

Tesis de Posgrado

Estructura del fragmento molecular CH₂

Fernández, María Teresa A.

1964

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Fernández, María Teresa A.. (1964). Estructura del fragmento molecular CH₂. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1203_Fernandez.pdf

Cita tipo Chicago:

Fernández, María Teresa A.. "Estructura del fragmento molecular CH₂". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1964.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1203_Fernandez.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

ESTRUCTURA DEL FRAGMENTO MOLECULAR CH_2

María Teresa A. Fernández

RESUMEN

presentado para optar al título de Doctor en Química
Orientación Física Química

Año 1964

R. de Terr. 1203

R E S U M E N

En el presente trabajo se aplica el "Método de Ligaduras de Valencia" a los estados singlete y triplete del radical metileno para la configuración sp^3 del C. Se considera un problema de seis electrones, los electrones $1s$ de los H y los electrones $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ del C. No se incluyen en el cálculo los electrones $1s$ del C.

El método de Ligaduras de Valencia basado fundamentalmente en el método de estados de spines consiste en suponer que

- i) las funciones que describen los átomos son un buen punto de partida para construir las funciones de la molécula;
- ii) a partir de las funciones atómicas se construyen los determinantes de Slater ó estados de spines que obedecen el principio de Pauli y que estén adecuadamente normalizados.
- iii) se combinan dichas funciones de Slater de forma tal que la función de onda total sea autofunción de S_g .

Es posible construir a partir de estas funciones nuevas combinaciones lineales que sean autofunciones de S^2 . Las funciones resultantes son las llamadas "funciones de ligaduras".

Las funciones de ligaduras construídas para el CH_2 para el triplete representan a cinco estructuras canónicas covalentes; en las mismas se consideran dos uniones entre los orbitales $1s$ de los H y dos de los orbitales del C y los dos electrones restantes uno en cada uno de los dos orbitales restantes del C.

Las correspondientes al singlete representan dos tipos de estructuras canónicas

- a) cinco estructuras canónicas covalentes que corresponden a tres uniones : dos uniones entre los dos orbitales del C y los del H y una unión entre los dos orbitales restantes del C.

- b) diez estructuras canónicas denominadas pseudo-iónicas que implican dos uniones entre dos orbitales del C y los del H, situándose los dos electrones restantes en uno de los dos orbitales del C, el otro queda vacío.

A partir de las funciones de ligaduras se forman combinaciones lineales en forma tal que las funciones resultantes sean base para las representaciones irreducibles del grupo C_{2v} al cual pertenece el radical metileno.

La energía se obtiene a partir de la ecuación secular $|H_{ij} - E S_{ij}| = 0$ donde $H_{ij} = \int \psi_i H \psi_j d\tau$ y $S_{ij} = \int \psi_i \psi_j d\tau$. Las ψ_i son las funciones base halladas y H es el hamiltoniano completo del sistema de seis electrones. Se calculó la energía de los estados triplete y singlete covalente en función del ángulo de valencia.

Además, en el caso del triplete se efectuó el cálculo considerando en primer lugar el recubrimiento de los orbitales de un electrón y se repitió el mismo cálculo considerando a dichos orbitales ortogonales.

También se efectuó el cálculo para el ángulo de 160° y para el triplete de más baja energía considerando nulas a las integrales de tres centros.

De los resultados obtenidos es posible concluir que

- i) en la aplicación del "Método de Ligaduras de Valencia" es imprescindible tener en cuenta el recubrimiento de los orbitales de un electrón,
- ii) es necesario contar con valores exactos para las integrales de tres centros, ya que la contribución de estas a la energía total es muy grande.
- iii) De los estados hallados corresponde la más baja energía al estado triplete de simetría 3B_1 .
- iv) Si bien no podemos adjudicar una forma geométrica definida al estado fundamental del radical metileno, podemos afirmar que para el estado triplete más bajo de simetría 3B_1 la molécula no es lineal.

No obstante, para poder decidir sobre la estructura electrónica y forma geométrica en el estado fundamental es necesario calcular el estado singu-

FOENBA

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

ESTRUCTURA DEL FRAGMENTO MOLECULAR CH_2

María Teresa A. Fernández

TESIS

presentada para optar al título de Doctor en Química

Orientación Físico-química

TESIS/1203

Año 1964

FOYBAA

I N D I C E

Agradecimiento	1
Símbolos y convenciones	2
I. Introducción	4
II. Método de los estados de spines	
Autofunciones de Ligaduras	10
III. Cálculo de los elementos de Matriz h_{ij} y S_{ij}	30
IV. Análisis de los resultados	43
Cuadros y Gráficos	46
Apéndice I	57
Apéndice II	78
Apéndice III	85
Bibliografía	87

AGRADECIMIENTOS

Agradezco:

a la Dra. Nersis Cohan la dirección del trabajo,
al Instituto de Cálculo la extraordinaria
cooperación prestada,
a la Dra. Alicia Batana el estímulo brindado
a través de las discusiones sobre el tema,
a la Universidad de Buenos Aires el otorgamiento
de una beca para realizar la presente tesis.

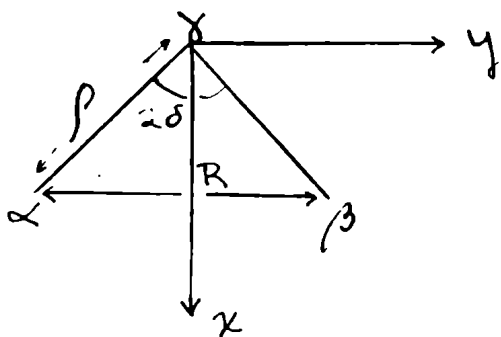
SÍMBOLOS Y CONVENCIONES

Las magnitudes figuran en unidades atómicas.

Se utilizan los valores

1 u.a. de longitud : 0,5292 Å .

1 u.a. de energía : 27,205 eV



α, β : núcleos de H

γ : núcleo de C

ρ : 1,09 Å

Valores de R

120° : 3,567527

140° : 3,870989

160° : 4,056839

Funciones de Slater

$$f_{1s} = (1/\sqrt{\pi}) e^{-r} = a \text{ ó } b$$

$$f_{2s} = (z^5/46\pi) 1/2 r e^{-zr/2} = s$$

$$f_{2px} = (z^5/32\pi) 1/2 r e^{-zr/2} \cos \theta = x$$

$$f_{2py} = (z^5/32\pi) 1/2 r e^{-zr/2} \sin \theta \sin \varphi = y$$

$$f_{2pz} = (z^5/32\pi) 1/2 r e^{-zr/2} \cos \theta = z$$

(r, θ, φ) : coordenadas esféricas

$a = f_{1s}$ centrada en el núcleo α

$b = f_{1s}$ centrada en el núcleo β

s, x, y, z centradas en el núcleo γ

$z = 3,18$ carga nuclear efectiva del C

Descomposición de los orbitales x e y.

Se descomponen x e y a lo largo de los ejes internucleares α y β (según terna derecha) y γ y δ (según terna izquierda)

$$\alpha\gamma \begin{cases} x = \sigma \cos \delta + \pi \sin \delta \\ y = -\sigma \sin \delta + \pi \cos \delta \end{cases} \quad \gamma\delta \begin{cases} x = \sigma \cos \delta + \pi \sin \delta \\ y = \sigma \sin \delta - \pi \cos \delta \end{cases}$$

σ eje internuclear, π eje perpendicular

$$(\psi_i, \psi_j) = \int \psi_i(1) \psi_j(1) d\tau_1$$

$$(\psi_i | \sigma' | \psi_j) = -\frac{1}{2} \int \psi_i(1) \Delta \psi_j(1) d\tau_1$$

$$(\psi_i \psi_j : r_{1\mu}) = \int \psi_i(1) \frac{1}{r_{1\mu}} \psi_j(1) d\tau_1$$

$$(\psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l) = \int \psi_i(1) \psi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_k(1) \psi_l(2) d\tau_1 d\tau_2$$

ψ = función de onda atómica

NOTA: Los valores de los cuadros que figuran una sola vez en una fila o columna, son iguales para todos los ángulos.

INTRODUCCION

Se puede observar del resumen bibliográfico que figura a continuación que no es aún posible decidir en forma absoluta sobre la estructura electrónica y particularmente sobre la forma geométrica del radical metileno. Algunos trabajos experimentales⁽¹⁾ y semi-empíricos adjudican al CH_2 una estructura lineal en su estado fundamental y una multiplicidad de spin correspondiente a un triplete. Los escasos trabajos teóricos parecen confirmar como estado fundamental al triplete, pero la estructura geométrica, no lineal⁽²⁾.

Resumen bibliográfico.

Son varios los trabajos sobre el estudio del grupo molecular CH_2 . A continuación se reseñan los más recientes. En la bibliografía figuran las referencias de trabajos anteriores.⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾

En 1953 A. D. Walsh (6) primero correlaciona los orbitales electrónicos de una molécula AH_2 lineal con los de una no lineal, luego decide si un dado orbital se hace más o menos ligante con el aumento del ángulo H A H y luego usa los gráficos resultantes de energía de unión de los mismos en función del ángulo de valencia para explicar y predecir las formas y espectro de las moléculas AH_2 . Para moléculas lineales considera los orbitales σ_g , σ_u y π_u (en orden creciente de energía) y para moléculas no lineales los orbitales a_1 , a_1 (par aislado) y b_2 y b_1 . Todas las curvas tienen un máximo (para a_1 , par aislado) ó un mínimo en 180° . Los dos orbitales más ligantes (a_1 , b_2) tienen un mínimo en 180° . Uno por lo tanto esperaría que todas las moléculas AH_2 que contienen 4 electrones de valencia sean lineales en su estado fundamental. Los estados fundamentales de moléculas AH_2 con 5, 6, 7 u 8 electrones de valencia, se espera que sean no lineales porque por lo menos un electrón debe situarse en el orbital no ligante a_1 .

Se espera que la molécula CH_2 con seis electrones de valencia, no sea lineal. Si el ángulo es cercano a 180° el estado fundamental debe ser un triplete. La configuración $(a_1)^2 (b_2)^2 (a_1) (b_1)$, 3B_1 tiene menor energía que la configuración $(a_1)^2 (b_2)^2 (a_1)^2$, 1A_1 , porque la existencia de repulsión electrónica compensa la pequeña diferencia de energía de los orbitales (a_1) y (b_1) . Si el ángulo es mucho menor que 180° , el estado fundamental sería un singulete teniendo la configuración $(a_1)^2 (b_2)^2 (a_1)^2$, 1A_1 . Por analogía con el H_2O y teniendo en cuenta el hecho de que los dos electrones del agua más débilmente unidos están ubicados en un orbital b_1 , y tendrían por lo tanto menor efecto sobre el ángulo de valencia, la segunda posibilidad parece la más probable.

Analizando las transiciones posibles se concluye que si se encuentra una fuerte transición a longitudes de onda mayores que 2500 \AA , se podría concluir que, (a) el ángulo de valencia en el estado fundamental es considerablemente menor que 180° y (b) el estado fundamental es un singulete.

G. Herzberg y J. Sheesmith (1) del espectro obtenido para el radical metileno interpretan que la más simple y obvia parecería ser que la molécula es lineal en los estados superior e inferior de la transición; si se supone que la molécula no es lineal se halle un ángulo de 140° . Pero si fuera este el caso deberían encontrar otras bandas de las cuales no se tiene evidencia. Debido al efecto de la vibración en el punto cero no es aún posible decidir entre la estructura lineal y no lineal de la molécula en el estado fundamental.

J. M. Foster y S. F. Boys (2) en 1960 realizaron cálculos variacionales para un conjunto de configuraciones del CH_2 . Hallan que el estado fundamental corresponde a un triplete de simetría 3B_1 con un ángulo de valencia de 129° ; el primer estado excitado es singulete (1A_1) correspondiente un ángulo de 90° para el mínimo. El segundo estado excitado corresponde a un singulete de simetría 1B_1 y un mínimo en 132° .

En 1962 Frank O. Ellison (3) realizó cálculos de ligadura de valencia semi-empíricos para los estados electrónicos del CH , CH_2 , CH_3

y CH_4 . Deriva una nueva fórmula para la energía basada en teoría de ligaduras de valencia para los estados fundamentales y estados excitados de la molécula de CH_n . La fórmula divide la energía molecular en las siguientes partes: energía promocional, energía coulombica, energía de intercambio de unión, energía de intercambio de las interacciones entre los átomos no unidos y energía de resonancia (involucrando estructuras covalentes solamente). Se obtiene un estado fundamental 3B_1 lineal para el CH_2 .

P. C. H. Jordan y H. C. Longuet-Higgins (8) realizan un cálculo semi-empírico para el CH , CH_2 , CH_3 , NH , NH_2 , BH , BH_2 y BH_3 . El método combina ciertos aspectos de la teoría de ligaduras de valencia y el método de Moffit. El estado fundamental del CH_2 resulta un estado $^3\Sigma_g^-$ lineal, cuya curva de energía potencial se cruza con el estado singulete más bajo no lineal.

D. A. Hutchinson (9) hace en 1962 un estudio sobre el papel de las energías de los estados de valencia atómica en la determinación de las formas de moléculas AH_n . Para el CH_2 encuentra que el estado 1A_1 tiene una energía mayor que el 3B_1 ; esto está de acuerdo con la experiencia pero los resultados no explican porque el estado fundamental triplete es lineal; sólo predice que el ángulo de valencia excede 110° .

b) Plan de trabajo.

El radical metileno ha sido objeto de varios estudios, no obstante ello, las predicciones teóricas son inciertas y aún contradictorias. Recientemente, el Dr. Mario Giambiagi (10) ha realizado un trabajo aplicando el método de Orbitales Moleculares Antisimetrizados. Se sugiere en el mismo que la aplicación del "Método de Ligaduras de Valencia" podría resultar de interés para dilucidar la estructura electrónica del CH_2 y su ángulo de valencia.

Siguiendo tal sugerencia en el presente trabajo, se aplica el

"Método de Ligaduras de Valencia" a los estados singulete y triplete del CH_2 para la configuración sp^3 del C. No se han considerado configuraciones $s^2 p^2$ y p^4 del C porque los mismos dan lugar a estados muy excitados.

En el capítulo II se describe el método empleado y su aplicación al grupo molecular CH_2 . La aplicación del "Método de Ligaduras de Valencia" para sistemas de un número de electrones suficientemente grande como es nuestro caso, se hace extraordinariamente largo si no se hacen ciertas simplificaciones. La posibilidad de programar para la Computadora Mercury del Instituto de Cálculo de Buenos Aires los cálculos involucrados en la aplicación del método ha permitido hacer un estudio completo del mismo, sin introducir las simplificaciones usuales. El método de Ligaduras de Valencia se basa fundamentalmente en el método de los estados de spines ó funciones de Slater en el que se supone que,

- i) las funciones que describen los átomos son un buen punto de partida para construir las funciones de la molécula y
- ii) a partir de las funciones atómicas se construyen los determinantes de Slater o estados de spines que obedezcan el principio de Pauli y que este adecuadamente normalizado.
- iii) además es posible combinar las funciones de Slater de forma tal que la función de onda total sea autofunción de S_z .

Es posible construir a partir de estas funciones nuevas combinaciones lineales que sean autofunciones de S^2 . Las funciones resultantes se denominan funciones de ligaduras.

En este método los orbitales representan funciones atómicas situadas en átomos diferentes y de ahí que no sean necesariamente ortogonales entre ellos.

Slater⁽¹¹⁾ rechaza completamente todo el conjunto de trabajos en los cuales se han despreciado la no-ortogonalidad e recubrimiento de los orbitales de un electrón, como representando una simplificación injustificada, la cual no constituye una aproximación válida a las predicciones reales

de la Mecánica Cuántica. Por lo tanto, considera que de no tener en cuenta la no-ortogonalidad de los orbitales atómicos cualquier coincidencia con resultados experimentales esté completamente viciada. Estas consideraciones y el hecho de contar con un programa que permite el análisis del efecto que sobre la energía tiene el incluir o no los recubrimientos de los orbitales de un electrón, nos permitió aplicar el "Método de Ligaduras de Valencia" sin introducir la ortogonalidad de los orbitales atómicos. En particular se realizó el cálculo para estados triplete considerando todos los recubrimientos entre los orbitales del H y los del C y se repitió el mismo cálculo considerando dichos orbitales ortogonales.

Para la configuración sp^3 del C se considera un problema de seis electrones, dos pertenecientes a los átomos de H y los restantes al C. No se incluyen, en el cálculo los orbitales $1s$ del C.

Partiendo de las funciones atómicas tipo Slater se aplica el Método de Ligaduras de Valencia; ^{(12) (13)} la simetría de la molécula permite simplificar los cálculos. Con las funciones de ligaduras se forman combinaciones lineales que son base para las representaciones irreducibles del grupo C_{2v} al cual pertenece el grupo molecular CH_2 . Se calcula la energía de los estados triplete y singulete en función del ángulo de valencia. A la energía más baja así obtenida debe asignarse el estado fundamental, supuesta la configuración sp^3 del C. Las funciones de ligaduras se construyen en base a las estructuras canónicas que se consideran en cada caso. Para sistemas con un número de electrones mayor que cuatro, el número de estructuras canónicas que se pueden incluir es relativamente grande.

En este trabajo para el triplete se incluyen cinco estructuras canónicas covalentes que corresponden a dos uniones entre dos orbitales del C y las del H, y los dos electrones restantes del C ubicados cada uno de ellos en los otros dos orbitales del C.

En el caso del singulete se consideran dos tipos de estructuras canónicas:

i) cinco estructuras canónicas covalentes que corresponden al máximo número de uniones, dos uniones entre los dos orbitales del C y los del H y una unión entre dos orbitales del C.

ii) diez estructuras canónicas que hemos denominado pseudo-iónicas y que implican dos uniones entre dos orbitales del C y los del H, situándo-

se los dos electrones restantes, en uno de los orbitales del C, el otro quede vacío.

Hasta el momento de realizar el trabajo no se contaba con valores exactos de integrales de tres centros. En el presente trabajo se utilizan las integrales calculadas por el Dr. Giambiagi en su trabajo de Tesis "Estructura Electrónica del Fragmento Molecular CH_2 ". Los mismos se calcularon a partir de la aproximación de Mulliken⁽¹⁴⁾.

