





U N I V E R S I D A D   D E   V A L E N C I A

FACULTAD DE CIENCIAS - SECCION DE QUIMICAS

---

"ESTUDIO TEORICO DE HIDROCARBUROS CICLICOS NO SATURADOS  
FORMADOS POR CONDENSACION DE HEPTA Y PENTACICLOS, APLI  
CANDO LA TEORIA DE LOS ORBITALES MOLECULARES SCF-LCAO."



T E S I S

que, para optar al Grado de  
Doctor en Ciencias, presenta  
el Licenciado en Ciencias,  
Sección de Químicas,

Francisco Tomás Vert

Departamento de Química Física y Electroquímica

Valencia, Abril de 1971

UMI Number: U603106

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if material had to be removed, a note will indicate the deletion.



UMI U603106

Published by ProQuest LLC 2014. Copyright in the Dissertation held by the Author.  
Microform Edition © ProQuest LLC.

All rights reserved. This work is protected against  
unauthorized copying under Title 17, United States Code.



ProQuest LLC  
789 East Eisenhower Parkway  
P.O. Box 1346  
Ann Arbor, MI 48106-1346



"La verdad, como siempre, será  
mucho más extraordinaria."

Arthur C. Clarke : "2001".

El presente trabajo se ha desarrollado en el Departamento de Química Física y Electroquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valencia. Dirigido por el Catedrático, Profesor Dr. José I. Fernández-Alonso, este Departamento ha sido el pionero de los escasísimos centros que, en nuestro País, dedican parte de su esfuerzo investigador a problemas relacionados con la Química Cuántica. No hubiese podido encontrar un ambiente, ni unos medios, ni una ayuda, superiores a los que dicho Departamento me ha prestado. A todos sus miembros y, en primer lugar, a su Director, el Profesor Fernández-Alonso, debo prestar mi agradecimiento.

Quiero hacer presente, además, mi gratitud a la Caja de Ahorros y Monte de Piedad de Valencia, por la inestimable ayuda que me ha prestado al asignar, para la realización de este trabajo, un tiempo de cálculo considerable en su Ordenador BGE 425, sin ninguna carga financiera. Asimismo, quiero extender este agradecimiento al personal encargado directamente de la explotación de dicho ordenador (Jefe de explotación, operadores, etc.) por el excepcional interés y dedicación que siempre tuvieron en todo lo referente a este trabajo

La ayuda económica prestada por la Comisaría de Protección Escolar, así como por el Patronato de la Fundación "Juan March", ha hecho posible la culminación de esta Tesis, por lo que me considero obligado a expresar mi agradecimiento a dichos organismos por la aportación material que, en forma de becas, me concedieron a este fin.

Asimismo, expreso mi reconocimiento a esta Facultad de Ciencias, por haberme permitido desarrollar este trabajo en uno de sus Departamentos.

Finalmente, una vez más, agradezco a mi esposa el cuidado con que ha efectuado la escritura de la presente memoria, en un tiempo que, incomprensiblemente, ha podido sustraer a sus múltiples obligaciones.

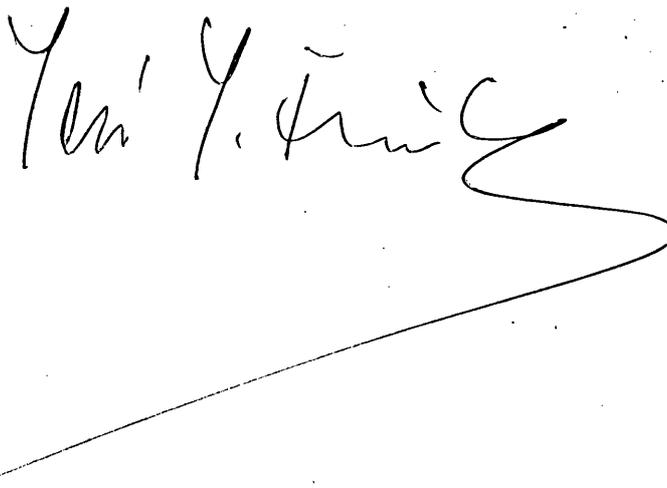
Valencia, Abril de 1971.

JOSE IGNACIO FERNANDEZ ALONSO, CATEDRATICO DE QUIMICA  
FISICA Y ELECTROQUIMICA EN LA FACULTAD DE CIENCIAS DE  
LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

CERTIFICO: Que D. Francisco Tomás Vert,  
Licenciado en Ciencias, Sección de Químicas, ha  
realizado bajo mi dirección, desde Septiembre de  
1967 hasta la actualidad, el trabajo recogido en  
esta Memoria para aspirar al Grado de Doctor en  
Ciencias, Sección de Químicas. Asimismo, que los  
valores numéricos que en ella se consignan, res-  
ponden a las investigaciones que se han realizado  
en el Departamento de Química Física y Electroquí-  
mica de esta Universidad.

Y para que conste a los efectos legales,  
presento y apadrino ante la Facultad de Ciencias de  
la Universidad de Valencia dicha Tesis, firmando es-  
te Certificado en Valencia a uno de abril de mil no-  
vecientos setenta y uno.

FACULTAD DE CIENCIAS  
VALENCIA  
QUÍMICA FÍSICA Y  
ELECTROQUÍMICA



## I N D I C E

I. <u>INTRODUCCION</u> . . . . .	1
BIBLIOGRAFIA . . . . .	16
II. <u>EXPOSICION DEL METODO TEORICO EMPLEADO. DESARROLLO DEL CALCULO.</u>	
A. LA TEORIA DE LOS ORBITALES MOLECULARES . . . . .	21
1. Conceptos generales . . . . .	21
2. El método SCF de Hartree-Fock para un estado fundamental en capa cerrada . . . . .	29
3. El método de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos, LCAO, SCF para un estado fundamental en capa cerrada . . . . .	35
4. Cálculos con los orbitales de la capa de valencia. La aproximación $\pi$ -electrónica . . . . .	44
5. Utilización de la simetría molecular en el desarrollo del procedimiento LCAO SCF . . . . .	47
6. Construcción de las matrices precisas en el cálculo SCF LCSO, dentro de la aproximación $\pi$ -electrónica, para hidrocarburos no saturados . . . . .	52
7. Cálculo de los valores numéricos de las integrales . . . . .	60
8. Resolución de la ecuación secular . . . . .	64
B. CALCULO DE LAS PROPIEDADES ENERGETICAS E INDICES ESTRUCTURALES DE LAS MOLECULAS. . . . .	66

1. Energía $\pi$ -electrónica total y energía $\pi$ -enlazante . . . . .	66
2. Cálculo de la energía de resonancia . . . . .	69
3. Estimación de la energía del esqueleto $\sigma$ . . . . .	73
4. Cálculo de la energía de ionización de la molécula . . . . .	75
5. Cálculo de las energías de excitación. Intensidad de las transiciones espectrales . . . . .	76
6. Densidades de carga $\pi$ -electrónica . . . . .	82
7. Momento dipolar. Contribución $\pi$ . . . . .	83
8. Ordenes de enlace . . . . .	84
9. Indices de valencia libre . . . . .	85
10. Indices de reactividad de electrón frontera . . . . .	86
11. Autopolarizabilidad . . . . .	88
 BIBLIOGRAFIA . . . . .	 89

### III. RESULTADOS NUMERICOS

A. DATOS DE PARTIDA . . . . .	92
1. Geometría molecular . . . . .	92
2. Orbitales Moleculares LCSO de partida . . . . .	94
 B. MAGNITUDES INTERMEDIAS . . . . .	 119
 C. RESULTADOS OBTENIDOS . . . . .	 121
1. Orbitales Moleculares SCF . . . . .	121
2. Indices estructurales y de reactividad . . . . .	132
3. Magnitudes energéticas . . . . .	142
4. Estados excitados . . . . .	146

BIBLIOGRAFIA . . . . .	158
------------------------	-----

IV. DISCUSION

1. Molécula de Pentaleno (I) . . . . .	160
2. Molécula de Acepentileno (III) . . . . .	165
3. Molécula de Piraceno (VI) . . . . .	169
4. Molécula de Aceazulileno (V) . . . . .	174
5. Molécula de Aceheptileno (VII) . . . . .	182
6. Molécula de Pentaleno-Azuleno (VIII) . . . . .	189
7. Molécula de Dipleyapentaleno (IX) . . . . .	194
8. Molécula de Piraceheptileno (X) . . . . .	200
9. Molécula de Pleyaheptaleno (XI) . . . . .	203
10. Estudio comparativo . . . . .	207

BIBLIOGRAFIA . . . . .	212
------------------------	-----

V. <u>CONCLUSIONES</u> . . . . .	214
----------------------------------	-----

APENDICE 1

DESCRIPCION DEL PROCESO DE CALCULO . . . . .	221
Fase 1 . . . . .	221
Fase 2 . . . . .	228
Fase 3 . . . . .	232
Listados de Programas . . . . .	237

## APENDICE 2

GRUPOS PUNTUALES DE SIMETRIA . . . . .	266
1. Asignación del grupo puntual correspondiente a cada molécula . . . . .	266
2. Tablas de caracteres . . . . .	269
3. Productos directos . . . . .	272

## APENDICE 3

VALORES NUMERICOS DE ALGUNAS INTEGRALES . . . . .	276
1. Integrales de recubrimiento . . . . .	276
2. Elementos de la matriz de "core" . . . . .	293
3. Integrales moleculares de interacción elec- trónica . . . . .	311

I. INTRODUCCION

El hecho de que la deslocalización de la nube electrónica  $\pi$  tenga como consecuencia la estabilización de una molécula, ha atraído la atención de los químicos orgánicos desde la formulación de la estructura del benceno por Kekule. La conjugación de los enlaces dobles alternantes, la existencia del "sexteto aromático" de electrones..., han sido aceptados desde entonces como signos de estabilidad. Paralelamente, se han desarrollado conceptos ambiguos, como los de resonancia o aromaticidad, con referencia a situaciones en las que se presenta deslocalización; conceptos que, por otra parte, han sido objeto de un uso amplísimo a lo largo y ancho de la química orgánica.

La estabilización de una molécula como consecuencia de la deslocalización de sus electrones  $\pi$ , alcanza el máximo en el caso del benceno. En esta molécula, el conjunto de seis electrones  $\pi$  se revela como un ente estabilizante excepcional. A las moléculas monocíclicas (benceno, piridina, pirrol, etc.) con el sexteto de electrones  $\pi$ , se les llama aromáticas y, en ellas, es patente el fenómeno de la estabilización, o por lo menos, el de la permanencia de la nube  $\pi$ , prefiriéndose, en la gran mayoría de los casos, las reacciones de sustitución a las de adición.

Ahora bien, cuando se trata de extender el concepto de aromaticidad a otros sistemas  $\pi$  conjugados, con un número de electrones distinto de seis, extendido sobre estructuras mono- o policíclicas, la aromaticidad pasa a ser algo confuso y de difícil matización. Existen muy diversas normas y reglas en la bibliografía cuyo único objeto es el de determinar si una molécula es o no aro

mática<sup>(\*)</sup>; estas reglas conducen a resultados ambiguos y, en algunos casos, contradictorios. Hasta el momento, ha sido infructuoso el esfuerzo realizado con el fin de determinar una propiedad excluyente que permita diferenciar los sistemas  $\pi$  electrónicos, en moléculas aromáticas y moléculas no aromáticas.

Unicamente en el caso de hidrocarburos alternantes monocíclicos, pero con un número de átomos no excesivamente grande, se apunta como definitoria de un compuesto aromático la regla de Hückel<sup>(1)</sup>. Esta regla establece que, en dichos casos, un conjunto de  $4n+2$  electrones  $\pi$  (siendo  $n$  un número entero y positivo) conduce a una estructura electrónica estable, estabilidad que está ausente en sistemas semejantes en los que el número de electrones  $\pi$  no se ajusta a dicha regla. De acuerdo con ella, diremos que los hidrocarburos alternantes monocíclicos con  $4n+2$  electrones  $\pi$  son aromáticos. Pero aún esta regla no es de aplicabilidad general, pues, a medida que va aumentando el número de átomos del ciclo y, por tanto, el número de electrones  $\pi$ , el hidrocarburo va adquiriendo estructura de poliolefina, perdiendo su carácter aromático cuando  $n$  se hace igual o superior a 18<sup>(2,24)</sup>.

Posteriormente, se ha tratado de extender la regla de Hückel a sistemas policíclicos, aplicándola a los átomos de la periferia<sup>(3)</sup> y considerando las uniones interiores como simples perturbaciones a la nube electrónica  $\pi$  de la periferia<sup>(4)</sup>. Si bien, esta consideración ha conducido, en muchos casos, a resultados aceptables, en otros llega a conclusiones contradictorias, como en el caso del fluoranteno<sup>(5)</sup>.

Paulatinamente se va imponiendo el criterio de prescindir de la aromaticidad como propiedad definitoria de una molécula,

---

(\*) Puede encontrarse una revisión muy completa de estas normas en el trabajo de referencia (23).

asimilándose este concepto al de deslocalización de la nube electrónica  $\pi$ , diciéndose de una molécula que será tanto más aromática cuanto mayor sea la deslocalización de su nube electrónica  $\pi$ , así como la estabilización que se deduce de la deslocalización. Esta estabilización puede deducirse del propio valor de la energía del conjunto de los electrones  $\pi$ , así como de la persistencia de dicha nube electrónica frente a los ataques químicos, puesto de manifiesto en la preferencia de las reacciones de sustitución frente a las de adición.

La deslocalización se presenta, generalmente, en aquellas moléculas para las que es posible escribir más de una estructura clásica (formada por enlaces dobles y simples puros). Esta circunstancia condujo a Pauling<sup>(6)</sup> a introducir el concepto de "Resonancia química" en el que expresaba que la configuración real de dichas moléculas "resonaba" entre todas las configuraciones "clásicas" posibles a las que denominaba como "formas resonantes" de la molécula. La diferencia entre la energía de la "forma resonante" de menor energía y la de la molécula real, recibe el nombre de energía de resonancia, de tal suerte, que cuanto mayor sea esta energía de resonancia más estable será la molécula.

La teoría de la resonancia ha sido objeto de polémica constante, si bien, algunas ideas que de ella se deducen se han revelado de utilidad práctica como es el caso de la energía de resonancia, a la que hoy se prefiere llamar energía de deslocalización, pues a fin de cuentas es precisamente el concepto al que se refiere. Actualmente sigue haciéndose uso de la energía de resonancia como magnitud que permite determinar la estabilidad de una molécula con su nube  $\pi$  deslocalizada frente a las formas localizadas de la misma.

El fenómeno de la deslocalización adquiere un interés especial en los sistemas cíclicos planos en los que los enlaces forman ángulos distintos a  $120^\circ$  (ángulo que forman entre sí dos orbitales híbridos  $sp^2$  en la hibridación plana, hibridación que debe suponerse para los átomos de carbono que forman estructuras electrónicas conjugadas). En tales sistemas, aparece pues una distorsión que se traduce, por tanto, en una desestabilización. La deslocalización de la nube electrónica  $\pi$ , podrá ser, por tanto, el factor estabilizador que contrarreste el efecto de la distorsión y por tanto posibilite la existencia y estabilidad de la molécula.

Un caso típico es el del azuleno (II), molécula plana formada por condensación de un ciclo pentagonal y otro heptagonal, y que pese a la fuerte distorsión en los ángulos de enlace, exigencia de la geometría, posee existencia real, habiéndose efectuado su síntesis por Sherndal<sup>(7)</sup> y localizándose su estructura en muchos derivados de productos naturales.

