

Tesis de Posgrado

Estructura electrónica del fragmento molecular CH₂

Giambiagi, Mario

1960

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:

Giambiagi, Mario. (1960). Estructura electrónica del fragmento molecular CH₂. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1044_Giambiagi.pdf

Cita tipo Chicago:

Giambiagi, Mario. "Estructura electrónica del fragmento molecular CH₂". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1960.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1044_Giambiagi.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL FRAGMENTO MOLECULAR CH₂

Mario Giambiagi

Resumen de la

Tesis presentada para optar al Título de Doctor en Química

Des de Tesis: 1044

Año 1960

El estudio de los radicales libres, en su acepción más amplia, ha tomado mucho impulso en los últimos años, debido a la importancia creciente que los mismos han adquirido dentro de los diversos campos de la química, como así también en ciencias relacionadas con ella.

Los procedimientos para detectarlos—que permiten profundizar el conocimiento de las propiedades de los radicales—evolucionan rápidamente y comprenden distintas técnicas, según que se investiguen gases, líquidos o sólidos.

Aunque algunos trabajos aparecieron antes, es a partir de—aproximadamente—1930 que se encuentran en la literatura referencias más precisas con respecto al grupo molecular CH_2 . Mientras determinadas publicaciones dan cuenta exclusivamente de experiencias que tienden a confirmar la existencia del metileno, otras informan, a través de intentos espectroscópicos, sobre la estructura íntima del CH_2 . En el campo teórico, se observa, junto a especulaciones simplemente cualitativas cálculos más refinados realizados en los últimos años. Sin embargo, tanto los datos experimentales como las predicciones teóricas son inciertos y aún contradictorios. Las divergencias fundamentales pueden sintetizarse alrededor de los tópicos siguientes:

- 1) Multiplicidad—debida a los spines—en el estado fundamental de la molécula.
- 2) Angulo de valencia
- 3) Resonancia de las estructuras del CH_2 , originadas en las configuraciones 3P y 5S del C.

Por las consideraciones anteriores, puede ser de interés un estudio teórico que tome en cuenta resultados de trabajos previos, para abordar los problemas referidos en los tres puntos arriba mencionados.

En II se obtienen funciones de onda moleculares que luego se u-

utilizan para el cálculo definitivo de la energía. En el caso de la configuración sp^3 del C, se considera un problema de seis electrones. Se aplica el método (con las funciones atómicas tipo Slater) LCAO-MO, teniendo en cuenta la aproximación de Gallup para estimar los elementos de matriz. Con el parámetro η que usa Gallup no es posible encajar el tratamiento de la configuración s^2p^2 ; se modifica este parámetro de manera tal que permita el cómputo de ambas configuraciones. La observación de la simetría molecular (o bien la aplicación de Teoría de Grupos) simplifica los cálculos. Los orbitales moleculares resultantes se transforman convenientemente, como combinaciones lineales de los mismos. Así se obtienen orbitales equivalentes para las uniones CH, y orbitales representativos de los electrones aislados.

Con este nuevo conjunto de orbitales, se construye (III) una función de onda total—que involucra también los spines—como producto de seis funciones monoeléctricas. Esta función total es la base del procedimiento de O.M.A.S., cuya aplicación constituye el aspecto central del trabajo.

Las energías de los estados tratados (singulete, triplete y singulete excitado) en la configuración sp^3 están dadas—respectivamente—por

$$E_s = (\overline{\overline{AABBCC}} | H_m | \det. \overline{\overline{AABBCC}})$$

$$E_t = (\overline{\overline{AABBCC}} | H_m | \det. \overline{\overline{AABBCC}})$$

$$E_s^e = (\overline{\overline{AABBCC}} | H_m | \det. \overline{\overline{AABBCC}}) - (\overline{\overline{AABBCC}} | H_m | \det. \overline{\overline{AABBCC}})$$

Estas expresiones se reducen debido a la ortogonalidad de las funciones de onda espaciales y de spin.

La energía total de la molécula es la suma de las contribuciones siguientes:

- 1) Energía cinética de los electrones.
- 2) Energía potencial de atracción núcleo-electrónica.
- 3) Energía potencial de repulsión electrónica.
- 4) Energía potencial de repulsión nuclear.

El uso de orbitales equivalentes implica establecer igualdades entre las integrales moleculares. Estas son combinaciones lineales de integrales básicas de uno, dos y tres centros, que se calculan con ayuda de tablas. Por la simetría molecular, muchas integrales básicas son iguales y otras se anulan.

Paralelamente se desarrolla el tratamiento de la molécula considerando la configuración s^2p^2 del carbono. En este caso se resuelve un problema de cuatro electrones, con dos orbitales equivalentes. La energía resultante

$$E' = \frac{1}{f} (\bar{A}' A' \bar{B}' B' | H_m' | \det. \bar{A}' A' \bar{B}' B')$$

se compara con la proveniente de la configuración sp^3 . Para ello se toma en cuenta la energía de los dos electrones $2s$ que no aparecen en la función, y además la energía necesaria para promover un electrón al nivel $2p$ desde el $2s$.

Las energías correspondientes a los estados singlete y triplete se cruzan entre 140° y 160° . El sentido del cruce es semejante al obtenido por Padgett y Krauss. El comportamiento de las curvas sugiere que la configuración de equilibrio se halla cerca de 180° -o sea con una estructura casi lineal-, mostrando en esas condiciones al triplete como más estable. Tal resultado está de acuerdo con las predicciones cualitativas de Walsh y Lennard-Jones. Para 160° , singlete y triplete difieren en 1,8 e.v. Determinando con los tres puntos obtenidos una parábola, para el ángulo de valencia más probable, la diferencia entre am-

dos estados sería de 2,3 e.v.

Para 120° la energía de la configuración s^2p^2 es 12,7 e.v. mayor que la correspondiente al singulete en sp^3 . Si se considera en cambio la estructura de equilibrio para sp^3 , esa diferencia alcanza los 15,1 e.v.. O sea, la configuración sp^3 resulta más estable, en discrepancia con Voge.

Con los datos de 160° se estiman las magnitudes de algunos aportes a la energía total. Así por ejemplo la energía de intercambio contribuye aproximadamente en 4% a la repulsión electrónica. Las integrales atómicas del C y del H son respectivamente el 45% y 3% de $(E-V_{nn})$. Las integrales policéntricas constituyen el 4% de la repulsión electrónica y el 2% de la atracción núcleo-electrónica.

Conforme a las aproximaciones utilizadas, los resultados obtenidos no pueden considerarse definitivos; es necesario realizar nuevos estudios para llegar a una conclusión rigurosa acerca del ángulo de valencia y multiplicidad del estado fundamental del CH_2 .

No obstante, se está en mejores condiciones para afirmar (debido a la magnitud de las diferencias de energía entre ambas configuraciones) que la configuración s^2p^2 del C no contribuye en forma apreciable al estado del sistema.

Mario Giambiagi
Mario Giambiagi

Dr. Puente

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FCEN-BA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL FRAGMENTO MOLECULAR CH₂

Mario Giambiagi

TESIS

presentada para optar al Título de Doctor en Química

TESIS: 1047

Año 1960

Agradezco:

al Dr.Simón L.Altmann la sugerencia del plan desarrollado,
a la Dra.Norah V.Cohan la dirección del trabajo,
al Dr.José F.Westerkamp 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.

INDICE

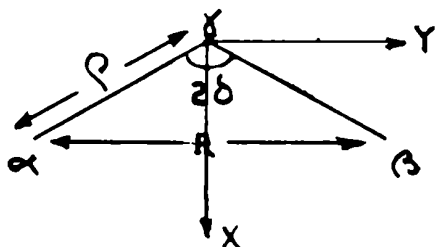
<u>SIMBOLOS Y CONVENCIONES</u>	I
<u>I) INTRODUCCION</u>	
a) GENERALIDADES	1
b) RESUMEN BIBLIOGRAFICO	2
c) PLAN DE TRABAJO	8
<u>II) OBTENCION DE FUNCIONES DE ONDA</u>	
a) METODO LCAO-MO	
1- <u>Orbitales moleculares</u>	10
2- <u>Propiedades de simetría</u>	11
3- <u>Expresión de S_{ij}, H_{ij}; aproximación de Gallup</u>	13
4- <u>Energías aproximadas de los estados singulete y triplete; coeficientes</u>	14
5- <u>Configuración s^2p^2</u>	15
6- <u>Modificación del parámetro η</u>	16
b) ORBITALES EQUIVALENTES Y DIRIGIDOS	
1- <u>Propiedades de estos orbitales</u>	18
2- <u>Obtención de orbitales</u>	20
<u>III) PROCEDIMIENTO DE LOS ORBITALES MOLECULARES ANTI-SIMETRIZADOS</u>	
a) CONFIGURACION SP^3	
1- <u>Singulete</u>	23
2- <u>Triplete</u>	28
b) CONFIGURACION s^2p^2	30
<u>IV) ANALISIS DE LOS RESULTADOS</u>	33
<u>V) CUADROS, GRAFICOS Y TABLAS</u>	38
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	69

SÍMBOLOS Y CONVENCIONES

Las magnitudes figuran en unidades atómicas salvo aquéllas que, explícitamente, se indican en otras unidades. Se utilizan los valores:

1 u.a. de longitud: 0,5292 Å

1 u.a. de energía: 27,205 e.v.



α, β : núcleos de H

γ : núcleo de C

ρ : 1,09 Å

Valores de R

70°	:	2,362805
90°	:	2,912874
100°	:	3,155663
110°	:	3,374436
120°	:	3,567527
140°	:	3,870989
160°	:	4,056839
180°	:	4,119426

Funciones de Slater

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

$$f_{2s} = (25/96\pi)^{1/2} r e^{-Zr/2} = s$$

$$f_{2p_x} = (25/32\pi)^{1/2} r e^{-Zr/2} \sin \theta \cos \varphi = x$$

$$f_{2p_y} = (25/32\pi)^{1/2} r e^{-Zr/2} \sin \theta \sin \varphi = y$$

$$f_{2p_z} = (25/32\pi)^{1/2} r e^{-Zr/2} \cos \theta = z$$

(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 $\alpha\gamma$ (según terna derecha) y $\gamma\beta$ (según terna izquierda)

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

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

σ eje internuclear, π eje perpendicular

SÍMBOLOS Y CONVENCIONES(continuación)

Energías de ionización, cambiadas de signo [en e.v.] (1)

Configuración s^2p^2

$$E_H = -13,60$$

$$E_S = -18,84$$

$$E_x = E_y = E_z = -10,73$$

Configuración sp^3

$$E_H = -13,60$$

$$E_S = -21,06$$

$$E_x = E_y = E_z = -11,17$$

Estas energías están tomadas para estados de valencias

$$(\mathcal{X}_1, \mathcal{X}_j) = \int \mathcal{X}_1(1) \mathcal{X}_j(1) d\tau_1$$

$$(\mathcal{X}_1 | \Delta' | \mathcal{X}_j) = -\frac{1}{2} \int \mathcal{X}_1(1) \Delta \mathcal{X}_j(1) d\tau_1$$

$$(\mathcal{X}_1 \mathcal{X}_j : r_{1\mu}) = \int \mathcal{X}_1(1) \frac{1}{r_{1\mu}} \mathcal{X}_j(1) d\tau_1$$

$$(\mathcal{X}_1 \mathcal{X}_j | \mathcal{X}_k \mathcal{X}_l) = \int \mathcal{X}_1(1) \mathcal{X}_j(2) \frac{1}{r_{12}} \mathcal{X}_k(1) \mathcal{X}_l(2) d\tau_1 d\tau_2$$

 \mathcal{X} = función de onda atómica o molecular

$$\zeta_1 = \frac{Z}{n} \quad (Z_1 = \text{carga nuclear efectiva; } n = \text{número cuántico principal})$$

$$\zeta = \frac{1}{2} (\zeta_a + \zeta_b) \quad \tau = \frac{\zeta_a - \zeta_b}{\zeta_a + \zeta_b}$$

 $d = \zeta D$: D = distancia entre los núcleos considerados; $d_a = \zeta_a D$; $d_b = \zeta_b D$

$$\kappa = \frac{\zeta_a^2 + \zeta_b^2}{\zeta_a^2 - \zeta_b^2}$$

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

I

INTRODUCCION

a) GENERALIDADES

El estudio de los radicales libres, en su acepción más amplia, ha tomado mucho impulso en los últimos años, debido a la importancia creciente que los mismos han adquirido dentro de los diversos campos de la química, como así también en ciencias relacionadas con ella.

Los procedimientos para detectarlos—que permiten profundizar el conocimiento de las propiedades de los radicales—evolucionan rápidamente y comprenden técnicas diferentes: apropiadas unas para el estudio de sistemas gaseosos, útiles otras para la investigación en líquidos o sólidos. Algunas de esas técnicas comunes son, sucintamente (2):

Técnica especular—La descomposición de compuestos organo-metálicos deposita espejos de metales en las paredes de un tubo de vidrio; es posible comprobar que reacciones posteriores con estos espejos son producidas por radicales.

Medidas de susceptibilidad magnética: El momento magnético proveniente de los electrones no apareados da origen—en los radicales libres—a una susceptibilidad cuya medición permite, conocido el radical en estudio, determinar exactamente su concentración.

Espectrometría de masa: Las masas que salen de la cámara de ionización se miden con el espectrómetro. En base a la constitución atómica, de las moléculas que intervienen en el proceso, es posible establecer la identidad de los radicales.

Espectroscopía de absorción—Se han desarrollado métodos que prolongan artificialmente la vida media de los radicales. De esa manera

es factible registrar normalmente los espectros de absorción. También se utilizan técnicas de alta velocidad para estudiar espectros a pocos milisegundos de la formación de radicales inestables.

Microondas-Se miden frecuencias debidas a espectros rotacionales y se obtienen datos útiles para determinar longitudes de unión y ángulos de valencia.

Resonancia spin-electrónica-En presencia de un campo magnético H un nivel electrónico se desdobra de modo tal que el nivel superior corresponde a los electrones con spin antiparalelo al campo, y el inferior a los electrones con spin paralelo al campo. La separación-y por lo tanto la frecuencia de transición-entre ambos niveles es proporcional a H. Si el campo magnético es suficientemente intenso, las transiciones inducidas pueden desplazarse hasta la región de microondas.

Estos medios han resultado muy eficaces para dilucidar cuestiones vinculadas a la configuración de distintos grupos moleculares(2). Sin embargo, como se desprende del resumen bibliográfico dado más abajo, los datos experimentales relacionados con el fragmento molecular CH_2 -también las predicciones teóricas- son inciertos y aún contradictorios; de ahí que no puedan extraerse conclusiones definitivas sobre su estructura. Un estudio teórico, tomando en consideración resultados de trabajos anteriores, puede-por lo tanto-ser de interés.

b) RESUMEN BIBLIOGRAFICO

Aunque algunos trabajos aparecieron antes, es a partir de-aproximadamente-1930 que se encuentran en la literatura referencias más precisas con respecto al grupo molecular CH_2 . Mientras determinadas publicaciones dan cuenta exclusivamente de experiencias que tienden a confirmar la existencia del metileno, otras informan, a través de in-

tentos espectroscópicos, sobre la estructura íntima del CH_2 . En el campo teórico se observa, junto a especulaciones simplemente cualitativas cálculos más refinados realizados en los últimos años. A continuación se reseñan experimentos, razonamientos y conclusiones de diversos autores que, de una u otra manera, guardan relación con la ejecución de este trabajo.

En una serie de artículos sobre "Valencia y estructuras electrónicas de moléculas poliatómicas", R.S. Mulliken (3), (4), introduce la aplicación de Teoría de Grupos para obtener un conjunto de orbitales híbridos que representen adecuadamente la estructura electrónica del metileno. Supone para esta molécula, cualquiera sea el estado fundamental del C, una configuración triangular con un ángulo cercano a 110° .

En el año 1934, F.O. Rice y A.L. Glasebrook (5), trabajando en la descomposición del diazometano (a una temperatura de 550°C en corriente de éter o butano) observan, mediante la técnica especular, la formación de un compuesto sólido rojo no volátil que identifican como $(\text{CH}_2\text{Te})_n$. En efecto, en condiciones análogas, los radicales libres CH_3 dan origen al $(\text{CH}_3)_2\text{Te}_2$, líquido rojo fácilmente diferenciable del producto anterior. El $(\text{CH}_2\text{Te})_n$ confirma la presencia del metileno libre.

En la última sección de un trabajo sobre el metano (6), H. Vogt se refiere al CH_2 . Efectúa un cálculo aproximado-generalización del método Heitler-London-para 90° con el C divalente y para 120° con el C tetravalente. Del análisis de sus conclusiones, aparece como más probable la primera alternativa.

Años después (1938), T.G. Pearson, R.H. Purcell y G.S. Saigh (7) investigan el CH_2 obtenido a partir de compuestos iniciales diferentes: cetena y diazometano. Los valores de vida media del metileno resultante son distintos en ambos casos; sostienen -en consecuencia- que su perfo-

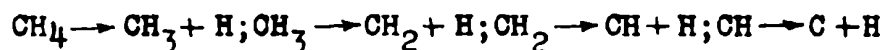
do es función del medio que lo rodea. Afirman que el CH_2 se comporta como una molécula muy reactiva -y no como un radical libre típico, CH_3 por ejemplo-donde el C es fundamentalmente bivalente.