Se creyó interesante analizar la contribución a la energía total del conjunto de los integrales de tres centros. El programa con el que se contaba permitió realizar dicho cálculo que se efectuó para un ángulo de 160° y para el triplete de más baja energía considerando nulas a las integrales de tres centros.

II

METODO DE LOS ESTADOS DE SPINES. AUTOFUNCIONES DE LIGADURAS.

1. DESCRIPCIÓN.

Uno de los métodos posibles para el estudio de moléculas de varios electrones es el método de los estados de spines o funciones de Slater. El mismo consiste en

- (i) suponer que las funciones que describen los átomos son un buen punto de partida para construir las funciones de la molécula,
- (ii) utilizar estas funciones atómicas para construir los determinantes de Slater o estados de spines que obedezcan el principio de Pauli y que esté adecuadamente normalizado,
- (iii) combinar estos determinantes de forma tal que la función de onda total tenga una proyección de spin total bien definida, esto es, sean autofunciones de S_z .

Nosotros emplearemos el método de ligaduras de valencia cuyos fundamentos son los mismos que los del método de estados de spines y cuya ventaja reside en la simplificación de los cálculos. Tal simplificación consiste en formar ciertas combinaciones lineales a partir de los estados de spines que son autofunciones de S^2 . Las funciones resultantes son llamadas autofunciones de ligaduras. Para ejemplificar el método vamos a considerar un sistema de 4 orbitales atómicos, centrado en cada átomo, que indicaremos con las letras a, b, c y d y llamaremos 1, 2, 3 y 4 a los electrones ; α y β serán las funciones spines.

Una función posible para tal sistema es

$$(a\alpha)_1 (b\beta)_2 (c\alpha)_3 (d\beta)_4$$

y cualquier función resultante de la permutación de los números 1, 2, 3 y 4 es también una buena función.

El determinante de Slater que podemos construir a partir de dicho producto, que obedece el principio de Pauli y esté normalizado es

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} (a\alpha)_1 & (b\beta)_1 & (c\alpha)_1 & (d\beta)_1 \\ (a\alpha)_2 & (b\beta)_2 & (c\alpha)_2 & (d\beta)_2 \\ (a\alpha)_3 & (b\beta)_3 & (c\alpha)_3 & (d\beta)_3 \\ (a\alpha)_4 & (b\beta)_4 & (c\alpha)_4 & (d\beta)_4 \end{vmatrix}$$

con $(a\alpha)_i$, indicamos $a(x_1, y_1, z_1) \alpha_1$, que podemos indicar de la siguiente manera

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{4!}} |(a\alpha)_1 (b\beta)_2 (c\alpha)_3 (d\beta)_4| \quad 1.1$$

Existen 2^4 de tales determinantes ya que cada orbital puede tener asociado spin α ó β .

Las funciones así formadas son autofunciones de S_z , ya que cada término del determinante es autofunción de S_z con el mismo autovalor. El autovalor de S_z para cualquiera de las funciones Ψ esté dado por la relación

$$S_z \Psi = (n_\alpha - n_\beta) \frac{\hbar}{4\pi} \Psi$$

donde n_α y n_β es el número de columnas con spin α y β respectivamente.

La energía del sistema esté dada por la ecuación secular

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0 \quad 1.2$$

$$\text{donde } H_{ij} = \int \Psi_i H \Psi_j d\tau \quad ; \quad S_{ij} = \int \Psi_i \Psi_j d\tau$$

H_{ij} y S_{ij} son nulos si Ψ_i y Ψ_j tienen autovalores diferentes para S_z ; Esto permite reducir el orden del determinante secular (ecuación 1.2).

Consideremos al sistema de 4 átomos dividido en dos pares (a,b) (c,d) a la distancia en que la molécula puede ser formada. El sistema va a ser más estable si hay una unión entre a y b, y otra entre c y d;

la unión entre a y b y c y d será estable si los spines de los correspondientes electrones son opuestos. Esto corresponde a la condición $S_z = 0$.

Las funciones posibles para el caso $S_z = 0$ son

Tabla 1

	a	b	c	d
ψ_1	α	α	β	β
ψ_2	α	β	α	β
ψ_3	β	α	α	β
ψ_4	α	β	β	α
ψ_5	β	α	β	α
ψ_6	β	β	α	α

donde $\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{4!}} |(a\alpha)_1 (b\alpha)_2 (c\beta)_3 (d\beta)_4|$ y así sucesivamente.

A partir de tales funciones formaremos una combinación lineal que corresponde a una unión entre a y b, y otra entre c y d, que llamaremos

$\psi_{ab,cd}$

$$\psi_{ab,cd} = a_2 \psi_2 + a_3 \psi_3 + a_4 \psi_4 + a_5 \psi_5 \quad 1.3$$

Dado que la función debe ser antisimétrica en los electrones si se intercambian los spines de c y d, la función debe cambiar de signo y obtenemos

$$\psi_{ab,cd} = -a_2 \psi_4 - a_3 \psi_5 - a_4 \psi_2 - a_5 \psi_3 \quad 1.4$$

de igual manera con los spines correspondientes a a y b

$$\psi_{ab,cd} = -a_2 \psi_3 - a_3 \psi_2 - a_4 \psi_5 - a_5 \psi_4 \quad 1.5$$

Las ecuaciones (1.3); (1.4); (1.5) son consistentes si $a_5 = a_2$,
 $a_3 = a_4 = -a_2$.

La autofunción de ligadura no normalizada, correspondiente a una unión entre a y b y otra entre c y d que obtenemos es

$$\Psi_{ab,cd} = \Psi_2 - \Psi_3 - \Psi_4 + \Psi_5$$

La expresión de la función $\Psi_{ab,cd}$ puede ser hallada a partir de

$$\Psi_{ab,cd} = \sum_{n=1}^6 \delta_{ab}(n) \delta_{cd}(n) \Psi_n \tag{1.6}$$

donde $\delta_{ab}, \delta_{cd} = 1$ si $a, c = \alpha$; $b, d = \beta$
 $= -1$ si $a, c = \beta$; $b, d = \alpha$
 $= 0$ si $a, c = \alpha$; $b, d = \alpha$
 $a, c = \beta$; $b, d = \beta$

La expresión (1.6) puede ser fácilmente generalizada.

Análogamente se pueden formar $\Psi_{ad,bo}, \Psi_{ao,bd}, \Psi_{ab}, \Psi_{cd}, \Psi_{ad}, \Psi_{bd}, \Psi$. Sólo son independientes las autofunciones

$$\begin{matrix} \Psi_{ab,cd} & , & \Psi_{ab} & , & \Psi \\ \Psi_{ad,bo} & & \Psi_{bo} & & \\ & & \Psi_{cd} & & \end{matrix}$$

Las autofunciones de ligaduras así halladas son autofunciones de S^2 y las autofunciones de ligaduras correspondientes a un distinto número de uniones tienen autovalores diferentes. En particular autovalor $S^2 = 0$ corresponde al máx. n° de uniones.

Dado que los elementos de matriz entre funciones con autovalores diferentes para S^2 se anulan, la resolución del problema de 4 átomos se reduce a la resolución de un determinante de 2 x 2, uno de 3 x 3 y uno de 1 x 1. En general el estado fundamental corresponde a $S^2 \Psi = 0$,

luego en nuestro ejemplo, obtendremos dicho estado de la resolución del determinante de 2×2 .

2. ELEMENTOS DE MATRIZ.

Veremos ahora que forma tienen los elementos de matriz entre las funciones de ligaduras. Consideremos dos funciones Ψ_A, Ψ_B , correspondientes a dos funciones de ligaduras posibles para un determinado autovalor de S^2 .

Las integrales que debemos resolver son

$$H_{AB} = \int \Psi_A H \Psi_B d\tau \quad ; \quad S_{AB} = \int \Psi_A \Psi_B d\tau$$

Las funciones Ψ son combinaciones lineales de las funciones φ , o sea que las integrales H_{AB} y S_{AB} son combinaciones de integrales del tipo $\int \varphi_i \varphi_j d\tau$. Consideremos dos funciones φ cualquiera, sean φ_2 y φ_3 .

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{4!}} \sum_{\nu} (-1)^{\nu} P_{\nu}^1 \{ (a\alpha)_1 (b\beta)_2 (c\alpha)_3 (d\beta)_4 \}$$

$$\varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{4!}} \sum_{\nu'} (-1)^{\nu'} P_{\nu'}^2 \{ (a\beta)_1 (b\alpha)_2 (c\alpha)_3 (d\beta)_4 \}$$

La integral $\int \varphi_2 H \varphi_3 d\tau$ que obtenemos es

$$h_{23} = \frac{1}{4!} \int \left[\sum_{\nu} (-1)^{\nu} P_{\nu}^1 \{ (a\alpha)_1 (b\beta)_2 (c\alpha)_3 (d\beta)_4 \} H \left[\sum_{\nu'} (-1)^{\nu'} P_{\nu'}^2 \{ (a\beta)_1 (b\alpha)_2 (c\alpha)_3 (d\beta)_4 \} \right] d\tau \right]$$

Si en la expresión anterior multiplicamos por el operador $(-1)^{\nu} [P_{\nu}^1]^{-1}$ obtenemos

$$h_{23} = \int \{ (a\alpha)_1 (b\beta)_2 (c\alpha)_3 (d\beta)_4 \} H \left[\sum_{\nu''} (-1)^{\nu''} P_{\nu''}^1 \{ (a\beta)_1 (b\alpha)_2 (c\alpha)_3 (d\beta)_4 \} \right] d\tau$$

Como el hamiltoniano no contiene al spin al integrar sobre el mismo (teniendo en cuenta que las funciones α y β del spin son ortonormales), sólo quedan aquellas permutaciones para las cuales el ordenamiento de los spines es el mismo en ambas funciones.

En el próximo capítulo vamos a analizar cómo se realiza el cálculo de los elementos de matriz.

3. APLICACION AL RADICAL METILENO.

Se considera al C en su configuración sp^3 . No se incluyen en el cálculo los electrones $1s$ del C. Es por lo tanto un problema de 6 electrones en los orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ del C y los orbitales $1s$ de cada uno de los hidrógenos. Suponemos a la molécula en el plano xy

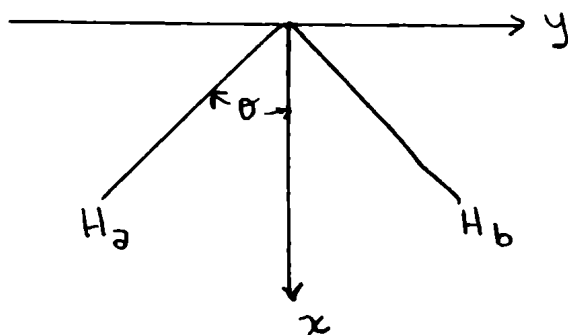


Fig. 1.

A partir de los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ del carbono construimos dos orbitales $6a$ y $6b$ en la dirección de las uniones

$$6a = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} (x - \lambda y) \quad ; \quad 6b = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} (x + \lambda y) \quad ;$$

donde λ resulta igual a $\text{tg } \theta$.

3.1 TRIPLETE

(a) Funciones de ligaduras.

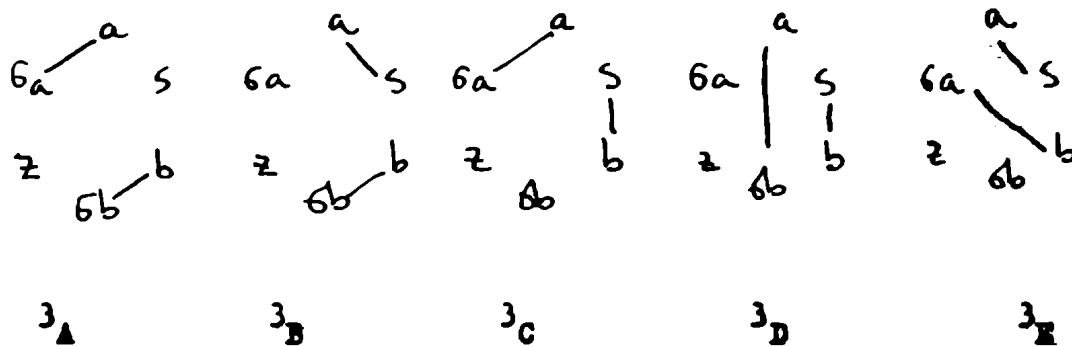
Construiremos las autofunciones de ligaduras para el tripleto, correspondiente al autovalor $1(1+1)\hbar^2$ para S^2 y los autovalores posibles

para $S_z = 1, 0, -1$. Las tres autofunciones correspondientes a un triplete ($S_z = -1, 0, +1$) deben ser degeneradas. Pero como hemos usado funciones aproximadas (conjunto incompleto de estructuras canónicas, etc.) conviene calcular la energía de los diferentes componentes del triplete y usar la más baja; correspondiente al autovalor $S_z = +1$, tenemos un conjunto de 15 funciones posibles.

Tabla 2

	a	b	s	$\bar{s}b$	$\bar{s}a$	s
ψ_1	α	β	α	β	α	α
ψ_2	α	α	β	β	α	α
ψ_3	β	α	α	β	α	α
ψ_4	α	β	β	α	α	α
ψ_5	β	α	β	α	α	α
ψ_6	β	β	α	α	α	α
ψ_7	α	β	α	α	β	α
ψ_8	α	α	β	α	β	α
ψ_9	β	α	α	α	β	α
ψ_{10}	α	α	α	β	β	α
ψ_{11}	α	β	α	α	α	β
ψ_{12}	α	α	β	α	α	β
ψ_{13}	β	α	α	α	α	β
ψ_{14}	α	α	α	β	α	β
ψ_{15}	α	α	α	α	β	β

Utilizaremos el procedimiento de Rumer para hallar todas las funciones de ligaduras posibles^(*).



La expresión de las funciones de ligaduras correspondientes a las estructuras canónicas las hallamos a partir de

$$\psi_{ij,kl,mn} = \sum_{n=1}^{15} \delta_{ij}(n) \delta_{kl}(n) \delta_{mn}(n) \psi_n$$

donde

$\delta_{ij} = 1$	si $i = \alpha$;	$j = \beta$
$= -1$	si $i = \beta$;	$j = \alpha$
$= 0$	si $i = \alpha$;	$j = \alpha$ ó $i = \beta$; $j = \beta$
$\delta_{kl} = 1$	si $i = \alpha$;	$j = \beta$
$= -1$	si $i = \alpha$;	$j = \alpha$
$= 0$	si $i = \alpha$;	$j = \alpha$ ó $i = \beta$; $j = \beta$
$\delta_{mn} = 1$	si $i = \alpha$;	$j = \alpha$
$= -1$	si $i = \beta$;	$j = \beta$
$= 0$	si $i = \alpha$;	$j = \beta$

Las autofunciones de ligaduras sin normalizar halladas son las siguientes.

(*) El procedimiento consiste en ordenar los orbitales en un círculo, dibujar todas las estructuras que contengan el máximo número de uniones de forma tal que no haya uniones cruzadas. Las funciones así halladas son linealmente independientes y forman un conjunto completo.

$$\Psi_{3A} = \Psi_{6aa, b\bar{b}, s, z} = \psi_3 - \psi_6 + \psi_7 - \psi_{10}$$

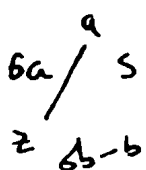
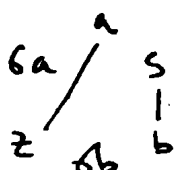
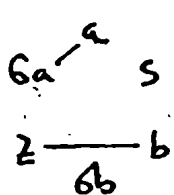
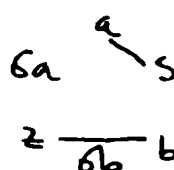
$$\Psi_{3B} = \Psi_{as, b\bar{b}, z, 6a} = \psi_2 - \psi_3 - \psi_4 + \psi_6$$

$$\Psi_{3C} = \Psi_{sb, 6aa, z, \bar{b}} = -\psi_5 + \psi_6 - \psi_7 + \psi_8$$

$$\Psi_{3D} = \Psi_{sb, \bar{b}a, 6az} = -\psi_1 + \psi_2 - \psi_5 + \psi_6$$

$$\Psi_{3E} = \Psi_{as, b6a, \bar{b}z} = -\psi_4 + \psi_6 + \psi_8 - \psi_9$$

Es preciso aclarar que en realidad existen 9 estructuras posibles para el caso del triplete. Las cuatro restantes


 3_F

 3_G

 3_H

 3_I

no las vamos a incluir en el cálculo. Consideremos que la contribución de tales estructuras va a ser pequeña ya que una de las uniones es entre dos orbitales para los cuales el recubrimiento es nulo.

Mostraremos que las funciones de ligaduras halladas son autofunciones de S^2 correspondientes al autovalor $1(1+1)\hbar^2$.

Recordemos en primer lugar las siguientes relaciones que obedecen los operadores S_x y S_y y las autofunciones de spin α y β .

$$(S_{x1} + iS_{y1})\alpha(1) = 0 \quad \text{siendo} \quad (S_x + iS_y) = \sum_n (S_{xn} + iS_{yn})$$

$$(S_{x1} + iS_{y1})\beta(1) = \frac{\hbar}{2\pi}\alpha(1)$$

$$(S_{x1} - iS_{y1})\alpha(1) = \frac{\hbar}{2\pi}\beta(1) \quad \text{siendo} \quad (S_x - iS_y) = \sum_n (S_{xn} - iS_{yn})$$

$$(S_{x1} - iS_{y1})\beta(1) = 0$$

Además es fácil hallar el resultado de aplicar los operadores S_z y S_z^2

sobre un determinante de Slater

$$S_z \det = (n_\alpha - n_\beta) \frac{\hbar}{4\pi} \det$$

$$S_z^2 \det = (n_\alpha - n_\beta)^2 \frac{\hbar^2}{(4\pi)^2} \det$$

siendo n_α y n_β el número de funciones de spin α y β en el determinante.