Los estudios cristalográficos<sup>(8)</sup> efectuados sobre esta molécula han conducido a la conclusión de que la unión central, común a ambos ciclos, posee una longitud excepcionalmente larga (1.49Å) mientras que los restantes enlaces poseen longitudes muy semejantes (1.40 Å). A la vista de estos resultados, es lícito pensar que pueda considerarse el azuleno como un "monociclo" de 10 átomos de Carbono, y por tanto con 10 electrones  $\pi$ , en el cual, la unión central no pasa de ser una perturbación a dicho "monociclo". Según esto, el azuleno seguiría la regla de Huckel ( $4x2+2 = 10$ ), sería una molécula aromática, con una estructura deslocalizada y por tanto estable. En resumen, en el azuleno, la deslocalización de los electrones  $\pi$ , contrarresta la desestabilización consecuencia de la distorsión geométrica.

Este hecho, ha traído como consecuencia un gran cúmulo de trabajo, tanto teórico como experimental acerca de hidrocarburos conjugados formados por penta y heptaciclos, (ver figura 1) con el fin de determinar en todos ellos el grado de deslocalización de la nube  $\pi$ , y la consecuencia de ello en la estabilidad.

Salvo algunos derivados del azuleno, ninguno de estos hidrocarburos tiene existencia en la naturaleza, por lo que, el primer esfuerzo de los químicos orgánicos se ha dirigido a su síntesis. Sólo en fechas muy recientes se han conseguido las síntesis de algunos derivados de estos hidrocarburos condensados y, a título de ejemplo, citaremos la del exafenilpentaleno por Le Goff<sup>(9)</sup>, la de la sal de litio del dianión pentaleno, por Katz y Rosenberg<sup>(10)</sup>, la del heptaleno (IV), por Dauben y Bertelli<sup>(11)</sup>, la del 1,3-bis(dimetilamino)pentaleno<sup>(12)</sup>, derivados metilados del aceazulileno (V)<sup>(13,14)</sup>, distintos derivados del aceheptileno (VII)<sup>(13a18)</sup> un derivado metilado del pentaleno(2,1,6-def)heptaleno<sup>(19)</sup> y otro del azuleno(8,8a,1,2-def)heptaleno<sup>(20)</sup>, por Hafner y colaboradores; la síntesis de la forma dímera del hexacloroacepentileno (III) por Torbjorn Jacobson<sup>(21)</sup>, y últimamente, la síntesis del piraceheptileno (X) por Anderson y colaboradores<sup>(22)</sup>. Debe tenerse en cuenta que la inmensa mayoría de las referencias bibliográficas correspondientes a estos compuestos sólo estudian derivados, y muy raramente a hidrocarburos puros.

Las dificultades encontradas en las síntesis de estos compuestos, ha impulsado el estudio teórico de ellos, fruto del cual es un extenso conjunto de trabajos del que damos reseña de los más significativos<sup>(\*)</sup> (25 a 60). Los estudios teóricos, tenían como ob

---

(\*) Una completa revisión bibliográfica acerca de las moléculas de pentaleno(I) y heptaleno(IV), hasta el año 1964, puede encontrarse en el trabajo de referencia (23).

jetivo la predicción de las propiedades físico-químicas de dichos hidrocarburos, aún no sintetizados, así como la localización de algún indicio que permitiese obtener una conclusión acerca de las posibilidades de síntesis. Sin embargo, estos estudios se han efectuado, en la inmensa mayoría de los casos, haciendo uso de métodos empíricos o semiempíricos como los de Hückel<sup>(1)</sup> o Pariser y Parr-Pople<sup>(61,62)</sup> y siempre, claro está, dentro de la aproximación  $\pi$ -electrónica.

La revisión bibliográfica, sólo nos ha permitido localizar dos trabajos en los que se estudian sistemas cíclicos de 5 y 7 átomos de carbono conjugados, mediante el uso del procedimiento SCF no empírico descrito por Roothaan<sup>(63)</sup>, si bien, todavía, dentro de la aproximación  $\pi$ -electrónica. Han sido los estudios de Julg<sup>(64)</sup> acerca del azuleno y los de las moléculas de pentaleno y heptaleno por Palou y Fernández-Alonso<sup>(23,36,52)</sup>. Incluso en este último trabajo se han omitido algunos términos de interacción, con el fin de posibilitar su realización. Esta preferencia por métodos empíricos o semiempíricos puede explicarse como consecuencia de que los resultados obtenidos con ellos son aceptables y sobre todo, porque el empleo de métodos no empíricos puede multiplicar por un factor considerable el esfuerzo de cálculo a realizar.

El objeto de la presente tesis, ha sido el estudio de un conjunto de hidrocarburos conjugados formados por 3 y 4 ciclos de 5 y 7 átomos de carbono cada uno, pericondensados (fig. 1) con vistas a:

1º) Determinar si la nube  $\pi$ -electrónica se encontraba deslocalizada por toda la molécula, o bien existía una localización total o parcial sobre determinadas regiones moleculares en forma de enlaces dobles. Una vez cifrada esta deslocalización, era nuestro propósito, averiguar si la estabilización, consecuencia de ella,

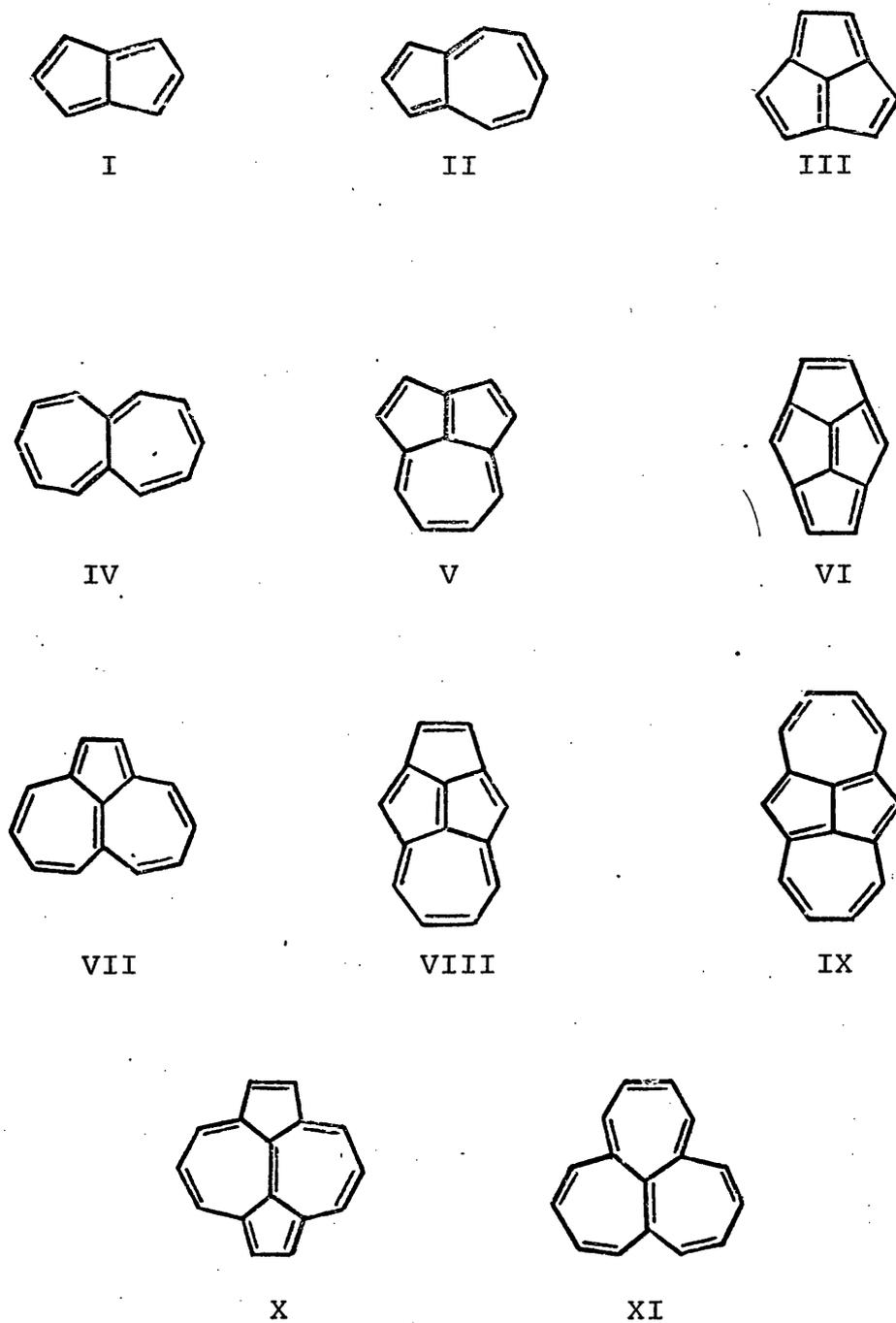


Figura 1.- Estructuras de las moléculas de: pentaleno (I), azuleno (II), acepentileno (III), aceazulileno (V), heptaleno (IV), piraceno (VI), aceheptileno (VII), pentaleno-azuleno (VIII), dipleypentaleno (IX), piraceheptileno (X) y pleyaheptaleno (XI).

era suficiente como para contrarrestar la inestabilización, consecuencia de los ángulos de enlace deformados, deformación que se deduce de la geometría molecular.

2°) Establecer el comportamiento químico de cada una de las moléculas del conjunto estudiado, determinando las posiciones más reactivas frente a diferentes tipos de ataque, mediante la consideración de los índices de reactividad correspondientes, que posteriormente se describirán, así como la facilidad o dificultad de cada uno de los posibles ataques. Asimismo, estudiaremos para cada molécula sus características energéticas tales como la energía  $\pi$ -enlazante y las de ionización y excitación.

Las moléculas, objeto de nuestro estudio, han sido: aceptileno (III), aceazulileno (V), piraceno (VI), aceheptileno (VII), pentaleno-azuleno (VIII), dipleypentaleno (IX), piraceheptileno (X), pleyaheptaleno (XI) y pentaleno (I). Hemos procurado extender el conjunto de compuestos en estudio al máximo, con el fin de apreciar si existen entre ellos analogías funcionales o de comportamiento. No nos ha sido posible el estudio de más sistemas pues escapar, por su magnitud, o falta de simetría, a nuestras posibilidades de cálculo.

Aún cuanto ello ha supuesto una mayor duración del trabajo, hemos preferido hacer uso del método más elaborado existente en la aproximación  $\pi$ -electrónica. Hemos hecho uso de la teoría de los orbitales moleculares dentro de la teoría del campo autoconsistente, en la aproximación de combinación lineal de orbitales atómicos (SCF-LCAO-MO) (\*) descrita por Roothaan<sup>(63)</sup>. Han sido tenidas en

---

(\*) Self Consistent Field - Linear Combination of Atomic Orbitals  
- Molecular Orbital Theory.

cuenta todas las interacciones de los electrones  $\pi$  entre sí, de éstos y los restantes electrones, así como con los núcleos de los átomos de carbono, y con los átomos de hidrógeno enlazados con éstos. Por otra parte, este método hace innecesaria toda parametrización, con la única excepción del valor de la carga nuclear efectiva en la expresión de la función de ondas correspondiente a los orbitales  $2p_z$  de los átomos de carbono, orbitales que se toman como base para la construcción de los Orbitales Moleculares -LCAO, Ello nos ha permitido emprender este estudio sin la servidumbre de la parametrización necesaria en métodos empíricos y semiempíricos.

El gran número de trabajos teóricos desarrollados sobre estos compuestos, no se ve acompañado, por desgracia, por un conjunto igualmente extenso de trabajos experimentales, que son más bien escasos. Merece destacarse entre ellos a los efectuados por K. Haffner y colaboradores<sup>(12,20)</sup> dirigidos principalmente a compuestos azulénicos, y en los cuales se describe la síntesis y algunas reacciones de derivados metilados sustituidos de los compuestos (V) y (VII). De estos dos compuestos son, principalmente, las evidencias experimentales<sup>(65,74)</sup> debidas a otros autores. Salvo las síntesis de los derivados del pentaleno<sup>(9,10,12)</sup>, anteriormente citadas, del heptaleno<sup>(11)</sup>, así como de la del piraceheptileno<sup>(22)</sup> y del dímero del hexacloroacepentileno<sup>(21)</sup>, no se poseen más datos experimentales. Concretamente no poseemos evidencia alguna acerca de los compuestos (VI), (VIII), (IX) y (XI); y muy escasas de los restantes compuestos.

Carecemos, pues, de material experimental suficiente para comprobar las posibles conclusiones de nuestro trabajo teórico, quedando así nuestros resultados, en espera de que una experiencia futura los confirme o desmienta. Sin embargo, es nuestra esperanza

que, estas conclusiones a las que pueda conducir nuestro trabajo, puedan servir en el futuro de orientación, de modo que de su consideración puedan extraerse consecuencias que hagan factible su síntesis con las debidas precauciones.

Este es, concretamente, uno de los objetivos, a largo plazo, de la química cuántica: establecer las propiedades de sustancias inexistentes, antes de su síntesis, determinando sus aplicaciones potenciales y orientando al químico sintetizador acerca de cuáles deberán ser precisamente las condiciones y reactivos que, sin duda alguna, conducirán a la sustancia deseada. Y este objetivo puede decirse que estará a nuestro alcance en un futuro no demasiado lejano, ya que según decía Dirac<sup>(75)</sup> en 1929, "las leyes físicas fundamentales, necesarias para (el desarrollo de) la teoría matemática ... de toda la química se conocen completamente, y la dificultad reside, exclusivamente, en el hecho de que la aplicación exacta de esas leyes conduce a ecuaciones demasiado complicadas para ser resolubles", pero el espectacular desarrollo experimentado por la tecnología en materia de computadoras electrónicas en la pasada década, está haciendo accesible en determinados casos la solución de muchos problemas, superando así la dificultad apuntada por Dirac. No obstante, todavía es muy escaso el conjunto de problemas a los cuales puede asignarse una solución exacta, o con el grado de aproximación deseado.

Esta tesis pretende situarse en esta línea, conscientes de que, realmente, y con los medios a nuestro alcance, no es posible la predicción de propiedades con absoluta seguridad, pero animados por experiencias anteriores en las que los acuerdos entre las predicciones teóricas y la experiencia han sido buenos y en algunos casos excelentes, hemos emprendido nuestro trabajo con ilusión.

La inclusión de la molécula de pentaleno (I) en nuestro estudio, pese a estar formada sólomente por dos pentaciclos condensados, se justifica por lo siguiente: Esta, ha sido una molécula buscada afanosamente por los químicos orgánicos sin que, hasta el presente, haya sido posible su síntesis. Esta circunstancia ha traído como consecuencia un esfuerzo teórico importante<sup>(23)</sup> acerca del cálculo de su estructura electrónica, en un intento de determinar el por qué de esta dificultad.

El trabajo de Fernández Alonso y Palou<sup>(52)</sup> predice, para el pentaleno, una estructura electrónica que, si bien no es excesivamente estable, no presenta ningún impedimento especial para el logro de su síntesis. Posteriormente, un análisis más detallado<sup>(76)</sup> de los resultados obtenidos en el cálculo de dicha estructura electrónica, apuntaba la idea de que el pentaleno pudiera poseer una estructura de capa abierta, si bien la confirmación de esta idea quedaba pendiente de la consideración de las interacciones entre la nube electrónica  $\pi$  y los átomos de hidrógeno enlazados con los de carbono, interacciones que no eran tenidas en cuenta en el trabajo de referencia.

Dado que en nuestro trabajo se tienen en cuenta dichas interacciones, y como quiera que, por consideraciones geométricas, la molécula de pentaleno presenta deformaciones importantes en los ángulos de enlace, no hemos dudado en incluirla entre las restantes moléculas en estudio. Nuestros cálculos han permitido concluir en que, efectivamente, para la molécula de pentaleno corresponde una estructura en capa abierta, con un estado fundamental triplete con dos electrones desapareados, lo cual explica satisfactoriamente las dificultades encontradas para la síntesis de esta molécula.

Indicaremos que, para todas las moléculas en estudio, he

mos considerado una estructura plana, como así es la del azuleno, dado que, lamentablemente, no se dispone en la bibliografía de datos geométricos experimentales correspondientes a aquellas de las moléculas estudiadas que han sido sintetizadas.