Considerando espectros de cometas(8), Herzberg recuerda(1942) que la mayor parte de los mismos han sido identificados como pertenecientes a moléculas diatómicas: C_2 , CH , NH , OH , etc. Sin embargo, de acuerdo a razonamientos espectroscópicos, la región cercana a una $\lambda = 4050 \text{ \AA}$ parece corresponder mejor a moléculas simétricas (o casi simétricas) poliatómicas. La diferencia promedio entre las líneas de frecuencias observadas le permite informarse de los valores de los momentos de inercia. Combina, como elementos de juicio, el orden de dichos valores con la circunstancia esperada de que el radical CH_2 posea una transición de resonancia en la zona 4000-4500 \AA . De esa manera Herzberg concluye que las líneas no identificadas (en la zona de 4050 \AA) corresponden a la molécula CH_2 , con un ángulo probable de 140° .

Pocos meses después(1942), el mismo Herzberg(9) consigue reproducir en el laboratorio, a través de una corriente de CH_4 el grupo mencionado(4050 \AA) de líneas. Las condiciones de excitación confirman su idea previa: esa zona pertenece al espectro del CH_2 .

Al comparar(1947) energías de unión y diferencias de electronegatividad entre CH , CH_2 y C_2H_2 , Walsh(10) sugiere que las propiedades de la unión CH en el metileno son intermedias entre las del CH y las del C_2H_2 , aunque más próximas a las de esta última. Esas propiedades pueden relacionarse con el grado de hibridación de los orbitales del C. En el radical CH , los orbitales serían p puros, y en el C_2H_2 , híbridos sp. El peso de estos últimos en el CH_2 debería ser bastante decisivo, de manera tal que probablemente-el fragmento CH_2 posea un ángulo de valencia más cercano a 180° que a 90° . Si la molécula fuera lineal-con-

tinúa Walsh-habría dos orbitales p degenerados y, por el principio de máxima multiplicidad, el estado fundamental del CH_2 sería un triplete. Además, el autor compara las energías requeridas para arrancar los átomos de H del metano, según los pasos siguientes:



Los valores obtenidos-sucesivamente-son muy parecidos, lo cual parece bastante razonable. Tal conclusión es alcanzada suponiendo la configuración $5s$ del C en el CH_2 , pero no cuando al C, en las mismas condiciones, se le asigna el estado $3p$.

En el año 1947, A. Monfils y B. Rosen(11) prosiguen la investigación espectroscópica de las bandas de emisión en la zona de 4050 Å. Utilizan un método de excitación diferente al empleado por Herzberg. Operando con cátodo de grafito a 500-1000 V y con una intensidad de 200 mA observan la emisión de líneas correspondientes a $\lambda = 4050 \text{Å}$ a partir de sustancias diferentes: tolueno, benceno, metano, hidrógeno y aún deuterio. De acuerdo a sus experiencias, dudan que las líneas emitidas en la zona referida-contrariamente a la opinión de Herzberg- pertenezcan al metileno.

En 1950, P. Venkateswarlu(12) excitando una corriente de CF_4 a bajas presiones obtiene bandas de emisión en la zona 3250-2400 Å. Por semejanza de dichas bandas con las del NO_2 en la región de 2500 Å, las atribuye al CF_2 , con una estructura no lineal. Trata al CH_2 por analogía con el CF_2 . Asigna al C una configuración intermedia entre la $3p$ y $5s$, y al metileno una multiplicidad igual a uno-en su estado fundamental-con un ángulo comprendido entre 110° y 130° .

J. Lennard-Jones y J. A. Pople(13) publican un trabajo en 1951, donde comentan-en general-los principios que determinan la estructura mole-

cular. Al particularizar sobre el metileno, aclaran que sólo un cálculo detallado puede informar acerca de su estado fundamental. Al analizar la posibilidad del triplete, comparan dicho estado con la configuración electrónica del H_2O . Se sabe que esta molécula posee una estructura aproximadamente tetraédrica formada por dos orbitales equivalentes-asociados a las uniones OH-y dos orbitales que representan a los pares aislados. Las uniones OH son empujadas, por la repulsión debida a dichos pares aislados, a una estructura no lineal(14). En el caso del CH_2 habrá dos orbitales con un solo electrón aislado en cada orbital y la repulsión será menor; las uniones CH tenderán a una configuración lineal. Si el estado fundamental correspondiera al singulete, en opinión de los autores, los tres orbitales localizados-uno para el par aislado y dos para las uniones OH-deberían estar lo más lejos posible entre sí. Se inclinan entonces por una forma triangular de la molécula, con los tres orbitales que, partiendo del centro de un triángulo equilátero, se dirijan a los vértices del mismo.

J. Duchesne y L. Burnelle(15) estudian-en 1953- funciones potenciales de vibración de los estados fundamentales y excitados, correspondientes a moléculas de los grupos C_{2v} y D_{6h} . En base a los valores obtenidos de las constantes de fuerza deducen que la molécula CF_2 tiene una configuración singulete, con un ángulo de aproximadamente 110° . Por analogía suponen que el CH_2 , en su estado normal, posee también una estructura singulete. Sugieren que la primera transición electrónica debe estar desplazada hacia la región del ultravioleta lejano, con una $\lambda = 1800 \text{ A}$, lo que explicaría por qué no ha sido descubierto su espectro.

Hacia el año 1956, P.S. Shell y R.C. Woodworth(16) interpretan, a través de la fotólisis del diazometano en presencia de cis -2- buteno

y trans -2- buteno, la configuración del CH_2 . Excluyen la eventualidad de que los electrones no ligantes posean sus spines paralelos.

Basado en métodos de mecánica cuántica (1957), G.A. Gallup (17) efectúa un cálculo aproximado para establecer la multiplicidad del CH_2 en su estado fundamental. Considera los cuatro electrones externos de la configuración sp^3 del C y dos electrones correspondientes a los átomos de H. Empleando distancias internucleares convenientes para las uniones CH, aplica el método LCAO-MO, resolviendo el determinante secular que se presenta. Tomando las tres y cuatro raíces más bajas resultantes, estima respectivamente las energías correspondientes al singulete y triplete. Las curvas de las energías en función del ángulo muestran al triplete por debajo. La diferencia entre ambos estados para el ángulo más probable (160°) es de 1,2 e.v.

Poco tiempo después -1958- B.F. Gray (18) objeta los resultados anteriores. Señala que Gallup considera la configuración sp^3 del C y no la s^2p^2 . En esta última -que daría origen a un ángulo de 90° - el C posee el estado de valencia con energía más baja.

En un artículo reciente (1960) -se publicó cuando el presente trabajo estaba en la faz final de su realización- A. Padgett y M. Krauss (19) informan acerca de un cálculo autoconsistente para los radicales CH_2 y CH_3 . Obtienen valores para energías de disociación, energías de excitación, potenciales de ionización y constantes de estructura hiperfina. Los resultados no les permiten decidir sobre el estado fundamental del fragmento molecular CH_2 ; las curvas que representan los estados triplete y singulete, se cruzan entre 90° y 120° , apareciendo un mínimo poco pronunciado alrededor de 120° . Para dicho ángulo, el triplete se halla por debajo del singulete, difiriendo de éste en 1/2 ev. aproximadamente.

c) PLAN DE TRABAJO

La descripción bibliográfica anterior muestra (tal como se adelanta en la página dos) que no hay concordancia entre las observaciones de diversos autores sobre la configuración-electrónica y geométrica-del grupo molecular CH_2 . Las divergencias fundamentales-al tomar en cuenta las distintas conclusiones-pueden sintetizarse alrededor de los tópicos siguientes:

- 1) Multiplicidad-debida a los spines-en el estado fundamental de la molécula.
- 2) Angulo de valencia.
- 3) Resonancia de las estructuras del CH_2 , originadas en las configuraciones $3P$ y $5S$ del C.

En este trabajo, se desarrollan técnicas apropiadas para abordar temas vinculados a los tres puntos arriba mencionados.

En II se obtienen funciones de onda moleculares que luego se utilizan para el cálculo definitivo de la energía. En el caso de 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. Con las funciones atómicas tipo Slater se aplica el método LCAO-MO, tomando en cuenta la aproximación de Gallup para estimar los elementos de matriz; la simetría de la molécula permite simplificar los cálculos. Los orbitales moleculares resultantes se transforman convenientemente, como combinaciones lineales de los mismos. Así se obtienen dos orbitales equivalentes, representativos de las uniones CH, y un orbital para el par aislado de electrones.

Con este nuevo conjunto de orbitales, se construye (III) una fun-

ción de onda total-que involucra también los spines-como producto de seis funciones monoeléctricas. Esta función total es la base del procedimiento de Orbitales Moleculares Anti-Simetrizados, cuya aplicación constituye el aspecto central del trabajo.

Con el método de O.M.A.S. se calculan (puntos 1 y 2 de la página anterior) las energías de los estados singlete y triplete en función del ángulo de valencia. A la energía más baja así obtenida debe asignarse el estado fundamental de la molécula, supuesta la configuración sp^3 del C.

Paralelamente (punto 3) se desarrolla el tratamiento de la molécula partiendo de la configuración s^2p^2 del O, recogiendo así la observación de Gray (ver página 7). En este caso se resuelve un problema de cuatro electrones, dos de los átomos de H y dos del C. La func. de onda total es ahora producto de cuatro funciones monoeléctricas, que implican dos orbitales equivalentes. La energía estimada se compara con la proveniente de la configuración sp^3 del C.

II

OBTENCION DE FUNCIONES DE ONDA

a) METODO LCAO-MO

1-Orbitales moleculares

Se considera en primer término la configuración sp^3 del carbono: $(1s)^2(2s)(2p_x)(2p_y)(2p_z)$. La molécula se encuentra en el plano xy . Los orbitales p tienen propiedades direccionales, según los ejes cartesia-

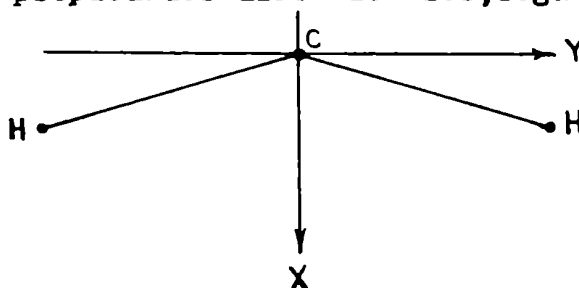


figura 1

nos x e y (figura 1), mientras que los orbitales s son esféricamente simétricos. El p_z es perpendicular al plano del papel (terna derecha).

Para el cálculo de la energía no se toman en cuenta los electrones $1s$ del carbono. En esas condiciones, se resuelve un problema que involucra seis electrones: dos $1s$ de los H , y cuatro pertenecientes al C : $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$.

Un orbital molecular describe el movimiento de un electrón que se mueve no alrededor de un átomo únicamente sino en torno a la totalidad de los átomos que constituyen la molécula. Es usual construir un orbital molecular ψ_j como combinación lineal de orbitales atómicos:

$$\psi_j = \sum_1 c_1 f_1$$

En el caso que se trata, las f_1 son las funciones de Slater ya mencio-

nadas (ver pág.8), donde i varía desde 1 hasta 6.

Los coeficientes desconocidos c_i -que indican la contribución de cada orbital atómico-se determinan mediante la aplicación del método variacional de Ritz(20). A tal fin, y como paso previo, se resuelve el siguiente determinante secular que surge al minimizar la energía:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-S_{11}E & H_{12}-S_{12}E & H_{13}-S_{13}E & H_{14}-S_{14}E & H_{15}-S_{15}E & H_{16}-S_{16}E \\ H_{21}-S_{21}E & H_{22}-S_{22}E & H_{23}-S_{23}E & H_{24}-S_{24}E & H_{25}-S_{25}E & H_{26}-S_{26}E \\ H_{31}-S_{31}E & H_{32}-S_{32}E & H_{33}-S_{33}E & H_{34}-S_{34}E & H_{35}-S_{35}E & H_{36}-S_{36}E \\ H_{41}-S_{41}E & H_{42}-S_{42}E & H_{43}-S_{43}E & H_{44}-S_{44}E & H_{45}-S_{45}E & H_{46}-S_{46}E \\ H_{51}-S_{51}E & H_{52}-S_{52}E & H_{53}-S_{53}E & H_{54}-S_{54}E & H_{55}-S_{55}E & H_{56}-S_{56}E \\ H_{61}-S_{61}E & H_{62}-S_{62}E & H_{63}-S_{63}E & H_{64}-S_{64}E & H_{65}-S_{65}E & H_{66}-S_{66}E \end{vmatrix} = 0$$

E es la energía del orbital ψ_j .

$H_{kl} = (f_k^*, Hf_l) = (f_k, Hf_l) = H_{lk}$ (ya que el operador H es hermitiano y las funciones f reales).

$S_{kl} = (f_k, f_l)$, integral de recubrimiento ($k, l = 1, \dots, 6$).

El operador H que aparece en el elemento de matriz H_{kl} representa -en principio-el hamiltoniano autoconsistente de un electrón que se mueve (ver pág.13) en el campo total de la molécula.

2-Propiedades de simetría

En la figura 1 se observa 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 los característicos del grupo C_{2v} , cuya tabla de caracteres es:

	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

Con el auxilio de la misma y mediante la técnica usual de Teoría de Grupos(21) se obtienen las funciones de simetría que constituyen bases para las representaciones irreducibles del grupo. Esas funciones son:

$$\begin{array}{l}
 A_1 \left\{ \begin{array}{l} \varphi_1 = a + b \\ \varphi_2 = x \\ \varphi_3 = s \end{array} \right. \quad B_1 \left\{ \begin{array}{l} \varphi_4 = a - b \\ \varphi_5 = y \end{array} \right. \quad B_2 \left\{ \varphi_6 = z \right. \quad ((1))
 \end{array}$$

donde A y B significan representaciones-respectivamente-simétricas y antisimétricas respecto del eje principal. Las ψ_j se expresan ahora como:

$$\psi_j = \sum k_{1j} \varphi_1 \quad ((2))$$

Teniendo en cuenta las propiedades de ortogonalidad entre funciones de distintas representaciones irreducibles(22), las integrales $(\varphi_1, \varphi_j) = \delta_{1j}$ se anulan cuando φ_1 y φ_j no pertenecen a la misma representación. Luego, de acuerdo a las características del hamiltoniano, también son nulos los elementos de matriz $(\varphi_1, H \varphi_j) = H_{1j}$ en condiciones similares.

En el caso del CH₂, elementales consideraciones de simetría conducen a las mismas funciones((1))y conclusiones anteriores. En consecuencia, el determinante secular(ver pág.11) se reduce a:

$$\begin{array}{ccccccc}
 H_{11}-S_{11}^E & H_{12}-S_{12}^E & H_{13}-S_{13}^E & & & & \\
 H_{21}-S_{21}^E & H_{22}-S_{22}^E & H_{23}-S_{23}^E & & & & 0 \\
 H_{31}-S_{31}^E & H_{32}-S_{32}^E & H_{33}-S_{33}^E & & & & \\
 & & & & & & \\
 & & & & H_{44}-S_{44}^E & H_{45}-S_{45}^E & \\
 & & & & & & \\
 & & 0 & & H_{54}-S_{54}^E & H_{55}-S_{55}^E & \\
 & & & & & & \\
 & & & & & & H_{66}-S_{66}^E
 \end{array} = 0$$

3-Expresión de S_{ij} , H_{ij} ; aproximación de Gallup

Las $S_{ij} = (\varphi_i, \varphi_j)$ (Tabla II y Cuadro 2) son ahora combinaciones lineales de las S_{kl} (ver pág. 11). Las fórmulas de estas integrales de recubrimiento atómicas figuran en la Tabla I y sus valores en el cuadro 1.

La dificultad más seria para obtener orbitales moleculares reside en el cálculo del hamiltoniano autoconsistente de las funciones de onda monoeléctricas. En efecto, la expresión de tal hamiltoniano requiere una serie de iteraciones (23, p. 654) hasta tanto dos aproximaciones sucesivas no modifiquen las funciones de onda φ_j .

Los $H_{ij} = (\varphi_i, H \varphi_j)$ son también combinaciones lineales de los H_{kl} , para los que Gallup (17) -evitando el cálculo del hamiltoniano correcto- usa la siguiente aproximación:

i) En los H_{kk} , donde figura un solo orbital atómico, aparecen directamente las energías atómicas correspondientes. O sea, las energías-cambiadas de signo-necesarias para arrancar un electrón que se halla en el campo del átomo, despreciando las demás interacciones.

ii) Los $H_{kl} (k \neq l)$, que implican más de un orbital atómico, se estiman

con la fórmula:

$$H_{kl} = 1/2 (H_{kk} + H_{ll} - \eta) S_{kl}$$

donde $\eta = 10$ es un término usado en un crudo intento para incluir la interacción entre un electrón asociado a un núcleo y un núcleo adyacente" (17). Gallup establece para las integrales de resonancia H_{kl} una expresión análoga a la de Mulliken (24).

En el presente trabajo se adopta la aproximación de Gallup mencionada, utilizando en principio el valor $\eta = 10$ (ver pág. 16).

Los elementos de matriz H_{ij} que no se anulan están consignados en la Tabla III y en el cuadro 3.

4-Energías aproximadas de los estados singlete y triplete; coeficientes.