La forma completa del operador S^2 es

$$S^2 = (S_x - iS_y)(S_x + iS_y) + \frac{\hbar}{2\pi} S_z + S_z^2$$

Aplicamos el operador S^2 sobre Ψ_{3A} . Indiquemos las funciones ψ por medio de la notación abreviada $(\alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \alpha)$ etc.

$$(S_x + iS_y) (\psi_{\beta\alpha\alpha\beta\alpha\alpha}) = \frac{\hbar}{2\pi} \{ (\alpha\alpha\alpha\beta\alpha\alpha) + (\beta\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha) \}$$

$$(S_x + iS_y) (\psi_{\beta\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha}) = \frac{\hbar}{2\pi} \{ (\alpha\beta\alpha\alpha\alpha\alpha) + (\beta\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha) \}$$

$$(S_x + iS_y) (\alpha\beta\alpha\alpha\beta\alpha) = \frac{\hbar}{2\pi} \{ (\alpha\alpha\alpha\alpha\beta\alpha) + (\alpha\beta\alpha\alpha\alpha\alpha) \}$$

$$(S_x + iS_y) (\alpha\alpha\alpha\beta\beta\alpha) = \frac{\hbar}{2\pi} \{ (\alpha\alpha\alpha\alpha\beta\alpha) + (\alpha\alpha\alpha\beta\alpha\alpha) \}$$

de donde

$$(S_x + iS_y) \Psi_{3A} = 0$$

$$S_z \Psi_{3A} = 2 \frac{\hbar}{4\pi} \Psi_{3A}$$

$$S_z^2 \Psi_{3A} = 4 \frac{\hbar^2}{16\pi^2} \Psi_{3A}$$

o sea

$$S^2 \Psi_{3A} = \left(\frac{\hbar}{2\pi} \cdot 2 \frac{\hbar}{4\pi} + 4 \frac{\hbar^2}{16\pi^2} \right) \Psi_{3A}$$

$$S^2 \Psi_{3A} = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} 1(1+1) \Psi_{3A}$$

En forma análoga se verifica para las otras funciones Ψ .

Correspondiente al autovalor $S_z = 0$ tenemos un conjunto de 20 funciones posibles.

Table 3.

	a	b	s	sb	sa	z
ψ_1	α	β	α	β	α	β
ψ_2	α	α	β	β	α	β
ψ_3	β	α	α	β	α	β
ψ_4	α	β	β	α	α	β
ψ_5	β	α	β	α	α	β
ψ_6	β	β	α	α	α	β
ψ_7	α	β	α	α	β	β
ψ_8	α	α	β	α	β	β
ψ_9	β	α	α	α	β	β
ψ_{10}	α	α	α	β	β	β
ψ_{11}	β	α	β	α	β	α
ψ_{12}	β	β	α	α	β	α
ψ_{13}	α	β	β	α	β	α
ψ_{14}	β	α	α	β	β	α
ψ_{15}	β	β	α	β	β	α
ψ_{16}	α	α	β	β	β	α
ψ_{17}	β	α	β	β	α	α
ψ_{18}	β	β	α	β	α	α
ψ_{19}	α	β	β	β	α	α
ψ_{20}	β	β	β	α	α	α

Las funciones de ligaduras sin normalizar correspondientes a las estructuras 3_A , 3_B , 3_C , 3_D y 3_E halladas a partir de

$$\psi_{ij, k l} = \sum_{n=1}^{20} \delta_{ij}(n) \delta_{kl}(n) \psi_n$$

son

$$\psi_{3A} = \psi_3 - \psi_6 + \psi_7 - \psi_{10} + \psi_{13} - \psi_{16} + \psi_{17} - \psi_{20}$$

$$\psi_{3B} = -\psi_2 + \psi_3 + \psi_4 - \psi_6 - \psi_{12} + \psi_{13} + \psi_{14} - \psi_{16}$$

$$\psi_{3C} = -\psi_5 + \psi_6 - \psi_7 + \psi_8 - \psi_{15} + \psi_{16} - \psi_{17} + \psi_{18}$$

$$\psi_{3D} = -\psi_1 + \psi_2 - \psi_5 + \psi_6 - \psi_{11} + \psi_{12} - \psi_{15} + \psi_{16}$$

$$\psi_{3E} = -\psi_4 + \psi_6 + \psi_8 - \psi_9 - \psi_{14} + \psi_{16} + \psi_{18} - \psi_{19}$$

Estas funciones son autofunciones de S^2 correspondientes al autovalor $1(1+1) \frac{1}{2}^2$.

Para $S_z = -1$ no obtendríamos nada nuevo, pues las estructuras y energías serían las mismas que para $S_z = +1$.

(b) Propiedades de simetría.

En la figura 1 se puede observar que la molécula CH_2 posee un eje binario y dos planos de simetría perpendiculares entre sí, que pasan por el eje. Estos elementos de simetría son características del grupo C_{2v} . La aplicación de teoría de grupos nos permite reducir el orden del determinante secular, que para el caso del triplete era de 5×5 , ya que habíamos encontrado cinco autofunciones de ligaduras.

Al aplicar los operadores del grupo a las cinco autofunciones de ligaduras hallamos la siguiente tabla de multiplicación.

Tabla 4

	E	C ₂	σ _v	σ' _v
3 _A	A	- A	A	- A
3 _B	B	- C	C	- B
3 _C	C	- B	B	- C
3 _D	D	- E	E	- D
3 _E	E	- D	D	- E
χ(ψ)	5	- 1	1	- 5

Las funciones de ligaduras ψ_{3A} , ψ_{3B} , etc. las hemos indicado por medio de las letras 3_A, 3_B, etc. Con C₂ se indica una rotación en 180°; σ_v una reflexión en el plano xz; σ'_v una reflexión en el plano xy.

Tabla 5

Tabla de caracteres para C_{2v}.

	E	C ₂	σ _v	σ' _v
A ₁	1	1	1	1
A ₂	1	1	-1	-1
B ₁	1	-1	1	-1
B ₂	1	-1	-1	1
Γ(ψ)	5	-1	1	-5

En la Tabla 5 se hallan los caracteres de la representación que tiene este conjunto de autofunciones de ligaduras como base. χ(ψ) fué determinado directamente a partir de los resultados obtenidos en la tabla 4. Γ(ψ) es una representación reducible, por lo tanto, es posible expresarla en términos de las representaciones irreducibles del grupo.

Recordemos la ecuación

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_i(R)$$

(Eyring-Walter y Kimball, pag. 184)

donde h es orden del grupo y a_i es el n° de veces que cada una de las representaciones irreducibles tiene lugar en la representación reducible.

Por medio de ella hallamos

$$\Gamma(\chi) = 2 A_2 + 3 B_1$$

donde A y B significan representaciones respectivamente simétricas y anti-simétricas respecto del eje principal. Por medio de la ecuación $\sum_R \chi_i(R) R \psi$ hallamos a partir del conjunto original las combinaciones lineales que son base para estas representaciones irreducibles. Las mismas son,

$${}^3 A_2 \begin{cases} \psi_1 = \psi_B - \psi_C \\ \psi_2 = \psi_D - \psi_E \end{cases}$$

$${}^3 B_1 \begin{cases} \psi_3 = \psi_A \\ \psi_4 = \psi_B + \psi_C \\ \psi_5 = \psi_D + \psi_E \end{cases}$$

Dado que los elementos de matriz entre autofunciones que pertenezcan a distintas representaciones irreducibles se anulan, nuestro problema se reduce así a la resolución de un determinante de 2×2 y uno de 3×3 .

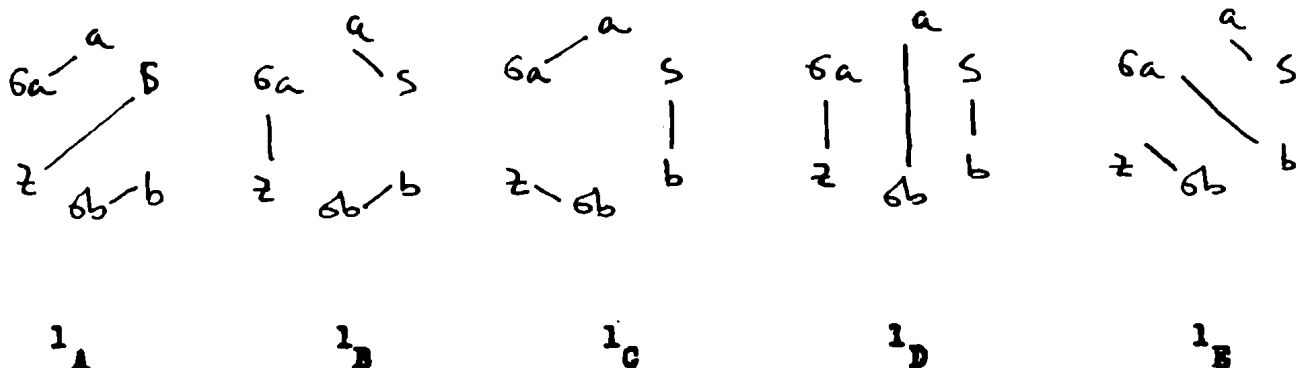
$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0; \quad \begin{vmatrix} H_{33} - ES_{33} & H_{34} - ES_{34} & H_{35} - ES_{35} \\ H_{34} - ES_{34} & H_{44} - ES_{44} & H_{45} - ES_{45} \\ H_{35} - ES_{35} & H_{45} - ES_{45} & H_{55} - ES_{55} \end{vmatrix} = 0$$

o sea, que para el cálculo del triplete debemos resolver dos determinantes, uno de orden 2 y otro de orden 3 correspondientes al autovalor 1 para S_g y lo mismo para el autovalor 0.

3.2 SINGULETE COVALENTE.

(a) Funciones de ligaduras.

Correspondiente al autovalor $S_z = 0$ vimos que teníamos un conjunto de 20 funciones posibles. A partir de las mismas construiremos las funciones de ligaduras correspondientes a las siguientes estructuras canónicas.



De igual forma que para el caso del triplete la expresión de las funciones de ligaduras las hallamos de

$$\psi_{ij,kl,mn} = \sum_{u=1}^{20} \delta_{ij}(u) \delta_{kl}(u) \delta_{mn}(u) \psi_u$$

donde $\delta_{ij}, \delta_{kl}, \delta_{mn}$ son = 1 si $i, k, \text{ ó } m = \alpha; j, \text{ ó } n = \beta$
 = -1 si $i, k, \text{ ó } m = \beta; j, \text{ ó } n = \alpha$
 = 0 de otra manera

Las funciones resultantes son

$$^1\psi_A = \psi_{\sigma_a a, s z, b \sigma_b} = \psi_3 - \psi_6 + \psi_7 - \psi_{10} - \psi_{13} + \psi_{16} - \psi_{17} + \psi_{20}$$

$$^1\psi_B = \psi_{a s, b \sigma_b, z \sigma_a} = -\psi_2 + \psi_3 + \psi_4 - \psi_6 + \psi_{12} - \psi_{13} - \psi_{14} + \psi_{16}$$

$$^1\psi_C = \psi_{\sigma_a a, s b, \sigma_b z} = -\psi_5 + \psi_6 - \psi_7 + \psi_8 + \psi_{15} - \psi_{16} + \psi_{17} - \psi_{18}$$

$$^1\psi_D = \psi_{a \sigma_b, s b, z \sigma_a} = -\psi_1 + \psi_2 - \psi_5 + \psi_6 + \psi_{11} - \psi_{12} + \psi_{15} - \psi_{16}$$

$$^1\psi_E = \psi_{a s, b \sigma_a, \sigma_b z} = -\psi_4 + \psi_6 + \psi_8 - \psi_9 + \psi_{14} - \psi_{16} - \psi_{18} + \psi_{19}$$

(b) Propiedades de simetría

Aplicando las operaciones del grupo C_{2v} a las cinco funciones de ligaduras hallamos la siguiente tabla

Tabla 6

	E	C_2	σ_v	σ'_v
1A	A	- A	A	- A
1B	B	- C	C	- B
1C	C	- B	B	- C
1D	D	- E	E	- D
1E	E	- D	D	- E
$\chi(\psi)$	5	- 1	1	- 5

Procediendo en idéntica forma que para el caso del triplete finalmente hallamos las siguientes funciones base para las representaciones irreducibles del grupo

$$^1A_2 \begin{cases} \psi_1 = \psi_B - \psi_C \\ \psi_2 = \psi_D - \psi_E \end{cases}$$

$$^1B_1 \begin{cases} \psi_3 = \psi_A \\ \psi_4 = \psi_B + \psi_C \\ \psi_5 = \psi_D + \psi_E \end{cases}$$

o sea, que el cálculo del singulete nuevamente se reduce al cálculo de un determinante de 2×2 y uno de 3×3 .

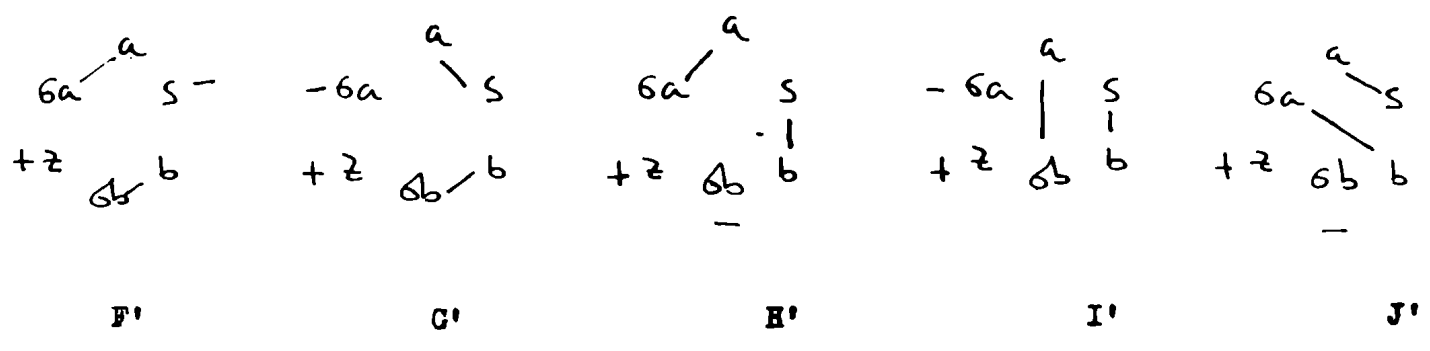
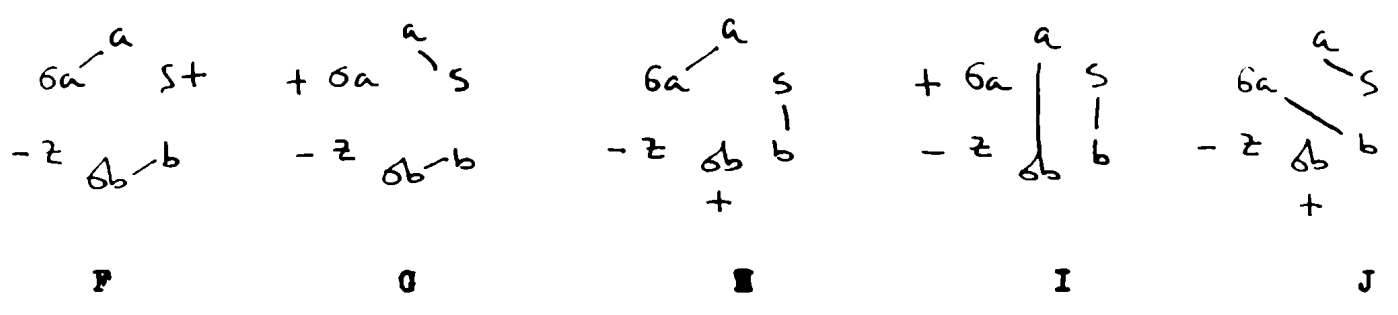
3.3 SINGULETE PSEUDO-IÓNICAS.(a) Funciones de Ligadura.

A partir del siguiente conjunto de funciones

	a	6a	b	6b	z	s
ψ_1	α	α	β	β	$\alpha\beta$	-
ψ_2	α	β	α	β	$\alpha\beta$	-
ψ_3	α	β	β	α	$\alpha\beta$	-
ψ_4	β	α	α	β	$\alpha\beta$	-
ψ_5	β	α	β	α	$\alpha\beta$	-
ψ_6	β	β	α	α	$\alpha\beta$	-
ψ_7	α	-	α	β	$\alpha\beta$	β
ψ_8	α	-	β	α	$\alpha\beta$	β
ψ_9	α	-	β	β	$\alpha\beta$	α
ψ_{10}	β	-	α	α	$\alpha\beta$	β
ψ_{11}	β	-	α	β	$\alpha\beta$	α
ψ_{12}	β	-	β	α	$\alpha\beta$	α
ψ_{13}	α	α	β	-	$\alpha\beta$	β
ψ_{14}	α	β	α	-	$\alpha\beta$	β
ψ_{15}	α	β	β	-	$\alpha\beta$	α
ψ_{16}	β	α	α	-	$\alpha\beta$	β
ψ_{17}	β	α	β	-	$\alpha\beta$	α
ψ_{18}	β	β	α	-	$\alpha\beta$	α
ψ_{19}	α	α	β	β	-	$\alpha\beta$
ψ_{20}	α	β	α	β	-	$\alpha\beta$
ψ_{21}	α	β	β	α	-	$\alpha\beta$
ψ_{22}	β	α	α	β	-	$\alpha\beta$

ψ_{23}	β	α	β	α	-	$\alpha\beta$
ψ_{24}	β	β	α	α	-	$\alpha\beta$
ψ_{25}	α	$\alpha\beta$	α	α	-	β
ψ_{26}	α	$\alpha\beta$	β	α	-	β
ψ_{27}	α	$\alpha\beta$	β	β	-	α
ψ_{28}	β	$\alpha\beta$	α	α	-	β
ψ_{29}	β	$\alpha\beta$	β	α	-	α
ψ_{30}	α	α	β	$\alpha\beta$	-	β
ψ_{31}	α	β	α	$\alpha\beta$	-	β
ψ_{32}	α	β	β	$\alpha\beta$	-	α
ψ_{33}	β	α	α	$\alpha\beta$	-	β
ψ_{34}	β	α	α	$\alpha\beta$	-	β
ψ_{35}	β	α	β	$\alpha\beta$	-	α
ψ_{36}	β	β	α	$\alpha\beta$	-	α

y considerando las siguientes estructuras canónicas



obtenemos las funciones de ligaduras

$${}^1\psi_F = -\psi_2 + \psi_3 + \psi_4 - \psi_5$$

$${}^1\psi_G = \psi_7 - \psi_8 - \psi_{11} + \psi_{12}$$

$${}^1\psi_H = \psi_{14} - \psi_{15} - \psi_{16} + \psi_{17}$$

$${}^1\psi_I = -\psi_7 + \psi_9 + \psi_{10} - \psi_{12}$$

$${}^1\psi_J = \psi_{13} - \psi_{14} - \psi_{17} + \psi_{18}$$

$${}^1\psi_{F'} = -\psi_{20} + \psi_{21} + \psi_{22} - \psi_{23}$$

$${}^1\psi_{G'} = \psi_{25} - \psi_{26} - \psi_{29} + \psi_{30}$$

$${}^1\psi_{H'} = \psi_{32} - \psi_{33} - \psi_{34} + \psi_{35}$$

$${}^1\psi_{I'} = -\psi_{25} + \psi_{27} + \psi_{28} - \psi_{30}$$

$${}^1\psi_{J'} = \psi_{31} - \psi_{32} - \psi_{35} + \psi_{36}$$

(b)

Propiedades de simetría.