Al seleccionar el grupo de moléculas a estudiar, dentro de las limitaciones a las que nos hemos visto sometidos, hemos procurado incluir moléculas de simetría diferente con el fin de poder investigar si esta circunstancia ponía de manifiesto alguna singularidad o semejanza entre ellas. Así, las moléculas (I), (VI), (X) y (IX) pertenecen al grupo puntual de simetría  $D_{2h}$ ; las moléculas (III) y (XI), al  $D_{3h}$ ; y, finalmente, las moléculas (V), (VII) y (VIII), al grupo  $C_{2v}$ . En todas ellas, se ha considerado el mayor grado de simetría posible, atendiendo a su configuración.

Los estudios correspondientes a nuestro trabajo dieron comienzo a mediados de 1967. La circunstancia de haber empleado un método no empírico, con el consiguiente esfuerzo de cálculo, ha sido la que ha traído como consecuencia la larga duración de esta tesis. La tarea impuesta era irrealizable mediante el uso de los instrumentos de cálculo convencionales y se hizo preciso acudir al empleo de ordenadores electrónicos.

Iniciamos nuestros cálculos con el ordenador IBM 1620 de la Universidad de Valencia, si bien, su reducidísima memoria (2 K) y su lectora-perforadora como único periférico, pronto se revelaron absolutamente insuficientes para otras tareas que no fuesen la simple preparación de datos y algunos cálculos preliminares. Afortunadamente, por aquellas fechas ya se encontraba en operación, en las dependencias de la Caja de Ahorros y Monte de Piedad de Valencia, su ordenador Bull-General Electric 425 que, por aquél entonces, disponía de una memoria central de proceso de 16 K y un con-



mos considerado una estructura plana, como así es la del azuleno, dado que, lamentablemente, no se dispone en la bibliografía de datos geométricos experimentales correspondientes a aquellas de las moléculas estudiadas que han sido sintetizadas.

Al seleccionar el grupo de moléculas a estudiar, dentro de las limitaciones a las que nos hemos visto sometidos, hemos procurado incluir moléculas de simetría diferente con el fin de poder investigar si esta circunstancia ponía de manifiesto alguna singularidad o semejanza entre ellas. Así, las moléculas (I), (VI), (X) y (IX) pertenecen al grupo puntual de simetría  $D_{2h}$ ; las moléculas (III) y (XI), al  $D_{3h}$ ; y, finalmente, las moléculas (V), (VII) y (VIII), al grupo  $C_{2v}$ . En todas ellas, se ha considerado el mayor grado de simetría posible, atendiendo a su configuración.

Los estudios correspondientes a nuestro trabajo dieron comienzo a mediados de 1967. La circunstancia de haber empleado un método no empírico, con el consiguiente esfuerzo de cálculo, ha sido la que ha traído como consecuencia la larga duración de esta tesis. La tarea impuesta era irrealizable mediante el uso de los instrumentos de cálculo convencionales y se hizo preciso acudir al empleo de ordenadores electrónicos.

Iniciamos nuestros cálculos con el ordenador IBM 1620 de la Universidad de Valencia, si bien, su reducidísima memoria (2 K) y su lectora-perforadora como único periférico, pronto se revelaron absolutamente insuficientes para otras tareas que no fuesen la simple preparación de datos y algunos cálculos preliminares. Afortunadamente, por aquellas fechas ya se encontraba en operación, en las dependencias de la Caja de Ahorros y Monte de Piedad de Valencia, su ordenador Bull-General Electric 425 que, por aquél entonces, disponía de una memoria central de proceso de 16 K y un con-

junto de periféricos muy completo, características apropiadas para la solución de nuestro problema. Nos dirigimos a dicho organismo en demanda de tiempo de cálculo en dicho ordenador. Las dos horas de cálculo semanales que nos fueron asignadas en dicho ordenador BGE-425, nos han permitido concluir nuestro trabajo si bien nos han obligado a caminar a un ritmo más lento del que hubiera sido de desear.

Incluso este ordenador se reveló insuficiente en la fase del proceso correspondiente al cálculo de las integrales de interacción electrónica definidas sobre orbitales de simetría, fase para la cual se requería un tiempo muy superior al de dos horas y sobre todo una memoria central de superior capacidad, así como una mayor rapidez de cálculo que las propias del BGE-425. Los programas y datos correspondientes a esta parte del cálculo fueron remitidos al Centro Nazionale Universitario di Calcolo Elettronico de Pisa (Italia), desde donde, amablemente, nos fueron remitidos los resultados.

Toda la parte de cálculo correspondiente a nuestro trabajo fué resuelta mediante el empleo de un conjunto de programas originales que escribimos y pusimos a punto para los ordenadores antedichos, personalmente. Los programas procesados en el IBM 1620 fueron redactados en lenguaje FORTRAN-PDQ, y los procesados en los restantes ordenadores lo fueron en FORTRAN IV. En el Apéndice I, damos una escueta descripción de estos programas.

En el período de tiempo transcurrido desde el comienzo de nuestro trabajo, se han realizado muy limitadas aportaciones a la química de estos compuestos. Destacaremos como más importantes, y casi exclusivas: a) la síntesis del piraceheptileno (X) en 1968 por Anderson y colaboradores<sup>(22)</sup>; b) el conjunto de trabajos del

grupo de K. Hafner dentro del campo de los compuestos azulenoideos (18,20,70); y c) los trabajos de Dhingra y Poole<sup>(67,68)</sup> acerca de la emisión anómala de los hidrocarburos de Hafner sustituidos. A estos trabajos nos referiremos posteriormente en la discusión de nuestros resultados.

Nuestro trabajo nos ha conducido a resultados alentadores, si bien, su realización nos ha enfrentado ante un campo mucho más vasto del intuido en su comienzo, presentandose facetas nuevas tan sugestivas o más que las estudiadas y sobre las cuales es nuestro propósito continuar su estudio en un inmediato futuro.

Es nuestro propósito pues, seguir en esta línea de trabajo y estamos dedicados a continuar profundizando en el campo de la química cuántica, de incalculables posibilidades, y en el que, con el presente trabajo, hemos dado nuestros primeros pasos.

B I B L I O G R A F I A

- (1) E. Hückel, Z. Physik., 70, 204 (1931).
- (2) H.C. Longuet-Higgins y L. Salem, Proc. Roy. Soc. A, 251, 172 (1959).
- (3) J. R. Platt, J. Chem. Phys., 22, 1448 (1954).
- (4) M. J. S. Dewar, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3345 (1952).
- (5) A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", John Wiley, New York, 1961, pg 228.
- (6) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960.
- (7) A. E. Sherndal, J. Amer. Chem. Soc., 37, 567 (1915).
- (8) H. M. M. Shearer y J. M. Robertson, Acta Cryst., 10, 805 (1957).
- (9) E. Le Goff, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3975 (1962)
- (10) T. J. Katz y M. Rosenberg, J. Amer. Chem. Soc., 84, 865 (1962)
- (11) H. J. Dauben, Jr. y D. J. Bertelli, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4659 (1961).
- (12) K. Hafner, K. F. Bangert y V. Orfanos, Angew. Chem. internat. Edit., 6, 451 (1967).
- (13) K. Hafner y J. Schneider, Liebigs Ann. Chem., 624, 37 (1959).
- (14) K. Hafner y K. F. Bangert, Liebigs Ann. Chem., 650, 98 (1961)
- (15) K. Hafner, H. Pelster y J. Schneider, Liebigs Ann. Chem., 650, 62 (1961).
- (16) K. Hafner, H. Pelster y H. Patzelt, Liebigs Ann. Chem., 650, 80 (1961).
- (17) K. Hafner y G. Schneider, Liebigs Ann. Chem., 672, 194 (1963).
- (18) K. Hafner y R. Fleischer, Angew. Chem., 82, 217 (1970).
- (19) K. Hafner, R. Fleischer y K. Fritz, Angew. Chem. internat. Edit., 4, 69, (1965)



- (20) K. Hafner, G. Hafner-Schneider y F. Bauer, Angew. Chem., 80, 801 (1968).
- (21) I. Torbjörn Jacobson, Acta Chem. Scand., 21, 2235 (1967).
- (22) A. Anderson, Jr., A. MacDonald y A. F. Montana, J. Amer. Chem. Soc., 90, 2993 (1968).
- (23) J. Palou, Tesis Doctoral, Universidad de Valencia (1966).
- (24) C. A. Coulson y W. T. Dixon, Tetrahedron, 17, 215 (1962).
- (25) D. P. Craig y E. Ginsburg, "Non Benzenoid Aromatic Compounds". Interscience Publishers, New York, 1959, pg 1.
- (26) E. R. Hanna, K. T. Finley, W. H. Saunders, Jr. y V. Boekelheide, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6342 (1960).
- (27) A. Rosokowsky, H. Fleischer, S. T. Young, R. Partch, W. H. Saunders, Jr. y V. Boekelheide, Tetrahedron, 11, 121 (1960).
- (28) Ref(5), pgs 90, 290, 294 y 350.
- (29) M. A. Ali y C. A. Coulson, Mol. Phys., 4, 65 (1961).
- (30) H. Chatterjee y M. A. Ali, Tetrahedron, 20, 2829 (1964).
- (31) R. Zahradník, Angew. Chem. internat. Edit., 4, 1039 (1965).
- (32) R. Zahradník, Coll. Czech. Chem. Comm., 30, 515 (1965).
- (33) R. Zahradník y J. Michl, Coll. Czech. Chem. Comm., 30, 520 (1965).
- (34) R. Zahradník y J. Michl, Coll. Czech. Chem. Comm., 30, 3173 (1965).
- (35) R. Zahradník, J. Michl y J. Pancír, Tetrahedron, 22, 1355 (1966).
- (36) J. Palou y J. I. Fernández Alonso, Mol. Phys., 10, 81 (1965).
- (37) M. J. S. Dewar y G. J. Gleicher, J. Amer. Chem. Soc., 87, 685 (1965).
- (38) A. L. Chung y M. J. S. Dewar, J. Chem. Phys., 42, 756 (1965).
- (39) N. L. Allinger, M. A. Miller, L. W. Chow, R. A. Ford y J. C. Graham, J. Amer. Chem. Soc., 87, 3430 (1965).
- (40) N. K. Das Gupta y M. A. Ali, Theoret. Chim. Acta, 4, 101 (1966).

- (41) M. J. S. Dewar, Tetrahedron Suppl. n°8, 75 (1966).
- (42) T. Nakajima y S. Kohda, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 804 (1966).
- (43) A. Streiwieser, Jr., J. I. Brauman y C. A. Coulson, "Supplemental Tables of Molecular Orbital Calculations", Pergamon Press, Oxford (1965).
- (44) G. Binsch, E. Heilbronner y J. N. Murrell, Mol. Phys., 11, 305 (1966).
- (45) G. V. Boyd, Tetrahedron, 22, 3409 (1966).
- (46) A. Julg y Ph. François, Theoret. Chim. Acta, 8, 249 (1967).
- (47) G. Leroy y S. Jaspers, J. Chim. Phys., 64, 463 (1967).
- (48) G. Leroy y S. Jaspers, J. Chim. Phys., 64, 479 (1967).
- (49) Ph. François y A. Julg, Theoret. Chim. Acta, 11, 128 (1968).
- (50) G. Binsch y E. Heilbronner, Tetrahedron, 24, 1215 (1968).
- (51) G. Binsch y E. Heilbronner, "Structural Chemistry and Molecular Biology". Freeman, San Francisco, 1968, pg 815 .
- (52) J. I. Fernández Alonso y J. Palou, Ibid, pg 806.
- (53) T. Nakajima y A. Toyota, Chem. Phys. Lett., 3, 272 (1969).
- (54) G. Rasch, Monatshefte für Chemie, 100, 1372 (1969).
- (55) G. Binsch e I. Tamir, J. Amer. Chem. Soc., 91, 2450 (1969).
- (56) C. F. Wilcox, Jr., J. Amer. Chem. Soc., 91, 2732 (1969).
- (57) M. J. S. Dewar y C. del Llano, J. Amer. Chem. Soc., 91, 789 (1969).
- (58) R. Fleischer, K. Hafner, J. Wildgruber, P. Hochmann y R. Zahradnik, Tetrahedron, 24, 5943 (1968).
- (59) D. E. Jung, Tetrahedron, 25, 129 (1969).
- (60) M. J. S. Dewar y J. Harget, Proc. Roy. Soc. A, 315, 443 (1970).
- (61) R. Pariser y R. G. Parr, J. Chem. Phys., 21, 466 y 767 (1953).
- (62) J. A. Pople, Trans. Faraday Soc., 49, 1375 (1953).
- (63) C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951).
- (64) A. Julg, J. Chim. Phys., 52, 377 (1955).

- (65) K. Hafner, Angew. Chem., 75, 1041 (1963).
- (66) D. F. Eaton, T. R. Evans y P. A. Leermakers, Mol. Photochem., 1, 347 (1969).
- (67) R. C. Dhingra y J. A. Poole, J. Chem. Phys., 48, 4829 (1968).
- (68) R. C. Dhingra y J. A. Poole, J. Phys. Chem., 72, 4577 (1968).
- (69) F. Gerson y J. Heinzer, Hel. Chim. Acta, 50, 1852 (1967).
- (70) K. Hafner y W. Rieper, Angew. Chem., 82, 218 (1970).
- (71) E. Haselbach, Tetrahedron Lett., 1543 (1970).
- (72) E. Carstensen-Oeser y G. Habermehl, Angew. Chem. internat. Edit., 7, 543 (1968).
- (73) H. J. Lindner, Angew. Chem., 80, 795 (1968).
- (74) H. J. Lindner, Chem. Ber., 102, 2456 (1969).
- (75) Ver en I. N. Levine, "Quantum Chemistry" (V. I), Allyn and Bacon, Boston, 1970, pg 562.
- (76) J. Palou, comunicación personal.

II. EXPOSICION DEL METODO TEORICO

---

EMPLEADO. DESARROLLO DEL CALCULO.

---

## A. LA TEORIA DE LOS ORBITALES MOLECULARES.

### A.1.- Conceptos generales.

La molécula está formada por un conjunto de núcleos y de electrones moviéndose todos ellos de acuerdo con las leyes físicas que rigen las interacciones que existen entre dichas partículas. Los principios de la Mecánica Cuántica, aplicados a un sistema molecular, sólo permiten determinados estados de movimiento para dicho sistema ligado, viniendo descritos cada uno de dichos estados de movimiento por una función de ondas  $\phi_i$ , y correspondiendo a cada uno una energía  $E_i$ . Si  $\hat{H}$  es el operador hamiltoniano asociado a la energía total del sistema, cada  $E_i$  será un valor propio asociado a dicho operador y  $\phi_i$  su función propia correspondiente.

Los infinitos estados permitidos para el sistema, podrían obtenerse resolviendo la ecuación de Schrodinger:

$$\hat{H} \phi_i = E_i \phi_i \quad (\text{II},1)$$

que nos daría los infinitos valores propios del operador  $\hat{H}$ , y sus infinitas funciones propias correspondientes.

La función propia correspondiente al mínimo valor propio describe el estado fundamental de la molécula o estado de mínima energía. Las restantes soluciones de la ecuación (II,1) corresponden a estados de energía superior o estados excitados de la molécula.

Sólo para los casos de átomos hidrogenoides ha sido po-

sible la resolución exacta de la ecuación (II.1). En los demás casos y, concretamente, para las moléculas, se hace necesaria la introducción de aproximaciones que hagan accesible la solución al problema, dada la complejidad del operador hamiltoniano, como consecuencia del elevado número de términos de interacción (núcleos-núcleos, electrones-electrones, electrones-núcleos) entre todas las partículas, que es preciso tener en cuenta en su construcción.