Con los valores de H_{ij} y S_{ij} se resuelve la ecuación secular de la página 13 para distintos ángulos. El cómputo de las energías (estados singlete y triplete) se realiza teniendo presente el principio de "aufbau" (25, p. 70) y los requisitos impuestos por el Principio de Exclusión de Pauli. Para la energía del singlete interesan E_1, E_2 y E_3 (las tres raíces más bajas del determinante), que corresponden respectivamente a los orbitales ψ_1, ψ_2 y ψ_3 (ver pág. 15). Por lo tanto:

$$E_s = 2E_1 + 2E_2 + 2E_3 + E_a$$

donde E_a es la energía necesaria para acoplar los spines de dos electrones. Se toma para E_a el valor dado por Gallup, quien adopta -con tal fin- el de la diferencia entre los estados 1D y 3P del C.

Para la energía aproximada del triplete se toman en cuenta las cuatro raíces más bajas:

$$E_t = 2E_1 + 2E_2 + E_3 + E_4$$

Los valores de las E para diferentes ángulos figuran en el cuadro 4 (gráfico A).

Conviene recordar que esta manera de estimar la energía de una molécula como la suma de las energías de los orbitales ocupados no es estrictamente correcta(23,p.657). Entre otros motivos porque la energía debida a la interacción electrostática entre dos electrones ubicados en dos orbitales diferentes aparece computada dos veces, una por cada uno de los niveles pertenecientes a los dos orbitales.

Pero lo que interesa fundamentalmente de este cálculo previo son los valores E_1, E_2, E_3 y E_4 (y no E_s y E_t). Estos se reemplazan en las ecuaciones de los coeficientes-correspondientes a las ψ_j de la fórmula ((2)) -que dan origen al determinante secular de la página 13. Así se obtienen las siguientes funciones:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= k_{11}(a+b) + k_{21}x + k_{31}z \\ \psi_2 &= k_{12}(a-b) + k_{22}y \\ \psi_3 &= k_{13}(a+b) + k_{23}x + k_{33}z \\ \psi_4 &= k_{14}z\end{aligned}\tag{3)}$$

Se ve que para ψ_j , las ψ_i pertenecen a la misma representación irreducible.

Las funciones para 140° (ángulo previsto por Herzberg) se dan en la tabla IV.

5-Configuración s^2p^2

Para obtener las funciones moleculares ψ_j' , se procede de la misma

la molécula va disminuyendo al aumentar el ángulo. En esta configuración el CH_2 presenta similitud con el comportamiento del H_2O . Es sabido que en este caso(26) el ángulo de valencia debe ser 90° o algo mayor, al tomar en cuenta la repulsión entre los núcleos de H y el efecto de hibridación (orbitales p y s del C). Debe esperarse que suceda lo mismo con el ángulo del CH_2 . El resultado mencionado revela entonces que la aproximación de Gallup con el valor de η adoptado en la configuración sp^3 no puede ser extendida a la configuración $s2p^2$.

Analizando—por ejemplo—el elemento H_{11} (ver tabla III), se ve que el parámetro η desempeña el rol de una interacción entre un electrón—ligado a ambos H—con el átomo de C. El cálculo de tal interacción por la aproximación R-M para integrales policéntricas(27) da un valor bastante mayor que el η de Gallup.

Como se anticipa en la página 14, respecto a la estimación de las integrales de resonancia, Mulliken(24) escribe para las mismas la siguiente expresión (con su notación):

$$\gamma_{qr} = (\chi_q, l \chi_r) = \beta_{qr} - 1/2 S_{qr} (\alpha_q + \alpha_r)$$

donde:

χ_i = orbital atómico

$S_{qr} = (\chi_q, \chi_r)$

$\alpha_i = (\chi_i, l \chi_i)$

l = hamiltoniano apropiado

Mulliken recuerda que γ y β son magnitudes efectivas que no se espera concuerden con valores experimentales; se prevé además que β varíe con las distancias internucleares.

En base a estas consideraciones se trata de obtener conjuntos de valores de η para cada ángulo, utilizables en el cálculo de las dos configuraciones.

En los cuadros 7 y 9 figuran los nuevos elementos de matriz H_{ij} y H'_{ij} con los η respectivos.

En los cuadros 8 y 10 (gráficos C y D) se dan las energías obtenidas a partir de los H_{ij} y H'_{ij} recién mencionados.

En la Tabla IV se consignan las nuevas funciones:

Ψ_j , para los ángulos 120° , 140° y 160°

Ψ'_j , para 120°

Los resultados que surgen de los nuevos valores de η se utilizan en III. No obstante, a título comparativo, se aplica el procedimiento de Orbitales Moleculares Anti-Simetrizados para 140° , a partir de los datos del cuadro 4.0 sea, empleando el valor de η dado por Gallup.

b) ORBITALES EQUIVALENTES Y DIRIGIDOS

1-Propiedades de estos orbitales

Con los orbitales moleculares Ψ_j como base, se puede construir una función determinantal para desarrollar el procedimiento de los OMAS (ver pág. 23). La función determinantal es invariante—a menos de un factor de normalización—ante una transformación que implique combinaciones lineales de las Ψ_j :

$$\chi_r = \sum_1 a_1 \Psi_1$$

Es por lo tanto posible partir de otros orbitales χ_r , si se halla que éstos son más convenientes para la interpretación física del problema.

En la molécula CH_2 , las distribuciones electrónicas correspondientes a las uniones CH pueden ser representadas por dos funciones semejantes. Los orbitales equivalentes son precisamente funciones semejan-

tes que difieren exclusivamente por su orientación en el espacio; al dirigirlos según el ángulo de valencia considerado, se completa la descripción de las uniones CH.

Para la configuración sp^3 (singulete) es necesario tomar en cuenta, además de los dos orbitales de unión, otra función χ_r que simbolice un par aislado de electrones.

Entre las ventajas que reporta el uso de orbitales equivalentes se citan:

1) Permiten una comprensión más adecuada de la repulsión electrónica (13). Ya sea con orbitales moleculares o sus correspondientes orbitales equivalentes, el cómputo de la energía de repulsión electrónica implica resolver integrales del tipo:

$$(kl|G|mn)$$

donde G es el operador $1/r_{ij}$ y k, l, m, n, indican orbitales. Ahora bien, estas integrales pueden agruparse en los dos tipos siguientes:

$$J = \sum_m (mm|G|mm) + 2 \sum'_{m,n} (mn|G|mn)$$

$$K = - \sum'_{m,n} (mn|G|nm) \quad (\text{ver pág. 25 y 26})$$

cuya suma da la energía requerida.

J es la contribución coulombica. K es la energía de intercambio y su imagen física no es inmediata. El valor de K (28, p. 297) es significativo cuando los dos orbitales involucrados en la integral son de magnitud suficiente en la misma región del espacio. Se espera, por lo tanto, que K sea pequeño cuando los orbitales están localizados (o semi localizados) y que su valor sea menor - entonces - tratando con orbitales equivalentes y dirigidos (ver pág. 36).

ii) El uso de orbitales equivalentes reduce los cálculos.

Por ejemplo: $(AA|AA) = (BB|BB)$ si A y B son equivalentes (ver p.25).

El comportamiento de orbitales equivalentes χ_1 y χ_2 ante las operaciones del grupo en una molécula de simetría C_{2v} es el siguiente(29):

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
χ_1	χ_1	χ_2	χ_1	χ_2
χ_2	χ_2	χ_1	χ_2	χ_1
$[\chi_1, \chi_2]$	2	0	2	0

Los caracteres del conjunto χ_1, χ_2 que figuran en la última línea indican que χ_1 y χ_2 se obtienen a partir de funciones que pertenecen a las representaciones irreducibles A_1 y B_1 (ver Tabla de Caracteres del grupo C_{2v} , pág.12).

2-Obtención de orbitales

1) Configuración sp^3 :

Se toman χ_1 y χ_2 de esta manera:

$$\chi_1 = a_1\psi_1 + a_2\psi_2 + a_3\psi_3$$

$$\chi_2 = a_1\psi_1 - a_2\psi_2 + a_3\psi_3$$

De acuerdo a las fórmulas ((3)), y teniendo en cuenta la Tabla IV:

$$\chi_1 = (d_1+d_2+d_3)a + (d_1-d_2+d_3)b + (k_{21}d_1+k_{23}d_3)x + k_{22}d_2y + (k_{31}d_1+k_{33}d_3)s$$

$$\chi_2 = (d_1-d_2+d_3)a + (d_1+d_2+d_3)b + (k_{21}d_1+k_{23}d_3)x - k_{22}d_2y + (k_{31}d_1+k_{33}d_3)s$$

Para determinar los coeficientes d_1, d_2 y d_3 , se imponen en principio las condiciones siguientes, que interesan a la resolución del problema:

1- χ_1 y χ_2 dirigidos según un ángulo determinado,

$$-\operatorname{tg}\left(\frac{180-2\delta}{2}\right) = \frac{k_{21}d_1 + k_{23}d_3}{k_{22}d_2} \quad (\text{ver pág.15})$$

2- χ_1 y χ_2 localizados; $d_1 - d_2 + d_3 = 0$

3- χ_1 y χ_2 ortogonales; $(\chi_1, \chi_2) = 0$

Estas tres condiciones son, en general, incompatibles entre sí; por lo tanto-abandonando la condición 2-se elige $d_2 = 1$ y se ajustan d_1 y d_3 a 1-y 3-.

Normalizando χ_1 y χ_2 se obtienen los orbitales equivalentes, d_1 rígidos y ortogonales:

$$A = \alpha_1 a + \alpha_2 b + \alpha_3 x + \alpha_4 y + \alpha_5 s$$

$$B = \alpha_2 a + \alpha_1 b + \alpha_3 x - \alpha_4 y + \alpha_5 s$$

Para el orbital asociado al par aislado de electrones del singulete se toma:

$$\chi_3 = \psi_1 - \psi_3 \quad (\text{ver pág.15})$$

Con el objeto de simplificar los cálculos, se trabaja con un orbital C, ortogonal a A y B. C se obtiene aplicando el método de ortogonalización de Schmidt:

$$C = \frac{C_1 - (B, C_1)(A+B)}{\sqrt{1 - 2(B, C_1)^2}}$$

siendo C_1 el orbital χ_3 normalizado.

Operando resulta:

$$C = \beta_1(a+b) + \beta_2x + \beta_3s$$

En el triplete es necesario introducir un nuevo orbital

$$D = \psi_4 = z$$

En la Tabla V figuran A,B,C y D para distintos ángulos.

ii) Configuración e^2p^2 :

También esta configuración se puede describir en términos de orbitales equivalentes y dirigidos (siendo válidos los razonamientos anteriores):

$$\chi_1' = d_1' \psi_1' + d_2' \psi_2'$$

$$\chi_2' = d_1' \psi_1' - d_2' \psi_2'$$

Análogamente a lo que sucede en la configuración sp^3 , las condiciones para determinar los coeficientes d_1' y d_2' son incompatibles.

Haciendo χ_1' y χ_2' dirigidos según los ejes internucleares, normalizando (con $d_2' = 1$) se obtiene (ver Tabla V):

$$A' = \alpha_1'a + \alpha_2'b + \alpha_3'x + \alpha_4'y$$

$$B' = \alpha_2'a + \alpha_1'b + \alpha_3'x - \alpha_4'y$$

III

PROCEDIMIENTO DE LOS ORBITALES MOLECULARES ANTI-SIMETRIZADOSa) CONFIGURACION sp^3 1-Singulete

Con los orbitales A, B y C se puede ahora construir una función de onda molecular Ψ electrónica ($N=6$) como producto de funciones mono-electrónicas.

A, B y C son orbitales que dependen sólo de las coordenadas espaciales de los electrones. Para que la nueva función de onda sea completa debe incluir, además de éstas, las coordenadas de los spines. Despreciando efectos magnéticos (30), la función de onda de un electrón se escribe como producto de una función espacial y una función de spin. Designando a esta última como α o β (según que su autovalor sea respectivamente $+\frac{\hbar}{2}$ o $-\frac{\hbar}{2}$) una función de seis electrones es, para el estado singulete:

$$\Omega_{s1} = (A\alpha)_1 (A\beta)_2 (B\alpha)_3 (B\beta)_4 (C\alpha)_5 (C\beta)_6$$

donde $(A\alpha)_1 = A(1)\alpha(1)$, etc.

Hay tantas Ω_{s1} posibles como permutaciones de seis electrones (6!). Sin embargo ninguna de ellas, individualmente, cumple con el requisito de acuerdo al Principio de Exclusión de ser antisimétrica al intercambiar un par cualquiera de electrones. Conforme a estas consideraciones, la función de onda apropiada es el determinante que representa a todas las Ω_{s1} anteriores (Orbitales Moleculares Anti-Simetrizados):

$$\Phi_s = \frac{1}{\sqrt{6!}} \begin{vmatrix} (A\alpha)_1 & (A\beta)_1 & (B\alpha)_1 & (B\beta)_1 & (C\alpha)_1 & (C\beta)_1 \\ (A\alpha)_2 & (A\beta)_2 & (B\alpha)_2 & (B\beta)_2 & (C\alpha)_2 & (C\beta)_2 \\ (A\alpha)_3 & (A\beta)_3 & (B\alpha)_3 & (B\beta)_3 & (C\alpha)_3 & (C\beta)_3 \\ (A\alpha)_4 & (A\beta)_4 & (B\alpha)_4 & (B\beta)_4 & (C\alpha)_4 & (C\beta)_4 \\ (A\alpha)_5 & (A\beta)_5 & (B\alpha)_5 & (B\beta)_5 & (C\alpha)_5 & (C\beta)_5 \\ (A\alpha)_6 & (A\beta)_6 & (B\alpha)_6 & (B\beta)_6 & (C\alpha)_6 & (C\beta)_6 \end{vmatrix}$$

siendo $\frac{1}{\sqrt{6!}}$ el factor de normalización.

Dada Φ_s , la expresión

$$E_s = (\Phi_s, H_m \Phi_s) \quad ((1))$$

es una cota de la energía.

H_m , el operador hamiltoniano de la molécula es (despreciando la energía cinética de los núcleos):

$$H_m = - \sum_{i=1}^6 \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 + \bar{V}_{ne} + \bar{V}_{ee} + \bar{V}_{nn}$$

y en unidades atómicas:

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

donde

$$\text{Energía cinética} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \nabla_i^2$$

Energía de atracción

$$\text{núcleo-electrónica} = V_{ne} = - \sum_{i=1}^6 \left(\frac{1}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{r_{i\beta}} + 4 \cdot \frac{1}{r_{i\gamma}} \right)$$

Energía de

$$\text{repulsión electrónica} = V_{ee} = \sum_{i,j=1}^6 \frac{1}{r_{ij}} \quad (i < j)$$

$$\text{Energía de repulsión nuclear} = V_{nn} = \frac{1}{R} + 2 \cdot \frac{4}{9}$$

4 es la carga del "corazón" del átomo de C.

Efectuando una transformación algebraica (21, p. 241) la ecuación (1) queda:

$$E_S = (\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{C} | H_m | \det. \bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{C}),$$

que por razones de ortogonalidad de las funciones de onda espaciales y de spin, se reduce a:

$$\begin{aligned} E_S = & (\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{C} | H | \bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{C}) - (\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{C} | H | \bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{C}\bar{C}\bar{B}) - (\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{C} | H | \bar{A}\bar{A}\bar{C}\bar{B}\bar{B}\bar{C}) - \\ & - (\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{C} | H | \bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{A}\bar{C}\bar{C}) - (\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{C} | H | \bar{A}\bar{C}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{A}) - (\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{C} | H | \bar{B}\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{C}\bar{C}) - \\ & - (\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{C} | H | \bar{C}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{A}\bar{C}) + V_{nn} \end{aligned}$$

siendo $H = H_m - V_{nn}$ [ya que $E_S = (\bar{\Phi}_S, H \bar{\Phi}_S) + V_{nn}$]

y $\bar{A}\bar{A} = (A\alpha)_1 (A\beta)_2$, etc.

Desarrollando la primera integral:

$$\begin{aligned} (\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{C} | H | \bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{C}) = & \left[4(A | \Delta' | A) + 2(C | \Delta' | C) \right] - \\ & - \left[4(AA:r_\alpha) + 4(AA:r_\beta) + 4(CC:r_\alpha) + 16(AA:r_\gamma) + 8(CC:r_\gamma) \right] + \\ & + \left[2(AA|AA) + 4(AB|AB) + 8(AC|AC) + (CC|CC) \right] \end{aligned}$$

dado que, por la simetría de la molécula y la equivalencia de los orbitales:

$$(A | \Delta' | A) = (B | \Delta' | B)$$

$$(AA:r_\alpha) = (BB:r_\beta); (AA:r_\beta) = (BB:r_\alpha);$$

$$(AA:r_\gamma) = (BB:r_\gamma); (CC:r_\alpha) = (CC:r_\beta) -$$

$$(AA|AA) = (BB|BB); (AC|AC) = (BC|BC).$$

En las integrales restantes, los términos de energía cinética y de atracción núcleo-electrónica se anulan debido a la ortogonalidad de A, B y C.

$$(\overline{\overline{AABBCC}} | H | \overline{\overline{AABOCC}}) = (BC | CB)$$

$$(\overline{\overline{AABBCC}} | H | \overline{\overline{AACBBC}}) = (BC | CB)$$

$$(\overline{\overline{AABBCC}} | H | \overline{\overline{ABBACC}}) = (AB | BA)$$

$$(\overline{\overline{AABBCC}} | H | \overline{\overline{ACBBCA}}) = (AC | CA)$$

$$(\overline{\overline{AABBCC}} | H | \overline{\overline{BAABCC}}) = (AB | BA)$$

$$(\overline{\overline{AABBCC}} | H | \overline{\overline{CABBAC}}) = (AC | CA)$$

Puesto que $(AC | CA) = (BC | CB)$, la expresión definitiva para la energía del estado singlete es:

$$E_s = (\overline{\overline{AABBCC}} | H | \overline{\overline{AABBCC}}) - 4(\overline{\overline{AABBCC}} | H | \overline{\overline{AABCCB}}) - 2(\overline{\overline{AABBCC}} | H | \overline{\overline{ABBACC}}) + V_{nn}$$

Todas las integrales moleculares que aparecen en los desarrollos anteriores son combinaciones lineales de integrales que implican orbitales atómicos. La simetría molecular hace que muchas de estas integrales básicas sean iguales y que otras se anulen. Por ejemplo, la integral molecular de energía cinética $(C | \Delta' | C)$ se reduce a:

$$\begin{aligned} (C | \Delta' | C) &= \left[\beta_1(a+b) + \beta_2x + \beta_3s \mid \Delta' \mid \beta_1(a+b) + \beta_2x + \beta_3s \right] = \\ &= 2\beta_1^2(a \mid \Delta' \mid a) + 2\beta_1^2(a \mid \Delta' \mid b) + 4\beta_1\beta_2(a \mid \Delta' \mid x) + 4\beta_1\beta_3(a \mid \Delta' \mid s) + \\ &+ \beta_2^2(x \mid \Delta' \mid x) + \beta_3^2(s \mid \Delta' \mid s) \end{aligned}$$

Las integrales básicas de energía cinética y sus valores para

distintos ángulos aparecen, respectivamente, en la Tabla VI y en el Cuadro 11.