Aplicando las operaciones del grupo C_{2v} a las funciones de ligaduras $\psi_F, \psi_G, \psi_H, \psi_I, \psi_J, \psi_{F'}, \psi_{G'}, \psi_{H'}, \psi_{I'}, \psi_{J'}$, hallamos la siguiente tabla de multiplicación.

Tabla 7

	E	C ₂	σ _v	σ' _v
F	F	F	F	F
G	G	H	H	G
H	H	G	G	H
I	I	J	J	I
J	J	I	I	J
F'	F'	F'	F'	F'
G'	G'	H'	H'	G'
H'	H'	G'	G'	H'
I'	I'	J'	J'	I'
J'	J'	I'	I'	J'
$\chi(\psi)$	10	2	2	10

Las funciones base para las representaciones irreducibles del grupo que hallemos en este caso son:

$${}^1A_1 \begin{cases} \psi_1 = \psi_F \\ \psi_2 = \psi_{F'} \\ \psi_3 = \psi_G + \psi_H \\ \psi_4 = \psi_{G'} + \psi_{H'} \\ \psi_5 = \psi_I + \psi_J \\ \psi_6 = \psi_{I'} + \psi_{J'} \end{cases}$$

$${}^1B_2 \begin{cases} \psi_7 = \psi_G - \psi_H \\ \psi_8 = \psi_{G'} - \psi_{H'} \\ \psi_9 = \psi_I - \psi_J \\ \psi_{10} = \psi_{I'} - \psi_{J'} \end{cases}$$

El cálculo correspondiente a estos dos estados no fue realizado debido a que el tiempo de máquina requerido para su computación era demasiado elevado.

III

1. CALCULO DE LOS ELEMENTOS DE MATRIZ h_{ij} y S_{ij} .

Analizaremos como se ha realizado el cálculo de los elementos de matriz entre las funciones de ligaduras.

Para simplificar el análisis vamos a referirnos en detalle al caso del triplete pero fundamentalmente es idéntico para el caso del singulete.

Vamos por ejemplo la expresión para el elemento de matriz

$$H_{33} = \int \Psi_3 H \Psi_3 \quad \text{donde}$$

$$\Psi_3 = \Psi_{3A} = \Psi_3 - \Psi_6 + \Psi_7 - \Psi_{10}$$

$$H_{33} = \int (\Psi_3 - \Psi_6 + \Psi_7 - \Psi_{10}) H (\Psi_3 - \Psi_6 + \Psi_7 - \Psi_{10}) d\tau$$

desarrollando el mismo

$$H_{33} = h_{33} - 2h_{36} + 2h_{37} - 2h_{310} + h_{66} - 2h_{67} \\ + 2h_{610} + h_{77} - 2h_{710} + h_{1010}$$

donde con h_{33} indicamos

$$h_{33} = \int \Psi_3 H \Psi_3 d\tau \quad 1.1$$

y así sucesivamente

Si escribimos explícitamente la forma de Ψ_3 la expresión (1.1) nos queda

$$h_{33} = \int \left\{ (a\alpha)_1 (b\alpha)_2 (c\alpha)_3 (d\beta\gamma)_4 (e\alpha)_5 (z\alpha)_6 \right\} H$$

$$\sum_P (-1)^P \left\{ (a\alpha)_1 (b\alpha)_2 (c\alpha)_3 (d\beta\gamma)_4 (e\alpha)_5 \binom{z\alpha}{1.2}_6 \right\} d\tau$$

considerando de las permutaciones sólo aquellas que no se anulan al integrar sobre los spins.

El hamiltoniano que consideraremos es el siguiente

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \nabla_i^2 + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn}$$

siendo

$$\begin{aligned} \text{Energía cinética} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \nabla_i^2 \\ \text{Energía atracción núcleo-electrónica} &= V_{ne} \\ \text{Energía repulsión electrónica} &= V_{ee} \\ \text{Energía repulsión nuclear} &= V_{nn} \end{aligned}$$

Desarrollando el hamiltoniano en la expresión (1.2) resulta

$$h_{33} = \int a_1 b_2 s_3 \sigma_{b_4} \sigma_{a_5} z_c \left| -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \right| P a_1 b_2 s_3 \sigma_{b_4} \sigma_{a_5} z_c d\tau$$

1.3

donde se ha integrado sobre los spins y con P sólo indicaremos todas las permutaciones posibles no nulas por integración sobre los spins. Una de ellas será la permutación identidad; si consideramos por ejemplo la identidad y desarrollemos su contribución a la expresión (1.3), finalmente nos quedan los siguientes términos.

$$\text{I. } \Delta' = \int a_1 b_2 s_3 \sigma_{b_4} \sigma_{a_5} z_c \left| \Delta' \right| a_1 b_2 s_3 \sigma_{b_4} \sigma_{a_5} z_c d\tau$$

$$\Delta' = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \nabla_i^2$$

$$\text{II } V_{ne} = \int a_1 b_2 s_3 \sigma_{b_4} \sigma_{a_5} z_c \left| V_{ne} \right| a_1 b_2 s_3 \sigma_{b_4} \sigma_{a_5} z_c d\tau$$

$$\text{III } V_{ee} = \int a_1 b_2 s_3 \sigma_{b_4} \sigma_{a_5} z_c \left| V_{ee} \right| a_1 b_2 s_3 \sigma_{b_4} \sigma_{a_5} z_c d\tau$$

$$IV \quad V_{nn} = \int a_1 b_2 s_3 \delta b_4 \delta a_5 z_6 |V_{nn}| a_1 b_2 s_3 \delta b_4 \delta a_5 z_6 d\tau$$

Si escribimos explícitamente la forma de cada uno de los operadores, encontramos los siguientes tipos de integrales,

$$I \quad \Delta' = \int a_1 b_2 s_3 \delta b_4 \delta a_5 z_6 \left| -\frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \nabla_3^2 + \nabla_4^2 + \nabla_5^2 + \nabla_6^2) \right| a_1 b_2 s_3 \delta b_4 \delta a_5 z_6 d\tau$$

$$II \quad V_{ne} = \int a_1 b_2 s_3 \delta b_4 \delta a_5 z_6 \left| \frac{z}{r_{12}} + \frac{z}{r_{22}} + \frac{z}{r_{32}} + \frac{z}{r_{42}} + \frac{z}{r_{52}} + \frac{z}{r_{62}} + \right.$$

$$\left. + \frac{z}{r_{13}} + \frac{z}{r_{23}} + \frac{z}{r_{33}} + \frac{z}{r_{43}} + \frac{z}{r_{53}} + \frac{z}{r_{63}} + \frac{z}{r_{14}} + \frac{z}{r_{24}} + \frac{z}{r_{34}} + \frac{z}{r_{44}} + \frac{z}{r_{54}} + \frac{z}{r_{64}} \right| a_1 b_2 s_3 \delta b_4 \delta a_5 z_6 d\tau$$

$$III \quad V_{ee} = \int a_1 b_2 s_3 \delta b_4 \delta a_5 z_6 \left| \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{15}} + \frac{1}{r_{16}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{24}} + \frac{1}{r_{25}} + \frac{1}{r_{26}} \right.$$

$$\left. + \frac{1}{r_{34}} + \frac{1}{r_{35}} + \frac{1}{r_{36}} + \frac{1}{r_{45}} + \frac{1}{r_{46}} + \frac{1}{r_{56}} \right| a_1 b_2 s_3 \delta b_4 \delta a_5 z_6 d\tau$$

$$IV \quad V_{nn} = \int a_1 b_2 s_3 \delta b_4 \delta a_5 z_6 \left| \frac{1}{r_{21}} + \frac{1}{r_{31}} + \frac{1}{r_{41}} \right| a_1 b_2 s_3 \delta b_4 \delta a_5 z_6 d\tau$$

Analizando dichas expresiones vemos que tenemos 3 tipos de integrales,

I y II son integrales de un electrón, III son integrales de 2 electrones y en el caso de IV como el operador no contiene los electrones se reduce a un producto de integrales de recubrimiento.

Además de los elementos de matriz H es necesario calcular también los elementos S . En nuestro ejemplo particular tendrá la forma para la identidad

$$V \quad S_{33} = \int a_1 b_2 s_3 \delta b_4 \delta a_5 z_6 \quad a_1 b_2 s_3 \delta b_4 \delta a_5 z_6 \quad d\tau$$

pero en general será un producto de $n(n = n^\circ \text{ de electrones})$ integrales de recubrimiento.

2. CALCULO DE LAS INTEGRALES I, II, III, IV y V.

(a) Descripción y convenciones.

El programa "Método de Ligaduras de Valencia" que incluimos en el Apéndice I, calcula los elementos de matrices h_{ij} y S_{ij} entre funciones producto del tipo ψ . Para la ejecución del mismo son necesarios los siguientes datos.

- (a) integrales básicas de
 - i) recubrimiento
 - ii) energía cinética
 - iii) atracción núcleo - electrón
 - iv) repulsión electrónica
- (b) distancias internucleares
- (c) funciones producto

Veamos en que forma se escriben las integrales y las funciones lo que nos permitirá entender fácilmente el funcionamiento del programa.

- Sean a, b los orbitales $1s$ del H
- s, b, a, s los orbitales del C
- α, β los núcleos del H
- γ el núcleo del C

Aunque los orbitales ϕ_b y ϕ_a son combinaciones lineales de los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ del C para su identificación los consideraremos a ϕ_b como x y a ϕ_a como y .

Cada orbital ocupa 10 bits y el spin otros 10 bits, o sea, un total de 20 bits para escribir el orbital y el spin asignado al mismo.

Los orbitales han sido identificados por los n° cuánticos n, l, m

y s y el núcleo (N) al que corresponden. Los 10 bits fueron distribuidos de la siguiente manera

- 2 bits n° cuántico n
- 2 bits " 1
- 2 bits " m
- 4 bits para el núcleo N

Los orbitales son

a	1s	centrado en núcleo	α
b	1s	" "	β
s	2s	" "	γ
$\phi_b(x)$	2px	" "	δ
$\phi_a(y)$	2py	" "	δ
Z	2pz	" "	δ

Las convenciones adoptadas son

Tabla 8

	n	l	m^z	núcleo
a	1	0	0	1
b	1	0	0	2
s	2	0	0	3
ϕ_b	2	1	1	3
ϕ_a	2	1	2	3
Z	2	1	0	3

En lugar de considerar realmente el valor correspondiente al n° cuántico m los hemos separado en s, x, y, z asignándole los valores que figuran en la tabla 8 (m^z)

- A spin α le corresponde 0
- spin β " " 1

Teniendo en cuenta estas convenciones vamos como escribimos una determinada

función producto. Sea la misma $(a\alpha)_1, (b\alpha)_2, (s\alpha)_3, (\sigma b, s)_4, (\sigma a\alpha)_5, (s\alpha)_6$

Esquemáticamente indicaremos con un pto 1 bit.

Para escribir el número 8 pondríamos

$$\begin{matrix} 2^0 & 2^1 & 2^2 & 2^3 \\ \cdot & \cdot & \cdot & 1 \end{matrix}$$

donde con una raya vertical indicamos que ese lugar esté ocupado.

Así la función aparece en la máquina de la siguiente manera

	n	l	m	N	s
a	1	1	1
b	1	1	1
s	. 1 1 1	1 1	1 1
σb	. 1 1 1 1 1 1	1 1	1 1
σa	. 1 1 1 1 1 1	1 1	1 1
Z	. 1 1 1 1 1 1	1 1	1 1

Diez bits corresponden a un n° entero; si dejamos de lado la separación en 2, 2, 2 y 4 bits para cada orbital es fácil ver que cada orbital corresponde a un número entero distinto.

Las tablas de integrales están divididas en dos partes: el nombre de la misma (dada por las dos orbitales atómicas) y el valor numérico. Sea por ej. la tabla de recubrimientos básicos que incluye los recubrimientos entre los distintos orbitales atómicos $S_{ab}, S_{a\sigma b}, S_{a\sigma a}$, etc.

Escribimos

S_{ab}	1	1	1	1
S_{as}	1	1	1	1 1
$S_{a\sigma b}$	1	1	1 1	1 1
$S_{a\sigma a}$	1	1	1 1	1 1

y la tabla numérica correspondiente.

En el apéndice 2 figura un resumen del programa "método de Ligaduras de Valencia".

(b) Permutación y cálculo de las integrales.

Se entran como datos las funciones productos antisim. de a pares. En el caso del triplete vimos que teníamos 15 funciones pero sólo necesitamos tener en cuenta las diez primeras ya que las funciones de ligaduras correspondientes a las estructuras canónicas ³A, ³B, ³C, ³D y ³E se forman a partir de ellas.

Sólo entraremos los pares

- $\psi_1\psi_1$ $\psi_1\psi_2$ $\psi_1\psi_3$ $\psi_1\psi_4$ $\psi_1\psi_5$ $\psi_1\psi_6$ $\psi_1\psi_7$ $\psi_1\psi_8$ $\psi_1\psi_9$ $\psi_1\psi_{10}$
- $\psi_2\psi_2$ $\psi_2\psi_3$ $\psi_2\psi_4$ $\psi_2\psi_5$ $\psi_2\psi_6$ $\psi_2\psi_7$ $\psi_2\psi_8$ $\psi_2\psi_9$ $\psi_2\psi_{10}$
- $\psi_3\psi_3$ $\psi_3\psi_4$ $\psi_3\psi_5$ $\psi_3\psi_6$ $\psi_3\psi_7$ $\psi_3\psi_8$ $\psi_3\psi_9$ $\psi_3\psi_{10}$
- $\psi_4\psi_4$ $\psi_4\psi_5$ $\psi_4\psi_6$ $\psi_4\psi_7$ $\psi_4\psi_8$ $\psi_4\psi_9$ $\psi_4\psi_{10}$
- $\psi_5\psi_5$ $\psi_5\psi_6$ $\psi_5\psi_7$ $\psi_5\psi_8$ $\psi_5\psi_9$ $\psi_5\psi_{10}$
- $\psi_6\psi_6$ $\psi_6\psi_7$ $\psi_6\psi_8$ $\psi_6\psi_9$ $\psi_6\psi_{10}$
- $\psi_7\psi_7$ $\psi_7\psi_8$ $\psi_7\psi_9$ $\psi_7\psi_{10}$
- $\psi_8\psi_8$ $\psi_8\psi_9$ $\psi_8\psi_{10}$
- $\psi_9\psi_9$ $\psi_9\psi_{10}$
- $\psi_{10}\psi_{10}$

Las funciones se escriben en la forma indicada anteriormente. Se realizan todas las permutaciones posibles de la segunda función del par lo que implica cambiar de lugar cada uno de los orbitales. Cada una de las permutaciones se compara con la primera función y sólo se almacenan

aquellas en que el ordenamiento de los spines es el mismo en ambas.

Al realizar la permutación se cambia de lugar la parte correspondiente al orbital y al spin, pero se compara la parte del spin.

Halladas y almacenadas todas las permutaciones útiles, se construye un par de funciones eliminando la parte del spin.

Construimos, por ejemplo, para el cálculo de h_{33}

$$a_1 b_2 s_3 \sigma b_4 \sigma a_5 z_6 \quad \sigma b_1 b_2 z_3 a_4 \sigma a_5 s_6 \quad \text{siendo la}$$

segunda función una permutación que no se aplica en la parte del spin.