La primera de las aproximaciones, conocida como de Born-Oppenheimer<sup>(1)</sup>, establece que pueden estudiarse por separado los movimientos de los núcleos (rotación y vibración moleculares), y los de los electrones. De otro modo, esta aproximación permite estudiar el movimiento de los electrones considerando a los núcleos como partículas fijas, cargadas positivamente, situadas en sus posiciones de equilibrio en la molécula, partículas creadoras de un campo electrostático en cuyo seno se moverían los electrones. De acuerdo con esta aproximación, la función de ondas molecular  $\Phi$ , podrá expresarse como producto de las funciones correspondientes, al movimiento electrónico  $\Phi_e$ , y al movimiento de los núcleos  $\Phi_n$ :

$$\Phi = \Phi_e \cdot \Phi_n \quad (\text{II}, 1')$$

La segunda aproximación, de la que nos servimos en nuestro proceso de cálculo, consiste en la extensión del modelo atómico de Bohr a la molécula, considerando que, en ésta, los electrones se mueven ocupando niveles discretos de energía. Al igual que en los átomos, los electrones se dispondrán en éstos niveles de acuerdo con los principios de exclusión de Pauli y de máxima multiplicidad de Hund, ocupando los niveles de energía inferior. De otro modo, los electrones se encontrarán en la molécula ocupando

orbitales, orbitales moleculares, por tanto, a cada uno de los cuales se asigna una función de ondas  $\psi$ , función que, en general, debe considerarse extendida por todo el espacio molecular. La notación:

$$\psi_{\kappa}^{\mu} = \psi_{\kappa}(x^{\mu}, y^{\mu}, z^{\mu}, s^{\mu}) \quad (\text{II}, 2)$$

indica que el electrón  $\mu$ , ocupa el nivel  $\kappa$ -ésimo, al que corresponde la función  $\psi_{\kappa}^{\mu}$ , función de las coordenadas espaciales del electrón,  $x$ ,  $y$  y  $z$ , así como de la coordenada de spin,  $s$ . Por esta razón, la función  $\psi$  recibe el nombre de spin orbital molecular, abreviadamente MSO.

En aquellas circunstancias en que no se consideren efectos magnéticos, la función de ondas  $\psi$ , correspondiente a un MSO, puede factorizarse en una función dependiente de las coordenadas espaciales exclusivamente,  $\phi$ , y un factor de spin  $\eta$ :

$$\psi_{\kappa}^{\mu} = \phi_{i(\kappa)}(x^{\mu}, y^{\mu}, z^{\mu}) \cdot \eta_{\kappa}(s^{\mu}) = \phi_{i(\kappa)}^{\mu} \cdot \eta_{\kappa}^{\mu} \quad (\text{II}, 3)$$

La función  $\phi_{i(\kappa)}$  representará pues a un orbital que, por extenderse por toda la molécula, se llama orbital molecular, abreviadamente MO. Debe tenerse en cuenta que un mismo MO multiplicado por factores de spin diferentes da origen a MSO diferentes. Los valores correspondientes a los factores de spin los consideraremos como:

$$\eta_{\kappa}^{\mu} = \alpha^{\mu} \quad , \quad \delta \quad \eta_{\kappa}^{\mu} = \beta^{\mu} \quad (\text{II}, 4)$$

Una vez efectuada la aproximación de los orbitales moleculares, la función de ondas total, correspondiente a un conjunto de  $N$  electrones en una molécula, se construye como un producto an

antisimetrizado de spinorbitales moleculares<sup>(2)</sup>, o determinante de Slater<sup>(3)</sup>:

$$\Phi = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_1^1 & \psi_1^2 & \dots & \psi_1^N \\ \psi_2^1 & \psi_2^2 & \dots & \psi_2^N \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \psi_N^1 & \psi_N^2 & \dots & \psi_N^N \end{vmatrix} \quad (\text{II},5)$$

El desarrollo de la teoría de los orbitales moleculares ha sido llevado a cabo por Hund<sup>(4)</sup> y Mulliken<sup>(5)</sup> y puede considerarse como el procedimiento más útil y elaborado que existe hoy para el estudio de las propiedades de las moléculas.

De la ecuación (II,5) se deduce que todos los MSO son linealmente independientes, pues de no serlo el determinante se anularía -, por tanto la función de ondas molecular. Además no pueden darse dos MSO idénticos; sólo podrán existir dos MO iguales que, multiplicados por los dos factores de spin opuestos, conducirán a dos MSO diferentes. Esto equivale a considerar que en un MO pueden situarse dos electrones siempre que posean spines opuestos, quedando satisfecho así el principio de exclusión de Pauli. Asimismo supondremos que los MSO forman un conjunto ortonormal, es decir:

$$\int \bar{\psi}_i \psi_j d\tau = \delta_{ij} \quad (\text{II},6)$$

siendo  $d\tau$  un elemento de volumen correspondiente a un electrón y que comprende todas las coordenadas incluso la de spin.

En adelante, consideraremos al conjunto de MSO como un vector fila cuyas componentes son cada uno de los MSO:

$$\vec{\psi} = (\psi_1 \ \psi_2 \ \dots \ \psi_N) \quad (\text{II},7)$$

Es conveniente que antes de proseguir esta exposición quede definido el concepto de capa electrónica. Llamaremos capa electrónica a un conjunto de MSO tal que : (1) cada MO aparece dos veces, siendo multiplicado en una de ellas por un factor de spin, y por el opuesto en la otra; (2) si por razones de simetría molecular existe degeneración, los MO de la capa forman un conjunto degenerado completo.

Diremos que se da una estructura en capa cerrada ("closed shell") cuando el producto antisimetrizado que conduce a la función de ondas molecular se construye a partir de capas electrónicas completas. Esto equivale a decir que una molécula con estructura en capa cerrada sitúa dos electrones con spines opuestos en todos los MO ocupados. En general, puede considerarse que un producto antisimetrizado del tipo "closed-shell" es una buena aproximación a la función de ondas exacta, para el estado fundamental, de la inmensa mayoría de los sistemas moleculares, si bien existen excepciones muy notables, tal como la molécula de oxígeno,  $O_2$ .

En nuestra exposición desarrollaremos el tratamiento de sistemas de capa cerrada exclusivamente. Para tales sistemas, los MSO,  $\psi$ , vendrán dados por:

$$\psi_{(2i-1)} = \phi_i \cdot \alpha \quad , \quad \psi_{(2i)} = \phi_i \cdot \beta \quad (\text{II},8)$$

existiendo por tanto  $2n$  electrones en  $2n$  MSO obtenidos a partir de  $n$  MO.

Podemos extender la notación vectorial a los conjuntos de MO y de los factores de spin:

$$\begin{aligned}\vec{\phi} &= (\phi_1 \phi_2 \dots \phi_n) \\ \vec{\eta} &= (\alpha \beta)\end{aligned}\tag{II,9}$$

y así, podemos expresar el vector de los MSO como el producto directo de los vectores de los MO y de los factores de spin:

$$\vec{\psi} = \vec{\phi} \times \vec{\eta}\tag{II,10}$$

La aplicación de la ecuación (II,6) a los MSO  $\psi_{(2i-1)}$  y  $\psi_{(2j-1)}$  conduce, una vez efectuada la integración sobre las coordenadas de spin, a:

$$\int \bar{\phi}_i \phi_j dv = \delta_{ij}\tag{II,11}$$

lo que nos lleva a la conclusión de que los MO deben formar así mismo un conjunto ortonormal. En la expresión (II,11),  $dv$  representa el volumen diferencial consideradas las coordenadas espaciales exclusivamente.

Una vez obtenida la función de ondas mediante el producto antisimetrizado de MSO (Ecuación (II,5)), la energía total del sistema de  $2n$  electrones vendrá dada por:

$$E = \int \bar{\psi} \hat{H} \psi d\tau\tag{II,12}$$

$\hat{H}$  es el operador hamiltoniano electrónico total que viene definido por:

$$\hat{H} = \sum_{\mu}^{2n} \hat{H}^{\mu} + \frac{1}{2} e^2 \cdot \sum_{\mu \neq \nu}^{2n} (1/r^{\mu\nu})\tag{II,13}$$

$\hat{H}^\mu$  es el operador hamiltoniano para el electrón  $\mu$  moviéndose en el campo creado por los núcleos, y es un operador lineal y hermítico;  $r^{\mu\nu}$  es la distancia existente entre los electrones  $\mu$  y  $\nu$ . El primer sumatorio se extiende a los  $2n$  electrones, y el segundo doble sumatorio se extiende a los  $2n$  electrones para los dos índices, excluyéndose los términos en los que  $\mu$  y  $\nu$  sean iguales.)

Una vez desarrollada la ecuación (II,12)<sup>(6)</sup> se obtiene la expresión de la energía en función de los MO:

$$E = 2 \cdot \sum_i H_i + \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II},14)$$

Todos los sumatorios se extienden sobre los  $n$  MO sin restricción alguna.

El primer sumatorio de la ecuación anterior representa la energía de todos los electrones en el campo creado por los núcleos exclusivamente. El doble sumatorio representa la energía debida a las interacciones de los electrones entre sí.

La magnitud  $H_i$  recibe el nombre<sup>(6)</sup> de energía del orbital  $\phi_i$  en el campo de los núcleos y se expresa como<sup>(\*)</sup>:

$$H_i = \bar{H}_i = \int \bar{\phi}_i \hat{H} \phi_i dv \quad (\text{II},15)$$

siendo  $\hat{H}$  el hamiltoniano de los núcleos identificado con el  $\hat{H}^\mu$  de la expresión (II,13).

$J_{ij}$  son las llamadas "integrales de Coulomb" y están de

---

(\*) En adelante, siendo  $M$  una matriz, representaremos por  $M^\dagger$  su matriz transpuesta, por  $\bar{M}$  su compleja conjugada y  $M^*$  por su conjugada hermítica.

finidas por:

$$J_{ij} = J_{ji} = \bar{J}_{ij} = \bar{J}_{ji} = \int \bar{\phi}_i^\mu \bar{\phi}_j^\nu (e^2/r^{\mu\nu}) \phi_i^\mu \phi_j^\nu dv \quad (\text{II},16)$$

representando la energía de repulsión entre los electrones que ocupan los MO  $\phi_i$  y  $\phi_j$ . Las magnitudes  $K_{ij}$  que se conocen con el nombre de integrales de intercambio, vienen definidas por:

$$K_{ij} = K_{ji} = \bar{K}_{ij} = \bar{K}_{ji} = \int \bar{\phi}_i^\mu \bar{\phi}_j^\nu (e^2/r^{\mu\nu}) \phi_i^\nu \phi_j^\mu dv \quad (\text{II},17)$$

Estas magnitudes no tienen analogía clásica, representando la energía correspondiente a otro tipo de interacciones, distintas a las de Coulomb, entre los electrones.

Las integrales  $J_{ij}$  y  $K_{ij}$  pueden expresarse de otro modo, si definimos los operadores, de Coulomb,  $\hat{J}_i$ , y de intercambio,  $\hat{K}_i$ , del siguiente modo:

$$\left. \begin{aligned} \hat{J}_i \phi^\mu &= \left( \int \bar{\phi}_i^\nu (e^2/r^{\mu\nu}) \phi_i^\nu dv \right) \phi^\mu \\ \hat{K}_i \phi^\mu &= \left( \int \bar{\phi}_i^\nu (e^2/r^{\mu\nu}) \phi_i^\nu dv \right) \phi_i^\mu \end{aligned} \right\} \quad (\text{II},18)$$

Por tanto, las integrales de Coulomb y de intercambio se expresarán :

$$\left. \begin{aligned} J_{ij} &= \int \bar{\phi}_i \hat{J}_j \phi_i dv = \int \bar{\phi}_j \hat{J}_i \phi_j dv \\ K_{ij} &= \int \bar{\phi}_i \hat{K}_j \phi_i dv = \int \bar{\phi}_j \hat{K}_i \phi_j dv \end{aligned} \right\} \quad (\text{II},19)$$

Los operadores  $\hat{H}$ ,  $\hat{J}_i$  y  $\hat{K}_i$  son, todos ellos lineales y hermíticos.

A.2.- El método SCF de Hartree-Fock para un estado fundamental en capa cerrada (6,7).

La expresión (II,14) nos permitirá obtener la energía de un sistema electrónico definido por un producto antisimetrizado de un conjunto ortonormal de MO, cualesquiera que estos sean. Como al estado fundamental de una molécula corresponde el mínimo de energía, para obtener el producto antisimetrizado de los orbitales que definen dicho estado, debemos minimizar la expresión de la energía (II,14). Esta es la idea base del método de Hartree-Fock del que, en este punto, hacemos un breve extracto.

La minimización de la energía se efectúa variando los MO,  $\phi_i$ , dentro de los límites que impone la condición de ortonormalidad del conjunto. Si se hacen variar todos los MO,  $\phi_i$ , una cantidad infinitesimal,  $\delta\phi_i$ , la variación que experimentará la energía se expresará por:

$$\delta E = 2 \cdot \sum_i \delta H_i + \sum_{ij} (2 \cdot \delta J_{ij} - \delta K_{ij})$$

expresión, a partir de la cual, es fácil deducir la siguiente (6):

$$\begin{aligned} \delta E = 2 \cdot \sum_i \int (\delta \bar{\phi}_i) \left[ \hat{H} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \phi_i dv + \\ 2 \cdot \sum_i \int (\delta \phi_i) \left[ \hat{H} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \bar{\phi}_i dv \end{aligned} \quad (\text{II,20})$$

Simultáneamente, los MO deberán respetar las condiciones de normalidad y ortogonalidad, (ecuación (II,11)) por lo que podrá escribirse:

$$\int (\delta \bar{\phi}_i) \phi_j dv + \int (\delta \phi_j) \bar{\phi}_i dv = 0 \quad (\text{II},21)$$

Para que el valor de la energía,  $E$ , sea el mínimo absoluto, es necesario, aunque no suficiente el que  $\delta E=0$ , para cualesquiera variaciones  $\delta \phi_i$ , compatibles con la restricción impuesta por la ecuación (II,21). Para resolver este problema, la técnica matemática empleada consiste en multiplicar cada una de las  $2n$  ecuaciones (II,21) por un factor, o multiplicador de Lagrange, y sumarlas todas ellas a la expresión (II,20). Así pues, multiplicaremos cada ecuación (II,21) por el factor  $-2\epsilon_{ji}$ , y el resultado de sumarlas todas ellas, una vez efectuada dicha multiplicación, resulta ser:

$$-2 \cdot \sum_{i,j} \epsilon_{ji} \int (\delta \bar{\phi}_i) \phi_j dv - 2 \cdot \sum_{i,j} \epsilon_{ji} \int (\delta \phi_j) \bar{\phi}_i dv = 0$$

o lo que es lo mismo:

$$-2 \cdot \sum_{i,j} \epsilon_{ji} \int (\delta \bar{\phi}_i) \phi_j dv - 2 \cdot \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \int (\delta \phi_i) \bar{\phi}_j dv = 0 \quad (\text{II},22)$$

Por tanto, si llamamos  $\delta E'$  a la suma de las expresiones (II,20) y (II,22), la condición que haga  $\delta E = 0$ , hará asimismo  $\delta E' = 0$ , y viceversa. Siendo:

$$\begin{aligned} \delta E' = & 2 \cdot \sum_i \int (\delta \bar{\phi}_i) \left( \hat{H} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right) \phi_i - \sum_j \phi_j \epsilon_{ji} dv + \\ & 2 \cdot \sum_i \int (\delta \phi_i) \left( \hat{H} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right) \bar{\phi}_i - \sum_j \bar{\phi}_j \epsilon_{ij} dv \end{aligned} \quad (\text{II},23)$$

Para que  $\delta E'$  se anule, es preciso que se anulen los coeficientes de los infinitésimos  $\delta \bar{\phi}_i$  y  $\delta \phi_i$  en los integrandos, por lo que, ne-

cesariamente deberán cumplirse las siguientes igualdades:

$$\left. \begin{aligned} \{\hat{H} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)\} \phi_i &= \sum_j \phi_j \epsilon_{ji} \\ \{\hat{H} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)\} \bar{\phi}_i &= \sum_j \bar{\phi}_j \epsilon_{ij} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II},24)$$

Tomando la compleja conjugada de la segunda de las ecuaciones (II, 24), y restándola de la primera, se obtiene:

$$\sum_j \phi_j (\epsilon_{ji} - \bar{\epsilon}_{ij}) = 0$$

y, dado que los MO  $\phi_i$ , son linealmente independientes, tenemos que  $\epsilon_{ji} = \bar{\epsilon}_{ij}$ , es decir, que los multiplicadores de Lagrange son los términos de una matriz hermítica, lo que equivale a decir que las dos ecuaciones (II,24) se reducen a una sola, dado que en nuestro caso, tanto los orbitales moleculares como los operadores que se obtienen a partir de ellos son reales.