Idem para las integrales de atracción núcleo-electrónica (Tabla VII, Cuadro 12).

Idem para las integrales de repulsión electrónica (ver Tabla VIII y Cuadro 13).

En las tablas y cuadros citados figuran sólo las integrales cuyos valores son distintos (y no nulos).

Los valores de las integrales moleculares para la energía cinética, de atracción núcleo-electrónica y repulsión electrónica para diferentes ángulos se dan respectivamente en los Cuadros 14, 15 y 16.

Resumiendo, según se observa en los razonamientos de las páginas anteriores, la energía total de la molécula está dada por la suma de las contribuciones siguientes:

- 1) Energía cinética de los electrones
- 2) Energía potencial debida a la atracción núcleo-electrónica
- 3) Energía potencial debida a la repulsión electrónica
- 4) Energía potencial originada por la repulsión nuclear

Los resultados correspondientes al singulete se citan en el Cuadro 17 y gráfico E.

Si se considera un electrón en el orbital D (ver pág. 28) y otro en el C, se presenta la posibilidad de un estado excitado para el singulete (13 y 19) representado por la función:

$$\Phi_s^* = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1 - \Phi_2)$$

donde

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{6!}} \det. (\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{D}); \quad \Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{6!}} \det. (\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{C}\bar{D})$$

La energía es:

$$E_s^* = (\overline{AABBCD} | H | \overline{AABBCD}) - 2(\overline{AABBCD} | H | \overline{AABDCB}) - (\overline{AABBCD} | H | \overline{AACBBD}) - \\ - (\overline{AABBCD} | H | \overline{BAABCD}) + (\overline{AABBCD} | H | \overline{AABBDC}) + V_{nn}$$

Los resultados figuran en el Cuadro 19 (Gráfico E)

2-Triplete

En el estado no excitado, el tratamiento del singulete requiere tres orbitales A, B y C, a cada uno de los cuales se asignan dos electrones con spines antiparalelos; de tal manera el momento total del spin es cero. El spin total del triplete debe ser igual a 1. Para ello se distribuyen los seis electrones así: dos en el orbital A, dos en el B, uno en el C y el restante en un nuevo orbital D (estos dos últimos con spines paralelos).

Consideraciones análogas a las efectuadas en 1-, conducen a la siguiente función de onda molecular:

$$\Phi_T = \frac{1}{\sqrt{6!}} \begin{vmatrix} (A\alpha)_1 & (A\beta)_1 & (B\alpha)_1 & (B\beta)_1 & (C\alpha)_1 & (D\alpha)_1 \\ (A\alpha)_2 & (A\beta)_2 & (B\alpha)_2 & (B\beta)_2 & (C\alpha)_2 & (D\alpha)_2 \\ (A\alpha)_3 & (A\beta)_3 & (B\alpha)_3 & (B\beta)_3 & (C\alpha)_3 & (D\alpha)_3 \\ (A\alpha)_4 & (A\beta)_4 & (B\alpha)_4 & (B\beta)_4 & (C\alpha)_4 & (D\alpha)_4 \\ (A\alpha)_5 & (A\beta)_5 & (B\alpha)_5 & (B\beta)_5 & (C\alpha)_5 & (D\alpha)_5 \\ (A\alpha)_6 & (A\beta)_6 & (B\alpha)_6 & (B\beta)_6 & (C\alpha)_6 & (D\alpha)_6 \end{vmatrix}$$

La energía correspondiente es:

$$E_t = (\bar{\Phi}_t, H_m \bar{\Phi}_t) \quad ((2))$$

expresión que se reduce a:

$$\begin{aligned} E_t = & (\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{C}\bar{D} | H | \bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{D}) - (\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{D} | H | \bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{D}\bar{C}) - (\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{D} | H | \bar{A}\bar{A}\bar{C}\bar{B}\bar{B}\bar{D}) - \\ & - (\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{D} | H | \bar{A}\bar{A}\bar{D}\bar{B}\bar{C}\bar{B}) - (\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{D} | H | \bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{A}\bar{C}\bar{D}) - (\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{D} | H | \bar{B}\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{C}\bar{D}) - \\ & - (\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{D} | H | \bar{C}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{A}\bar{D}) - (\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{D} | H | \bar{D}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{A}) + V_{nn} \end{aligned}$$

Desarrollando estas integrales:

$$\begin{aligned} (\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{D} | H | \bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{D}) = & \left[4(A | \Delta' | A) + (C | \Delta' | C) + (D | \Delta' | D) \right] - \\ & - \left[4(AA : r_\alpha) + 4(AA : r_\beta) + 2(CC : r_\alpha) + 2(DD : r_\alpha) + \right. \\ & \left. + 16(AA : r_\gamma) + 4(CC : r_\gamma) + 4(DD : r_\gamma) \right] + \\ & + \left[2(AA | AA) + 4(AB | AB) + 4(AC | AC) + 4(AD | AD) + (CD | CD) \right] \end{aligned}$$

$$(\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{D} | H | \bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{D}\bar{C}) = (CD | CD)$$

$$(\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{D} | H | \bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{A}\bar{C}\bar{D}) = (AB | BA)$$

$$(\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{D} | H | \bar{A}\bar{A}\bar{C}\bar{B}\bar{B}\bar{D}) = (BC | CB)$$

$$(\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{D} | H | \bar{B}\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{C}\bar{D}) = (AB | BA)$$

$$(\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{D} | H | \bar{A}\bar{A}\bar{D}\bar{B}\bar{C}\bar{B}) = (BD | DB)$$

$$(\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{D} | H | \bar{C}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{A}\bar{D}) = (AC | CA)$$

$$(\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{D} | H | \bar{D}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{A}) = (AD | DA)$$

Dado que:

$$(AD | AD) = (BD | BD); (AD | DA) = (BD | DB),$$

y teniendo en cuenta las igualdades de la página 26, la ecuación((2)) queda:

$$\begin{aligned} E_t = & (\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{D} | H | \bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{D}) - (\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{D} | H | \bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{D}\bar{C}) - 2(\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{D} | H | \bar{A}\bar{A}\bar{C}\bar{B}\bar{B}\bar{D}) - \\ & - 2(\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{D} | H | \bar{A}\bar{A}\bar{D}\bar{B}\bar{C}\bar{B}) - 2(\bar{A}\bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{C}\bar{D} | H | \bar{A}\bar{B}\bar{B}\bar{A}\bar{C}\bar{D}) + V_{nn} \end{aligned}$$

Las nuevas integrales moleculares que aparecen (como así también las atómicas básicas necesarias) figuran junto con las del singulete en las tablas y cuadros correspondientes.

En el Cuadro 17 (Gráfico E) se incluyen los valores de la energía para los distintos ángulos, especificando las contribuciones debidas a las energías cinética, de atracción núcleo-electrónica y de repulsión electrónica y nuclear.

En el Cuadro 18, se citan los valores de las integrales moleculares y de las energías correspondientes a 140° , a partir de $\eta = 10$.

La comparación de la energía así obtenida con aquella estimada para el singulete responde a dos de los puntos señalados en la pág. 8 como aspectos principales del trabajo. O sea, multiplicidad del estado fundamental y ángulo de valencia del OH_2 .

b) CONFIGURACION s^2p^2

En este caso se consideran los cuatro electrones de valencia; para construir la función de onda N electrónica se requieren solamente los orbitales equivalentes A' y B' (Tabla V).

$$\Phi' = \frac{1}{\sqrt{4! \cdot f}} \begin{vmatrix} (A'\alpha)_1 & (A'\beta)_1 & (B'\alpha)_1 & (B'\beta)_1 \\ (A'\alpha)_2 & (A'\beta)_2 & (B'\alpha)_2 & (B'\beta)_2 \\ (A'\alpha)_3 & (A'\beta)_3 & (B'\alpha)_3 & (B'\beta)_3 \\ (A'\alpha)_4 & (A'\beta)_4 & (B'\alpha)_4 & (B'\beta)_4 \end{vmatrix}$$

donde, llamando $S = (A', B')$, $f = (1 - 2S^2 + S^4)$ (ya que A' y B' no son ortogonales).

Como antes, la energía es:

$$\mathbf{E}' = (\Phi', H_m' \Phi') \quad (3)$$

siendo el hamiltoniano en unidades atómicas:

$$H_m' = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 \nabla_i^2 + V_{ne}' + V_{ee}' + V_{nn}'$$

$$V_{Ne}' = - \sum_{i=1}^4 \left(\frac{1}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{r_{i\beta}} + 4 \cdot \frac{1}{r_{i\gamma}} \right)$$

$$V_{ee}' = \sum_{i,j=1}^4 \frac{1}{r_{ij}} \quad (i < j)$$

$$V_{nn}' = V_{nn}$$

Por razones ya expuestas, la ((3)) se transforma en:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}' = & (\bar{A}'A'B'B' | H' | \bar{A}'A'B'B') - (\bar{A}'A'B'B' | H' | \bar{A}'B'B'A') + \\ & + (\bar{A}'A'B'B' | H' | \bar{B}'B'A'A') - (\bar{A}'A'B'B' | H' | \bar{B}'A'A'B') + V_{nn}' \end{aligned}$$

donde $H' = H_m' - V_{nn}'$

Si se desarrollan las integrales anteriores, resulta:

$$\begin{aligned} (\bar{A}'A'B'B' | H' | \bar{A}'A'B'B') = & \left[4(A' | \Delta' | A') \right] - \\ & - \left[4(A'A'; r_\alpha) + 4(A'A'; r_\beta) + 16(A'A'; r_\gamma) \right] + \\ & + \left[2(A'A' | A'A') + 4(A'B' | A'B') \right] \\ (\bar{A}'A'B'B' | H' | \bar{A}'B'B'A') = & \left[2S^2(A' | \Delta' | A') + 2S(A' | \Delta' | B) \right] - \\ & - \left[2S^2(A'A'; r_\alpha) + 2S^2(A'A'; r_\beta) + 8S^2(A'A'; r_\gamma) + \right. \\ & \left. + 4S(A'B'; r_\alpha) + 8S(A'B'; r_\gamma) \right] + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left[4s(A'A'|A'B') + s^2(A'B'|A'B') + (A'B'|B'A') \right] \\
(\bar{A}'A'\bar{B}'B'|H'|\bar{B}'B'\bar{A}'A') & = \left[4s^3(A'|\Delta'|B') \right] - \\
& - \left[8s^3(A'B':r_\alpha) + 16s^3(A'B':r_\gamma) \right] + \\
& + \left[6s^2(A'B'|B'A') \right]
\end{aligned}$$

Luego:

$$\begin{aligned}
fE' & = (\bar{A}'A'\bar{B}'B'|H'|\bar{A}'A'\bar{B}'B') - 2(\bar{A}'A'\bar{B}'B'|H'|\bar{A}'B'\bar{B}'A') + \\
& + (\bar{A}'A'\bar{B}'B'|H'|\bar{B}'B'\bar{A}'A') + V'_{nn}
\end{aligned}$$

Los valores de las integrales moleculares para 120° se citan en el Cuadro 20.

Entre los ángulos utilizados para el cálculo de la configuración sp^3 , 120° es el más cercano a la estructura de equilibrio de la configuración s^2p^2 , según indican los datos preliminares (ver Cuadro 6). Por esta razón el cómputo de la energía (s^2p^2) se realiza para 120° (Cuadro 21). De tal modo pueden cotejarse valores de la energía molecular para ambas configuraciones y estudiar, en forma cualitativa, la posibilidad de resonancia entre las mismas. Para hacer efectiva la comparación es preciso considerar la energía ($2E_g$) de los dos electrones $2s$, ya que estos últimos no se contemplan en Φ^s , y además la energía (E) necesaria para promover un electrón desde el nivel $2s$ al $2p$.

Con este tratamiento se encara el tercer punto señalado en la introducción (ver pág. 8).

IV

ANALISIS DE RESULTADOS

El análisis de los cuadros, tablas y gráficos sugiere algunas observaciones acerca de la estructura molecular del metileno, que a continuación se mencionan.

Los cuadros 1 y 2 muestran las integrales de recubrimiento atómicas y moleculares, que son funciones monótonas del ángulo de valencia (también lo son H_{ij} y H'_{ij} , cuyos valores figuran en los cuadros 3 y 5).

En el cuadro 4 se citan las energías aproximadas para la configuración sp^3 ($\eta = 10$) obtenidas según la aproximación LCAO-MO seguida por Gallup. Para el ángulo de equilibrio—alrededor de 160° —el estado triplete aparece como más estable. En este punto la diferencia entre singlete y triplete es de 1 e.v., casi el valor de Gallup (17). Las diferencias observables en las curvas—comparadas con las de Gallup— en la zona de 90° , pueden atribuirse, probablemente, a valores no coincidentes de las energías de ionización utilizados en ambos casos.

El gráfico B (cuadro 6) da la curva de energía en función del ángulo para la configuración s^2p^2 del C ($\eta = 10$). De acuerdo al gráfico, la molécula se haría más estable con la abertura del ángulo. Como se anticipa en la página 17, este resultado no es correcto, ya que en este caso el ángulo de valencia debería ser de 90° – 100° (18).

Los datos contradictorios obtenidos sugieren replantear la interpretación del parámetro η . Según el criterio adoptado (ver página 17) el valor de η para algunos elementos de matriz (por ejemplo H_{11}) es bastante mayor que el de Gallup.

El cuadro 8 muestra las nuevas energías aproximadas de la configu-

ración sp^3 variando el parámetro η . El comportamiento de las curvas de energía (gráfico C) para las funciones simétricas y antisimétricas (A_1 y B_1) responde al esperado. Las energías aproximadas- η variables- son más bajas que aquéllas obtenidas con $\eta = 10$ (ver cuadro 4). Las curvas de energía del singulete y triplete-gráfico C- se cruzan ahora en $115^\circ (\sim)$ cerca del mínimo: alrededor de 125° . Este cálculo preliminar asigna un estado triplete a la configuración más estable de la molécula. En la zona de equilibrio ambos estados se hallan separados por 0,5 e.v., menos que en el cálculo anterior (gráfico A).

El cuadro 10 (gráfico D) da los nuevos valores de la energía aproximada para la configuración s^2p^2 . También aquí es correcto el comportamiento de las curvas pertenecientes a las funciones (simétricas y antisimétricas). El gráfico presenta un mínimo muy poco pronunciado en las proximidades de 110° . A pesar de esta circunstancia la modificación del valor de η introduce una mejora tal, que hace factible el uso de este procedimiento previo para tratar (posteriormente) la configuración s^2p^2 con el método de Orbitales Moleculares Anti-Simetrizados.

En la tabla V se citan los orbitales A, B, C, D, A' y B', donde pueden apreciarse las contribuciones de las diferentes func. atómicas que los componen. Los orbitales equivalentes A y B muestran hibridación trigonal en la dirección internuclear CH y un aporte de las funciones hidrogeniónicas que hace efectivo el carácter de la unión. La localización de estos orbitales es relativamente grande y aumenta al disminuir el ángulo. Es mayor -como se observa para 140° - en las funciones obtenidas a partir de η variable. El orbital C, dirigido en el sentido negativo del eje x, se halla algo extendido a lo largo de toda la molécula. D es un orbital p puro del C.

Los orbitales A' y B' representan, de acuerdo al peso de las funciones atómicas, una densidad electrónica acentuada alrededor de los átomos de hidrógeno. Este resultado indicaría una polaridad $C^{\delta+}H^{\delta-}$, en la unión OH, en concordancia con los razonamientos de Walsh(10).

La variación de los coeficientes en las funciones -debida a la modificación de η -, no afecta el orden de magnitud de las integrales moleculares ni de las distintas contribuciones a la energía. Así se observa para 140° , ángulo con el que se efectúa la comparación (Tabla V, Cuadros 17 y 18).