Esquemáticamente

a	σ b
b	b
s	z
σ b	a
σ a	σ a
z	s

Analizaremos primeramente la expresión para las integrales del tipo IV

$$\int a_1 b_2 s_3 \sigma b_4 \sigma a_5 z_6 \left(\frac{1}{R} + 2 \cdot \frac{4}{\rho} \right) \sigma b_1 b_2 z_3 a_4 \sigma a_5 s_6 d\tau$$

$$= \left(\frac{1}{R} + 2 \cdot \frac{4}{\rho} \right) \int a_1 b_2 s_3 \sigma b_4 \sigma a_5 z_6 \sigma b_1 b_2 z_3 a_4 \sigma a_5 s_6 d\tau$$

donde

R distancia entre los hidrógenos (para un dado ángulo)

ρ distancia C - H

que podemos agrupar de la siguiente manera

$$\left(\frac{1}{R} + 2 \cdot \frac{4}{\rho} \right) (S_a \sigma b S_s z S_b a S_z s)$$

donde no se incluyen $\int b^2 d\tau$ y $\int \sigma a^2 d\tau$ ya que las funciones

atómicas están normalizadas y que en forma simbólica podemos indicar como a, S^4

La expresión para las integrales del tipo I resulta

$$\int a_1 b_2 s_3 \delta b_4 \delta a_5 z_6 \left(-\frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \nabla_3^2 + \nabla_4^2 + \nabla_5^2 + \nabla_6^2) \right) \delta a_1 b_2 z_3 a_4 \delta a_5 s_6 d\tau$$

$$= (a | \Delta' | b) S_{s_2} S_{\delta b a} S_{z_3} + (b | \Delta' | b) S_{a \delta} S_{s_2} S_{\delta a} S_{z_3} + (s | \Delta' | z) S_{a \delta} S_{\delta a} S_{z_3}$$

$$+ (\delta b | \Delta' | a) S_{a \delta} S_{s_2} S_{z_3} + (\delta a | \Delta' | \delta a) S_{a \delta} S_{s_2} S_{\delta b a} S_{z_3} + (z | \Delta' | s) S_{a \delta} S_{\delta a} S_{z_3}$$

$$= (a | \Delta' | b) S^3 + (b | \Delta' | b) S^4 + (s | \Delta' | z) S^3 + (\delta b | \Delta' | a) S^3 +$$

$$+ (\delta a | \Delta' | \delta a) S^4 + (z | \Delta' | s) S^3$$

En el caso de las integrales del tipo II tenemos:

$$\int a_1 b_2 s_3 \delta b_4 \delta a_5 z_6 \left| \left(\frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{1s}} + \frac{4}{r_{1r}} \right) + \left(\frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{2s}} + \frac{4}{r_{2r}} \right) + \left(\frac{1}{r_{3a}} + \frac{1}{r_{3s}} + \frac{4}{r_{3r}} \right) + \right.$$

$$\left. \left(\frac{1}{r_{4a}} + \frac{1}{r_{4s}} + \frac{4}{r_{4r}} \right) + \left(\frac{1}{r_{5a}} + \frac{1}{r_{5s}} + \frac{4}{r_{5r}} \right) + \left(\frac{1}{r_{6a}} + \frac{1}{r_{6s}} + \frac{4}{r_{6r}} \right) \right| \delta b_1 b_2 z_3 a_4 \delta a_5 s_6 d\tau$$

$$= \left(a \left| \frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{1s}} + \frac{4}{r_{1r}} \right| \delta b \right) S^3 + \left(b \left| \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{2s}} + \frac{4}{r_{2r}} \right| b \right) S^4 +$$

$$+ \left(s \left| \frac{1}{r_{3a}} + \frac{1}{r_{3s}} + \frac{4}{r_{3r}} \right| z \right) S^3 + \left(\delta b \left| \frac{1}{r_{4a}} + \frac{1}{r_{4s}} + \frac{4}{r_{4r}} \right| a \right) S^3 +$$

$$+ \left(\delta a \left| \frac{1}{r_{5a}} + \frac{1}{r_{5s}} + \frac{4}{r_{5r}} \right| \delta a \right) S^4 + \left(s \left| \frac{1}{r_{6a}} + \frac{1}{r_{6s}} + \frac{4}{r_{6r}} \right| z \right) S^3$$

Si nos fijamos en el primer término de la expresión anterior

$$(a | \frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{1s}} + \frac{4}{r_{1b}} | s) S^3$$

vemos que esté suma de operadores que actúa sobre la misma función orbital esté multiplicado por el mismo factor S. Teniendo en cuenta esto en lugar de tabular por separado las integrales de atracción núcleo - electrón $(a | \frac{1}{r_{1a}} | s)$; $(a | \frac{1}{r_{1s}} | s)$; $(a | \frac{4}{r_{1b}} | s)$ se tabuló la suma de las mismas.

Si llamamos Γ_i al operador suma vemos que la expresión para las integrales del tipo II es idéntica a la de las integrales del tipo I.

$$(a | \Gamma_1 | b) S^3 + (b | \Gamma_2 | b) S^4 + (s | \Gamma_3 | z) S^3 + (sb | \Gamma_4 | a) S^3 + (sa | \Gamma_5 | sa) S^4 + (s | \Gamma_6 | z) S^3$$

Para las integrales del tipo III hallamos

$$\int (a_1 b_2 s_3 \sigma b_4 \sigma a_5 z_6 | \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{15}} + \frac{1}{r_{16}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{24}} + \frac{1}{r_{25}} + \frac{1}{r_{26}} + \frac{1}{r_{34}} + \frac{1}{r_{35}} + \frac{1}{r_{36}} + \frac{1}{r_{45}} + \frac{1}{r_{46}} + \frac{1}{r_{56}} | \sigma b_1 b_2 z_3 a_4 \sigma a_5 s_6 d\tau$$

$$= (ab | \frac{1}{r_{12}} | \sigma b b) S^3 + (as | \frac{1}{r_{13}} | \sigma b z) S^2 + (az | \frac{1}{r_{56}} | \sigma a s) S^2$$

Uno de los parámetros que fijamos en el programa es el orden de recubrimiento (λ_1). En general vamos a tener el producto de integrales de energía cinética, atracción núcleo - electrónica, repulsión electrónica o en el caso de repulsión nuclear una constante multiplicada por una integral de recubrimiento múltiple que hemos simbolizado por S^n .

n es el número de integrales de recubrimiento. Una vez fijado el orden de recubrimiento sólo se incluirán las contribuciones de aquellos términos para los cuales n sea igual o menor que el orden fijado. Las integrales

básicas de energía cinética, atracción núcleo - electrón, repulsión electrónica e integrales de recubrimiento utilizadas son las calculadas por el Dr. Mario Giambiagi en su trabajo de Tesis "Estructura Electrónica del Fragmento Molecular CH₂".

En el apéndice II se analiza el funcionamiento del programa "Método de Ligaduras de Valencia" para el cálculo de los elementos de matriz (h_{ij} y S_{ij}).

3. CALCULO DE LOS ELEMENTOS DE MATRIZ h_{ij} y S_{ij}

Una vez calculados los elementos de matriz h_{ij} y las integrales de recubrimiento S_{ij}, resta calcular los elementos de matriz H_{ij} y S_{ij} entre las funciones base.

Dicho cálculo se realiza en un programa auxiliar (denominado Normalización) cuyo texto figura en el apéndice III.

Analizaremos el funcionamiento del mismo. Se entran como datos los elementos h_{ij} y S_{ij} calculados en el programa "Método de Ligaduras de Valencia" y la expresión analítica de las funciones base utilizadas. Así la expresión analítica para ψ_A es

$$^3\psi_3 = 3 - 6 + 7 - 10$$

que se escribe como números enteros precedidos por el signo correspondiente.

El programa se realiza por las siguientes etapas

1º) Lee y almacena los elementos h_{ij} e S_{ij} en forma de matriz

h ₁₁	S ₁₁	h ₁₂	S ₁₂	h _{1n}	S _{1n}	
		h ₂₂	S ₂₂		h _{2n}	S _{2n}
					h _{nn}	S _{nn}

2º) Lee y almacena el número de términos y las expresiones analíticas de cada una de las funciones base.

3º) Lee los elementos s_{ij}, calcula $\frac{1}{\sqrt{S_{ij}}}$ y forma la siguiente matriz (llamemos S'_{ij} = $\frac{1}{\sqrt{S_{ij}}}$)

$$\begin{array}{cc}
 S'_{11} & S'_{11} \\
 S'_{11} & S'_{22} \\
 & S'_{22} & S'_{22} \\
 & & S'_{11} & S'_{nn} \\
 & & S'_{22} & S'_{nn} \\
 & & & S'_{nn} & S'_{nn}
 \end{array}$$

4°) Indiquemos con H_{IJ} y S_{IJ} los elementos de matriz entre funciones base ψ_γ con h_{ij} y s_{ij} los correspondientes a las funciones producto antisimetrizado .

El cálculo de un dado H_{IJ} e S_{IJ} implica el cálculo de expresiones del tipo

$$\begin{aligned}
 H_{IJ} &= \sum h_{ij} \\
 S_{IJ} &= \sum s_{ij}
 \end{aligned}$$

Las funciones producto antisimetrizados no están normalizadas. La expresión de los elementos H_{IJ} y S_{IJ} normalizados es la siguiente

$$\begin{aligned}
 H'_{IJ} &= \sum \frac{1}{\sqrt{s_{ii}}} \frac{1}{\sqrt{s_{jj}}} h_{ij} = \sum s'_{ii} s'_{jj} h_{ij} \\
 S'_{IJ} &= \sum \frac{1}{\sqrt{s_{ii}}} \frac{1}{\sqrt{s_{jj}}} s_{ij} = \sum s'_{ii} s'_{jj} s_{ij}
 \end{aligned}$$

con prima indicamos los elementos ya normalizados.

El programa calcula y suma los distintos términos involucrados en cada H_{IJ} y S_{IJ} .

5°) Los resultados se imprimen de la siguiente manera

I	J	H_{IJ}	S_{IJ}
Para el caso del triplete 3B_1			
1	1	H_{11}	S_{11}
1	2	H_{12}	S_{12}
1	3	H_{13}	S_{13}
2	2	H_{22}	S_{22}
2	3	H_{23}	S_{23}
3	3	H_{33}	S_{33}

4. AUTOVALORES Y AUTOVECTORES

Para completar el cálculo es necesario hallar los autovalores y autovectores de los correspondientes determinantes seculares.

Los determinantes de orden mayor que 2 se han resuelto utilizando un programa de Biblioteca en Autocode, Programa-511, que da los autovalores y autovectores de una matriz real.

El determinante secular para el caso del triplete 3B_1 que se debe resolver es

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E S_{11} & H_{12} - E S_{12} & H_{13} - E S_{13} \\ H_{12} - E S_{12} & H_{22} - E S_{22} & H_{23} - E S_{23} \\ H_{13} - E S_{13} & H_{23} - E S_{23} & H_{33} - E S_{33} \end{vmatrix} = 0$$

Utilizando el Programa - 511 hallamos las tres raíces E_1 , E_2 y E_3 y los autovectores ${}^0_{11}$, ${}^0_{12}$, ${}^0_{13}$, ${}^0_{21}$, ${}^0_{22}$, ${}^0_{23}$, ${}^0_{31}$, ${}^0_{32}$, ${}^0_{33}$ correspondientes a cada uno de los autovalores E .

IV

ANALISIS DE RESULTADOS

Del estudio realizado sobre el radical metileno es posible obtener cierta información sobre la estructura y forma geométrica del mismo principalmente en el estado triplete de más baja energía.

Analizaremos los resultados obtenidos para el triplete de simetría 3B_1 . De la resolución del determinante de orden tres (cuadro 6) resultante para el estado 3B_1 se obtienen tres raíces, E_1 , E_2 y E_3 . En el cuadro aparecen los autovalores y autovectores hallados en la resolución del determinante de orden tres para el triplete (3B_1). Dichos valores se obtuvieron a partir de un Programa de Biblioteca, el Programa-511, que de los autovalores y autovectores de una matriz real.

En primer lugar (a) aparecen los resultados en el caso en que se tuvo en cuenta el recubrimiento de los orbitales de un electrón ($x_1 = 6$) y los que figuran en segundo lugar son los resultados (b) obtenidos considerando ortogonales a dichos orbitales ($x_1 = 0$). En el gráfico I, se muestra la variación de la energía con el ángulo de valencia para E_1 y E_2 . La diferencia entre ambos estados es del orden de 20 eV. El cálculo se realizó teniendo en cuenta la no ortogonalidad de las funciones orbitales atómicas correspondientes a los distintos átomos ($x_1 = 6$). En el cuadro 8 figuran las funciones de onda totales halladas para el estado 3B_1 correspondientes a las energías E_1 y E_2 ; las funciones ψ_1 , ψ_2 y ψ_3 no son ortogonales, de ahí que la suma de los cuadrados de los autovectores no de la unidad. No obstante, el valor de los mismos dan una idea del peso relativo de las distintas estructuras canónicas consideradas. Para 120° el mayor peso relativo (a), la función de onda total se debe a la estructura canónica A, en la cual las uniones están localizadas en las direcciones CH_a y CH_b . En segundo lugar contribuyen las estructuras canónicas B y C. Esto indica que los orbitales del C que forman las uniones con los orbitales 1s del H son híbridos constituidos por los orbitales $2p_x$, $2p_y$ y $2s$ del C, muy ligeramente delocalizados (peso de las estructuras D y E). No obstante, para 140° se altera

el orden. El mayor peso sigue correspondiendo a la estructura canónica A; las estructuras canónicas que contribuyen en segundo lugar son las estructuras D y E. Nuevamente, esto indica que existen híbridos del C constituidos por los orbitales 2s, 2px, 2py del C, pero los mismos no estarían localizados en las direcciones CH_a , CH_b ya que las estructuras canónicas D y E corresponden a "uniones cruzadas".

Para 160° el mayor peso relativo corresponde a las estructuras D y E y con peso un poco menor le sigue la estructura A. El tipo de uniones no diferirá mucho del de las de 140° . En el gráfico II aparecen los mismos resultados pero considerando a los orbitales de un electrón ortogonales entre sí.

La diferencia de energía entre las dos primeras raíces se hace mucho menor al aumentar el ángulo de valencia, siendo para 160° de aprox. 4,6 eV.

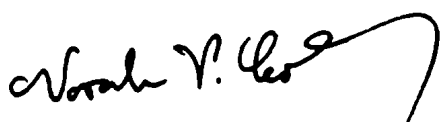
Si se compara la variación de la energía con el ángulo considerado en primer lugar de los orbitales de 1 electrón no ortogonales y en segundo lugar, ortogonales, se puede ver que

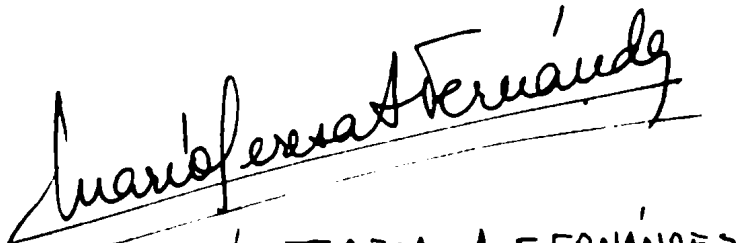
- i) la energía total del sistema de seis electrones considerado, disminuye en 3,82 eV para 120° , 3,75 eV para 140° y 3,02 eV para 160° al introducir la ortogonalidad de los orbitales de un electrón.
- ii) la energía total del sistema es mínima en el primer caso para un ángulo de aproximadamente 120° y para un ángulo de 160° ó mayor en el segundo caso

Del cuadro (9) se puede ver que el peso relativo de las estructuras canónicas no es el mismo en el caso de considerar los orbitales de 1 electrón ortogonales o no. Lo que si podemos observar es que para el ángulo para el cual la energía total es menor, el peso relativo de las estructuras, es mayor para la estructura canónica A y le siguen en orden de magnitud las estructuras B y C. O sea, que para el ángulo para el cual la energía total del sistema es menor, en ambos casos el tipo de uniones existentes entre los H y el C serían localizadas en las direcciones CH_a y CH_b , y los orbitales del C que se unen a los orbitales de los H serían híbridos construidos a partir de los orbitales 2s, 2px y 2py del C. Estas uniones se irán delocalizando a medida que la

energía del sistema aumenta. En los gráficos I y II aparece también el valor hallado para la energía total del sistema en el caso de considerar nula la contribución a la misma de las integrales de 3 centros. El cálculo se efectuó para un ángulo de 160°. El valor es intermedio entre los valores hallados para el caso de considerar orbitales de un electrón no ortogonales y ortogonales. En el gráfico I podemos observar que hasta aproximadamente una diferencia de 4,5 eV existe entre ambos valores.

En el gráfico III se hallan representados los niveles de energía para los estados estudiados. Los valores de energía graficados corresponden en cada caso para el ángulo de 140°. La energía más baja corresponde al estado triplete de simetría 3B_1 . No nos es posible concluir que este sea el estado fundamental, ya que aún nos queda por calcular la energía del singulete resultante de la consideración de las estructuras pseudo-iónicas. El singulete de energía más baja que nosotros hallamos pertenece a una simetría 1A_2 . Este estado no aparece en los trabajos anteriores. El que sí aparece como segundo estado excitado es el singulete correspondiente a una simetría 1B_1 . En nuestro trabajo este estado sólo difiere del 1A_2 en solo 0,3 eV. La diferencia en energía entre los estados 3B_1 y 1A_2 , y 3B_1 y 1B_1 es de 4,6 eV y 4,9 eV respectivamente. Estos resultados nos permite concluir que, (i) es completamente injustificado no considerar los recubrimientos entre los orbitales de un electrón. No sólo varía en forma apreciable la magnitud de la energía, sino también la estructura geométrica del sistema en estudio; (ii) es importante contar con valores exactos para las integrales tri-céntricas, ya que la contribución de las mismas a la energía total del sistema es muy grande; (iii) admitiendo que el estado fundamental del radical metileno es el estado triplete más bajo de simetría 3B_1 , podemos afirmar que la estructura geométrica del mismo no es lineal.