Conviene ahora, definir el operador de interacción electrónica total,  $\hat{G}$ , y el operador hamiltoniano de Hartree-Fock,  $\hat{F}$ , por medio de las expresiones:

$$\hat{G} = \sum_i (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) \quad (\text{II},25)$$

$$\hat{F} = \hat{H} + \hat{G} \quad (\text{II},26)$$

Así pues, las ecuaciones (II,24), que establecen las condiciones que deben satisfacer los mejores MO, podrán expresarse, abreviadamente, como:

$$\hat{F}\phi_i = \sum_j \phi_j \epsilon_{ji} \quad (\text{II},27)$$

o de un modo más general, en forma matricial:

$$\hat{F}\vec{\phi} = \vec{\phi}(\epsilon) \quad (\text{II},28)$$

Puede demostrarse<sup>(6)</sup>, que si se somete el conjunto de O.M. a una transformación unitaria, cuya matriz de transformación representaremos por  $(U)$ ,

$$\vec{\phi}' = \vec{\phi} \cdot (U) \quad (\text{II},29)$$

el nuevo conjunto,  $\vec{\phi}'$ , satisface la ecuación (II,28), al igual que lo hacía el conjunto primitivo. Siendo  $(\epsilon)$  una matriz hermítica, podemos considerar una matriz unitaria, tal que efectuada la transformación:

$$(\epsilon') = (U^*) (\epsilon) (U) \quad (\text{II},29')$$

la matriz resultante  $(\epsilon')$ , sea una matriz diagonal, con elementos reales en su diagonal principal.

Podemos, pues, suponer finalmente que el conjunto de mejores O.M., satisface una forma simplificada:

$$\hat{F}\phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (\text{II},30)$$

de la ecuación (II,27), pues si así no fuera, bastaría efectuar una simple transformación unitaria con la restricción impuesta para la matriz de transformación en la ecuación (II,29').

El conjunto de ecuaciones (II,30), llamadas ecuaciones de Fock, establece que los O.M. que conducen a la mejor función de

onda total (producto antisimetrizado) son en realidad funciones propias del operador  $\hat{F}$ , que, a su vez, viene definido en términos de dichos O.M.. Esta circunstancia plantea, sin embargo, el problema de que no pueden obtenerse las funciones propias sin definir el operador, pero con el inconveniente de que éste viene expresado en términos de dichas funciones propias.

Para abordar este problema, se hace uso del procedimiento que referimos escuetamente a continuación.

Supongamos el problema resuelto, es decir, que conocemos un conjunto  $\phi$ , de  $n$  M.O., que son funciones propias del hamiltoniano de Hartree-Fock,  $\hat{F}$ , que se ha calculado a partir de dicho conjunto. Consideremos, pues, la ecuación:

$$\hat{F}\phi = \epsilon\phi \quad (\text{II,31})$$

ecuación que plantea el problema de valores propios del operador hermítico  $\hat{F}$ .

Entre las soluciones de la ecuación (II,31),  $\epsilon$  y los correspondientes  $\phi$ , estarán los conjuntos  $\epsilon_i$  y  $\phi_i$  ( $i = 1 \dots n$ ), que satisfacen la ecuación (II,30). Estos  $n$  valores propios son precisamente los  $n$  valores propios inferiores del operador  $\hat{F}$ , dado que si no fuese así estaríamos resolviendo las ecuaciones de Fock para un estado de energía superior al fundamental, es decir, excitado. Las  $n$  funciones propias  $\phi_i$ , correspondientes a dichos  $n$  valores propios, los nombraremos como los orbitales moleculares del estado fundamental. A las restantes funciones propias del operador  $\hat{F}$ , las nombraremos como orbitales excitados.

A los valores propios del operador  $\hat{F}$  los denominaremos energías orbitales de Hartree-Fock.

Por todo lo expuesto, el procedimiento general para resolver las ecuaciones de Fock será un proceso iterativo que se desarrollará del siguiente modo:

- 1).- Se toma un conjunto ortonormal de O.M.,  $\phi$ .
- 2).- A partir de él, se construye el operador  $\hat{G}$ , y una vez obtenido éste, se construye el  $\hat{F}$ .
- 3).- Se resuelve la ecuación (II,31) para los  $n$  valores propios más bajos, es decir, de menor valor real.
- 4).- Se compara el conjunto de O.M. obtenido en (3), con el conjunto de O.M., a partir del cual se construyó el operador  $\hat{F}$  en (2).

Este proceso se repite indefinidamente hasta que los O.M. obtenidos como solución en (3), coinciden con los O.M., a partir de los cuales se construyó  $\hat{F}$ , momento en el que se dá por finalizado el proceso iterativo.

Este procedimiento, para resolver las ecuaciones de Fock, recibe el nombre de método del campo autoconsistente de Hartree-Fock o más comunmente, método SCF ("Self Consistent Field") de Hartree-Fock.

(En la resolución de las ecuaciones de Fock, debe tenerse en cuenta la hermiticidad del operador  $\hat{F}$ , así como las propiedades que de este carácter se deducen. A saber:

- (1).- Todos sus valores propios son reales.
- (2).- Las funciones propias correspondientes a valores propios diferentes son ortogonales.
- (3).- Toda función propia correspondiente a un valor propio, puede expresarse como combinación lineal de las  $p$  funciones propias que corresponden a dicho valor propio, siendo  $p$  el grado

de degeneración del valor propio.

(4).- Las  $p$  funciones propias, linealmente independientes, que corresponden a un mismo valor propio, deben escogerse de modo que formen un conjunto ortonormal.

(5).- Una vez ha sido efectuada la ortonormalización, para cada valor propio, todas las funciones propias del operador forman un conjunto ortonormal.)

A.3.- El método de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos, LCAO, SCF para un estado fundamental en capa cerrada<sup>(6)</sup>.

El problema matemático planteado cuando quieren resolverse las ecuaciones de Fock para sistemas moleculares, sólo puede resolverse en contados casos, extremadamente simples. Puesto que no es factible la obtención de los "mejores" MO, debe ponerse en práctica algún procedimiento que permita aproximarse a dichos "mejores" orbitales.

Con este fin ha sido desarrollada la teoría de los Orbitales Moleculares LCAO. En esencia, esta aproximación consiste en considerar que cada orbital molecular  $\phi_i$ , puede definirse como combinación lineal de los orbitales atómicos  $\chi_p$ , de los átomos que integran la molécula:

$$\phi_i = \sum_p \chi_p c_{pi} \quad (\text{II,32})$$

(Debe tenerse presente que todos los orbitales atómicos, AO, deben

satisfacer la condición de normalización:

$$\int \bar{\chi}_p \chi_p dv = 1 \quad . \quad (II,33)$$

Con el fin de simplificar las expresiones posteriores, conviene que introduzcamos las notaciones siguientes:

$$\left. \begin{aligned} \vec{\chi} &= (\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_m) \\ \vec{c}_i &= \begin{pmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \\ \vdots \\ c_{mi} \end{pmatrix} \\ (C) &= \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ c_{m1} & c_{m2} & \cdots & c_{mn} \end{pmatrix} \end{aligned} \right\} \quad (II,34)$$

Siendo  $\vec{\chi}$  el vector fila cuyas componentes son los  $m$  orbitales atómicos;  $\vec{c}_i$  el vector columna cuyas componentes son los coeficientes de los  $m$  orbitales atómicos en el MO  $\phi_i$ . De acuerdo con esta nomenclatura, el MO  $\phi_i$ , podrá expresarse como:

$$\phi_i = \vec{\chi} \cdot \vec{c}_i \quad (II,35)$$

y el vector de los MO :

$$\vec{\phi} = \vec{\chi}(C) \quad (II,36)$$

Como los MO forman un conjunto linealmente independiente, debe cumplirse que  $m \geq n$ . Como norma consideraremos que, en los coeficientes, el primer subíndice está referido al AO y lo notaremos como  $p, q, r$  ó  $s$ , y el segundo indicará el MO y lo notaremos como  $i, j, k$  ó  $l$ .

Es fácil observar que la bondad de la función de ondas molecular que se construirá como producto antisimetrizado de MO LCAO, dependerá de la elección de los AO a partir de los que se construyen los MO, y en cualquier caso, una función así obtenida será una aproximación menos buena que una función obtenida a partir de MO de Hartree-Fock.

Dado un conjunto de AO, procede ahora, para obtener la mejor función de ondas molecular, construída a partir de MO obtenidos por combinación lineal de AO, para un estado fundamental en capa cerrada, minimizar la energía del sistema correspondiente a dicha función de ondas, mediante un proceso semejante al formalismo seguido en el desarrollo de Hartree-Fock. En resumen, el problema se centra en la obtención del conjunto de coeficientes  $c_{pi}$ , para los que la energía del sistema sea mínima..

En el tratamiento que, a continuación se resume, es de utilidad el definir, para cada operador monoeléctrico  $\hat{M}$ , los elementos matriciales correspondientes,  $M_{pq}$ , que se calculan a partir del conjunto de AO:

$$M_{pq} = \int \bar{\chi}_p M \chi_q dv \quad (\text{II}, 37)$$

Estos términos, así calculados, pueden agruparse en una matriz cuadrada:

$$(M) = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & \dots & M_{1m} \\ M_{21} & M_{22} & \dots & M_{2m} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ M_{m1} & M_{m2} & \dots & M_{mm} \end{pmatrix} \quad (\text{II}, 38)$$

Cuando  $\hat{M}$  es un operador hermítico, como lo son todos los utilizados en nuestro tratamiento, es fácil ver que la matriz a él asociada,  $(M)$ , es una matriz hermítica, lo que se expresa por:

$$(M^*) = (M) \quad \delta \quad \bar{M}_{pq} = M_{qp} \quad (\text{II}, 39)$$

Para los operadores hermíticos  $\hat{H}$ ,  $\hat{J}_i$ ,  $\hat{K}_i$ ,  $\hat{G}$  y  $\hat{F}$ , se definirán las correspondientes matrices hermíticas asociadas  $(H)$ ,  $(J_i)$ ,  $(K_i)$ ,  $(G)$  y  $(F)$ . Asimismo, si  $\hat{M}$  es el operador identidad, podemos definir la matriz  $(S)$  asociada a él, como aquella cuyos elementos matriciales son las correspondientes integrales de recubrimiento:

$$S_{pq} = \int \bar{\chi}_p \chi_q \, dv \quad (\text{II}, 40)$$

Como los orbitales atómicos están normalizados, los elementos de la diagonal de la matriz  $(S)$ , son la unidad.

La notación matricial así definida resulta de gran utilidad cuando se aplican los operadores citados a MO LCAO. En general:

$$\int \bar{\phi}_i \hat{M} \phi_j \, dv = \vec{c}_i^* (M) \vec{c}_j \quad (\text{II}, 41)$$

Supongamos que tenemos un conjunto ortonormal de MO LCAO.

La condición de ortonormalidad supone:

$$\int \bar{\phi}_i \phi_j dv = \vec{c}_i^*(S) \vec{c}_j = \delta_{ij} \quad (\text{II},42)$$

Asímismo, las integrales moleculares, calculadas sobre los MO LCAO, pueden expresarse del modo siguiente:

$$H_i = \int \bar{\phi}_i \hat{H} \phi_j dv = \vec{c}_i^*(H) \vec{c}_i \quad (\text{II},43)$$

$$\left. \begin{aligned} J_{ij} &= \int \bar{\phi}_i \hat{J}_j \phi_i dv = \vec{c}_i^*(J_j) \vec{c}_i = \vec{c}_j^*(J_i) \vec{c}_j \\ K_{ij} &= \int \bar{\phi}_i \hat{K}_j \phi_i dv = \vec{c}_i^*(K_j) \vec{c}_i = \vec{c}_j^*(K_i) \vec{c}_j \end{aligned} \right\} (\text{II},44)$$

No debe olvidarse que los operadores  $\hat{J}_i$ ,  $\hat{K}_i$ ,  $\hat{G}$  y  $\hat{F}$ , están ahora definidos en términos de los MO LCAO, por lo que se expresarán asímismo como función de los coeficientes  $c_{pi}$  de los AO en los MO.

Con el fin de obtener los mejores MO LCAO, se lleva a cabo un tratamiento variacional semejante al descrito para el establecimiento de las ecuaciones de Fock. En este caso, efectuaremos una variación infinitesimal de los vectores  $\vec{c}_i$ , y expresaremos la variación que experimentará la energía como consecuencia de la variación en los vectores:

$$\delta E = 2 \cdot \sum_i \delta H_i + \sum_{ij} (2 \cdot \delta J_{ij} - \delta K_{ij})$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (II,44), y desarrollando la ecuación anterior, se llega a:

$$\delta E = 2 \cdot \sum_i (\delta \vec{c}_i^*) \{ (H) + \sum_j (2(J_j) - (K_j)) \} \vec{c}_i +$$

$$2 \sum_i (\delta \vec{c}_i^\dagger) \{ (\bar{H}) + \sum_j (2(\bar{J}_j) - (\bar{K}_j)) \} \vec{c}_i$$

o lo que es lo mismo:

$$\delta E = 2 \sum_i (\delta \vec{c}_i^\dagger) (F) \vec{c}_i + 2 \sum_i (\delta \vec{c}_i^\dagger) (\bar{F}) \vec{c}_i \quad (\text{II,45})$$

Si efectuamos la misma variación infinitesimal de los v vectores en la ecuación (II,42) que expresa la condición de ortogonalidad de los MO LCAO, obtenemos:

$$(\delta \vec{c}_i^\dagger) (S) \vec{c}_j + \vec{c}_i^\dagger (S) (\delta \vec{c}_j) = 0$$

que es equivalente a:

$$(\delta \vec{c}_i^\dagger) (S) \vec{c}_j + (\delta \vec{c}_j^\dagger) (\bar{S}) \vec{c}_i = 0 \quad (\text{II,46})$$

Multiplicando las ecuaciones (II,46) por los correspondientes multiplicadores de Lagrange,  $-2\epsilon_{ji}$ , y sumándolas, llegamos a:

$$-2 \cdot \sum_{ij} (\delta \vec{c}_i^\dagger) (S) \vec{c}_j \epsilon_{ji} - 2 \cdot \sum_{ij} (\delta \vec{c}_j^\dagger) (\bar{S}) \vec{c}_i \epsilon_{ji} = 0$$

equivalente a:

$$-2 \cdot \sum_{ij} (\delta \vec{c}_i^\dagger) (S) \vec{c}_j \epsilon_{ji} - 2 \cdot \sum_{ij} (\delta \vec{c}_i^\dagger) (\bar{S}) \vec{c}_j \epsilon_{ij} = 0 \quad (\text{II,47})$$

Sumando ahora la ecuación (II,47) a la de variación de la energía, (II,45), obtenemos:

$$\delta E' = 2 \cdot \sum_i (\delta \vec{c}_i^*) \left( (F) \vec{c}_i - \sum_j (S) \vec{c}_j \epsilon_{ji} \right) +$$

$$2 \cdot \sum_i (\delta \vec{c}_i^\dagger) \left( (\bar{F}) \vec{c}_i - \sum_j (\bar{S}) \vec{c}_j \epsilon_{ij} \right) \quad (\text{II,48})$$

Si, como consecuencia de encontrarnos en el mínimo de energía,  $\delta E' = 0$ , para cualquier  $\delta \vec{c}_i$ , deben satisfacerse las siguientes igualdades:

$$\left. \begin{aligned} (F) \vec{c}_i &= \sum_j (S) \vec{c}_j \epsilon_{ji} \\ (\bar{F}) \vec{c}_i &= \sum_j (\bar{S}) \vec{c}_j \epsilon_{ij} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II,49})$$

Haciendo uso de los mismos razonamientos expuestos en la sección anterior al referirnos al método de Hartree-Fock, llegamos a la conclusión de que los  $\epsilon_{ij}$  son los elementos de una matriz hermitica,  $(\epsilon)$ , por lo que las dos ecuaciones (II,49) son equivalentes y pueden reducirse a una expresión más general:

$$(F) (C) = (S) (C) (\epsilon) \quad (\text{II,50})$$

Si, como se indicó anteriormente, hacemos el supuesto de que  $(\epsilon)$  es una matriz diagonal, la ecuación (II,50) se reduce a:

$$(F) \vec{c}_i = \epsilon_i (S) \vec{c}_i$$

y de un modo más general:

$$(F) \vec{c} = \epsilon (S) \vec{c} \quad ; \quad \text{ó} \quad ((F) - \epsilon (S)) \vec{c} = 0 \quad (\text{II,51})$$

La solución del problema consistirá en el conocimiento de un conjunto de vectores  $\vec{c}_i$ , uno para cada MO, que satisfacen las ecuaciones (II,51), teniendo presente que la matriz (F) se ha calculado en función de dichos vectores.