Las energías computadas por el método de Orbitales Moleculares Antisimetrizados para distintos ángulos (configuración sp^3) se dan en el cuadro 17. Las curvas correspondientes a los estados singulete y triplete (gráfico E) se cruzan entre 140° y 160° . El sentido del cruce es semejante al obtenido por Padgett y Krauss(19). El comportamiento de las curvas sugiere que la configuración de equilibrio se halla cerca de 180° , es decir con una estructura casi lineal, mostrando al estado triplete (en esas condiciones) como más estable. Tal resultado está de acuerdo con las predicciones cualitativas de Walsh(10) y Lennard-Jones(13). Para 160° , singulete y triplete difieren en 1,8 e.v.. Determinando con los tres puntos obtenidos una parábola, para el ángulo de valencia más probable ($\sim 177^\circ$), la diferencia entre ambos estados sería de 2,3 e.v.

Los datos de la energía para la configuración excitada del singulete, y la curva correspondiente (cuadro 19 y gráfico E) poseen las características esperadas.

El cuadro 21 muestra la energía del metileno con el carbono bivalente para 120° y el cuadro 20 el cómputo de las integrales moleculares necesarias. Se observa que para 120° la energía de la configura-

ción s^2p^2 es 12,7 e.v. mayor que la correspondiente al singulete en sp^3 . Si se considera en cambio la probable estructura de equilibrio para sp^3 , esa diferencia alcanza los 15,1 e.v.. O sea, la configuración sp^3 resulta más estable, en discrepancia con la proposición de Voge (6). Las cantidades arriba mencionadas, aún teniendo en cuenta las circunstancias en que se comparan ambas configuraciones (ver página 32), son apreciables. Por ello parece razonable suponer que la contribución de una estructura resonante del CH_2 , basada en el estado 3P del C, no es significativa.

Con los datos de 160° se estiman las magnitudes de algunos aportes a la energía total. Así por ejemplo la energía de intercambio (ver página 19) es aproximadamente el 4% de la energía de repulsión electrónica. Las integrales atómicas del C y del H contribuyen respectivamente en 45% y 3% a $(E - V_{nn})$. Las integrales policéntricas constituyen el 4% de la repulsión electrónica y el 2% de la atracción núcleo-electrónica.

En resumen:

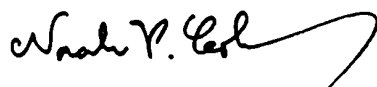
La aplicación del método de Orbitales Moleculares Anti-Simetrizados desarrollado en el presente trabajo asigna a la molécula CH_2 , en su estado fundamental, una multiplicidad igual a tres debida al spin electrónico y una configuración geométrica casi lineal.

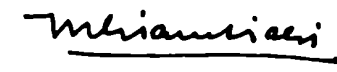
Deben recordarse algunas aproximaciones efectuadas, tales como usar orbitales que no provienen de un cálculo autoconsistente, el no estimar las energías de los orbitales ls del carbono, etc. Por lo tanto, los resultados obtenidos no pueden considerarse definitivos; es necesario realizar nuevos estudios para llegar a una conclusión rigurosa acerca del ángulo de valencia y multiplicidad del estado fundamental

del metileno.

No obstante, se está en mejores condiciones (debido a la magnitud de las diferencias de energía entre ambas configuraciones) para afirmar que la configuración s^2p^2 del carbono no contribuye en forma apreciable al estado del sistema.

Conforme a las observaciones anteriores, es posible que un tratamiento del grupo molecular CH_2 siguiendo otros métodos, el de ligaduras de valencia por ejemplo, resulte de interés para dilucidar su estructura electrónica.


Norah V. Cohan


Mario Giambiagi

CUADROS, GRAFICOS Y TABLAS

CUADRO 1: Integrales de recubrimiento S_{kl}

S_{kl} Ang.	S_{ab}	S_{bx}	S_{by}	S_{bs}
70°	0,491846	0,388950	0,272345	
90°	0,366175	0,335748	0,335748	
100°	0,318514	0,305208	0,363733	
110°	0,279721	0,272345	0,388950	
120°	0,248665	0,237410	0,411206	0,577787
140°	0,205580	0,162398	0,446185	
160°	0,182436	0,082451	0,467606	
180°	0,175156	0,000000	0,474820	

CUADRO 2: Integrales de recubrimiento S_{ij}

S_{ij} Ang.	S_{11}	S_{12}	S_{13}	S_{22}	S_{44}	S_{45}
70°	2,983693	0,777899			1,016307	-0,544690
90°	2,732351	0,671497			1,267649	-0,671497
100°	2,637028	0,610417			1,362972	-0,727466
110°	2,559442	0,544690			1,440557	-0,777899
120°	2,497331	0,474820	1,155574	1,000000	1,502668	-0,822412
140°	2,411159	0,324796			1,588840	-0,892370
160°	2,364872	0,164903			1,635128	-0,935213
180°	2,350311	0,000000			1,649689	-0,949640

$$S_{22} = S_{33} = S_{55} = S_{66}$$

CUADRO 3: Elementos de matriz H_{ij} ($\eta = 10$)

Ang. H_{ij}	90°	120°	140°	160°	180°
H_{11}	-1,500774	-1,340079	-1,281146	-1,249496	-1,239539
H_{12}	-0,429142	-0,303449	-0,207571	-0,105387	0,000000
H_{13}			-0,948556		
H_{22}			-0,410586		
H_{33}			-0,774122		
H_{44}	-0,499226	-0,659921	-0,718853	-0,750504	-0,760461
H_{45}	0,429142	0,525589	0,570298	0,597678	0,606898

$$H_{22} = H_{55} = H_{66}$$

CUADRO 4: Energías aproximadas (configuración sp^3 , $\eta = 10$)

Ang. E	90°	120°	140°	160°	180°	
A ₁	E ₁	-0,7782	-0,7782	-0,7782	-0,7782	-0,7782
	E ₂	-0,4584	-0,4373	-0,4247	-0,4200	-0,4105
B ₁	E ₃	-0,4909	-0,5116	-0,5190	-0,5230	-0,5243
B ₂	E ₄			-0,4106		
1/R	0,3433	0,2803	0,2583	0,2465	0,2427	
E _s	-3,0640	-3,1262	-3,1379	-3,1483	-3,1355	
E _s (ev)	-83,36	-85,05	-85,37	-85,65	-85,30	
E _t	-3,0639	-3,1472	-3,1715	-3,1867	-3,1834	
E _t (ev)	-83,35	-85,62	-86,28	-86,69	-86,60	

CUADRO 5: Elementos H_{ij} ($\eta=10$)

Ang. H_{ij}	90°	120°	140°	160°
H_{11}	-1,500774	-1,340079	-1,281146	-1,249496
H_{12}	-0,423712	-0,299609	-0,204945	-0,104053
H_{22}		-0,394413		
H_{33}	-0,499226	-0,659921	-0,718853	-0,750504
H_{34}	0,423712	0,518938	0,563081	0,590116

$$H_{22} = H_{44}$$

CUADRO 6: Energías aproximadas (configuración s^2p^2 , $\eta=10$)

Ang. E'	90°	120°	140°	160°
$A_1 E'_1$	-0,5552	-0,5415	-0,5343	-0,5292
$B_1 E'_2$	-0,4826	-0,5045	-0,5123	-0,5165
1/R	0,3433	0,2803	0,2583	0,2465
E'	-1,7322	-1,8118	-1,8348	-1,8449
E' (ev)	-47,12	-49,29	-49,91	-50,19

CUADRO 7: Elementos de matriz H_{ij} ; η variable

-Los números entre paréntesis corresponden a los valores de η

Ang. H_{ij}	90°	120°	140°
H_{11}	(43) -1,944949	(43) -1,641704	(43) -1,530517
H_{12}	(16) -0,503191	(16) -0,355809	(15) -0,237418
H_{13}	(16) -1,075983	(16) -1,075983	(15) -1,054745
H_{22}		-0,410586	
H_{33}		-0,774122	
H_{44}	(43) -0,055051	(43) -0,358296	(43) -0,469482
H_{45}	(18) 0,527873	(16) 0,616280	(15) 0,652302

CUADRO 7 (continuación)

H _{ij}	Ang.	
	160°	180°
H ₁₁	(43)-1,470793	(43)-1,452005
H ₁₂	(14)-0,117510	0,000000
H ₁₃	(14)-1,033507	(13)-1,012269
H ₂₂	-0,410586	
H ₃₃	-0,774122	
H ₄₄	(43)-0,529207	(43)-0,547995
H ₄₅	(14) 0,666431	(13,7) 0,671476

$$H_{22} = H_{55} = H_{66}$$

CUADRO 8: Energías aproximadas (configuración sp^3 , η variable)

E		Ang.				
		90°	120°	140°	160°	180°
A ₁	E ₁	-0,8245	-0,8175	-0,8087	-0,8014	-0,7951
	E ₂	-0,4983	-0,4548	-0,4331	-0,4170	-0,4106
B ₁	E ₃	-0,4842	-0,5079	-0,5158	-0,5168	-0,5172
B ₂	E ₄			-0,4106		
1/R		0,3433	0,2803	0,2583	0,2465	0,2427
E _s		-3,2229	-3,2323	-3,2093	-3,1761	-3,1552
E _s (ev)		-87,68	-87,93	-87,31	-86,41	-85,84
E _t		-3,1971	-3,2359	-3,2345	-3,2174	-3,2029
E _t (ev)		-86,98	-88,03	-87,99	-87,53	-87,14

CUADRO 9: Elementos de matriz H'_{ij} , η variable

-Los números entre paréntesis corresponden
a los valores de η -

Ang. H'_{ij}	70°	90°	100°	110°
H'_{11}	(43) -2,269255	(43) -1,944949	(43) -1,821954	(43) -1,721846
H'_{12}	(17) -0,590930	(16) -0,497760	(16) -0,452584	(16) -0,403763
H'_{22}	-0,394413			
H'_{33}	(43) +0,269255	(43) -0,055051	(43) -0,178045	(43) -0,278154
H'_{34}	(19) 0,433796	(18) 0,522443	(17,5) 0,559304	(17) 0,590930
Ang. H'_{ij}	120°	140°	160°	180°
H'_{11}	(43) -1,641704	(43) -1,530517	(43) -1,470793	(43) -1,452005
H'_{12}	(16) -0,351970	(15) -0,234792	(14) -0,116176	0,000000
H'_{22}	-0,394413			
H'_{33}	(43) -0,358296	(43) -0,469483	(43) -0,529207	(43) -0,547995
H'_{34}	(16) 0,609629	(15) 0,645086	(14) 0,658869	(13,7) 0,663796

$$H'_{22} = H'_{44}$$

CUADRO 10: Energías aproximadas (configuración s^2p^2)

- η variable-

Ang. E'		70°	90°	100°	110°
		A ₁ E ₁ '	-0,7605	-0,7123	-0,6921
B ₁ E ₂ '	-0,4451	-0,4721	-0,4838	-0,4935	
1/R		0,4232	0,3433	0,3169	0,2963
E'		-1,9881	-2,0254	-2,0347	-2,0398
E' (ev)		-54,09	-55,10	-55,36	-55,49
Ang. E'		120°	140°	160°	180°
		A ₁ E ₁ '	-0,6596	-0,6361	-0,6223
B ₁ E ₂ '		-0,4976	-0,5062	-0,5074	-0,5079
1/R		0,2803	0,2583	0,2465	0,2427
E'		-2,0341	-2,0262	-2,0129	-2,0087
E' (ev)		-55,34	-55,12	-54,76	-54,65

CUADRO 11: Integrales básicas de energía cinética

Ang. Int.	120°	140°	160°
Integrales de un centro			
(a Δ ' a)	0,500000		
(s Δ ' s)	0,421350		
(y Δ ' y)	1,264050		
Integrales de dos centros			
(a Δ ' b)	0,004588	-0,001289	-0,003716
(a Δ ' s)	0,119626		
(a Δ ' x)	0,123212	0,084282	0,042791
(a Δ ' y)	-0,213410	-0,231564	-0,242681

CUADRO 12: Integrales básicas de atracción núcleo-electrónica

Ang. Int.	120°	140°	160°
Integrales de un centro			
(aa:r ϕ)	1,000000		
(xx:r δ)	0,795000		
Integrales de dos centros			
(ab:r ϕ)	0,128921	0,101500	0,087501

CUADRO 12 (continuación)

Ang. Int.	120°	140°	160°
(bb: r α)	0,279286	0,257785	0,246124
(ax: r α)	0,241915	0,165479	0,084016
(ay: r α)	-0,419009	-0,454651	-0,476479
(as: r α)		0,408492	
(xx: r α)	0,454581	0,436640	0,424930
(yy: r α)	0,522018	0,539960	0,551670
(zz: r α)		0,420863	
(ss: r α)		0,465821	
(xy: r α)	-0,058402	-0,043348	-0,023065
(xs: r α)	0,061703	0,042207	0,021429
(ys: r α)	-0,106872	-0,115963	-0,121531
(aa: r γ)		0,461359	
(ax: r γ)	0,132481	0,090622	0,046010
(ay: r γ)	-0,229463	-0,248982	-0,260936
(as: r γ)		0,372671	
Integrales de tres centros			
(ax: r β)	0,087114	0,056387	0,027665
(ay: r β)	-0,164750	-0,177971	-0,186527
(as: r β)	0,215257	0,209045	0,205676
(ab: r γ)	0,114724	0,094850	0,084169

CUADRO 13: Integrales básicas de repulsión electrónica

Ang. Int.	120°	140°	160°
Integrales de un centro			
(aa aa)		0,625000	
(ss ss)		0,577617	
(ss xx)		0,127669	
(xx xx)		0,622336	
(xy xy)		0,555258	
(xx yy)		0,033539	
Integrales de dos centros			
a) Coulómbicas			
(ab ab)	0,275166	0,255278	0,244279
(ax ax)	0,413600	0,405963	0,400978
(ax ay)	-0,024861	-0,018453	-0,009818
(ax as)	0,057635	0,039425	0,020016
(ay ay)	0,442307	0,449945	0,454930
(ay as)	-0,099828	-0,108319	-0,113520
(as as)		0,418386	
(az az)		0,399247	
b) de Intercambio			
(ab ba)	0,028132	0,018668	0,014442
(ax xa)	0,065476	0,044725	0,031181
(ax ya)	-0,067550	-0,050137	-0,026677
(ax sa)	0,084909	0,058081	0,029488

CUADRO 13 (continuación)

Ang. Int.	120°	140°	160°
(ay ya)	0,143476	0,164228	0,177773
(ay sa)	-0,147066	-0,159576	-0,167238
(as sa)		0,182572	
(az za)		0,026477	
c) Iónicas			
(aa ab)	0,106691	0,084948	0,073693
(aa ax)	0,161082	0,110187	0,055943
(aa ay)	-0,279002	-0,302736	-0,317270
(aa as)		0,306839	
(xx xa)	0,120767	0,082042	0,041466
(xx ya)	-0,011689	-0,011224	-0,010592
(xx sa)	0,061324	0,056446	0,053262
(xy xa)	-0,191197	-0,205902	-0,214721
(xy ya)	0,009867	0,007317	0,003903
(xy sa)	-0,015879	-0,011786	-0,006271
(xs xa)	0,295012	0,292919	0,291553
(xs ya)	-0,006814	-0,005057	-0,002691
(yx ya)	0,113505	0,078210	0,039896
(yy ya)	-0,214575	-0,234387	-0,246706
(yy sa)	0,079659	0,084537	0,087721
(ys ya)	0,302880	0,304974	0,306340
(ss ya)	-0,042951	-0,046604	-0,048841
(ss sa)		0,296349	

CUADRO 13(continuación)

Int.	Ang.		
	120°	140°	160°
(sx sa)	0,114367	0,078232	0,039719
(sy sa)	-0,198090	-0,214940	-0,225260
(zz xa)	0,005190	0,003550	0,001802
(zz sa)	0,052156	0,052156	0,052156
(zz ya)	-0,008989	-0,009753	-0,010222
(zx za)	0,108828	0,074443	0,037796
(zy za)	-0,188496	-0,204531	-0,214350
(zβ za)		0,291078	
Integrales de tres centros			
(aa xb)	0,025494	0,014124	0,006285
(aa yb)	-0,045625	-0,040822	-0,037944
(aa sb)	0,062389	0,050988	0,044958
(bx ba)	0,081760	0,053692	0,026601
(by ba)	-0,147514	-0,157330	-0,163477
(bs ba)	0,200363	0,194617	0,191440
(ab xx)	0,024302	0,011139	0,002836
(ab yx)	-0,041157	-0,030187	-0,015956
(ab sx)	0,057776	0,038875	0,019547
(ab yy)	-0,075334	-0,088467	-0,097109
(ab sy)	0,101776	0,109644	0,114501
(ab ss)	0,141009	0,139349	0,138431
(xa xb)	0,102848	0,083458	0,073153
(ya yb)	0,109986	0,092500	0,082996
(sa sb)	0,104038	0,086012	0,076329
(za zb)	0,099279	0,082077	0,072837

CUADRO 14: Integrales moleculares de energía cinética

Int. \ Ang.	120°	140°	160°
(A Δ A)	0,6891	0,6165	0,5899
(C Δ C)	0,9235	1,1108	1,2214
(D Δ D)		1,2640	

CUADRO 15: Integrales moleculares de atracción núcleo-electrónica

Int. \ Ang.	120°	140°	160°
(AA:r α)	0,8202	0,7980	0,7756
(AA:r β)	0,3697	0,3648	0,3687
(AA:r γ)	0,6395	0,6552	0,6676
(CC:r α)	0,4016	0,4172	0,4222
(CC:r γ)	0,7945	0,7846	0,7890
(DD:r α)		0,4209	
(DD:r γ)		0,7950	

