplicado a las mismas un método propio³ para calcular los valores de los tensores de polarización frente a la radiación incidente, a fin de determinar las variaciones atípicas que tales tensores pudiesen presentar y que contribuyesen a un mejor conocimiento de las sustancias antes citadas.

Las frecuencias consideradas en los cálculos son del orden de las de transición, por ser este el rango de interés desde el punto de vista de la activación química, y las formas moleculares para las cuales se presentan resultados son el estado fundamental y el zwitterión 1-3 (Figs. 1.a y 1.b)

* Investigador CONICET

de la actividad en estos ejes, cosa, por otra parte, totalmente razonable, ya que, tal como se indicó antes, el peso molecular recae sobre el eje de las x .

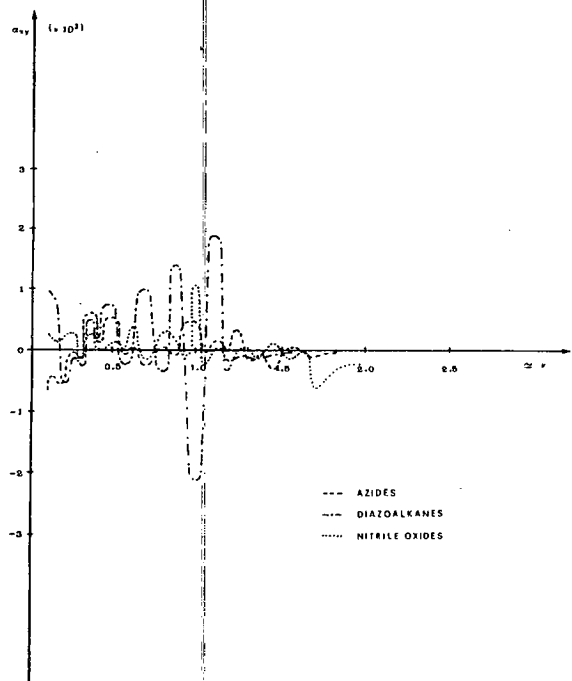


Fig. 3. Componente xy del tensor de polarizabilidad en función de la energía incidente, para el estado fundamental de tres de las cuatro moléculas estudiadas, en el mismo rango de frecuencias de la figura 1.

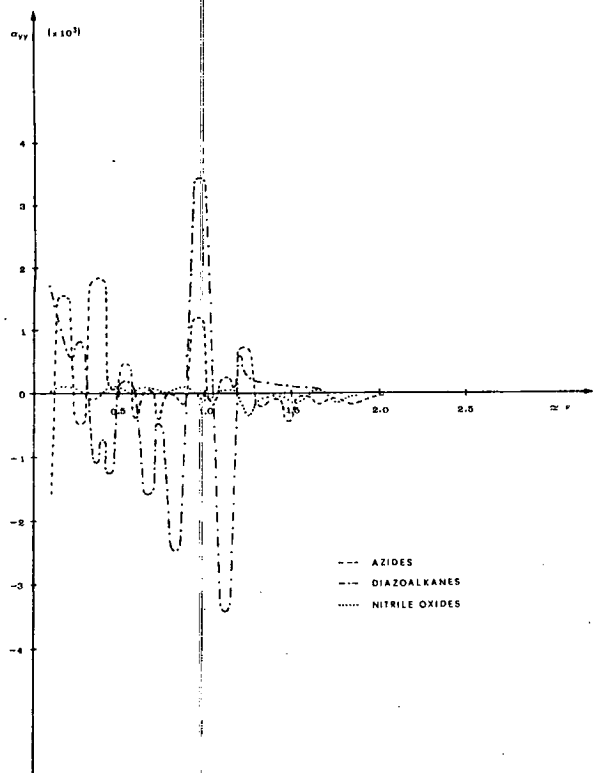


Fig. 4. Componente yy del tensor de polarizabilidad en función de la frecuencia de la energía incidente, para el estado fundamental de tres de las cuatro moléculas

estudiadas, para iguales frecuencias que las de las figuras previas.

4° En el caso del otro estado de resonancia estudiado, el denominado *zwitterion 1-3*, cuyos resultados para la componente xx son los mostrados en la Fig. 5, los gráficos muestran un comportamiento atípico. En este caso, sin embargo, aún cuando el rango de frecuencias considerado es el mismo para los cuatro compuestos, el estado de transición a los que éste corresponde, es diferente para cada uno de ellos, ya que por tratarse de estados excitados de capa abierta, las primeras transiciones se producen con absorción de energía (ver Tabla I), lo que lleva a que difieran también las transiciones consideradas de interés. Tal hecho podría explicar los resultados contradictorios.

5° Las curvas para energías mayores son las mostradas en la Fig. 6, en la cual puede observarse, para todos los compuestos, un crecimiento claramente parabólico, excepción hecha de los polos, en total acuerdo con la teoría correspondiente.