La ecuación (II,51) puede considerarse como una generalización del problema de valores propios de una matriz hermitica, al que se reduce si se reemplaza (S) por la matriz unidad. (F) y (S) pueden considerarse matrices dadas, y  $\epsilon$  y  $\vec{c}$ , los valores y vectores propios correspondientes a calcular.

Seguidamente enunciamos algunas consideraciones referentes a estos valores y vectores propios que es fácil deducir<sup>(6)</sup> a partir de las correspondientes a los valores y vectores propios de una matriz hermitica:

(1).- Los valores propios son las raíces de la ecuación secular que se obtiene al desarrollar el determinante:

$$|(F) - \epsilon(S)| = 0 \quad (\text{II,52})$$

siendo la ecuación de grado m. Las m raíces serán reales.

(2).- Los vectores correspondientes a valores propios diferentes son ortogonales.

(3).- Cuando se obtienen raíces múltiples en la solución de la ecuación secular, cualquier vector correspondiente a dicha raíz puede expresarse como combinación lineal de p vectores linealmente independientes, siendo p, la multiplicidad de la raíz. De otro modo, cualquier combinación lineal de dichos p vectores, es asimismo un vector propio. Se dice entonces que el valor propio es degenerado, con un grado de degeneración, p.

(4).- Por esta razón, pueden tomarse los p vectores co-

respondientes a un valor propio  $p$ -degenerado, de modo que formen un conjunto ortonormal.

(5).- Una vez se ha efectuado la ortonormalización, para cada valor propio degenerado, todo el conjunto de los  $m$  vectores propios es un conjunto ortonormal.

Resuelta la ecuación (II,51), encontramos, entre sus soluciones, el conjunto de los  $n$   $\epsilon_i$  y sus correspondientes vectores  $\vec{c}_i$  que satisfacen las ecuaciones (II,50). Lógicamente, estos  $n$  vectores propios,  $\vec{c}_i$ , corresponden a los  $n$  menores valores propios de la ecuación (II,51), si suponemos que nos encontramos en el estado fundamental del sistema molecular. Los restantes vectores propios,  $\vec{c}_{n+1} \dots \vec{c}_m$ , representarán MO excitados. Los valores propios hallados los nombraremos como energías de los MO LCAO.

La solución de la ecuación de valores propios, (II,51), se efectúa, generalmente, por medio de un proceso iterativo. Se establece un conjunto de vectores  $\vec{c}_i$  ( $i=1 \dots n$ ); a partir de él, se calculan las matrices  $(G)$  y  $(F)$ , se resuelve la ecuación de valores propios para los  $n$  más bajos. Los vectores propios obtenidos,  $\vec{c}'_i$ , se comparan con los utilizados para el cálculo de la matriz  $(G)$ . El proceso se repite indefinidamente hasta que concuerden los vectores de partida con los obtenidos como solución. Este modo de resolver el problema es la causa de que este tratamiento reciba el nombre de método SCF LCAO MO.

#### A.4.- Cálculos con los orbitales de la capa de valencia.

##### La aproximación $\pi$ -electrónica.

El primer paso que debe darse para aplicar el tratamiento LCAO SCF a una molécula, es la elección del conjunto de orbitales atómicos base, a partir de los cuales deben construirse los Orbitales Moleculares. Ordinariamente se consigue una buena aproximación considerando que dicho conjunto está formado por los AO que aparecen ocupados en los átomos de la molécula, cuando aquellos se encuentran en su estado fundamental, así como por los AO vacíos que poseen una energía próxima a la de los ocupados. Más concretamente, en los sistemas moleculares formados por átomos de los períodos primero y segundo, constituye una buena aproximación el considerar que el conjunto de AO está formado por los orbitales 1s de los primeros; y los 1s, 2s y 2p de los segundos. Para los átomos del segundo período nombraremos a sus orbitales 1s como de capa interna, y supondremos que todos los AO que pertenecen al mismo átomo forman un conjunto ortonormal.

De acuerdo con estos supuestos, podemos considerar que las matrices definidas anteriormente, y particularmente las  $(F)$  y  $(S)$ , pueden factorizarse adquiriendo una estructura de bloque, como la que se detalla en la expresión (II,53) para el caso de una molécula diatómica formada por los átomos A y B.

En dicha matriz, cada enunciado corresponde al término matricial calculado entre los orbitales que se indican. Dicha factorización en bloques puede extenderse a moléculas formadas por más de dos átomos, obteniéndose una estructuración semejante a la que se indica en:

$$\begin{pmatrix}
 \text{Atomo A,} & & & & \\
 \text{capa} & 0 & & & 0 \\
 \text{interna} & & 0 & & \\
 & & & & \\
 0 & \text{Atomo B,} & & & \\
 & \text{capa} & & & 0 \\
 & \text{interna} & & & \\
 & & & & \\
 0 & 0 & \text{Atomo A,} & \text{Interacción} & \\
 & & \text{capa de} & \text{capa valencia A-} & \\
 & & \text{valencia} & \text{capa valencia B.} & \\
 & & & & \\
 0 & 0 & \text{Interacción} & \text{Atomo B,} & \\
 & & \text{capa valencia B-} & \text{capa de} & \\
 & & \text{capa valencia A.} & \text{valencia} &
 \end{pmatrix}
 \quad (II,53)$$

En consecuencia, la ecuación secular (II,52), podrá fraccionarse en tantas ecuaciones seculares, correspondientes a capas internas, como átomos se consideren, y una ecuación secular que comprenda a todos los orbitales de la capa de valencia de todos los átomos. Las ecuaciones correspondientes a las capas internas resultan ser prácticamente idénticas a las que corresponden a los mismos orbitales en los átomos aislados, generalmente, por lo que las energías correspondientes a los MO de capa interna serán prácticamente idénticas a las energías de los orbitales atómicos de la capa interna de los átomos. En resumen, los MO de capa interna serán pues los propios AO de capa interna de los átomos.

Quedarán pues, como incógnitas, los MO correspondientes a la capa de valencia, habiéndose reducido, por tanto, la magnitud del problema a resolver. En el estudio de funciones de onda de moléculas formadas por átomos del segundo período, como son las estudiadas en nuestro trabajo, los orbitales moleculares de la capa de valencia, estarán formados por combinación lineal de los orbitales atómicos 2s y 2p. También es posible expresar dichos MO como combinación lineal de orbitales atómicos híbridos en cualquiera de los tres posibles estados de hibridación.

En adelante, restringiremos nuestra exposición a sistemas moleculares integrados por átomos del segundo período como máximo.

En las moléculas cíclicas de cinco o más átomos, en las que se presenta geometría plana, se acepta, en general, que los átomos que las integran adoptan hibridación  $sp^2$ , disponiéndose todos los híbridos en un mismo plano y existiendo, centrado sobre cada átomo, un orbital  $2p_z$  puro que, además, se sitúa perpendicularmente al conjunto de los híbridos  $sp^2$ . Si adoptamos como conjunto base de AO el formado por los tres híbridos  $sp^2$  y el orbital  $2p_z$  de todos los átomos de la molécula, debemos tener en cuenta que los orbitales  $2p_z$  son ortogonales con los  $sp^2$  y, por esta razón, la matriz bloque correspondiente a los orbitales de la capa de valencia en la expresión (II,53), puede, a su vez, factorizarse en dos nuevas matrices bloque, la primera de las cuales estará formada exclusivamente por los términos matriciales correspondientes a los orbitales  $sp^2$ , y su ecuación secular permitirá obtener los MO sigma y sus correspondientes energías.

La segunda matriz, integrará los términos calculados sobre los orbitales  $2p_z$ ; la resolución de su ecuación secular nos dará los MO  $\pi$  y sus correspondientes energías. Obviamente, estos MO  $\pi$  serán ortogonales con los orbitales sigma.

Ordinariamente, las propiedades químicas e incluso espectroscópicas de dichas moléculas son debidas precisamente a estos orbitales  $\pi$ , que en la mayoría de los casos suelen ser los más energéticos del conjunto de los MO de la molécula. Por esta razón el estudio de la estructura electrónica de una molécula, restringido a la nube  $\pi$ , en el caso de tratarse de una molécula plana no saturada, permite obtener una información bastante completa acerca

de su comportamiento y propiedades sin tener que recurrir al severo esfuerzo de cálculo que impone el estudio del conjunto de todos los orbitales de valencia, ó aún de todos los orbitales atómicos, sobre todo en ambientes, como el nuestro, en los que la disponibilidad de medios de cálculo adecuados es extraordinariamente escasa.

#### A.5.- Utilización de la simetría molecular en el desarrollo del procedimiento LCAO SCF. (6)

Cuando una molécula es simétrica, el problema de encontrar su función de onda exacta puede simplificarse extraordinariamente por aplicación de la teoría de grupos. Dado el carácter del operador hamiltoniano, éste resulta ser invariante frente a cualquier operación del grupo puntual de simetría al que pertenece la molécula. Por esta razón, las diferentes funciones de onda, asociadas a los distintos estados electrónicos de la molécula, pertenecen siempre, a representaciones irreducibles del grupo de simetría de la molécula.

La consideración de la simetría molecular, también simplifica considerablemente el método de Hartree-Fock aplicado al estado fundamental "Closed shell" de una molécula. De la aplicación de la teoría de grupos a dicho procedimiento, se deducen las siguientes propiedades<sup>(6)</sup>:

(a) El producto antisimetrizado construido a partir de los MO SCF, es un estado singlete y es totalmente simétrico, lo

que significa que pertenece a la representación idéntica del grupo de simetría al que pertenece la molécula.

(b) Siempre pueden elegirse MO SCF reales.

(c) Los MO SCF pueden agruparse en conjuntos pertenecientes cada uno de ellos a una representación irreducible del grupo de simetría.

(En adelante haremos uso indistintamente de la palabra clase o representación, para referirnos a la representación irreducible de los grupos de simetría).

En el caso de una molécula que pertenezca a un grupo de simetría que posea representaciones irreducibles complejas, podemos obtener MO reales agrupados en conjuntos pertenecientes a representaciones irreducibles o a representaciones reducibles formadas por dos representaciones irreducibles complejas conjugadas. Este es el caso de las moléculas pertenecientes a los grupos de simetría  $C_n$ ,  $C_{nh}$  ( $n > 2$ ) entre otros.

Si la función de ondas para un estado fundamental en capa cerrada de una molécula se construye como producto antisimetrizado de orbitales moleculares SCF-LCAO, también es posible concluir que:

(a) El producto antisimetrizado LCAO es necesariamente un singlete siendo totalmente simétrico respecto al grupo de simetría de la molécula.

(b) Los mejores MO LCAO pueden elegirse de modo que se agrupen en conjuntos pertenecientes a cada una de las representaciones irreducibles del grupo puntual de simetría de la molécula.

(c) Los mejores MO LCAO pueden elegirse de manera que todos ellos sean reales. (Hecha la misma salvedad establecida para los MO de Hartree-Fock.)

(d) Los MO pueden expresarse como combinación lineal de un conjunto de orbitales de simetría,  $\vec{\sigma}$ , que se construyen a partir de los orbitales atómicos:

$$\vec{\sigma} = \vec{\chi}(U) \quad (\text{II,54})$$

o bien:

$$\sigma_p = \sum_q \chi_q^U \chi_{qp} \quad (\text{II,55})$$

siendo  $(U)$ , la matriz de transformación.

El conjunto de los orbitales de simetría se divide en subconjuntos pertenecientes, cada uno de ellos, a una representación irreducible del grupo puntual de simetría de la molécula. Consecuentemente, cada MO se formará exclusivamente por combinación lineal de los orbitales de simetría O.S. pertenecientes a su misma clase.

De la consideración de la expresión (II,55) se deduce que un MO expresado como combinación lineal de O.S. (LCSO) es, así mismo, un MO LCAO.

En la construcción de los orbitales de simetría, debe elegirse la matriz  $(U)$  de tal modo que los O.S. resultantes estén normalizados:

$$\int \bar{\sigma}_p \sigma_p dv = 1 \quad (\text{II,55'})$$

Al igual que en su momento se hizo con los orbitales atómicos, es posible definir ahora las matrices  $(M^\sigma)$  asociadas al operador  $\hat{M}$ , cuyos elementos matriciales, calculados con los O.S. son:

$$M_{pq}^{\sigma} = \int \bar{\sigma}_p \hat{M} \sigma_q dv \quad (\text{II},56)$$

La relación existente entre estas matrices y las correspondientes definidas sobre los orbitales atómicos,  $(M)$ , resulta ser:

$$(M^{\sigma}) = (U^*) (M) (U) \quad (\text{II},57)$$

Paralelamente, podemos definir unos nuevos vectores,  $\vec{d}_i$ , que estarán relacionados con los vectores  $\vec{c}_i$  (ecuación (II,34)) por medio de:

$$\vec{d}_i^{\sigma} = (U^*) \vec{c}_i \quad (\text{II},58)$$

razón por la cual, los MO podrán expresarse indistintamente como combinación lineal de orbitales atómicos,  $\chi$ , o de orbitales de simetría,  $\sigma$ :

$$\phi_i = \vec{\chi} \cdot \vec{c}_i = \vec{\sigma} \cdot \vec{d}_i \quad (\text{II},59)$$

En consecuencia, las ecuaciones (II,51) y (II,52) pueden transformarse en estas otras:

$$(F^{\sigma}) \vec{d}^{\sigma} = \epsilon (S^{\sigma}) \vec{d}^{\sigma} \quad (\text{II},60)$$

$$|(F^{\sigma}) - \epsilon (S^{\sigma})| = 0 \quad (\text{II},61)$$

Designaremos las diferentes representaciones irreducibles, o clases, del grupo puntual de simetría al que pertenece la molécula

la, como:  $\Gamma^1, \Gamma^2, \dots, \Gamma^\omega$ . En el caso de que una de estas representaciones irreducibles sea n-degenerada (o de dimensión n), el conjunto de orbitales de simetría que pertenecen a dicha clase puede subdividirse en tantos subconjuntos como indica la dimensión de la clase, asociándose cada subconjunto a una "subclase" que se caracteriza porque todos los orbitales correspondientes tienen un comportamiento común y diferente del de los pertenecientes a otras subclases frente a las operaciones del grupo de simetría de la molécula.