CUADRO 16: Integrales moleculares de repulsión electrónica

Int. \ Ang.	120°	140°	160°
(AA AA)	0,6314	0,6400	0,6372
(AB AB)	0,4124	0,3984	0,3966
(AC AC)	0,4433	0,4715	0,4992
(CC CC)	0,7136	0,6632	0,6305
(AB BA)	0,0240	0,0284	0,0548
(AC CA)	0,0154	0,0431	0,0615
(CD CD)	0,5647	0,5544	0,5535
(AD AD)	0,4901	0,5003	0,5077
(CD DC)	0,0725	0,0482	0,0367
(AD DA)	0,0446	0,0581	0,0653

CUADRO 17: Energías para la configuración sp^3

-Procedimiento de los Orbitales Moleculares

Anti-Simetrizados-

Ang.	120°		140°		160°	
Est. En.	Singulete	Triplete	Singulete	Triplete	Singulete	Triplete
E.cin.	4,6034	4,9439	4,6877	4,8409	4,8025	4,8451
V _{ne}	-22,9574	-22,9978	-23,0800	-23,1289	-23,2601	-23,2813
V _{ee}	7,0633	6,9707	7,0800	7,0084	7,1293	7,0423
V _{nn}	4,1643	4,1643	4,1424	4,1424	4,1305	4,1305
E	- 7,1263	- 6,9189	- 7,1699	- 7,1372	- 7,1978	- 7,2633
E(ev)	-193,87	-188,23	-195,06	-194,17	-195,82	-197,60

CUADRO 18: Resultados para $140^\circ (\eta=10)$

Integrales moleculares

E. cinética		Rep. electrónica	
(A Δ 'A)	0,5649	(AA AA)	0,6254
(C Δ 'C)	1,1552	(AB AB)	0,3979
(D Δ 'D)	1,2640	(AC AC)	0,4843
Atrac. N. elec.		(CC CC)	0,6222
(AA: r_{α})	0,7715	(AB BA)	0,0592
(AA: r_{β})	0,3826	(AC CA)	0,0637
(AA: r_{γ})	0,6631	(CD OD)	0,5469
(CC: r_{α})	0,4292	(AD AD)	0,5066
(CC: r_{β})	0,7727	(CD DC)	0,0389
(DD: r_{α})	0,4209	(AD DA)	0,0705
(DD: r_{β})	0,7950		

Energías

Est. En.	Singulete Triplete	
	E. cin.	4,5701
Vne	-23,1251	-23,1975
Vee	6,9655	6,9272
Vnn	4,1424	4,1424
E	-7,4471	-7,4490
E(ev)	-202,60	-202,65

CUADRO 19: Resultados para una configuración excitada del singlete

Ang. En.	120°	140°	160°
E.cin.	4,9439	4,8409	4,8451
V _{ne}	-22,9978	-23,1289	-23,2813
V _{ec}	7,1396	7,1331	7,1705
V _{nn}	4,1643	4,1424	4,1305
E _s [*]	-6,7499	-7,0123	-7,1351
E _s [†] (ev)	-183,63	-190,77	-194,11

CUADRO 20: Integrales moleculares

-Configuración s²p², 120°-

Integral	Valor
E. cinética	
(A' Δ A')	0,4402
(B' Δ A')	0,3507
Atrac. N. elec.	
(AA':rα)	0,7344
(AA':rβ)	0,5019
(AA':rγ)	0,4779
(BA':rα)	0,5547
(BA':rγ)	0,4119
Rep. electrónica	
(AA' AA')	0,4715
(AB' AB')	0,4307
(BB' BA')	0,4027
(AB' BA')	0,3470

CUADRO 21: Energías (s²p², 120°)

En.	Valor
E.cin.	2,5792
V _{ne} [']	-13,8486
V _{ec} [']	1,6784
V _{nn} [']	4,1643
2E _s [']	-1,3850
ε	0,1544
E [']	-6,6573
E(ev)	-181,11

Nota: Los valores del cuadro 20 no incluyen el factor $f = 0,037883$.

GRAFICO A: Configuración sp^3 ($\eta=10$)

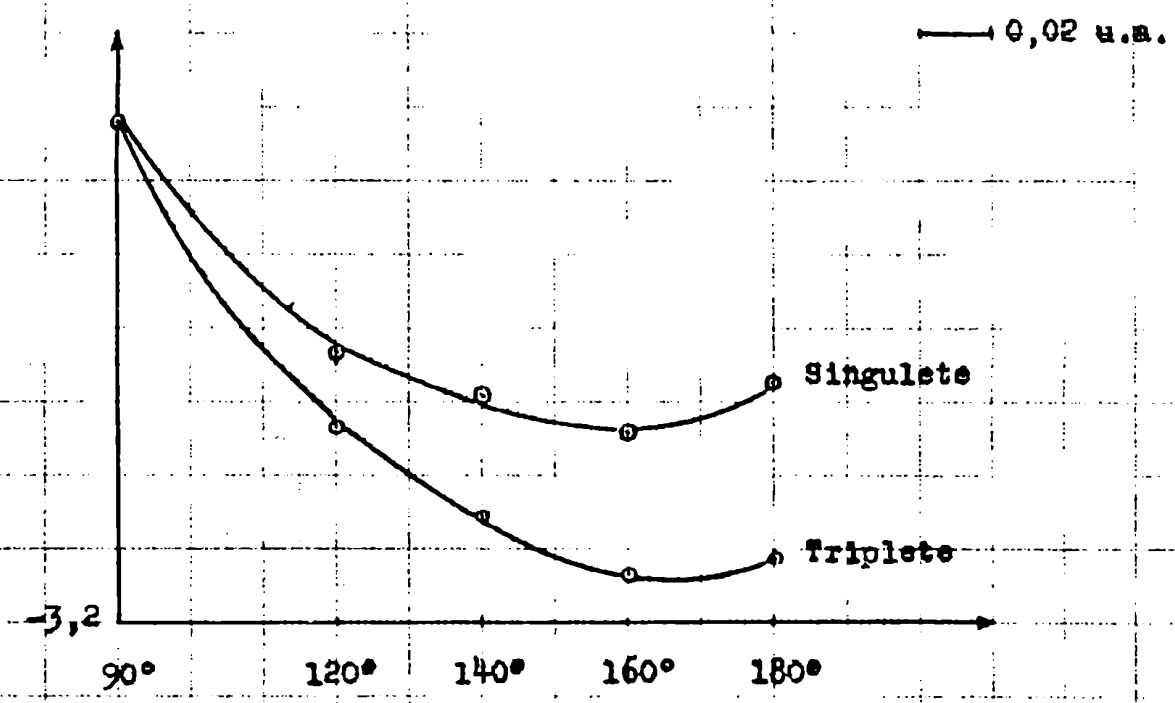


GRAFICO B: Configuración s^2p^2 ($\eta=10$)

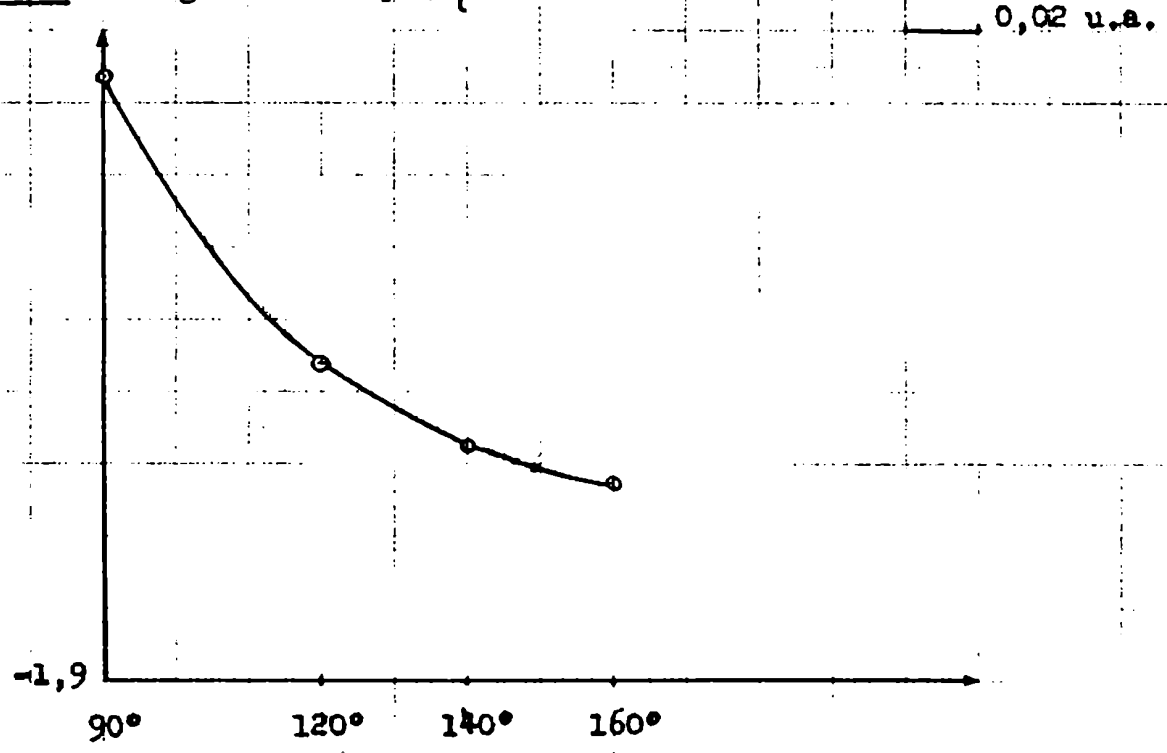


GRAFICO C: Configuración sp^3 (η variable)

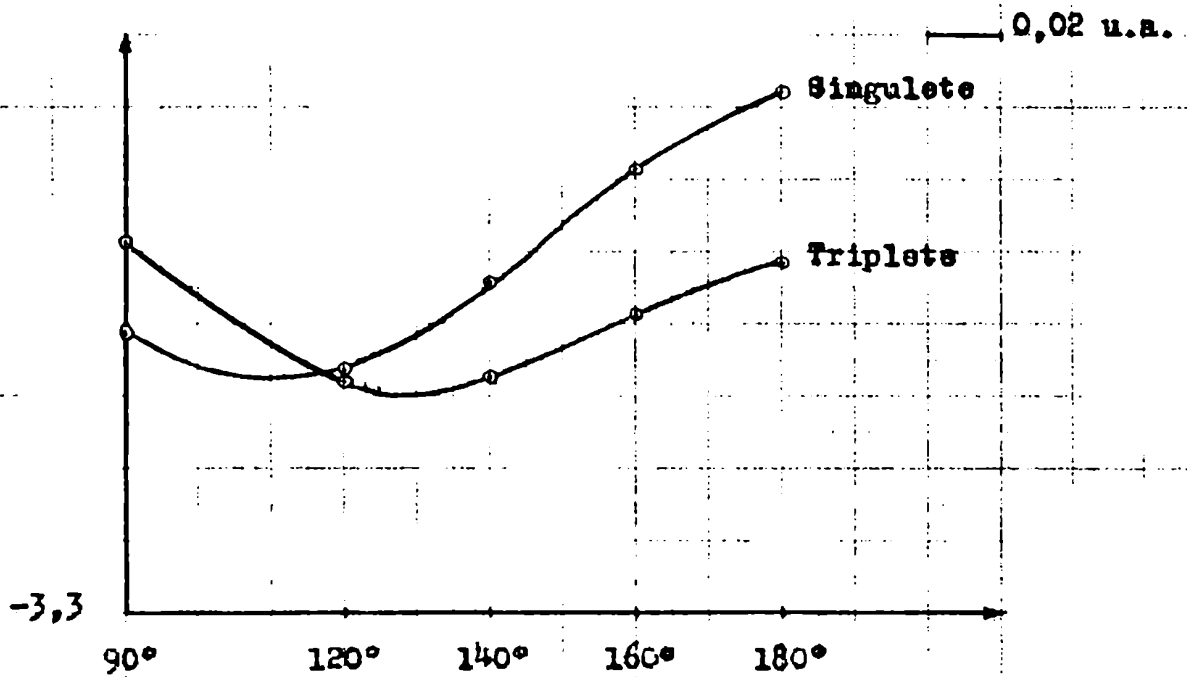
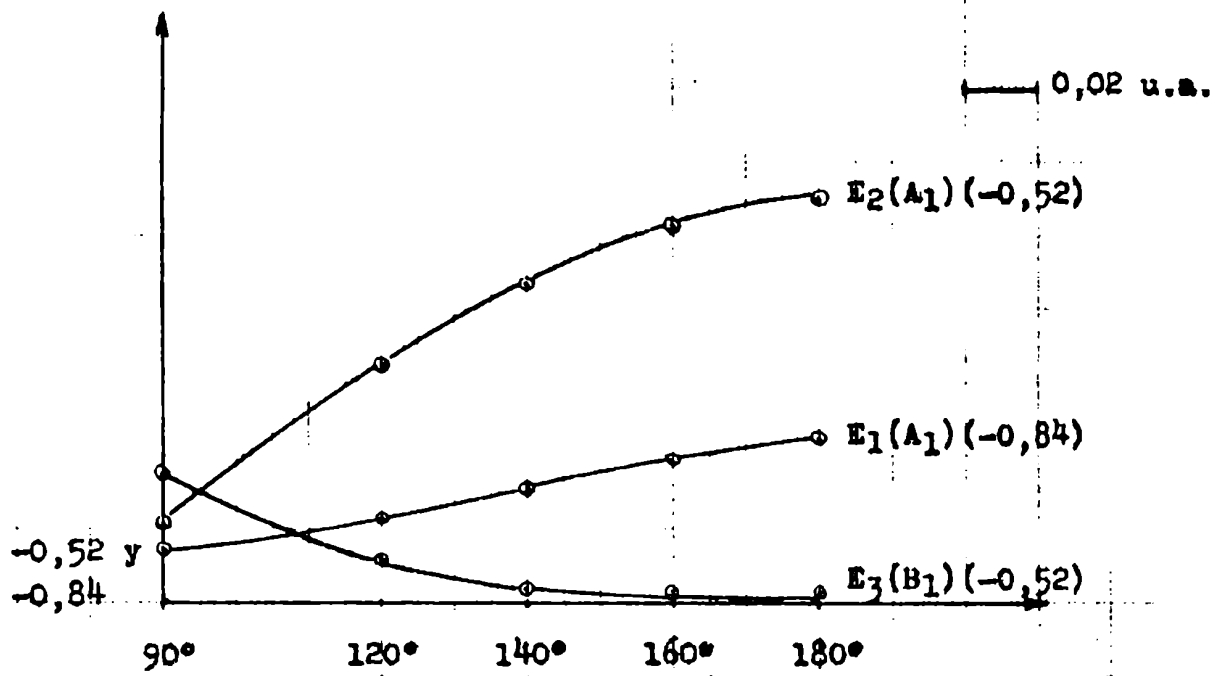


GRAFICO D: Configuración s^2p^2 (η variable)