 NORAH V. COHAN


 MARÍA TERESA A. FERNÁNDEZ

CUADRO 1: Integrales de recubrimiento

Int. \ Ang.	120°	140°	160°
Sab	0,248665	0,205590	0,182456
Sb _{0b}		0,474820	
Sb _{6a}	-0,237485	-0,283716	-0,446183
Sbs		0,577787	
S _{6b6a}	-0,499978	-0,766973	-0,939687

CUADRO 2: Distancias internucleares

Int. \ Ang.	120°	140°	160°
1/R	0,280306	0,256332	0,246497
4/e	1,942018	1,942018	1,942018

CUADRO 3: Integrales de energía cinética

Int. \ Ang.	120°	140°	160°
(a Δ' a)		0,500000	
(s Δ' s)		0,421550	
(6b Δ' 6b)		1,254050	
(6b Δ' 6a)	-0,631997	-0,968228	-1,167611

Int. \ Ang.	120°	140°	160°
Integrales de dos centros			
(a Δ b)	0,004588	-0,001289	-0,003916
(a Δ' s)		0,119626	
(s Δ' b)	-0,123210	-0,158764	-0,231563
(a Δ' 6a)		0,246425	

CUADRO 4: Integrales de atracción núcleo-electrónica

Int. \ Ang.	120°	140°	160°
Integrales de un centro			
aa:	3,124722	3,103221	3,091560
ss:		4,111642	
6b6b:	4,190316	4,235740	4,275696
6b6a:	-2,145645	-3,287162	-4,032642
zz:		4,021726	
s6:	0,061704	0,028875	0,007443
Integrales de dos centros			
ab:	0,716738	0,582400	0,511678
as:	2,114433	2,108221	2,104852
a6:	-0,870938	-1,330414	-1,629464
s6a:	1,729910	1,730197	1,732172

CUADRO 5: Integrales de repulsión electrónica

Int. \ ANG.	120°	140°	160°
Integrales de un centre			
(aa aa)		0,625000	
(ss ss)		0,577617	
(ss 666)		0,127669	
(s6b s6a)	-0,288796	-0,442439	-0,542779
(ss 66a)	-0,063832	-0,097791	-0,119969
(666 666)		0,622336	
(666 66a)	-0,311164	-0,476692	-0,584801
(666 6a6a)	0,180725	0,378994	0,553453
(66a 66a)	0,572026	0,594614	0,614488
(6b2 6b2)		0,555258	
(6.66 22)		0,033539	
(6b2 6a2)	-0,277617	-0,425312	-0,521769
(66a 22)	-0,016769	-0,025690	-0,031516
Integrales de dos centros			
a) coulombianas			
(ab ab)	0,275166	0,255278	0,244279
(a6 a6)	0,413599	0,432936	0,449945
(b6b b6b)		0,456661	
(a6b a6a)	-0,228321	-0,349792	-0,429119
(a6b as)	-0,057635	-0,088298	-0,108319
(b6b bs)		0,115271	
(as as)		0,418386	
(az az)		0,399247	
b) de intercambio			
(ab ba)	0,028132	0,018668	0,014442
(a6 6a)	0,065474	0,118013	0,164228
(a6 6a)	-0,091236	-0,139778	-0,171472
(a6 sa)	-0,084907	-0,130081	-0,159576
(a6a 6a)		0,182476	
(a6a ss)		0,169817	
(as ss)		0,182572	
(az za)		0,026477	

Ang. Int.	120°	140°	160°
c) iónicas			
(aa ab)	0,106891	0,084948	0,073693
(aa ab)	-0,161078	-0,246761	-0,302735
(aa ab)		0,322164	
(aa ab)		0,306839	
(bb ba)	-0,120764	-0,188256	-0,234586
(bb ba)	0,070503	0,151496	0,222752
(bb ba)	0,061323	0,075673	0,084537
(bb ba)	0,225964	0,237134	0,267000
(bb ba)	-0,125438	-0,192174	-0,235758
(bb ba)	-0,044412	-0,068040	-0,083459
(bb ba)	0,295012	0,300312	0,304994
(bb ba)	-0,153400	-0,235012	-0,288310
(bb ba)	-0,024797	-0,037990	-0,048603
(bb ba)	0,049596	0,049596	0,049596
(ba ab)		0,250888	
(ba ab)		0,088827	
(ba ab)		0,306814	
(ba ab)		0,228349	
(ba ab)	-0,114365	-0,175212	-0,214940
(ba ab)		0,228734	
(zz zz)	-0,005190	-0,007950	-0,009754
(zz zz)		0,052156	
(zz zz)		0,010380	
(zb za)	-0,108826	-0,166727	-0,204530
(zb za)		0,217657	
Integrales de tres centros			
(aa bbb)	-0,026765	-0,033528	-0,036276
(aa bbb)	0,052259	0,043191	0,038459
(aa bbb)	0,062389	0,050988	0,044958
(bbb bba)	-0,086869	-0,129472	-0,156374
(bbb bba)	0,168631	0,166205	0,165813
(bb ba)	0,200363	0,194617	0,191440
(ab bba)	-0,050424	-0,076812	-0,094095
(ab bba)	0,098219	0,098825	0,099724
(ab bba)	0,117029	0,116328	0,116156
(ab bba)	-0,050424	-0,076812	-0,094095
(ab bba)	-0,039251	-0,089731	-0,109367
(ab bba)	0,141009	0,139349	0,138431
(ba bbb)	0,108201	0,091442	0,082499
(sa sb)	0,104038	0,086012	0,076329
(za zb)	0,099279	0,088077	0,078637
(ba bba)	0,026932	0,060012	0,088800
(ba bba)	-0,056775	-0,071911	-0,078827

FOA-BA

CUADRO 6. Resolución del determinante de 3x3.Triplete 3B_4

Sz = 1.

x1 = 6

120°E1(u.a.) = -6,8896

c11 = 0,5891
 c12 = -0,3547
 c13 = -0,2802

E2(u.a.) = -6,1504

c21 = 0,9411
 c22 = 0,3321
 c23 = 0,1786

E3(u.a.) = -5,8187

c31 = -0,1196
 c32 = -0,1752
 c33 = 0,1468

140°E1(u.a.) = -6,8861

c11 = 0,6313
 c12 = -0,3353
 c13 = -0,4991

E2(u.a.) = -6,0904

c21 = 0,9497
 c22 = 0,3821
 c23 = 0,0777

E3(u.a.) = -5,8756

c31 = -0,2383
 c32 = -0,3268
 c33 = 0,2670

160°E1(u.a.) = -6,8604

c11 = 0,6805
 c12 = -0,2973
 c13 = -0,7466

E2(u.a.) = -6,0302

c21 = 0,9642
 c22 = 0,3876
 c23 = 0,0026

E3(u.a.) = -5,9305

c31 = -0,2462
 c32 = -0,3019
 c33 = 0,2281

$$x_1 = 0$$

$$120^\circ E_1(\text{u.a.}) = -7,0296$$

$$\begin{aligned} c_{11} &= 0,2388 \\ c_{12} &= 0,3463 \\ c_{13} &= -0,3172 \end{aligned}$$

$$E_2(\text{u.a.}) = -6,6871$$

$$\begin{aligned} c_{21} &= 0,9268 \\ c_{22} &= 0,3438 \\ c_{23} &= 0,2038 \end{aligned}$$

$$E_3(\text{u.a.}) = -6,5684$$

$$\begin{aligned} c_{31} &= -1,1408 \\ c_{32} &= 2,3587 \\ c_{33} &= -0,3456 \end{aligned}$$

$$140^\circ E_1(\text{u.a.}) = -7,0236$$

$$\begin{aligned} c_{11} &= -0,9153 \\ c_{12} &= -0,6136 \\ c_{13} &= 0,5826 \end{aligned}$$

$$E_2(\text{u.a.}) = -6,8439$$

$$\begin{aligned} c_{21} &= 0,6826 \\ c_{22} &= 0,3867 \\ c_{23} &= 0,8722 \end{aligned}$$

$$E_3(\text{u.a.}) = -6,6917$$

$$\begin{aligned} c_{31} &= 0,4643 \\ c_{32} &= -0,9942 \\ c_{33} &= 0,7969 \end{aligned}$$

$$160^\circ E_1(\text{u.a.}) = -7,1549$$

$$\begin{aligned} c_{11} &= 0,9398 \\ c_{12} &= 0,6740 \\ c_{13} &= -0,3305 \end{aligned}$$

$$E_2(\text{u.a.}) = -7,0035$$

$$\begin{aligned} c_{21} &= 0,1768 \\ c_{22} &= -0,4091 \\ c_{23} &= -0,8006 \end{aligned}$$

$$E_3(\text{u.a.}) = -6,6477$$

$$\begin{aligned} c_{31} &= 0,1343 \\ c_{32} &= -1,7595 \\ c_{33} &= 1,7400 \end{aligned}$$

CUADRO 8. Funciones de onda total. /Triplete. 3B_1 $x_1=6$

$$120^\circ \Psi(E1) = 0,5691 \Psi_1 - 0,3574 \Psi_2 - 0,2802 \Psi_3$$
$$\Psi(E2) = 0,9411 \Psi_1 + 0,3321 \Psi_2 + 0,1766 \Psi_3$$

$$140^\circ \Psi(E1) = 0,6313 \Psi_1 - 0,3353 \Psi_2 - 0,4991 \Psi_3$$
$$\Psi(E2) = 0,9497 \Psi_1 + 0,3821 \Psi_2 + 0,0777 \Psi_3$$

$$160^\circ \Psi(E1) = 0,6805 \Psi_1 - 0,2973 \Psi_2 - 0,7465 \Psi_3$$
$$\Psi(E2) = 0,9642 \Psi_1 + 0,3876 \Psi_2 + 0,0260 \Psi_3$$

CUADRO 9. Funciones de onda total. Triplete 3B_1 $x_1=0$.

$$120^\circ \Psi(E1) = 0,2388 \Psi_1 + 0,3463 \Psi_2 - 0,3172 \Psi_3$$
$$\Psi(E2) = 0,9268 \Psi_1 + 0,3458 \Psi_2 + 0,2038 \Psi_3$$

$$140^\circ \Psi(E1) = -0,9153 \Psi_1 - 0,8136 \Psi_2 + 0,5826 \Psi_3$$
$$\Psi(E2) = 0,6826 \Psi_1 + 0,3867 \Psi_2 + 0,8722 \Psi_3$$

$$160^\circ \Psi(E1) = 0,9398 \Psi_1 + 0,6740 \Psi_2 - 0,3305 \Psi_3$$
$$\Psi(E2) = 0,1768 \Psi_1 - 0,4091 \Psi_2 + 0,8008 \Psi_3$$

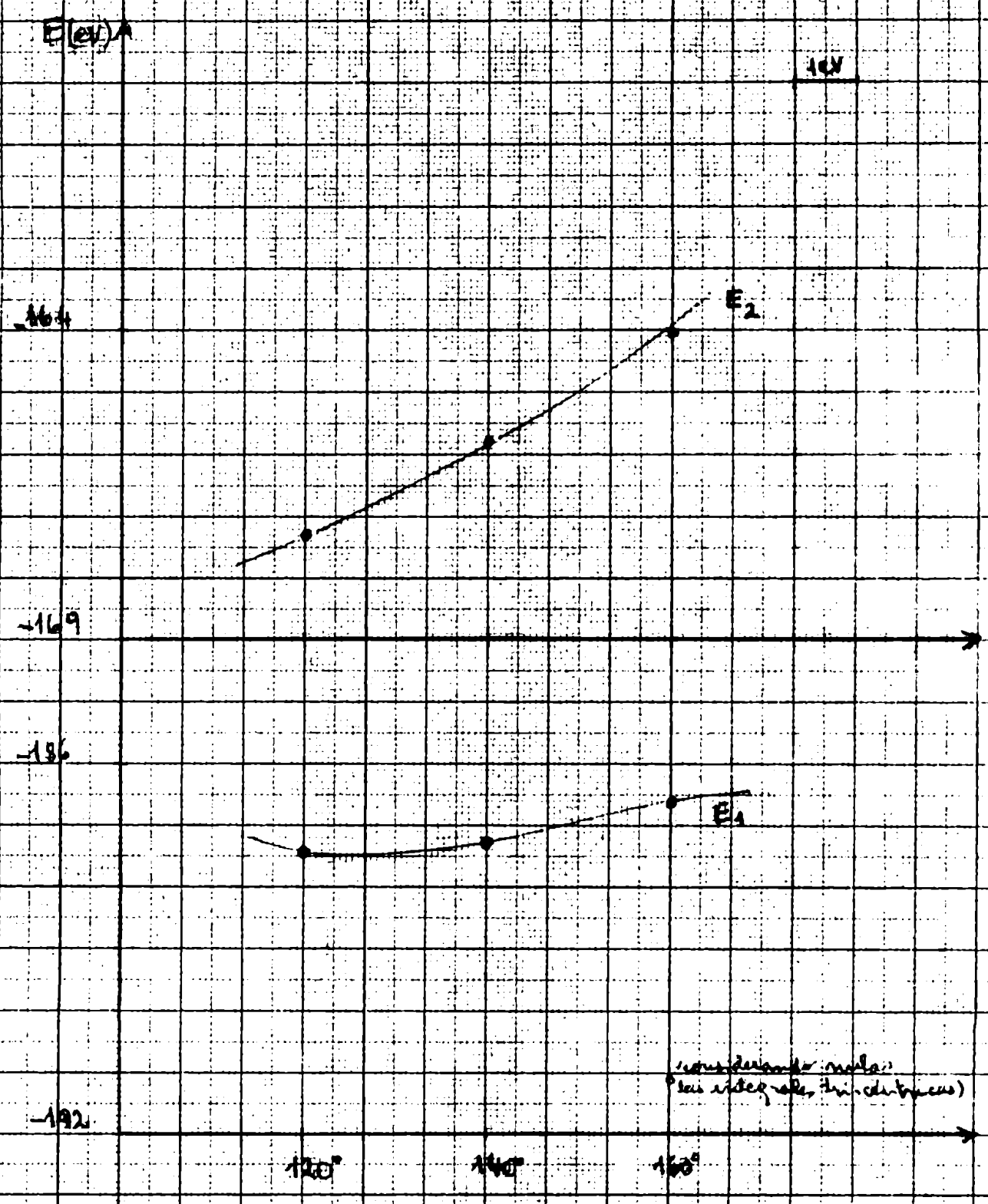
CUADRO 7. Resultados para el triplete. 3B_1

En. \ Ang.	120°	140°	160°
			$x_1 = 8$
E. total (u.a.)			
E1	-6,8896	-6,8861	-6,8604
E2	-6,1504	-6,0904	-6,0302
(ev.)			
E1	-187,42	-187,33	-186,63
E2	-167,32	-165,79	-164,05
			$x_1 = 0$
E. total (u.a.)			
E1	-7,0296	-7,0236	-7,1549
E2	-6,6871	-6,8439	-7,0035
(ev.)			
E1	-191,24	-191,08	-191,65
E2	-181,92	-186,19	-190,53

CUADRO 10. Valores de la energía total para varios estados.

Estado	Energía total		Angulo
	(u.a.)	(ev.)	
3B_1 Sz=1	-6,8861	-187,33	140°
3B_1 Sz=0	-6,8445	-186,20	140°
1A_2	-6,7205	-182,63	140°
4B_1	-6,7075	-182,48	140°
3A_2 Sz=0	-6,6743	-181,57	140°
3A_2 Sz=1	-6,2857	-171,00	140°

GRÁFICO I. Energía del estado triplete 3B_1 XFG



considerando nudo:
(los otros nudo, tri. distribuc.)

GRÁFICO II Energía del estado tripleto B_1 $v=0$

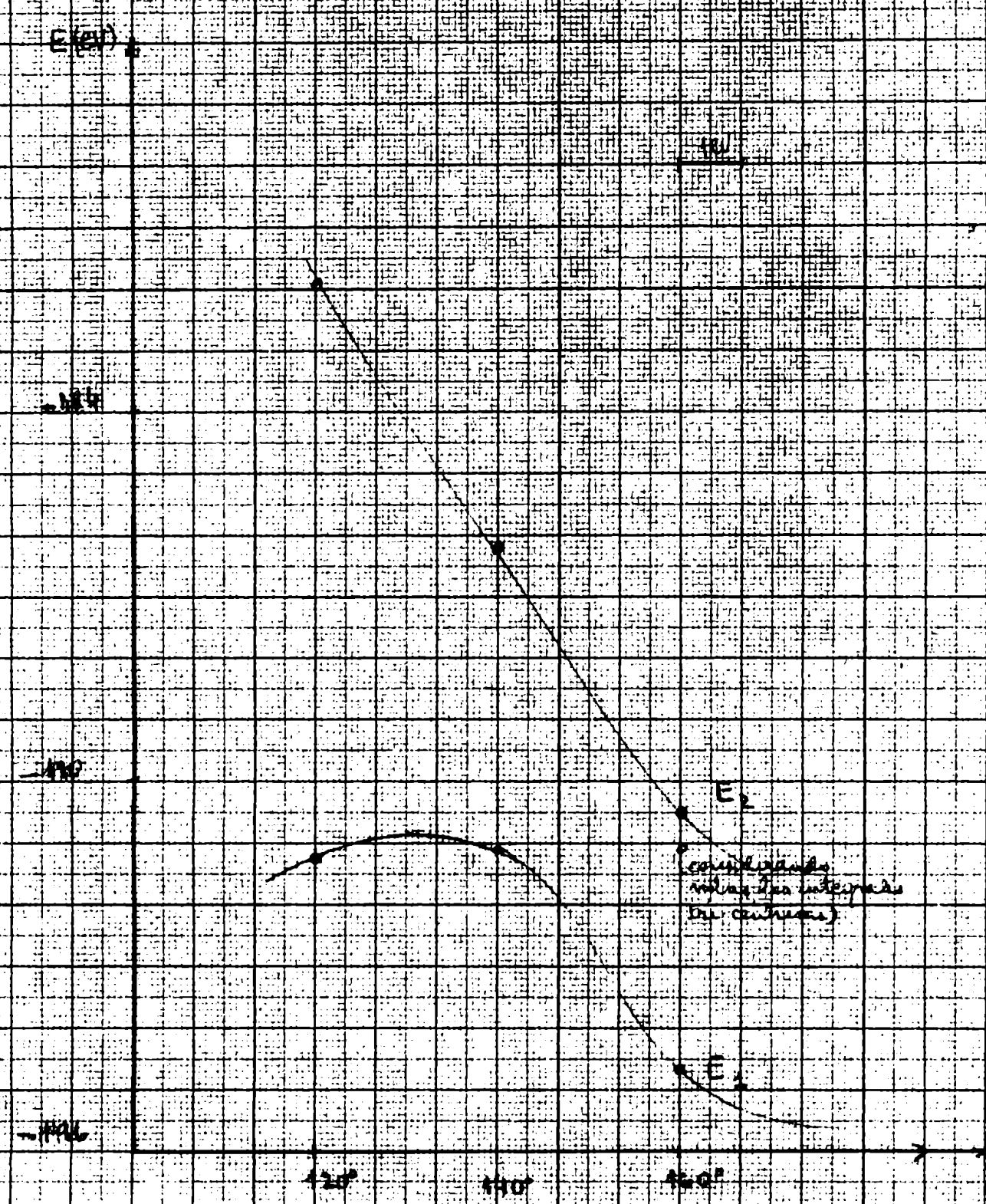
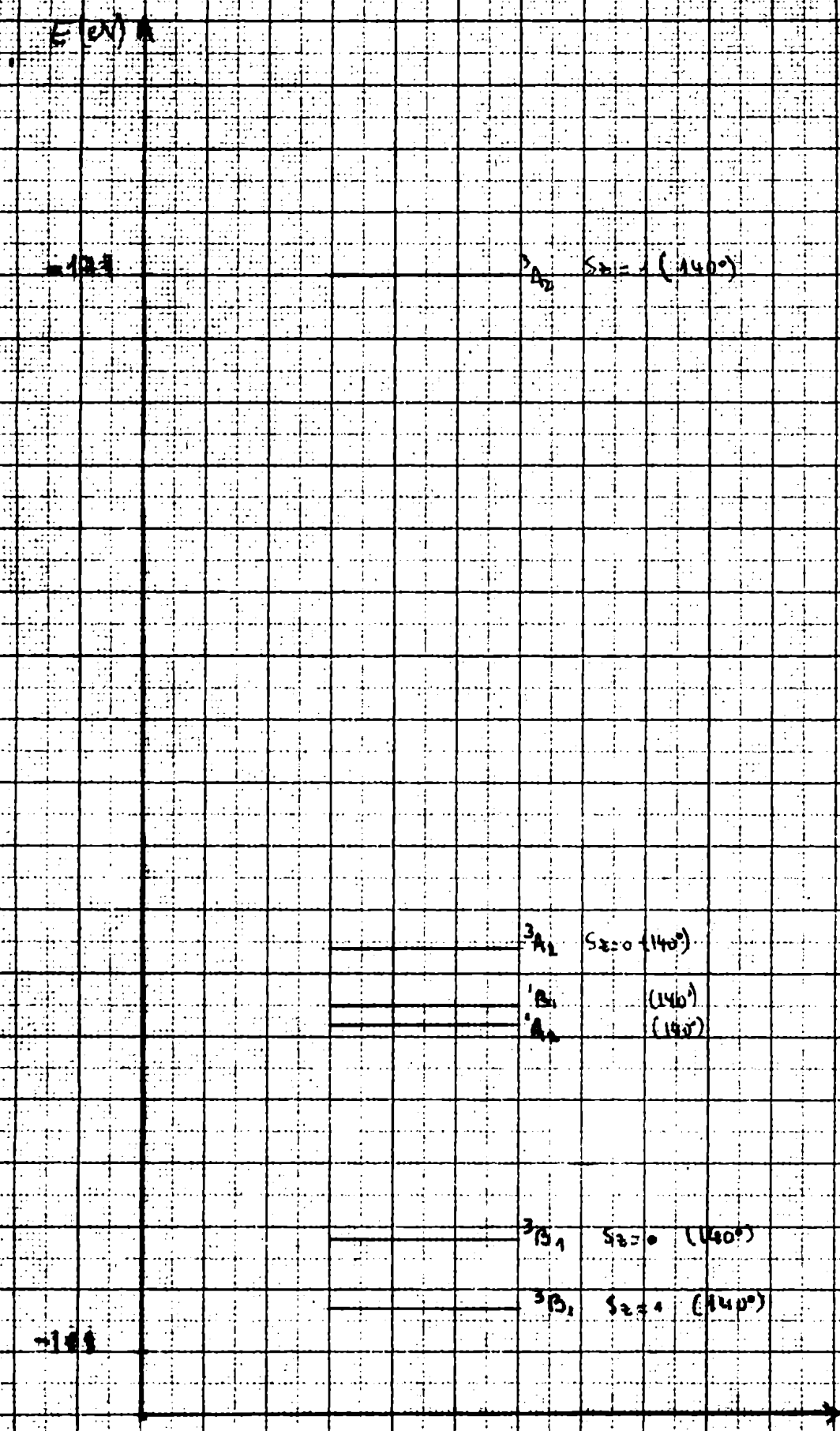