A efectos de nomenclatura notaremos el j-ésimo orbital de simetría por  $\sigma_{j\pi\lambda}$ . El subíndice  $\pi$  representa la clase de simetría a la que pertenece el orbital; el subíndice  $\lambda$  representará la subclase de simetría, caso de pertenecer el orbital a una representación irreducible de dimensión superior a la unidad.

Si el operador  $\hat{M}$  es totalmente simétrico, la aplicación de la teoría de grupos conduce a:

$$M_{ij}^\sigma = \int \sigma_{i\pi\lambda} \hat{M} \sigma_{j\rho\kappa} dv = 0 \quad (\text{II},62)$$

siempre y cuando no se den, simultáneamente, las dos igualdades:

$$\pi = \rho \quad \text{y} \quad \lambda = \kappa$$

Si se aplica la condición expresada por (II,62) a los operadores  $\hat{F}$  y al de identidad, la ecuación secular (II,60) se simplificará extraordinariamente, pues quedará reducida a una forma de bloques (II,63), lo que equivale a considerar una ecuación lineal para cada clase de simetría exclusivamente, o para cada subclase en el caso de clases polidimensionales (II,64). Resolviendo la ecuación secular correspondiente a cada clase o subclase, se obtendrán los MO pertenecientes a dicha clase o subclase, y

$$\begin{pmatrix} (F^\sigma - \epsilon S^\sigma)_{\alpha, \lambda} & (0) & \dots & (0) \\ (0) & (F^\sigma - \epsilon S^\sigma)_{\beta, \kappa} & \dots & (0) \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ (0) & (0) & \dots & (F^\sigma - \epsilon S^\sigma)_{\delta, \nu} \end{pmatrix} \vec{d}^\sigma = 0. \quad (\text{II}, 63)$$

$$(F^\sigma - \epsilon S^\sigma)_{\alpha, \lambda} \vec{d}_{\alpha, \lambda}^\sigma = 0 \quad (\text{II}, 64)$$

sus energías. Estos MO estarán formados, exclusivamente, por combinación lineal de los orbitales de simetría pertenecientes a la misma clase y subclase que el MO, como fácilmente puede deducirse de las estructuras de las matrices  $(F^\sigma)$  y  $(S^\sigma)$ .

#### A.6.- Construcción de las matrices precisas en el cálculo SCF LCSO, dentro de la aproximación $\pi$ -electrónica, para hidrocarburos no saturados.

En las moléculas planas no saturadas se acepta, generalmente, que son los electrones que ocupan los orbitales  $\pi$ , los responsables, tanto de las transiciones electrónicas de menor energía en el espectro, como de la reactividad química de todo el sistema molecular<sup>(8)</sup>. Hemos restringido nuestro estudio a la nube electrónica  $\pi$  por esta razón fundamentalmente, y en parte también, obligados por el hecho de no ser aplicables los métodos no empíricos en uso, a nuestras moléculas, por ser éstas excesivamente grandes para ello.

Consideraremos un sistema de  $n$  electrones (siendo  $n$  número par) moviéndose en el campo de la estructura plana formada por los átomos de carbono y de hidrógeno enlazados mediante uniones  $\sigma$  que se forman a partir de híbridos  $sp^2$ , más o menos deformados, centrados sobre los átomos de carbono. Esta estructura plana posee una carga positiva neta, por tanto de  $+n_c e$ , siendo  $n_c$  el número de átomos de carbono, y localizándose esta carga positiva sobre cada uno de los átomos de carbono, apareciendo los átomos de hidrógeno, como átomos neutros.

Como conjunto de orbitales atómicos base,  $\chi$ , utilizaremos en nuestro trabajo, el de los orbitales atómicos  $2p_z$  de Slater<sup>(9)</sup>, situando a cada uno de ellos sobre un átomo de carbono, y resultando, por tanto, todos ellos paralelos, como consecuencia de la planaridad exigida para la molécula.

El operador Hamiltoniano  $\pi$ -electrónico completo, construido según el modelo anterior, podrá escribirse:

$$\hat{H} = \sum_{\mu=1}^n (\hat{T}^{\mu} + \hat{V}_C^{\mu}) + \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^n \sum_{\substack{\nu=1 \\ \nu \neq \mu}}^n (e^2/r^{\mu\nu}) \quad (\text{II,65})$$

Donde el operador resultado de la suma de otros dos en el primer sumatorio, desarrolla el  $\hat{H}^{\mu}$  de la expresión (II,13), siendo  $\hat{T}^{\mu}$  el operador asociado a la energía cinética del electrón,  $\hat{V}_C^{\mu}$  lo es de la energía potencial del electrón  $\mu$  en el campo electrostático creado por la estructura molecular plana sin los electrones  $\pi$ , estructura a la que nos referiremos en lo sucesivo con el nombre de "core" molecular y que, como anteriormente se indicó, comprende los núcleos de los átomos y el total de la nube electrónica  $\sigma$ . Finalmente,  $e$  es la carga del electrón, y  $r^{\mu\nu}$  es la distancia existente entre el electrón  $\mu$  y el  $\nu$ .

Establecidas las consideraciones anteriores, desarrollaremos los elementos correspondientes a cada una de las matrices asociadas a los diferentes operadores que se emplean en el desarrollo del método SCF-LCSO. Todos estos elementos los deduciremos de la expresión general (II,56), que se expresará:

$$M_{ab}^{\sigma} = \int \sigma_a \hat{M}_{\sigma_b} dv \quad (\text{II},66)$$

ya que todas las funciones que describen los orbitales atómicos, de simetría y moleculares son reales.

Si tenemos en cuenta la expresión (II,55) que desarrolla los orbitales de simetría en términos de los AO, los elementos matriciales  $M_{ab}^{\sigma}$ , podrán asimismo desarrollarse en función de los correspondientes términos matriciales atómicos:

$$M_{ab}^{\sigma} = \int \left( \sum_p \chi_p U_{pa} \right) \hat{M} \left( \sum_q \chi_q U_{qb} \right) dv =$$

$$\sum_{pq} \left[ \sum_{pa} U_{pa} U_{qb} \right] \int \chi_p \hat{M} \chi_q dv = \sum_{pq} \sum_{pa} U_{pa} U_{qb} M_{pq} \quad (\text{II},67)$$

Una vez calculados los términos matriciales atómicos, la construcción de los correspondientes de simetría es inmediata. De este modo tenemos:

$$S_{ab} = \sum_p \sum_q U_{pa} U_{qb} S_{pq} \quad (\text{II},68)$$

siendo  $S_{pq}$  la integral de recubrimiento entre los orbitales atómicos  $\chi_p$  y  $\chi_q$ .

Asimismo, los términos matriciales correspondientes al operador de "core",  $\hat{H}$ , se desarrollan:

$$H_{ab}^{\sigma} = \sum_p \sum_q U_{pa} U_{qb} H_{pq} \quad (\text{II}, 69)$$

expresándose el término matricial atómico por:

$$H_{pq} = \int \chi_p^v (\hat{T}^v + \hat{V}_c^v) \chi_q^v dv^v \quad (\text{II}, 70)$$

La construcción del operador  $\hat{V}_c^v$  resulta complicada por la necesidad de incluir en él la contribución de los electrones de los enlaces  $\sigma$ . Hemos hecho uso de la aproximación de considerar al "core" como un conjunto de  $n_c$  átomos de carbono sin su electrón  $2p_z$ , y un conjunto de  $n_H$  átomos de hidrógeno neutros, lo que en cierto modo equivale a situar sobre cada átomo de los dos unidos por un enlace  $\sigma$ , uno de los electrones del par de enlace.

Esta aproximación se sitúa en la línea de la de Goepfert-Mayer y Sklar<sup>(2)</sup>, si bien, nosotros hemos introducido la contribución de los átomos de hidrógeno al potencial total, dado que en estructuras moleculares como las estudiadas, su influencia no puede ignorarse.

Expresaremos por tanto el operador  $\hat{V}_c^v$  por:

$$\hat{V}_c^v = \sum_r^{n_c} \hat{V}_r^v + \sum_s^{n_H} \hat{V}_s^v \quad (\text{II}, 71)$$

$\hat{V}_r^v$  es el operador asociado a la energía potencial del electrón  $v$  en el campo creado por el átomo de carbono  $r$ , desprovisto de su electrón  $2p_z$ .  $\hat{V}_s^v$  es, asimismo, el operador asociado a la energía potencial de dicho electrón en el campo creado por un átomo de hidrógeno neutro. Por tanto,:

$$H_{pq} = \int \chi_p^v \left\{ \sum_r^{n_c} \hat{V}_r^v + \sum_s^{n_H} \hat{V}_s^v + \hat{T}^v \right\} \chi_q^v dv^v \quad (\text{II}, 72)$$

Siendo  $\hat{V}_r$  el operador de energía potencial del átomo  $r$  sin su electrón  $2p_z$ , podemos expresarlo del modo siguiente<sup>(8)</sup>:

$$\hat{V}_r^v = \hat{V}_r^{o,v} - \int \chi_r^\mu (e^2/r^{\nu\mu}) \chi_r^\mu dv^\mu \quad (\text{II},73)$$

donde  $\hat{V}_r^o$  es el operador asociado a la energía potencial creada por el átomo de carbono  $r$  neutro que tiene situado un electrón en cada uno de sus orbitales de valencia (estructura que puede asimilarse a un núcleo central y una distribución esférica de carga situada a su alrededor), al cual debe restarse el operador de Coulomb que se expresa en la integral de la ecuación (II,73), para que el resultado sea equivalente al del modelo propuesto.

Como en la expresión (II,71)  $\hat{V}_s$  se refiere al átomo de hidrógeno neutro, en adelante lo notaremos como  $\hat{V}_s^o$ .

Por otra parte, sabemos que:

$$(\hat{T}^v + \hat{V}_q^v) \chi_q^v = W_{2p} \chi_q^v \quad (\text{II},74)$$

dónde  $W_{2p}$  es el valor de la energía de un electrón situado en un orbital  $2p_z$  de un átomo de carbono aislado que tiene un electrón en cada uno de sus orbitales de valencia, por lo que podemos considerar que posee un valor definido.

Desarrollando la expresión (II,72), teniendo en cuenta el desarrollo (II,73),:

$$H_{pq} = \int \chi_p^v \{ \hat{T}^v + \hat{V}_q^v + \sum_{r \neq q}^n \{ \hat{V}_r^{o,v} - \int \chi_r^\mu (e^2/r^{\mu\nu}) \chi_r^\mu dv^\mu \} + \sum_s^H \{ \hat{V}_s^{o,v} \} \} \chi_q^v dv^v$$

y si introducimos en la expresión anterior la igualdad expresada por (II,74),

$$H_{pq} = \int \chi_p^v \left\{ W_{2p} + \sum_{r \neq q}^n V_r^v + \sum_s^n V_s^v - \sum_{r \neq q}^n \left[ \chi_r^\mu (e^2 / r^{\mu v}) \chi_r^\mu \right] \right\} \chi_q^v dv^v$$

o lo que es lo mismo:

$$H_{pq} = W_{2p} S_{pq} - \sum_{r \neq q}^n \{ (A_r/pq) + (pq/rr) \} - \sum_s^n (H_s/pq) \quad (\text{II,75})$$

siendo:

$$(A_r/pq) = - \int \hat{V}_r^v \chi_p^v \chi_q^v dv^v \quad (\text{II,76})$$

$$(H_s/pq) = - \int \hat{V}_s^v \chi_p^v \chi_q^v dv^v \quad (\text{II,76'})$$

magnitudes que reciben el nombre de integrales de penetración, y siendo (pq/rr) la integral de interacción electrónica definida en (II,84).

La expresión (II,75) puede escribirse de un modo abreviado:

$$H_{pq} = H'_{pq} + W_{2p} S_{pq} \quad (\text{II,77})$$

donde hemos escrito como  $H'_{pq}$  todas las magnitudes contenidas en los sumatorios de dicha expresión (II,75). El separar el término que contiene a  $W_{2p}$  del resto se justifica por lo siguiente:

El término matricial de "core" definido sobre los orbitales de simetría podrá escribirse:

$$H_{ab}^\sigma = \sum_p \sum_q U_{pa} U_{qb} H'_{pq} + \sum_p \sum_q U_{pa} U_{qb} W_{2p} S_{pq}$$

o resumiendo,

$$H_{ab}^{\sigma} = H'_{ab}{}^{\sigma} + W_{2p} S_{ab}^{\sigma} \quad , \quad \text{o} \quad (H^{\sigma}) = (H'{}^{\sigma}) + W_{2p}(S^{\sigma}) \quad , \quad (\text{II},78)$$

Por tanto, la matriz asociada al hamiltoniano de Hartree-Fock se expresará ahora:

$$\begin{aligned} (F^{\sigma}) &= (H^{\sigma}) + (G^{\sigma}) = (G^{\sigma}) + (H'{}^{\sigma}) + W_{2p}(S^{\sigma}) = \\ &= (F'{}^{\sigma}) + W_{2p}(S^{\sigma}) \end{aligned} \quad (\text{II},78')$$

y la ecuación secular (II,60), podrá expresarse ahora como:

$$((F'{}^{\sigma}) + W_{2p}(S^{\sigma})) \vec{d}^{\sigma} = \epsilon(S^{\sigma}) \vec{d}^{\sigma} \quad ,$$

es decir:

$$(F'{}^{\sigma}) \vec{d}^{\sigma} = (\epsilon - W_{2p})(S^{\sigma}) \vec{d}^{\sigma} \quad (\text{II},79)$$

Tenemos pues, en resumen, una nueva ecuación secular cuyas soluciones son, precisamente:

$$\epsilon' = \epsilon - W_{2p} \quad (\text{II},80)$$

es decir, los mismos valores de las energías de los MO, pero referidos al valor de  $W_{2p}$  como cero de energías, permaneciendo invariables los vectores  $d$  y siendo, finalmente:

$$(F'{}^{\sigma}) = (H'{}^{\sigma}) + (G^{\sigma}) \quad (\text{II},80')$$

Finalmente, definiremos los términos asociados al operador  $\hat{G}$ ,  $G_{ab}^{\sigma}$ , recordando la definición de dicho operador, (II,25),

y las de los operadores  $\hat{J}_i$  y  $\hat{K}_i$  (expresiones (II,18)):

$$G_{ab}^{\sigma} = \int \sigma_a^{\mu} \left\{ \sum_i (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) \right\} \sigma_b^{\mu} dv^{\mu} =$$

$$\int \sigma_a^{\mu} \sum_i \left\{ 2 \left( \int \phi_i^{\nu} (e^2/r^{\mu\nu}) \phi_i^{\nu} dv^{\nu} \right) \sigma_b^{\mu} - \left( \int \phi_i^{\nu} (e^2/r^{\mu\nu}) \sigma_b^{\nu} dv^{\nu} \right) \phi_i^{\mu} \right\} dv^{\mu} =$$

$$2 \cdot \sum_i \int \int \sigma_a^{\mu} \phi_i^{\nu} (e^2/r^{\mu\nu}) \phi_i^{\nu} \sigma_b^{\mu} dv^{\nu} dv^{\mu} - \sum_i \int \int \sigma_a^{\mu} \phi_i^{\nu} (e^2/r^{\mu\nu}) \phi_i^{\mu} \sigma_b^{\nu} dv^{\nu} dv^{\mu}$$

y desarrollando los MO,  $\phi_i$ , como combinación lineal de orbitales de simetría (ecuación (II,59)), tenemos:

$$G_{ab}^{\sigma} = 2 \cdot \sum_i \int \int \sigma_a^{\mu} \left( \sum_f d_{fi} \sigma_f^{\nu} \right) (e^2/r^{\mu\nu}) \left( \sum_g d_{gi} \sigma_g^{\nu} \right) \sigma_b^{\mu} dv^{\nu} dv^{\mu} -$$

$$\sum_i \int \int \sigma_a^{\mu} \left( \sum_f d_{fi} \sigma_f^{\nu} \right) (e^2/r^{\mu\nu}) \left( \sum_g d_{gi} \sigma_g^{\mu} \right) \sigma_b^{\nu} dv^{\nu} dv^{\mu}$$

expresión que se reduce, finalmente a:

$$G_{ab}^{\sigma} = 2 \sum_f \sum_g \sum_i d_{fi} d_{gi} \int \int \sigma_a^{\mu} \sigma_f^{\nu} (e^2/r^{\mu\nu}) \sigma_g^{\nu} \sigma_b^{\mu} dv^{\nu} dv^{\mu} -$$

$$\sum_f \sum_g \sum_i d_{fi} d_{gi} \int \int \sigma_a^{\mu} \sigma_f^{\nu} (e^2/r^{\mu\nu}) \sigma_g^{\mu} \sigma_b^{\nu} dv^{\nu} dv^{\mu} \quad (\text{II,81})$$

relacionando el término matricial con los coeficientes de los orbitales de simetría en los MO y las integrales bielectrónicas (II, 82).