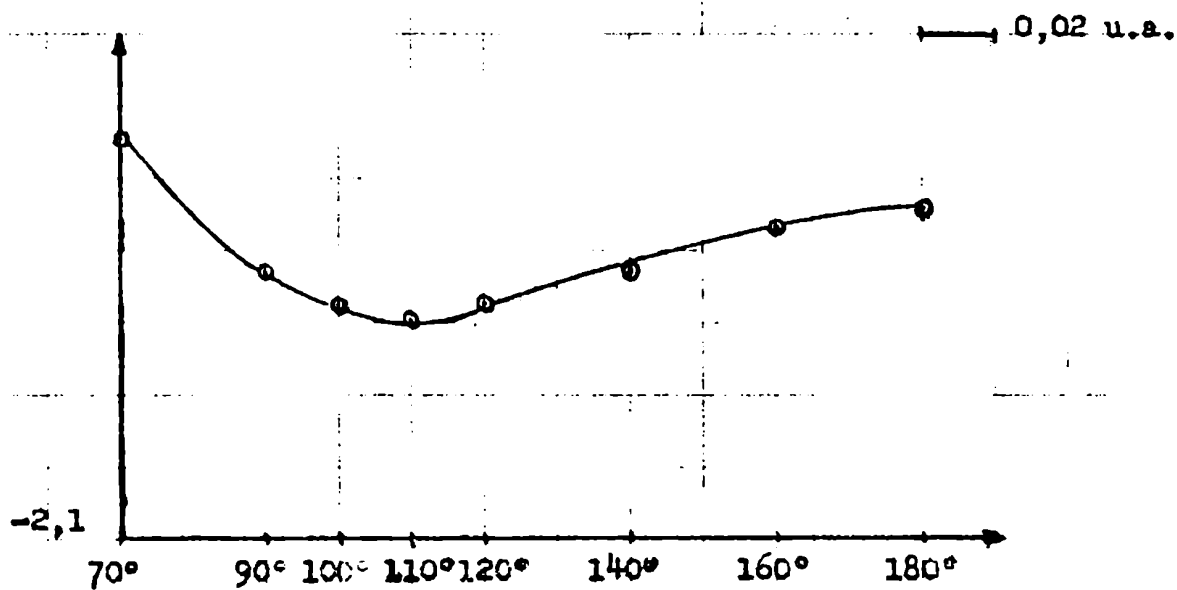
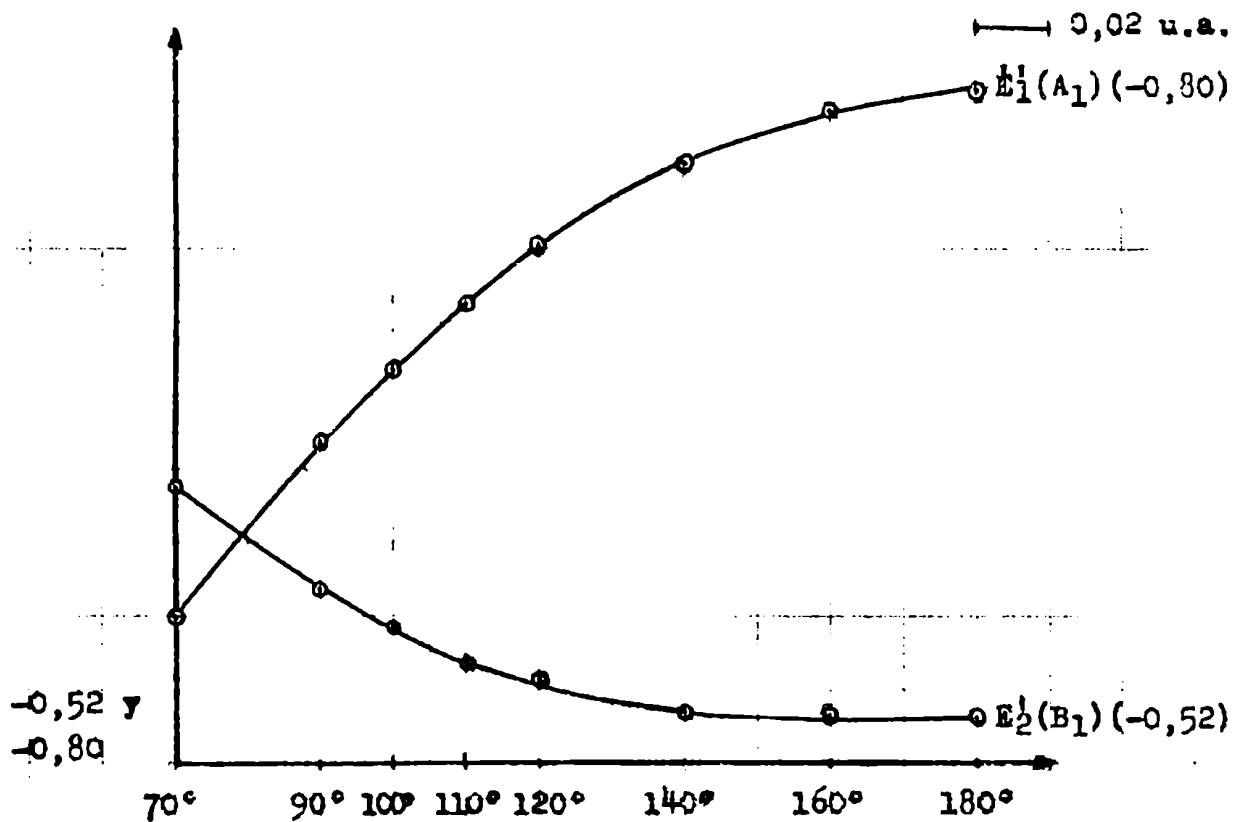


GRAFICO E: Energías calculadas por el método de O.M.A.S.

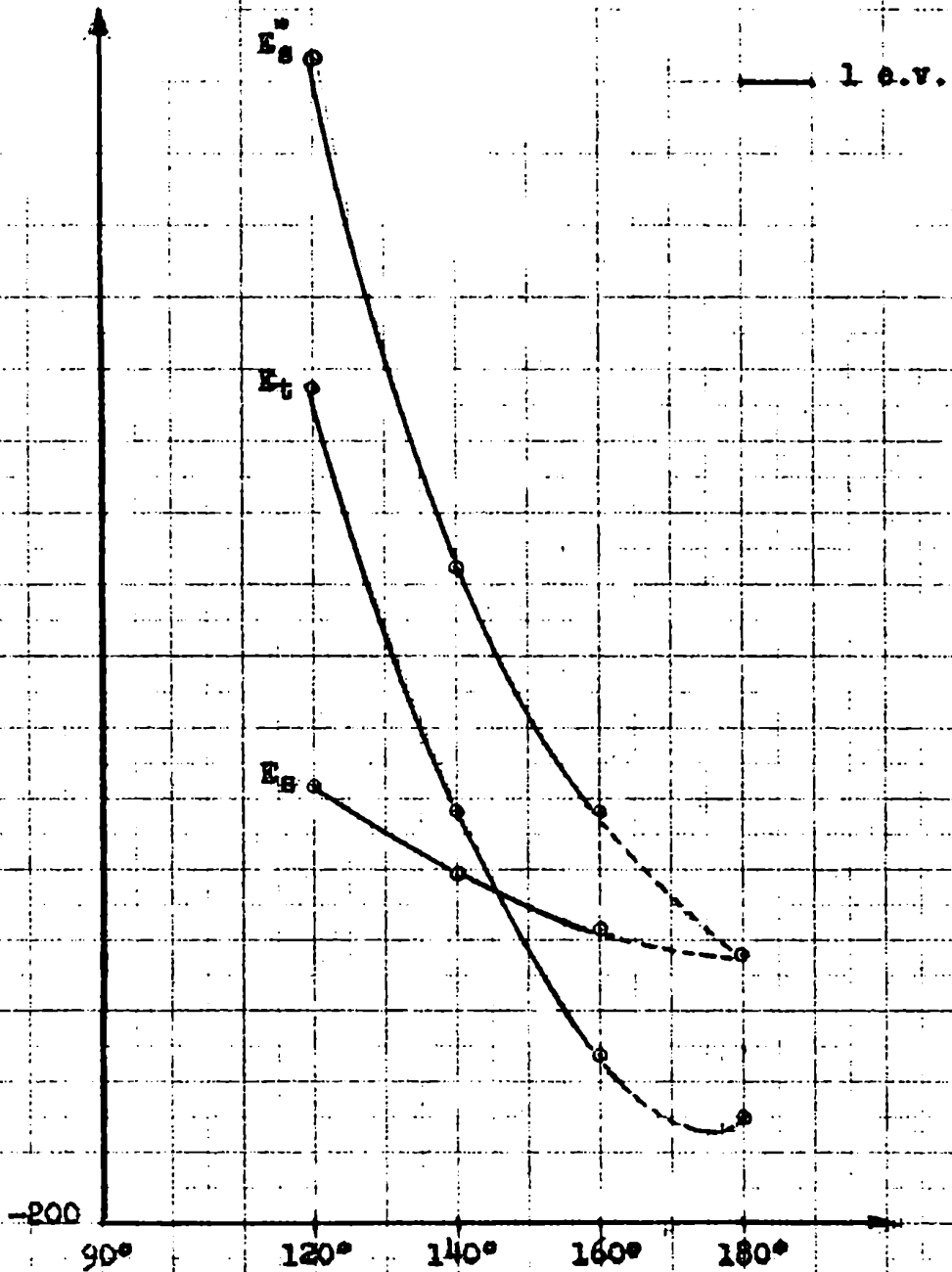


TABLA I-Integrales de recubrimiento S_{kl} (31)

$$S_{ab} = (1 + R + R^2/3) e^{-R}$$

$$S_{a\sigma} = S_{b\sigma} = (z^5/32)^{1/2} \frac{8\beta}{\rho^2 x^4} \left[4\alpha(-6-6\beta\rho+x\rho^2) e^{-\beta\rho} + \right. \\ \left. + (24\alpha+24\alpha^2\rho+8\alpha x\rho^2+x^2\rho^3) e^{-\alpha\rho} \right]$$

$$S_{ax} = S_{bx} = \cos \delta S_{a\sigma}$$

$$S_{ay} = -S_{by} = -\sin \delta S_{a\sigma}$$

$$S_{as} = (z^5/96)^{1/2} \frac{8}{\rho x^4} \left[\left\{ -\rho x^2 + 4x(\beta + \rho\alpha^2) - 24\alpha^2\beta \right\} e^{-\beta\rho} + \right. \\ \left. + \left\{ \beta x^2 \rho^2 + 4\beta x(2\alpha\rho - 1) + 24\alpha^2\rho \right\} e^{-\alpha\rho} \right]$$

$$\alpha = z/2; \quad \beta = 1; \quad x = \alpha^2 - \rho^2$$

TABLA II-Integrales de recubrimiento S_{ij}

$$S_{11} = 2(1 + S_{ab}) = S'_{11}$$

$$S_{12} = 2S_{ax} = S'_{12}$$

$$S_{13} = 2S_{as}$$

$$S_{22} = S_{xx} = S'_{22}$$

$$S_{33} = S_{ss}$$

$$S_{44} = 2(1 - S_{ab}) = S'_{33}$$

$$S_{45} = 2S_{ay} = S'_{34}$$

$$S_{55} = S_{yy} = S'_{44}$$

$$S_{66} = S_{zz}$$

TABLA III-Elementos de matriz H_{ij}

$$H_{11} = 2E_H + (2E_H - \eta) S_{ab} = H'_{11}$$

$$H_{12} = (E_H + E_x - \eta) S_{ax} = H'_{12}$$

$$H_{13} = (E_H + E_s - \eta) S_{as}$$

$$H_{22} = E_x = H'_{22}$$

$$H_{33} = E_s$$

$$H_{44} = 2E_H - (2E_H - \eta) S_{ab} = H'_{33}$$

$$H_{45} = (E_H + E_y - \eta) S_{ay} = H'_{34} \quad H_{66} = E_z$$

$$H_{55} = E_y = H'_{44}$$

Nota: Los valores de $E_x (= E_y)$ y E_s difieren en H_{ij} y H'_{ij} .

TABLA IV-Funciones obtenidas aplicando el método variacional1) Configuración sp^3 del Ca- $\eta = 10$

140°:

$$\psi_1 = (a + b) - 0,123x + 11,977s$$

$$\psi_2 = (a - b) - 0,988y$$

$$\psi_3 = (a + b) + 4,921x - 1,310s$$

$$\psi_4 = z$$

b- η variable

120°:

$$\psi_1 = (a + b) - 0,079x + 3,026s$$

$$\psi_2 = (a - b) - 2,039y$$

$$\psi_3 = (a + b) + 3,166x - 1,724s$$

$$\psi_4 = z$$

140°:

$$\psi_1 = (a + b) - 0,063x + 3,475s$$

$$\psi_2 = (a - b) - 1,823y$$

$$\psi_3 = (a + b) + 4,287x - 1,625s$$

$$\psi_4 = z$$

160°:

$$\psi_1 = (a + b) - 0,0374x + 3,943s$$

$$\psi_2 = (a - b) - 1,724y$$

$$\psi_3 = (a + b) + 7,540x - 1,545s$$

$$\psi_4 = z$$

ii) Configuración s^2p^2 del C; η variable

120°:

$$\psi'_1 = (a + b) + 0,146x$$

$$\psi'_2 = (a - b) - 1,943y$$

TABLA V-Orbitales utilizados en el método de O.M.A.S.

i) Configuración sp^3 del C

a- $\eta=10$

140°:

$$A = 0,419a - 0,261b + 0,122x - 0,336y + 0,596s$$

$$B = -0,261a + 0,419b + 0,122x + 0,336y + 0,596s$$

$$C = -0,168(a + b) - 0,905x + 0,420s$$

b- η variable

120°:

$$A = 0,469a - 0,001b + 0,277x - 0,480y + 0,275s$$

$$B = -0,001a + 0,469b + 0,277x + 0,480y + 0,275s$$

$$C = -0,115(a + b) - 0,733x + 0,739s$$

140°:

$$A = 0,431a - 0,063b + 0,164x - 0,451y + 0,433s$$

$$B = -0,063a + 0,431b + 0,164x + 0,451y + 0,433s$$

$$C = -0,146(a + b) - 0,874x + 0,529s$$

160°:

$$A = 0,398a - 0,107b + 0,077x - 0,436y + 0,516s$$

$$B = -0,107a + 0,398b + 0,077x + 0,436y + 0,516s$$

$$C = -0,106(a + b) - 0,963x + 0,289s$$

Nota: El orbital $D = z$, es el mismo para todos los ángulos.

ii) Configuración s^2p^2 del C; η variable

$$A' = 0,675a + 0,520b + 0,087x - 0,151y$$

$$B' = 0,520a + 0,675b + 0,087x + 0,151y$$

TABLA VI-Integrales básicas de Energía Cinética

1) Integrales de un centro

$$(a | \Delta' | a) (32) = T_{1s, 1s}^0$$

$$(s | \Delta' | s) (33) = -\frac{1}{2} \zeta^2 (1+\tau)^2 \left\{ (2s_a | 2s_b) - \frac{4}{\sqrt{3}} (1s_a | 2s_b) + 2\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} (0s_a | 2s_b) \right\}$$

$$[a = b; \zeta_a = \zeta_b = \zeta = 1,59; \tau = 0; d = 0]$$

$$(2s_a | 2s_a) = 1; (1s_a | 2s_a) = \frac{\sqrt{3}}{2}; (0s_a | 2s_a) = \frac{1}{\sqrt{6}}$$

$$(y | \Delta' | y) (33) = -\frac{1}{2} \zeta^2 (1+\tau)^2 \left\{ (2p\pi_a | 2p\pi_b) - \frac{4}{\sqrt{3}} (1p\pi_a | 2p\pi_b) \right\}$$

$$[a = b; \zeta = 1,59; \tau = 0; d = 0]$$

$$(2p\pi_a | 2p\pi_a) = 1; (1p\pi_a | 2p\pi_a) = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

ii) Integrales de dos centros (33)

$$(a | \Delta' | b) = -\frac{1}{2} \zeta^2 (1+\tau)^2 \left\{ (1s_a | 1s_b) - 2\sqrt{2} (0s_a | 1s_b) \right\}$$

$$[\tau = 0; \zeta = 1; d = R]$$

$$(1s_a | 1s_b) = S_{ab}; (0s_a | 1s_b) = \frac{1}{\sqrt{2}} (1+d) e^{-d}$$

$$(a | \Delta' | s) = -\frac{1}{2} \zeta^2 (1+\tau)^2 \left\{ (1s_a | 2s_b) - 2\sqrt{2} (0s_a | 2s_b) \right\}$$

$$[\zeta_a = 1; \zeta_b = 1,59; \zeta = 1,295; \tau = -0,2278; d = 2,6673; K = -2,3088 \\ d_a = 2,0597; d_b = 3,2749]$$

$$(1s_a | 2s_b) = \left[\frac{(1-\tau^2)1/2}{\sqrt{3}\tau d} \right] \left\{ (1-K) \left\{ 2(1+K)(2-3K) + (1-2K)d_a \right\} e^{-d_a} + \right. \\ \left. + (1+K) \left\{ 2(1-K)(2-3K) + 4(1-K)d_b + d_b^2 \right\} e^{-d_b} \right\}$$

$$(0s_a | 2s_b) = \left[\frac{(1-\tau^2)1/2}{\sqrt{6}\tau d} \right] \left\{ (1-K)(1-2K) e^{-d_a} + \right. \\ \left. + \left\{ (1-K)(1-2K) + 2(1-K)d_b + d_b^2 \right\} e^{-d_b} \right\}$$

TABLA VI (continuación)

$$(a | \Delta' | x) = \cos \delta (1s_a | \Delta' | 2p\sigma_b)$$

$$(1s_a | \Delta' | 2p\sigma_b) = -\frac{1}{2} \zeta^2 (1+\tau)^2 \left\{ (1s_a | 2p\sigma_b) - 2\sqrt{2} (0s_a | 2p\sigma_b) \right\}$$

$$(1s_a | 2p\sigma_b) = \left[\frac{(1+\tau)}{(1-\tau)} \right]^{1/2} \left(\frac{1}{\tau d^2} \right) \left[-(1-\kappa)^2 \left\{ \begin{aligned} & \left\{ 6(1+\kappa)(1+d_a) + 2d_a^2 \right\} e^{-d_a} + \\ & + (1+\kappa) \left\{ 6(1-\kappa)^2(1+d_b) + 4(1-\kappa)d_b^2 + d_b^3 \right\} e^{-d_b} \end{aligned} \right. \right]$$

$$(0s_a | 2p\sigma_b) = \left[\frac{(1+\tau)}{(1-\tau)} \right]^{1/2} \left(\frac{1}{\sqrt{2} \tau d^2} \right) \left[-2(1-\kappa)^2(1+d_a) e^{-d_a} + \right. \\ \left. + \left\{ 2(1-\kappa)^2(1+d_b) + 2(1-\kappa)d_b^2 + d_b^3 \right\} e^{-d_b} \right]$$

$$(a | \Delta' | y) = -(b | \Delta' | y) = -\text{sen } \delta (1s_a | \Delta' | 2p\sigma_b)$$