GRAFICO III. Valores de energía para varios estados



APÉNDICE I

C1
B1

- x1 = 6
- x2 = 6
- x3 = 8
- x4 = 14
- x5 = 18
- x6 = 15
- x7 = 15
- x8 = 15
- x9 = 56
- x10 = 26
- x11 = 3
- x12 = 20

- 106 x3
- 016 6.0
- 106 x4
- 016 6.0 +
- 108 x5
- 016 6.1
- 106 4
- 104 2
- 204 6.0 (1
- 327 0
- 330 1
- 216 8.2
- 204 6.0
- 330 1
- 216 6.2 +
- 134 2
- 134 1
- 090 v1
- 104 2
- 106 2
- 103 0
- 013 1v16
- 300 31
- 276 6.0 (2
- 290 v3
- 003 1v16
- 123 1
- 013 1v16
- 320 32
- 590 v2
- 200 1v16 (3
- 214 8.5
- 134 1
- 136 1
- 090 -3v2
- 104 0
- 101 2* (4
- 590 v11A
- 214 7.2
- 074 6.2
- 184 v4

104 0
 101 2* (5
 590 v119
 414 16.2
 074 6.2+
 184 v5
 104 0
 101 2* (6
 590 v118
 214 8.2
 074 6.3
 184 v6
 104 0
 101 2* (7
 590 v119
 414 18.2
 074 6.3+
 184 v7
 104 0
 101 2* (8
 590 v118
 214 9.2
 074 6.4
 184 v8
 104 0
 101 2* (9
 590 v119
 414 20.2
 074 6.4+
 184 v9
 590 500
 590 7
 104 0
 694 201 (10
 694 18
 074 6.5
 184 v10
 590 507
 590 8
 104 0
 674 204 (11
 694 18
 074 6.5+
 184 v11
 670 506
 690 9
 104 0
 674 507 (12
 694 20
 074 6.6
 184 v12
 104 v11
 134 1
 014 1v16
 104 0
 101 2* (13
 590 v119
 414 16.2
 074 1v16
 184 v13
 400 0
 104 1
 424 16.0 (14
 174 v11
 184 v14
 410 16.0

187
 188 12
 189 212
 190 6
 191 12
 192 1
 193 12
 194 1+12
 195 1+12 (15)
 196 1
 197 12
 198 1+12
 199 1+12
 200 1
 201 12
 202 1+12
 203 12
 204 12 (16)
 205 1
 206 12

20
 10

1 12
 11 12
 12 12 +
 13 12
 14 12
 15 12 +
 16 12
 17 12
 18 12
 19 12
 20 12
 21 12
 22 12
 23 12 +
 24 12
 25 12
 26 12
 27 12
 28 12
 29 12
 30 12
 31 12
 32 12
 33 12
 34 12
 35 12
 36 12
 37 12
 38 12
 39 12
 40 12
 41 12
 42 12
 43 12
 44 12
 45 12
 46 12
 47 12
 48 12
 49 12
 50 12

200 1v04 (3)
 214 7.8
 134 1
 138 1
 090 -3v2
 104 0
 101 2* (4)
 590 v11a
 214 8.2
 074 7.3
 184 v4
 104 0
 674 211 (5)
 694 8
 074 7.8
 184 v5
 104 0
 101 2* (6)
 590 v119
 414 16.2
 074 7.3+
 184 v6
 104 0
 674 321 (7)
 694 16
 074 7.8
 184 v7
 104 0
 101 2* (8)
 590 v118
 214 8.2
 074 7.4
 184 v8
 104 0
 674 271 (9)
 694 8
 074 7.8+
 184 v9
 104 0
 101 2* (10)
 590 v119
 414 16.2
 074 7.4+
 184 v10
 104 0
 674 241 (11)
 694 16
 074 7.8+
 184 v11
 104 0
 101 2* (12)
 590 v118
 214 8.2
 074 7.5
 184 v12
 104 0
 674 251 (13)
 694 8
 074 7.9
 184 v13
 104 0
 101 2* (14)
 590 v119
 414 16.2
 074 7.5+
 184 v14

104 0
 674 231 (15)
 694 16
 074 7.9
 184 v15
 104 0
 101 2* (16)
 590 v118
 214 8.2
 074 7.6
 184 v15
 104 0
 674 271 (17)
 694 0
 674 7.9+
 184 v17
 104 0
 101 2* (18)
 590 v119
 414 16.2
 074 7.6+
 184 v18
 104 0
 674 281 (19)
 694 16
 074 7.9+
 184 v19
 104 0
 101 2* (20)
 590 v118
 214 8.2
 074 7.7
 184 v20
 104 0
 674 291 (21)
 694 0
 074 7.10
 184 v21
 104 0
 101 2* (22)
 590 v119
 414 16.2
 074 7.7+
 184 v22
 104 0
 674 301 (23)
 694 16
 074 7.10
 184 v23
 670 312
 690 7
 590 2v24 (24)
 570 0
 Av/3

03
 03

106 0
 016 0.40
 106 x2 (1
 126 x2
 136 1
 016 4+v32

*
 100 y²
 101 2y²
 102 4+y²
 103 y²
 104 y²
 105 y²
 106 y²
 107 4+y²
 108 y²
 109
 110
 111
 112 1+y²
 01 2+y²
 113 4+y²
 114 2+y²
 115 *
 116
 117
 118 2+y²
 119 y²
 120 y²
 121
 122
 123
 124
 125
 126
 127
 128
 129
 130
 131
 132
 133
 134
 135
 136
 137
 138
 139
 140
 141
 142
 143
 144
 145
 146
 147
 148
 149
 150
 151
 152
 153
 154
 155
 156
 157
 158
 159
 160
 161
 162
 163
 164
 165
 166
 167
 168
 169
 170
 171
 172
 173
 174
 175
 176
 177
 178
 179
 180
 181
 182
 183
 184
 185
 186
 187
 188
 189
 190
 191
 192
 193
 194
 195
 196
 197
 198
 199
 200

105 0
 106 4
 590 2v9
 105 0
 106 2
 590 2v9
 102 0 (11)
 012 1v32
 590 v5
 =0v9 (12)
 =0v10
 =3v10
 =6v10
 =9v10
 =0v11
 106 x2
 126 x2
 136 2 (13)
 076 3v32
 080 4v13
 590 v14
 101 2*
 590 v/4
 101 2*
 590 v/6
 125 2 (14)
 106 x2
 126 x2
 136 2
 015 3v32
 076 3v32
 080 -2v19
 002 1+v32
 202 v18
 597 0
 105 2 (15)
 106 10
 101 2*
 590 v/5
 015 3v32
 122 1
 012 14v32
 590 v13
 105 2 (16)
 104 8
 590 2v15
 105 2
 106 6
 590 2v15
 105 2
 106 4
 590 2v15
 102 0 (17)
 012 14v32
 590 v8
 =0v15 (18)
 =0v16
 =3v16
 =6v16
 =0v17
 106 x2
 126 x2
 136 2 (19)
 076 3v32
 080 4v19
 590 v20

101 2*
 590 v/4
 101 2*
 590 v/6
 125 2 (20)
 122 x2
 122 x2
 122 2
 015 3v32
 022 3v32
 020 -2v25
 022 2v32
 022 v24
 590 0
 125 4 (21)
 122 10
 101 2*
 590 v/5
 015 3v32
 122 1
 012 2v32
 590 v19
 101 4 (22)
 122 2
 590 2v21
 125 4
 122 2
 590 2v21
 122 0 (23)
 012 2v32
 590 -3v15
 = 2v21 (24)
 = 2v22
 = 3v22
 = 2v22
 126 x2
 122 x2
 132 2 (25)
 022 2v22
 020 4v25
 590 v26
 101 2*
 590 v/4
 101 2*
 590 v/6
 125 2 (26)
 122 x2
 122 x2
 122 2
 015 3v32
 022 2v32
 020 -2v31
 022 2+v22
 202 v30
 590 0
 125 2 (27)
 122 0
 101 2*
 590 v/5
 015 3v32
 122 1
 012 2+v32
 590 v25
 125 6 (28)
 122 2
 122 2v27
 122 0 (29)

		+
W		
W		
17		
17		
17		
17		
17		
17		
17		
17		
17		
17		
17		

17		
17		
17		
17		
17		
17		
17		
17		
17		
17		

3	2+3	10
17	3	
17	2+3	10
17	3	
17	3	
17	3	
17	3	
17	3	
17	3	
17	3	
17	3	
17	3	
17	3	
17	3	
17	3	

17 3+3 / 2

136 2
 205 7.2 + (1
 265 8.2 +
 280 v2
 136 2
 090 v1
 003 4v32/3
 013 7.0
 124 1
 674 350
 690 7
 006 3+v32/3 (8
 591 0

04
 07

670 350
 690 6
 004 0.41
 674 350
 680 7
 104 x2
 124 x2
 134 2
 014 4v9
 104 -2
 124 2 (1
 204 7.2
 214 6.2 +
 004 4v9
 080 v1
 004 0.41
 674 350
 690 6
 200 7.0
 350 1
 280 v2
 400 v9
 410 31.30
 590 2v2
 400 2 (2
 410 31.30
 670 200
 680 7
 670 313
 680 8
 104 0
 674 201 (3
 684 16
 074 8.5
 184 v3
 105 x2
 125 x2
 135 2
 205 6.2 + (4
 265 6.2
 280 v5
 400 v9
 015 2v9 (5
 145 0
 415 12.2
 005 2v9
 135 2
 000

400 711
 400 11
 500 v/2
 100 x3 (2)
 100 x3
 170 2
 000 w7
 400 0
 500 v5
 200 7.2 (2)
 200 8.2
 200 v8
 200 7.1 +
 200 8.1 +
 200 7v
 500 2w1
 200 7.1 + (2)
 200 8.
 200 5v6
 200 7.2
 200 7.2 +
 200 2v7
 210 2v9
 10 0
 400 13.2
 200 2v9
 200 v1
 +1
 200 0
 10

10
 1 1
 1 x1
 100 1
 100 1007
 100 x1
 100 100
 200 10.
 1 2
 500 10.2
 100 v1
 100 v2
 410 31.31
 200 v12
 200
 410 31.4
 410 31.1
 200 10v2 0
 100 10.2
 200 v1
 1 1
 100 v1
 200 10.
 200 10.2
 200 v4
 100 1
 500 v1
 170 1
 200 v3
 400 0
 410 31.

410 31.2
 410 31.4
 410 31.16
 670 399
 690 31
 Av/12

49

104 x1
 106 x2
 136 1 (1
 090 3v1
 590 v3
 406 12.2
 490 2v2
 134 1 (2
 590 v1
 436 12.2
 436 12.2
 490 v1
 426 12.2
 426 12.2
 470 v9/7
 490 v1
 590 v2
 124 0 (3
 090 v11
 400 0
 410 31.4
 410 31.16
 102 0
 105 x2
 135 1 (4
 090 v5
 132 x2
 080 v/10
 400 0
 410 31.0
 410 31.2
 670 399
 690 31
 Av/12
 405 12.2 (5
 410 12.0
 106 x2
 136 1
 406 12.2
 415 12.2
 104 v1
 106 x2
 136 1
 136 1 (6
 090 3v6
 590 v8
 406 12.2
 490 2v7
 134 1 (7
 590 v6
 436 12.2
 436 12.2
 490 v10

486 12.0
 426 12.2
 430 v0/7
 490 v6
 590 v7
 124 0 (8
 090 4vP
 122 1
 590 v10
 400 12.2
 104 x2
 134 3
 014 1v12
 102 0
 506 12.4 (9
 073 1v12
 156 v9
 415 12.2
 590 2v10
 400 0 (10
 415 12.2
 405 12.2
 106 x2
 136 1
 412 12.2
 400 12.0
 415 12.2
 590 v4
 870 209 (11
 880 16
 400 31.32
 410 31.16
 500 16.0
 410 31.4
 590 -2v4 (12
 570 0

F10
 102 0
 870 203
 890 7
 104 0
 874 204 (1
 884 16
 074 R.5+
 184 v1
 106 x4
 126 x4
 016 7.1
 101 2*
 590 v/11
 122 1
 870 206
 890 7
 104 0
 874 207 (2
 884 16
 074 R.6
 184 v2
 106 x5
 126 x5
 016 7.1
 101 2*
 590 v/11

130
131

131

131 y²
 132 y²
 133 0
 134 0
 135 0 (1)
 136 v²
 137 0
 138 2v²
 139 2.0
 140 2.0
 141 v²
 142 2.1 +
 143 2.0 +
 144 v¹
 145 v⁴
 146 2.2 + (3)
 147 2.1
 148 v¹
 149 2.2
 150 2.2 +
 151 v¹
 152 1v² (4)
 153 0
 154 1.1
 155 1v²
 156 1v² (5)
 157 0
 158 12.1
 159 25.
 160 1v²
 161 0
 162 -1v¹
 163 0
 164 0
 165 25.0
 166 y²
 167 v⁶
 168 31.
 169
 170
 171

175
176

177 0.21
 178 3.
 179 9
 180 311
 181 30
 182 310
 183 0
 184 0
 185 0
 186 y²
 187 y²
 188 0

015	2v22	
016	2+v22	
076	2v22	
090	v11	
005	2v22	
125	2	
106	x2	
126	x2	
136	2	
015	2v22	
016	2+v22	
076	2v22	
090	v11	
670	399	
680	31	
132	1	
012	4v22	
400	26.2	
104	1	
424	26.2	(2)
074	4v22	
184	v2	
410	31.6	
400	27.2	
104	1	
424	27.2	(3)
074	4v22	
184	v3	
410	31.8	
400	28.2	
104	1	
424	28.2	(4)
074	4v22	
184	v4	
410	31.10	
400	29.2	
104	1	
424	29.2	(5)
074	4v22	
184	v5	
410	31.12	
104	0	
400	31.30	(6)
504	31.0	
414	31.0	
174	6	
184	v6	
400	31.30	
500	31.16	
410	31.16	
400	31.0	
430	31.2	
104	0	
424	31.4	(7)
174	4	
184	v7	
410	31.14	
004	0.40	
080	v8	
670	315	
690	31	
124	1	
014	0.40	
690	v9	

376 315 (8)
 380 16
 104 0
 404 16.0
 424 31.0
 414 31.0
 174 8
 184 3v8
 370 315
 390 31
 604 0.41 (9)
 134 1
 614 0.41
 380 v10

1v/15
 1v/7 (10)
 205 9.2 (11)
 210 9.0
 205 9.2 +
 210 9.0 +
 206 9.2
 210 9.1
 206 9.2 +
 210 9.1 +

145 0
 148 0
 405 30.2
 410 30.0
 408 30.2
 410 30.20
 400 v22
 415 30.2
 418 30.2
 415 3v22
 416 3+v22