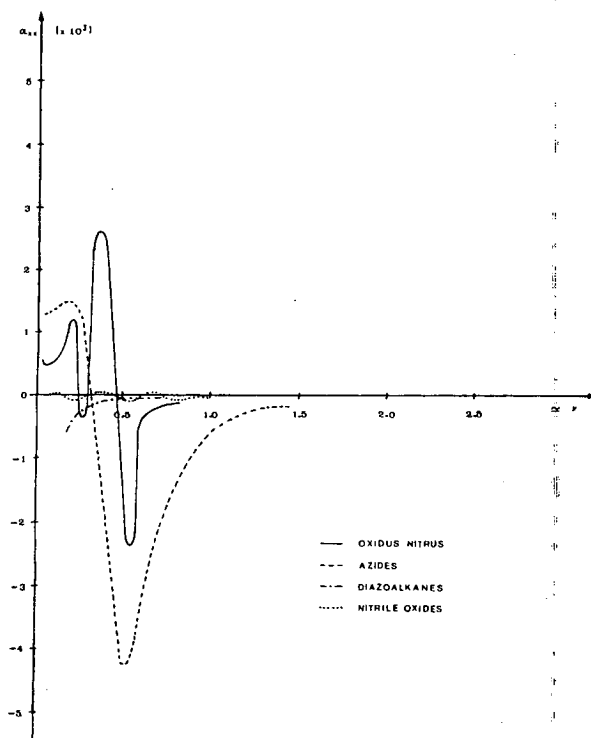


Fig. 5. Componente xx del tensor de polarizabilidad en función de la frecuencia de la radiación incidente, para el zwitterión 1-3 de las cuatro moléculas estudiadas. Las

frecuencias consideradas en el gráfico corresponden, en este caso, a energías de estados diferentes de transición.

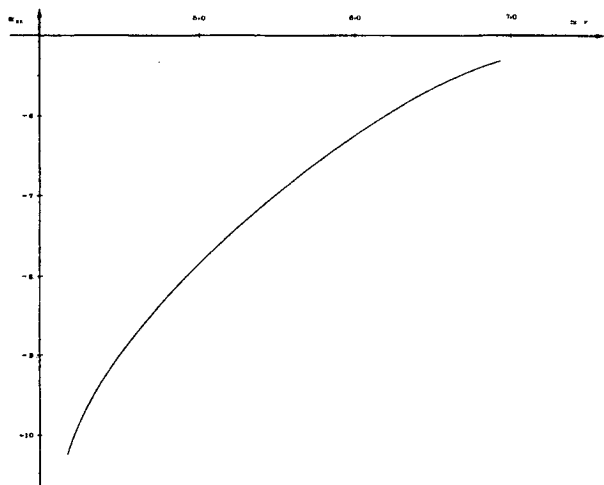


Fig. 6. Componente α_{xx} del tensor de polarizabilidad en función de la frecuencia de la radiación incidente, para el estado fundamental del *Oxidus Nitrus*, en donde el rango de frecuencias considerado se encuentra entre el 2° y el 3° polo.

6°- Si bien los cálculos comprendieron los seis primeros singuletes, las curvas adjuntas corresponden sólo al primero de ellos, ya que los valores obtenidos para los de orden superior son absolutamente despreciables, tal como se observa en la Tabla II, aún cuando un atento estudio de la misma revela iguales singularidades que el 1° singulete.

Frecuencia	Tensor de polarizabilidad (α_{xx})
1.1020	-0.07324
1.1521	-0.06657
1.2022	-0.06079
1.2523	-0.05574
1.3024	-0.05131
1.3525	-0.04739
1.4026	-0.04391
1.4527	-0.04081
1.5028	-0.03802
1.5529	-0.03552
1.6030	-0.03326
1.6531	-0.03121
1.7032	-0.02934
1.7533	-0.02704
1.8034	-0.02608
1.8535	-0.02466
1.9036	-0.02335
1.9537	-0.02214
2.0038	-0.02102
2.0539	-0.01998

Tabla II: Valores de la componente α_{xx} para el estado fundamental del *Oxidus Nitrus*, correspondientes al 2°

singulete, y a frecuencias comprendidas entre los dos primeros polos.

7°- Se pudo verificar, de acuerdo a lo esperado, que la contribución de los tensores β y γ es prácticamente nula, ya que esos valores, cuando se presentan (a mayores energías y en los singuletes de orden superior) están comprendidos dentro del orden de 10^{-7} con respecto a los de α (Tabla III).

Frecuencia	γ_{xx}
4.0073	-0.20×10^{-7}
4.0104	-0.20×10^{-7}
4.1775	-0.20×10^{-7}
4.3446	-0.20×10^{-7}
4.5117	-0.20×10^{-7}
4.6786	-0.14×10^{-7}
4.8507	-0.14×10^{-7}
5.3468	-0.11×10^{-7}
5.8631	-0.11×10^{-7}

Tabla III: Valores nulos de la componente γ_{xy} del tensor γ para el estado fundamental del *Oxidus Nitrus* correspondientes al 2° singulete y a frecuencias comprendidas dentro del rango considerado en este trabajo.

Diremos por último, que el alto acuerdo presentado por nuestros valores numéricos y los resultados experimentales, avala nuestra posición de defensa de los métodos semi-empíricos de cálculo, más aún en este caso, en que las moléculas estudiadas son muy pequeñas (la mayor de ellas pentaatómica), casos en que de acuerdo con la tendencia actual solo corresponde el uso de métodos "ab-initio".

REFERENCIAS

- 1.- A.M.Tejo, J.Marañón, H.Grindberg, Dipolos 1,3. Análisis de Población, 75° Reunión de la A.F.A., La Plata, 1990.
- 2.- A.M.Tejo, J.Marañón, H.Grindberg, Dipolos 1,3. Ciclodaciones, 76° Reunión de la A.F.A., Tucumán, 1991.
- 3.- A.M.Tejo, O.Sorarrain, Polarizability Tensor, Interaction Matter-Radiation, en trámite de publicación.
- 4.- T.L.Gilchrist and R.C.Storr, "Organic Reactions and Orbital Symmetry", Cambridge