TABLA VII-Integrales básicas de atracción núcleo-electrónica

i) Integrales de un centro

$$(aa:r_\alpha)$$

Se integran con los métodos comunes

$$(xx:r_\gamma) = (ss:r_\gamma)$$

ii) Integrales de dos centros

$$(ab:r_\alpha)(32) = (1+R)e^{-R}$$

$$(bb:r_\alpha)(32) = \frac{1 - (1+R)e^{-2R}}{R}$$

$$(ax:r_\alpha)(32) = \cos \delta J_{hs}$$

$$(ay:r_\alpha)(32) = -\sin \delta J_{hs}$$

$$(as:r_\alpha)(32) = J_{hs}$$

$$(xx:r_\alpha)(33) = \cos^2 \delta [a|2p\sigma_b] + \sin^2 \delta \left\{ [a|3s_b] - \frac{3}{2} [a|3D\Sigma_b] \right\}$$

$$[a|2p\sigma_b 2p\sigma_b] = (1+\tau)^{5/2} (1-\tau)^{5/2} \left\{ [a|3s_b] + 3[a|3D\Sigma_b] \right\}$$

$$[a|3s_b] = (\gamma/d) \left\{ 1 - \left(1 + \frac{3}{2} d + d^2 + \frac{1}{3} d^3 \right) e^{-2d} \right\}$$

$$[a|3D\Sigma_b] = (\gamma/d^3) \left\{ 1 - \left[1 + 2d + 2d^2 + \frac{4}{3} d^3 + \frac{2}{3} d^4 + \frac{2}{9} d^5 \right] e^{-2d} \right\}$$

$$(yy:r_\alpha)(33) = \sin^2 \delta [a|2p\sigma_b] + \cos^2 \delta \left\{ [a|3s_b] - \frac{3}{2} [a|3D\Sigma_b] \right\}$$

$$(zz:r_\alpha)(33) = [a|3s_b] - \frac{3}{2} [a|3D\Sigma_b]$$

$$(ss:r_\alpha)(33) = [a|3s_b]$$

$$(xy:r_\alpha)(33) = -(xy:r_\varphi) = -\sin \delta \cos \delta [a|2p\sigma_b 2p\sigma_b] + \sin \delta \cos \delta \left\{ [a|3s_b] - \frac{3}{2} [a|3D\Sigma_b] \right\}$$

TABLA VII (continuación)

$$(x_s: r_\alpha) = \cos \delta [a | 3P \Sigma_b] \quad (33)$$

$$[a | 3P \Sigma_b = (\mathfrak{S}/d^2) \left\{ 1 - [1 + 2d + 2d^2 + \frac{6}{5} d^3 + \frac{2}{5} d^4] e^{-2d} \right\}$$

$$(y_s: r_\alpha) (33) = -(y_s: r_\varrho) = -\text{sen } \delta [a | 3P \Sigma_b]$$

$$(a_x: r_\gamma) (33) = [a | 1S_b] = (\mathfrak{S}/d) \{ 1 - (1+d) e^{-2d} \}$$

$$(a_x: r_\gamma) (32) = \cos \delta J_{\sigma h}$$

$$(a_y: r_\gamma) (32) = -(b_y: r_\gamma) = -\text{sen } \delta J_{\sigma h}$$

$$(a_s: r_\gamma) (32) = J_{\sigma h}$$

iii) Integrales de tres centros (27)

$$(a_x: r_\varrho)$$

$$(a_y: r_\varrho) = -(b_y: r_\alpha)$$

$$(a_s: r_\varrho)$$

$$(a_b: r_\gamma)$$

Se calculan según la fórmula:

$$(\mathcal{R}_1 \mathcal{R}_j: r_\mu) = \frac{1}{2} (\mathcal{R}_1, \mathcal{R}_j) \left\{ (\mathcal{R}_1 \mathcal{R}_1: r_\mu) + (\mathcal{R}_j \mathcal{R}_j: r_\mu) \right\}$$

Nota: Los valores extraídos de las Tablas (32) se obtienen interpolando -con cuatro puntos- por el método de Lagrange (34).

TABLA VIII-Integrales básicas de repulsión electrónica

1) Integrales de un centro

$$(aa|aa) (32) = D_{1s1s1s1s}^0$$

$$(ss|ss) (35) = (sx|sx) = \frac{1}{2} \frac{(k_1 k_2 k_3 k_4)^{5/2}}{k_a^5 k_b^4} (1 - 14 \chi^4 + 28 \chi^5 - 20 \chi^6 + 5 \chi^7)$$

$$(ss|xx) (35) = \frac{5}{18} \frac{(k_1 k_2 k_3 k_4)^{5/2}}{k_a^6 k_b^5} (1 - 28 \chi^3 + 78 \chi^4 - 87 \chi^5 + 45 \chi^6 - 9 \chi^7)$$

$$(xx|xx) (35) = \frac{1}{10} \frac{(k_1 k_2 k_3 k_4)^{5/2}}{k_a^7 k_b^2} (5 \chi^{-2} - 10 \chi^{-1} + 9 - 150 \chi^2 + 540 \chi^3 - 830 \chi^4 + 661 \chi^5 - 270 \chi^6 + 45 \chi^7)$$

$$(xy|xy) (35) = \frac{1}{10} \frac{(k_1 k_2 k_3 k_4)^{5/2}}{k_a^7 k_b^2} (5 \chi^{-2} - 10 \chi^{-1} + 3 - 30 \chi^2 + 150 \chi^3 - 260 \chi^4 + 217 \chi^5 - 90 \chi^6 + 15 \chi^7)$$

$$(x1|y1) (35) = \frac{3}{10} \frac{(k_1 k_2 k_3 k_4)^{5/2}}{k_a^7 k_b^2} (1 - 20 \chi^2 + 65 \chi^3 - 95 \chi^4 + 74 \chi^5 - 30 \chi^6 + 5 \chi^7)$$

Nota: En las fórmulas dadas según (35),

$$k_1 = k_2 = k_3 = k_4 = 1,59 ; k_a = k_b = 1,59 ; \chi = \frac{1}{2}$$

11) Integrales de dos centros

a-Coulómbicas

$$(ab|ab) (33) = [1s_a | 1s_b] = 5/d \left\{ 1 - \left(1 + \frac{11}{8} d + \frac{3}{4} d^2 + \frac{1}{6} d^3\right) e^{-2d} \right\}$$

$$(ax|ax) (32) = \cos^2 \delta M_{\sigma\sigma} + \sin^2 \delta M_{\pi\pi}$$

$$(ax|ay) (32) = -(bx|by) = -\sin \delta \cos \delta M_{\sigma\sigma} + \sin \delta \cos \delta M_{\pi\pi}$$

TARLA VIII (continuación)

$$(ax|as)(32) = \cos \delta M_{\sigma s}$$

$$(ay|ay)(32) = \text{sen}^2 \delta M_{\sigma\sigma} + \cos^2 \delta M_{\pi\pi}$$

$$(ay|as)(32) = -(by|bs) = -\text{sen} \delta M_{\sigma s}$$

$$(as|as)(32) = M_{ss}$$

$$(az|az)(32) = M_{\pi\pi}$$

b-de Intercambio

$$(ab|ba)(36) = \left[-e^{-2R} \left(-\frac{25}{8} + \frac{23R}{4} + 3R^2 + \frac{1}{3}R^3 \right) + \right. \\ \left. + \frac{6}{R} \left\{ s_{ab}^2 (0,577216 + \ln R) + s^2 E_1(-4R) - 2s_{ab} s E_1(-2R) \right\} \right] \\ s = e^R \left(1 - R + \frac{1}{3}R^2 \right)$$

Nota: Los valores del logaritmo integral se interpolan- por el método de Lagrange-con los datos de (32) y (37)

$$(ax|xa)(32) = \cos^2 \delta N_{\sigma\sigma} + \text{sen}^2 \delta N_{\pi\pi}$$

$$(ax|ya)(32) = -(bx|yb) = -\text{sen} \delta \cos \delta N_{\sigma\sigma} + \text{sen} \delta \cos \delta N_{\pi\pi}$$

$$(ax|sa)(32) = \cos \delta N_{\sigma s}$$

$$(ay|ya)(32) = \text{sen}^2 \delta N_{\sigma\sigma} + \cos^2 \delta N_{\pi\pi}$$

$$(ay|sa) = -(by|sb)(32) = -\text{sen} \delta N_{\sigma s}$$

$$(as|sa)(32) = N_{ss}$$

$$(az|za)(32) = N_{\pi\pi}$$

c-Iónicās

$$(aa|ab) (35) = \frac{1}{16R} \left[e^{-R} \{ 5 + 2R + 16R^2 \} - e^{-3R} \{ 5 + 2R \} \right]$$

$$(aa|ax) (32) = \cos \delta L_{hh\sigma\bar{h}}$$

$$(aa|ay) (32) = -(bb|by) = -\text{sen} \delta L_{hh\sigma\bar{h}}$$

$$(aa|as) (32) = L_{hhs\bar{h}}$$

$$(xx|xa) (32) = \cos^3 \delta L_{\sigma\sigma\sigma\bar{h}} + \text{sen}^2 \delta \cos \delta L_{\pi\sigma\pi\bar{h}} + 2\text{sen}^2 \delta \cos \delta L_{\pi\pi\sigma\bar{h}}$$

$$(xx|ya) (32) = -(xx|yb) = -\text{sen} \delta \cos^2 \delta L_{\sigma\sigma\sigma\bar{h}} - \text{sen}^3 \delta L_{\pi\pi\sigma\bar{h}} + \\ + \text{sen} \delta \cos^2 \delta L_{\pi\pi\sigma\bar{h}} + \text{sen} \delta \cos^2 \delta L_{\pi\sigma\pi\bar{h}}$$

$$(xx|sa) (32) = \cos^2 \delta L_{\sigma\sigma\sigma\bar{h}} + \text{sen}^2 \delta L_{\pi\pi\sigma\bar{h}}$$

$$(xy|xa) (32) = -(xy|xb) = -\text{sen} \delta \cos^2 \delta L_{\sigma\sigma\sigma\bar{h}} - \text{sen}^3 \delta L_{\pi\sigma\pi\bar{h}} + \\ + 2\text{sen} \delta \cos^2 \delta L_{\pi\pi\sigma\bar{h}}$$

$$(xy|ya) (32) = \text{sen}^2 \delta \cos \delta L_{\sigma\sigma\sigma\bar{h}} + \cos^3 \delta L_{\pi\pi\sigma\bar{h}} - \text{sen}^2 \delta \cos \delta L_{\pi\pi\sigma\bar{h}} - \\ - \text{sen}^2 \delta \cos \delta L_{\pi\sigma\pi\bar{h}}$$

$$(xy|sa) (32) = -(xy|sb) = (yx|sa) = -(yx|sb) = -\text{sen} \delta \cos \delta L_{\sigma\sigma\sigma\bar{h}} + \\ + \text{sen} \delta \cos \delta L_{\pi\pi\sigma\bar{h}}$$

$$(xs|xa) (32) = \cos^2 \delta L_{\sigma\sigma\sigma\bar{h}} + \text{sen}^2 \delta L_{\pi\pi\sigma\bar{h}}$$

$$(xs|ya) (32) = -(xs|yb) = -\text{sen} \delta \cos \delta L_{\sigma\sigma\sigma\bar{h}} + \text{sen} \delta \cos \delta L_{\pi\pi\sigma\bar{h}}$$

$$(yx|ya) (32) = \text{sen}^2 \delta \cos \delta L_{\sigma\sigma\sigma\bar{h}} + \cos^3 \delta L_{\pi\pi\sigma\bar{h}} - 2\text{sen}^2 \delta \cos \delta L_{\pi\pi\sigma\bar{h}}$$

$$(yy|ya) (32) = -(yy|yb) = -\text{sen}^3 \delta L_{\sigma\sigma\sigma\bar{h}} - \text{sen} \delta \cos^2 \delta L_{\pi\sigma\pi\bar{h}} - \\ - 2\text{sen} \delta \cos^2 \delta L_{\pi\pi\sigma\bar{h}}$$

$$(yy|sa) = \text{sen}^2 \delta L_{\sigma\sigma s\bar{h}} + \text{cos}^2 \delta L_{\pi\pi s\bar{h}} \quad (32)$$

$$(ys|ya) = \text{sen}^2 \delta L_{\sigma s\bar{h}} + \text{cos}^2 \delta L_{\pi s\pi\bar{h}} \quad (32)$$

$$(ss|ya) = -(ss|yb) = -\text{sen} \delta L_{ss\sigma\bar{h}} \quad (32)$$

$$(ss|sa) = L_{ss s\bar{h}} \quad (32)$$

$$(sx|sa) = \text{cos} \delta L_{s\sigma s\bar{h}} \quad (32)$$

$$(sy|sa) = -(sy|sb) = -\text{sen} \delta L_{s\sigma s\bar{h}} \quad (32)$$

$$(zz|za) = \text{cos} \delta L_{\pi\pi\sigma\bar{h}} \quad (32)$$

$$(zz|sa) = L_{\pi\pi s\bar{h}} \quad (32)$$

$$(zz|ya) = -(zz|yb) = -\text{sen} \delta L_{\pi\pi\sigma\bar{h}} \quad (32)$$

$$(zx|za) = \text{cos} \delta L_{\pi\sigma\pi\bar{h}} \quad (32)$$

$$(zy|za) = -(zy|zb) = -\text{sen} \delta L_{\pi\sigma\pi\bar{h}} \quad (32)$$

$$(zs|za) = L_{\pi s\pi\bar{h}} \quad (32)$$

111) Integrales de tres centros (27)

$(aa xb)$	$(bs ba)$	$(ab sy) = -(ab ys)$
$(aa yb) = -(bb ya)$	$(ab xx)$	$(ab ss)$
$(aa sb)$	$(ab yx) = -(ab xy)$	$(xa xb)$
$(bx ba)$	$(ab sx)$	$(ya yb)$
$(by ba) = -(ay ab)$	$(ab yy)$	$(sa sb)$
	$(za zb)$	

Se calculan según la fórmula:

$$(\varphi_i \varphi_j | \varphi_k \varphi_l) = \frac{1}{4} (\varphi_i, \varphi_k) (\varphi_j, \varphi_l) \left\{ (\varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j) + (\varphi_i \varphi_l | \varphi_i \varphi_l) + (\varphi_k \varphi_j | \varphi_k \varphi_j) + (\varphi_k \varphi_l | \varphi_k \varphi_l) \right\}$$

Nota: Los valores extraídos de (32) se obtienen interpolando -por el método de Lagrange (34)- con cuatro puntos.

BIBLIOGRAFIA

- 1) R.S. Mulliken- J. of Chem. Phys. 2, 782 (1934)
- 2) Ingram- Free radicals as studied by electron spin resonance -Academic Press-1958
- 3) R.S. Mulliken- Phys. Rev. 41, 751 (1932)
- 4) R.S. Mulliken- Phys. Rev. 43, 279 (1933)
- 5) F.O. Rice & A.L. Glasebrook- J. Am. Chem. Soc. 56, 2381 (1934)
- 6) H.H. Voge- J. Chem. Phys. 4, 581 (1936)
- 7) T.G. Pearson, R.H. Purcell & G.S. Saigh- J. Chem. Soc. of London 409 (1938)
- 8) G. Herzberg- Rev. Mod. Phys. 14, 195 (1942)
- 9) G. Herzberg- Astrophys. J. 96, 314 (1942)
- 10) A.D. Walsh- Disc. Far. Soc. 2, 18 (1947)
- 11) A. Monfils & B. Rosen- Nature 164, 713 (1949)
- 12) P. Venkateswarlu- Phys. Rev. 77, 676 (1950)
- 13) J. Lennard-Jones & J.A. Pople- Disc. Far. Soc. 10, 9 (1951)
- 14) J.A. Pople- Proc. Roy. Soc. A 202, 323 (1950)
- 15) J. Duchesne & L. Burnelle- J. Chem. Phys. 21, 2005 (1953)
- 16) P.S. Skell & R.C. Woodworth- J. Am. Chem. Soc. 78, 4496 (1956)
- 17) G.A. Gallup- J. Chem. Phys. 26, 716 (1957)
- 18) B.F. Gray- J. Chem. Phys. 28, 1252 (1958)
- 19) A. Padgett & M. Krauss- J. Chem. Phys. 32, 189 (1960)
- 20) L. Pauling & E.B. Wilson- Introduction to Quantum Mechanics -Mc Graw-Hill-1935
- 21) H. Eyring, J. Walter & G. Kimball- Quantum Chemistry- Wiley-1954
- 22) Wigner- Group Theory- Academic Press-1959
- 23) Wheland- Resonance in Organic Chemistry- Wiley-1955
- 24) R.S. Mulliken- J. Chim. Phys. 46, 497, 675 (1949)

- 25) C.A. Coulson- Valence- Oxford- 1953
- 26) D.F. Heath & J.W. Linnett- ~~Trans. Far. Soc.~~ Trans. Far. Soc. 44, 556 (1948)
- 27) Barker & Eyring- J.Chem.Phys. 22, 1182 (1954)
- 28) W.Kauzmann- Quantum Chemistry-An introduction-Academic Press-1957
- 29) J.Lennard-Jones- Proc.Roy.Soc.A 198, 1 (1949)
- 30) C.C.J.Roothaan- Rev.Mod.Phys. 23, 69 (1951)
- 31) C.A.Coulson- Proc.Camb.Phil.Soc. 38, 210 (1942)
- 32) M.Kotani, A.Amemiya, E.Ishiguro & T.Kimura- Table of Molecular Integrals- Maruzen-1955
- 33) C.C.J.Roothaan- J.Chem.Phys. 19, 1448 (1951)
- 34) Tables of Lagrangian Interpolation Coefficients- National Bureau of Standards- Columbia University Press-1948
- 35) M.P.Barnett & C.A.Coulson- Phil.Trans.Roy.Soc.(London)A 243, 221 (1951)
- 36) Sugiura- Z.f.Phys. 45, 484 (1927)
- 37) Tables prepared by the Federal Works Agency- Work Projects Administration (Vol.II)- National Bureau of Standards-