104 x1
 108 x2
 133 1 (12)
 390 11v12
 124 0
 390 -1v13
 400 0

122 1
 412 26.0
 412 27.0
 412 28.0
 412 29.0
 500 10v21
 408 30.2
 491 15v12
 174 1
 590 v12
 478 30.2
 478 30.2
 490 4v12
 488 30.2
 486 30.2
 430 v22
 490 v12

590 13v12
 400 30.2
 104 2 (13)
 504 30.0
 174 x2
 184 1v13
 122 1
 412 26.0

124
 124
 2
 124
 134
 124 v12
 1
 124
 124 9.99
 124 1. +
 124 -1v15
 124 1
 124 v15
 124 1
 124 9.98
 124 2.99 +
 124 -1v13
 124 1
 124 v13
 124 1
 124 9.99 + (16)
 124 9.98
 124 -1v17
 1
 124 v17
 1
 124 9.99 + (17)
 124 9.98 +
 124 -1v19
 124 1
 124 v19
 124 1
 124 9.99
 124 9.98 +
 124 -1v18
 124 1
 124 v18
 124 1
 124 9.99 + (19)
 124 9.98
 124 -1v16
 124 1
 124 v16
 124 1
 124 9.99 + (19)
 124 9.98
 124 -1v14
 124 1
 124 v14
 124 1
 124 9.99 + (19)
 124 9.98
 124 -1v11
 124 1
 124 v11
 124 1
 124 9.99 + (19)
 124 9.98
 124 -1v9 13
 124 1 (21)
 124 9.99
 124 -1v8 12
 124 9.98
 124 9
 124 9v7
 124 9
 124 9v6
 124 -1v7 13
 124 9
 124 9v5
 124 -1v6 13
 124 9
 124 9v4
 124 -1v5 13

405 7v29
 408 7+729
 409 70.1
 415 70.2
 400 70.99
 418 70.9
 405 2v29
 406 2+729
 200 0.0
 215 0.2
 200 0.0+
 218 0.2+
 200 0.1
 218 0.2
 200 0.1+
 218 0.2+
 200 v1
 +) (29
 500
 570 0
 580 0
 0

513
 604
 604 011 (3
 604 10
 604 0.8
 604 v1
 604 1
 604 221
 604 17
 604 0.8
 604 v2
 100 x6
 100 x6
 100 x6
 100 x6
 101 24
 600 v/14
 600 10x10
 604 0
 674 231 (3
 684 10
 674 8.3+
 104 v3
 104 0
 674 241 (4
 684 17
 674 0.8+
 104 v4
 100 x7
 100 x7
 100 x7
 100 x7
 101 24
 600 v/14
 104 0
 674 251 (5
 684 10
 674 0.0

145 0.1+
 145 v1
 145 0 (3)
 145 0
 406 17.2
 502 18.0
 008 5v20/12
 208 v5
 502 0
 412 26.0 (4)
 400 0
 412 27.0
 412 26.0
 412 29.0
 590 10v20/12
 412 27.0 (11)
 400 0
 412 28.0
 412 28.0
 412 29.0
 590 10v21/12
 412 28.0 (12)
 400 0
 412 28.0
 412 27.0
 412 29.0
 502 10v21/12
 412 29.0 (13)
 400 0
 412 28.0
 412 27.0
 412 29.0
 50 10v21/12
 20v4 (5)
 = v11
 = v12
 = v13
 208 10.0+ (6)
 260 9.0
 280 v8
 208 10.2
 280 9.0+
 280 v8
 208 10.3
 280 9.1
 280 v7
 208 10.3+
 280 8.1+
 280 v1
 590 v3
 208 10.3+ (7)
 260 9.1
 280 v1
 208 10.3
 260 9.1+
 280 v1
 590 v3
 208 10.3 (8)
 260 9.0
 280 v9
 208 10.3+
 260 9.0+
 280 v1
 208 10.2
 280 9.1
 280 v10
 208 10.2+
 260 9.1+

897 v1
 898 v3
 899 11.5 +
 900 0.
 901 v1
 902 1.3
 903 0.1 +
 904 v1
 905 11.0
 906 0.1
 907 v1
 908 11.0 +
 909 0.1 +
 910 v1
 911 v1
 912 11.0 +
 913 0.1
 914 v1
 915 10.0
 916 0.1 +
 917 v1
 918 v3

919
 920

921
 922
 923
 924 31.11 (1)
 925 v
 926 0*
 927 v110
 928 1
 929 v1
 930 0.20
 931 1
 932 0.20
 933 v3

934
 935

936
 937
 938
 939 (3)



APENDICE II

C_1

R_1

1. Se fijan los parámetros

x_1 = orden de recubrimiento

x_2 = n° de electrones

x_3 = n° de integrales de recubrimiento

x_4 = n° de integrales de energía cinética

x_5 = n° de integrales de atracción núcleo - electrón

x_6 = n° de integrales de 1 centro

x_7 = " " 2 centros coulombicas

x_8 = " " " intercambio

x_9 = " " " iónicas

x_{10} = " " 3 centros

x_{11} = n° de núcleos

x_{12} = n° de funciones producto

2. Se forman parámetros para contar páginas y número de datos correspondientes a las integrales de 1 electrón.

3. Se leen tablas y nomenclaturas correspondientes a las integrales de 1 electrón y recubrimientos.

4. Se almacenan en la memoria grande dichos datos.

Se ocupan sectores 200 — 208 inclusive.

5. Se entran inversas de distancias (para el cálculo de E.R.M.)

Se almacenan en sector 209.

6. Los parámetros formados en (2) se almacenan en sector 313.

7. Se forma el parámetro igual al n° de pares de funciones antisimetrizadas a entrar y se coloca en el registro de la página 0 (0,42)

8. Se pasa a C_2 .

Se utilizan registros B

inclusive para el caso de 6 elementos.

En el sector 350 se almacene la función identidad.

Se utilizan los registros B

B_1 B_2 B_3 B_4 B_5 B_6 B_7 ó S_{ac}

R_3 227 instrucciones

R_4 16 "

R_5 16 "

R_6 16 "

Tiene 275 instrucciones.

C_4

R_7

1. Se transfiere a memoria rápida la función identidad.
2. Se transfiere a memoria rápida una de las permutaciones.
3. Formo el par $\psi_i \psi_j$ pasando la parte derecha de la página donde se halla la permutación a la parte izquierda de la página donde se halla la función identidad y se almacenan en memoria grande en los mismos sectores donde estaban las permutaciones correspondientes.
4. Se pone un + ó - 1 en el registro (31,30) según que la permutación en consideración sea par ó impar.
5. Se transfieren a memoria rápida nomenclatura y tabla de recubrimientos.
6. Se forma tabla de recubrimientos del par $\psi_i \psi_j$ formado.

Se almacena en sector 311

Se usan los registros

B_4 B_5 B_6 B_7

R_8

1. Se pone un 0 en registro B_2 al que se van sumando 1 cuando los recubrimientos analizados son $\neq 0$.

$B_1 B_3 B_4 B_6 B_7$ ó S_{2c}

Tiene 128 instrucciones

C_2

R_2

1. Se forman parámetros para contar páginas y número de datos correspondientes a las integrales de 2 electrones.
2. Se leen y almacenan las nomenclaturas y tablas correspondientes a los integrales de 2 electrones.
Se ocupan sectores 211 — 311 inclusive.
3. Los parámetros formados en (1) se almacenan en sector 312.
4. Se pasa a C_3

Se utilizan los registros B

$B_1 B_3 B_4 B_6 B_7$ ó S_{2c}

Tiene 155 instrucciones.

C_3

R_3

1. Se coloca un 0 en el registro (0,40).
2. Se entra un par de funciones antisimetrizadas.
3. Se coloca un 0 en el registro B_4 . En éste, se llevará la cuenta de las permutaciones útiles.
Ese número se colocará en el registro (0,41)
4. Se pone un 0 en 4 registros auxiliares para elección de caminos múltiples.
Se pone un 0 en un registro auxiliar para llevar cuenta si la permutación es par ó impar.
5. Se hacen todas las permutaciones de 6 elementos.

Por medio de R_4 se ordenan los registros

Por medio de R_5 se reordenan los registros

Por medio de R_6 se comparan los registros.

Las permutaciones útiles se almacenan a partir del sector 350 — 398

2. Se pone un 1 en registro B_4 al que se va restando un 1 cuando el recubrimiento analizado es $\neq 0$, $\neq 1$.
3. Se analizan los recubrimientos,
 - a) cuando hay dos nulos se pasa a C_5R_{12} para calcular integrales de 2 electrones (previamente se ponen 0 en los registros correspondientes a integrales de 1 electrón, repulsión nuclear y el recubrimiento),
 - b) cuando hay uno nulo se pasa a analizar si el orden de los recubrimientos es el fijado por x 1 para integrales de E.C. y E.A.N.E. (previamente se pone un 0 en los registros correspondientes a E.R.N. y a S).
 - c) cuando los recubrimientos son todos \neq de 0, se forma el producto de los mismos y se coloca en el registro (31.32).

R_9

1. Se analiza si el orden de los recubrimientos es el fijado por x 1 para E.R.N. Si lo es multiplica el contenido de (31,32) por las inversas de las distancias sumadas y lo coloca en el registro correspondiente a E.R.N. Coloca el contenido de (31,32) en el registro correspondiente a S.
2. Se analiza si el orden de los recubrimientos es el fijado por x 1 para integrales de E.C. y E.A.N.E.
 Si no es para ninguno de los electrones pasa a C_5R_{12} para cálculo de integrales de 2 electrones (previamente coloca 0 en los registros correspondientes a los términos de E.C. y E.A.N.E.
 Si lo es para alguno pasa a R_{10} .

R_{10}

1. Pone un 0 en B_2 para distinguir entre los términos de E.C. y E.A.N.E.
2. Transfiere a m. n. nomenclaturas y tablas de E.C. y pasa a R_{11} .
3. Transfiere a m. n. nomenclaturas y tablas de E.A.N.E. y pasa a R_{11} .

R_{11}

1. Identifica la integral
 - a) si la encuentra pone el resultado en un registro
 - b) si no la encuentra pone un 0 en ese registro.
2. Se suman las contribuciones de E.C. y E.A.N.E. y se colocan en los registros correspondientes.
Se utilizan los registros B

R_8	B_2	B_4	B_5	
R_9	B_2	B_4	B_5	B_6
R_{10}	B_1	B_2	B_4	B_6
R_{11}	B_1	B_2	B_5	B_6

Tiene 276 instrucciones

C_5

R_{12}

1. Transfiero a memoria rápida el par $\psi_i \psi_j$.
2. Transfiero a memoria rápida recubrimientos del par $\psi_i \psi_j$.
3. Transfiero a memoria rápida los parámetros de las integrales de 2 electrones
4. En B_2 pongo un cero al que iré sumando 1 para cada par de electrones considerado.
5. Fijo par de electrones a considerar
 - a) si aún no he considerado todo pase a ordenamiento de electrones
 - b) si ya he considerado todos sumo
 - i) la contribución de integrales de 1 centro y la coloco en registro correspondiente,
 - ii) la contribución de integrales de 2 centros coulombicos o intercambio e idem,
 - iii) la contribución de integrales de 2 centros iónicas o idem,
 - iv) la contribución de integrales de 3 centros e idem.

- v) multiplico por + ó - 1 según sea par ó impar la permutación,
vi) sumo las contribuciones de todas las energías y formo
energía total que coloco en el registro correspondiente.

6. Analizo el contenido de (0,40)

- a) si es 0 lo transfiero de página 31 a 6
b) si es \neq 0, transfiero a memoria rápida sector 315 y le sumo
contenidos de los registros uno a uno.

7. Analizo el contenido de (0,41)

- a) si es \neq 0 paso a C_4R_7 para hacer el mismo cálculo para otro
par $\psi_i \psi_j$.
b) si es = 0, termine con pares $\psi_i \psi_j$ correspondientes a un par
 $\psi_i \psi_j$ de funciones antisimetrizadas y paso a C_6R_{15} para imprimir.

8. Ordenamiento de electrones y de recubrimientos.

9. Analizo si el orden de recubrimientos es el fijado por x l.

- a) si lo es formo el producto de los recubrimientos,
b) si no lo es pongo un 0 en los registros correspondientes a las
contribuciones de integrales de 2 electrones para ese par de
electrones.

10. Clasificación de la integral de 1 centro, 2 centros coulombica e inter-
cambio, 2 centros iónica y 3 centros.

Se coloca en B_3 un 0 - para la integral de 1 centro

1 - "	"	2 centros coulombica e intercambio
2 - "	"	2 centros iónica
3 - "	"	3 centros

y se transfiere el control a R_{13} .

11. Reordenamiento de recubrimientos y de electrones.

R_{13}

1. Se transfieren a memoria rápida,

- a) nomenclaturas de integrales de 1 centro y tablas

- b) nomenclatura y tablas de las integrales de 2 centros coulombicas e intercambio,
- c) nomenclatura y tablas de las integrales de 2 centros iónicas,
- d) nomenclatura y tablas de las integrales de 3 centros.

2. Se coloca un 0 en el registro correspondiente a la integral que no se encontró.

R_{14}

1. Identificación de la integral en consideración,

- a) si la encuentra coloca el resultado en el registro correspondiente y transfiere control a R_{12} para reordenamiento.
- b) si no se encuentra pasa a R_{13} , para poner un 0 y transfiere control a R_{12} para reordenamiento.

Se utilizan los registros B

R_{12}	B_2	B_3	B_4	B_5	B_6	S_{ao}
R_{13}	B_1	B_2	B_4	B_6		
R_{14}	B_2	B_6	S_{ao}			

Tiene 419 instrucciones.

C_6

R_{15}

1. Se imprimen con Q_{10} (como n°'s largos) con 8 cifras los registros 31,14 y 31,16 que contienen la energía total y el recubrimiento total para un par $\psi_i \psi_j$.

2. Se analiza el contenido (0,42).

- a) si es \neq de 0 se pasa control a C_3 para hacer el mismo cálculo para otro par $\psi_i \psi_j$ de funciones antisimetrizadas.
- b) si es = 0, fin.

APPENDICE III

CHAPTER 0

$A \rightarrow 2$
 $C \rightarrow 6$
 $F \rightarrow 40$
 $B \rightarrow 32$
 $D \rightarrow 32$

READ(N)
 READ(M)
 $I = 1(1)N$
 $Z = 2N - 2I + 2$
 $B = 2NI - Z$
 $\Psi 10(B, Z)$
 REPEAT
 $Q = 0$
 $I = 1(1)M$
 READ(Q')
 $J = 1(1)Q'$
 $K = J + Q$
 READ(FK)
 REPEAT
 $Q = Q + Q'$
 $CI = Q'$
 REPEAT
 $I = 1(1)N$
 READ(BI)
 $BI = \Psi \text{SQRT}(BI)$
 $BI = \Psi \text{DIVIDE}(1, BI)$
 REPEAT
 $B = B + 2$
 $I = 1(1)N$
 $J = N - I + 1$
 $K = 1$
 $L = I(1)N$
 $DK = BIBL$
 $K = K + 1$
 REPEAT
 $H = B + NI - J$
 $\Psi 7(H) D1, J$
 REPEAT
 $L = 0$
 $I = 1(1)M$
 $L' = \Psi \text{INTPT}(CI)$
 $Q = L$
 $J = I(1)M$
 $M' = \Psi \text{INTPT}(CJ)$
 $H = 0$
 $G = 0$
 $O = 1(1)L'$
 $O' = O + L$
 $R = \Psi \text{INTPT}(FO')$
 $R' = R$

```

P = 1(1)M'
P' = P + J
S =  $\Psi$ INTPT(P, P')2NS' - 2N + 2R' - 2
A =  $B + NS' - N + R' - 1$ 
JUMP7
4) E =  $2NR' - 2N + 2S' - 2$ 
A =  $B + NR' - N + S' - 1$ 
7)  $\Psi$ 6(E) A1, 2
4 6(A) B1, 1
A1 = A1B1
A2 = A2B1
JUMP5, T  $\neq$  0
H = H + A1
G = G + A2
8) REPEAT
REPEAT
NEWLINE
PRINT(I) 2, 0
PRINT(J) 2, 0
PRINT(H) 2, 6
PRINT(G) 2, 6
L = J + M'
REPEAT
L = L + L'
REPEAT
END
5) H = H - A1
G = G - A2
JUMP6
2) JUMP3, S > 0
R' = -R
S' = -S
T = C
JUMP8
3) R' = -R
T = 1
JUMP8
9) S' = -S
T = 1
JUMP8
 $\Psi$ INTPT
 $\Psi$ S $\Psi$ T
 $\Psi$ DIVIDE
CLOSE
→

```

BIBLIOGRAFIA

- 1) G. Herzberg - J. Shoosmith, *Nature*, June 27, Vol. 183, 1959.
- 2) J.M. Foster and S.F. Bays, *Rev.Mod.Phys.*, 32, 305-307 (1960).
- 3) G.A. Gallup, *J. Chem. Phys.*, 26, 716 (1957).
- 4) B. F. Gray, *J. Chem. Phys.*, 28, 1252 (1958).
- 5) A. Padgett & M. Krauss, *J. Chem. Phys.*, 32, 189 (1960).
- 6) A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.*, 1953, 2260.
- 7) Frank O. Ellison, *J. Chem. Phys.*, 36, 3107 (1962).
- 8) C.H. Jordan and H.C. Longuet-Higgins, *Molecular Physics*, Vol. 5, N° 2, p. 121, March, 1962.
- 9) D.A. Hutchinson, *T. Far.Soc.*, 58, 1669 (sept 1962).
- 10) Tesis "Estructura electrónica del fragmento molecular CH_2 " de Mario Giambiagi.
- 11) J.C. Slater, *Rev.Mod. Phys.*, Vol. 25, N° 1, January, 1953.
- 12) H. Eyring, J. Walter y G.E. Kimball, "Quantum Chemistry".
- 13) R. Daudel, R. Lefebvre y C. Moser, "Quantum Chemistry, Methods and Applications".
- 14) Barker & Eyring, *J. Chem. Phys.*, 22, 1182 (1954).