Las integrales bielectrónicas pueden expresarse finalmente en función de los orbitales atómicos, teniendo en cuenta que cada orbital de simetría es, a su vez, combinación lineal de AO (expresión (II,55)):

$$\int \int \sigma_a^{\mu} \sigma_f^{\nu} (e^2/r^{\mu\nu}) \sigma_g^{\nu} \sigma_b^{\mu} dv^{\nu} dv^{\mu} = \quad (\text{II,82})$$

$$\iiint (\sum_p U_{pa} \chi_p^\mu) (\sum_r U_{rf} \chi_r^\nu) (e^2/r^{\mu\nu}) (\sum_s U_{sg} \chi_s^\nu) (\sum_q U_{qb} \chi_q^\mu) dv^\nu dv^\mu =$$

$$\sum_p \sum_r \sum_s \sum_q U_{pa} U_{qb} U_{rf} U_{sg} \iiint \chi_p^\mu \chi_r^\nu (e^2/r^{\mu\nu}) \chi_s^\nu \chi_q^\mu dv^\nu dv^\mu \quad (\text{II,83})$$

En adelante, nos referiremos a las integrales bielectrónicas definidas sobre orbitales atómicos (II,84), del modo abreviado (pq/rs):

$$\iiint \chi_p^\mu \chi_r^\nu (e^2/r^{\mu\nu}) \chi_s^\nu \chi_q^\mu dv^\nu dv^\mu = (pq/rs) = (rs/pq) =$$

$$(pq/sr) = (qp/rs) = (qp/sr) \quad (\text{II,84})$$

En la notación abreviada se expresan unidos en uno de los lados de la barra inclinada los índices de los orbitales sobre los que se considera el mismo electrón, quedando al otro lado los dos índices de los orbitales sobre los que se considera el otro electrón.

#### A.7.- Cálculo de los valores numéricos de las integrales.

En esta sección efectuaremos el desarrollo de las expresiones que permiten obtener los valores de las integrales, ajustándonos a la estructura de las moléculas estudiadas. Es decir, a moléculas planas formadas por átomos de carbono unidos entre sí o con átomos de hidrógeno y en las cuales, todos los átomos de carbono

no presentan hibridación  $sp^2$ , orientando el orbital  $2p_z$  sin hibridar, perpendicularmente al plano molecular.

Las funciones de onda correspondientes a los orbitales atómicos,  $\chi_p$ , serán las correspondientes a los orbitales  $2p_z$  de los átomos de carbono, para las cuales tomamos la fórmula de Slater<sup>(9)</sup>

$$\chi_{2p_z} = (Z^5/32\pi) \cdot r \cdot \exp(-Zr/2) \cdot \sin\theta \cdot \cos\phi \quad (\text{II}, 85^\circ)$$

$Z$  es la carga nuclear efectiva, y  $r$ ,  $\theta$ , y  $\phi$  son las coordenadas polares del electrón centradas sobre el núcleo del átomo.

En el cálculo de los elementos matriciales, desarrollado en la sección precedente, podemos distinguir dos tipos de magnitudes. En primer lugar, los coeficientes  $d_{if}$  de los orbitales de simetría en los MO. Estos coeficientes son diferentes en cada iteración, utilizándose en cada una de ellas los que se obtienen como solución en la iteración precedente, salvo en la primera, en la que simplemente se introducen como datos.

Por otra parte, tenemos todas aquellas magnitudes que permanecen invariables a lo largo de todo el proceso de cálculo y que son:

- a) Los coeficientes del desarrollo de cada Orbital de simetría en términos de los AO.
- b) Las integrales de recubrimiento atómico,  $S_{pq}$ .
- c) Las integrales de penetración (expresiones (II,76)).
- d) Las integrales de interacción electrónica,  $(pq/rs)$  (expresión (II,84)).

Los coeficientes  $U_{pa}$  de los AO en los SO se establecen mediante la aplicación de la teoría de grupos como anteriormente se indicó.

Actualmente no se dispone de métodos analíticos exactos para determinar los valores numéricos de las integrales que es preciso calcular. Ciértamente, es posible la integración numérica en cada caso para las distancias nucleares implicadas, pero esta integración es extraordinariamente costosa y haría impracticable la solución de nuestro problema, pues el tiempo de cálculo sería excesivamente largo.

Sin embargo, existen en la bibliografía diferentes expresiones analíticas que permiten obtener los valores de estas integrales dentro de un grado de aproximación aceptable, para cualesquiera valores de las distancias. Estas expresiones son el resultado del ajuste de un conjunto de valores obtenidos por integración numérica, a una función analítica aproximada, en unos casos, y en otros, el de una integración aproximada.

Seguidamente, indicaremos las expresiones que hemos utilizado en el presente trabajo.

Las integrales de recubrimiento  $S_{pq}$ , han sido calculadas a partir de la fórmula obtenida por Mulliken, Rieke, Orloff y Orloff<sup>(10)</sup>:

$$S_{pq} = (1 + \rho + \frac{2}{5}\rho^2 + \frac{1}{15}\rho^3) \exp(-\rho) \quad (\text{II},85)$$

En la que,  $\rho = Z \cdot r_{pq}/2$ ; siendo  $Z$  la carga efectiva del átomo de carbono para el orbital  $2p_z$  (téngase en cuenta que en nuestro caso los orbitales  $\chi_p$  y  $\chi_q$  son ambos, orbitales  $2p_z$  de átomo de carbono), y  $r_{pq}$ , la distancia internuclear de los átomos  $p$  y  $q$ , expresada en unidades atómicas (1 u.s. = 0.5292 Å).

Las integrales de penetración (II,76) bicéntricas, se han calculado mediante las fórmulas ajustadas de Scrocco y Sal-

vetti<sup>(11)</sup>

$$(A_p/qq) = Z \exp(-2.3030(0.2322 + 0.6\rho)) + \\ 2Z\rho \exp(-2.3030(0.316 + 0.4992\rho + 0.015\rho^2)) \quad (\text{II},86)$$

$$(A_p/pq) = Z \exp(-2.3030(0.2322 + 0.424\rho)) + \\ 2Z\rho \exp(-2.3030(0.401 + 0.476\rho)) \quad (\text{II},86')$$

(Es fácil ver, que:  $(A_p/pq) = (A_p/qp)$ )

En los casos de integrales de penetración tricéntricas, el cálculo se ha efectuado a partir de las bicéntricas obtenidas aplicando la expresión (II,86) y de las integrales de recubrimiento calculadas en (II,85), haciendo uso de la aproximación de Mulliken<sup>(12)</sup>:

$$(A_r/pq) = \frac{1}{2} S_{pq} ((A_r/pp) + (A_r/qq)) \quad (\text{II},87)$$

Las integrales de penetración sobre átomos de hidrógeno (II,76') han sido calculadas por integración numérica, siguiendo los desarrollos de Barnett y Coulson<sup>(13)</sup>, en los casos en los que coinciden p y q. En el caso de integrales tricéntricas, el cálculo se ha efectuado, asimismo, por aplicación de la aproximación de Mulliken de un modo semejante a (II,87).

Las integrales de interacción electrónica, (pq/rs), han sido calculadas del modo siguiente: (siempre teniendo en cuenta las igualdades de la expresión (II,84))

Las integrales bicéntricas, han sido calculadas por me-

dio de las fórmulas ajustadas de Scrocco y Salvetti<sup>(11)</sup>:

$$(pp/qq) = Z\{(1-\exp(-0.3914\rho))/\rho + \rho\exp(-2.12 - 0.83\rho)\} \quad (\text{II},88)$$

$$(pq/qq) = Z(0.3914 + 0.350\rho + 0.180\rho^2)\exp(-\rho) \quad (\text{II},88')$$

$$(pq/pq) = Z(955 + 13000\rho - 2560\rho^2 + 704\rho^4)\exp(-2\rho)0.00041 \quad (\text{II},88'')$$

Para las integrales de más de dos centros no existen fórmulas ajustadas que nos den su valor en función de las distancias interatómicas. Para hallar su valor hemos hecho uso de la aproximación de Mulliken<sup>(12)</sup>, que aplicada al caso presente, se traduce en:

$$(pq/rs) = \frac{1}{4} S_{pq} S_{rs} \{(pp/rr) + (pp/ss) + (qq/rr) + (qq/ss)\} \quad (\text{II},89)$$

En nuestro trabajo hemos considerado equivalentes todos los orbitales atómicos  $2p_z$ , para los cuales, de acuerdo con las reglas de Slater<sup>(14)</sup>, hemos tomado una carga nuclear efectiva de 3.25.

#### A.8.- Resolución de la ecuación secular.

Para resolver la ecuación secular, (II,80), hemos seguido el siguiente proceso:

Multiplicamos por la izquierda los dos miembros de la igualdad (II,80), expresada para un valor propio, por la matriz

$(S^{\sigma-1}) :$

$$(S^{\sigma-1}) (F', \sigma) \vec{d}_i^\sigma = (S^{\sigma-1}) \epsilon_i' (S^\sigma) \vec{d}_i^\sigma$$

Como  $\epsilon_i'$  es una magnitud escalar,

$$(S^{\sigma-1}) (F', \sigma) \vec{d}_i^\sigma = \epsilon_i' (S^{\sigma-1}) (S^\sigma) \vec{d}_i^\sigma$$

y como el producto de una matriz por su inversa es la matriz unidad,

$$(S^{\sigma-1}) (F', \sigma) \vec{d}_i^\sigma = \epsilon_i' \vec{d}_i^\sigma \quad (\text{II}, 90)$$

Los conjuntos de las  $\epsilon_i'$  y los  $\vec{d}_i^\sigma$  son, por tanto, los de los valores y vectores propios de la matriz producto  $(S^{\sigma-1}) (F', \sigma)$ . Aún cuando ambas matrices son simétricas, su producto no lo es necesariamente, por lo que a la hora de obtener los valores y vectores propios debe tenerse en cuenta este hecho. Para este problema hemos hecho uso del procedimiento de Frame-Souriau<sup>(15)</sup>.

Una vez obtenidos los vectores propios se procede a su normalización, pues los vectores resultado del método de Frame no lo están.

En nuestro caso, como por aplicación de las transformaciones de simetría, hemos fraccionado la ecuación secular en varias ecuaciones seculares, una para cada clase y subclase de simetría, aplicaremos el procedimiento descrito a cada ecuación secular independientemente.

## B. CALCULO DE LAS PROPIEDADES ENERGETICAS E INDICES

### ESTRUCTURALES DE LAS MOLECULAS.

Una vez resuelto el problema SCF, con la obtención de los orbitales moleculares y de sus correspondientes energías, pueden obtenerse, a partir de dichos MO diferentes magnitudes e índices moleculares, a partir de los cuales pueden deducirse muy diversas propiedades que permitirán deducir el comportamiento de una molécula, así como el papel representado por cada uno de sus átomos en caso de un ataque químico.

En esta sección, desarrollaremos los conceptos acerca de dichos índices, exponiendo además, las expresiones que permiten su cálculo a partir de los datos de que disponemos

#### a) MAGNITUDES ENERGETICAS.

##### B.1.- Energía $\pi$ -electrónica total y energía $\pi$ -enlazante.

Recordemos que la energía total del conjunto de  $2n_0$  electrones  $\pi$ , ocupando doblemente  $n_0$  orbitales, se expresa por:

$$E_{\pi} = 2 \sum_i^{n_0} H_i + \sum_i^{n_0} \sum_j^{n_0} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II},14)$$

expresión que, tenidas en cuenta las ecuaciones (II,43) y (II,44) puede desarrollarse del siguiente modo:

$$E_{\pi} = 2 \sum_i^n \vec{d}_i^* (H^{\sigma}) \vec{d}_i + \sum_i^n \sum_j^n (2 \vec{d}_i^* (J_j^{\sigma}) \vec{d}_i - \vec{d}_i^* (K_j^{\sigma}) \vec{d}_i) \quad (\text{II},91)$$

Independientemente, la solución  $\epsilon_i$  de la ecuación secular (II,60), satisface:

$$(F^{\sigma}) \vec{d}_i = \epsilon_i (S^{\sigma}) \vec{d}_i \quad (\text{II},92)$$

Multiplicando los dos miembros de la igualdad anterior por el vector  $\vec{d}_i^*$  por la izquierda, obtenemos:

$$\vec{d}_i^* (F^{\sigma}) \vec{d}_i = \vec{d}_i^* \epsilon_i (S^{\sigma}) \vec{d}_i = \epsilon_i \vec{d}_i^* (S^{\sigma}) \vec{d}_i$$

Como los MO forman un conjunto ortonormal,  $\vec{d}_i^* (S^{\sigma}) \vec{d}_i = 1$ , y por tanto:

$$\vec{d}_i^* (F^{\sigma}) \vec{d}_i = \epsilon_i \quad (\text{II},93)$$

y descomponiendo la matriz  $(F^{\sigma})$  en sus matrices componentes:

$$(F^{\sigma}) = (H^{\sigma}) + \sum_j^n (2 (J_j^{\sigma}) - (K_j^{\sigma}))$$

podremos escribir la expresión (II,93) del siguiente modo:

$$\vec{d}_i^* (H^{\sigma}) \vec{d}_i + \sum_j^n (2 \vec{d}_i^* (J_j^{\sigma}) \vec{d}_i - \vec{d}_i^* (K_j^{\sigma}) \vec{d}_i) = \epsilon_i \quad (\text{II},93')$$

Despejando de esta expresión el término  $\vec{d}_i^* (H^{\sigma}) \vec{d}_i$ , y sustituyéndolo en la expresión (II,91), tenemos, finalmente, la energía  $\pi$ -electrónica total:

$$E_{\pi} = 2 \sum_i^n \epsilon_i - \sum_i^n \sum_j^n (2 \tilde{d}_i^* (J_j^{\sigma}) \tilde{d}_i - \tilde{d}_i^* (K_j^{\sigma}) \tilde{d}_i)$$

o bien:

$$E_{\pi} = 2 \sum_i^n \epsilon_i - \sum_i^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II,94})$$

Las expresiones que nos permiten obtener los valores de las integrales  $J_{ij}$  y  $K_{ij}$ , se obtienen a partir de las (II,16) y (II,17), respectivamente, teniendo en cuenta (II,59):

$$J_{ij} = \sum_a^n \sum_b^n \sum_f^n \sum_g^n d_{ai} d_{bi} d_{fj} d_{gj} \iint \sigma_a^{\mu} \sigma_f^{\nu} (e^2/r^{\mu\nu}) \sigma_b^{\mu} \sigma_g^{\nu} dv^{\nu} dv^{\mu} \quad (\text{II,95})$$

$$K_{ij} = \sum_a^n \sum_b^n \sum_f^n \sum_g^n d_{ai} d_{bi} d_{fj} d_{gj} \iint \sigma_a^{\mu} \sigma_f^{\nu} (e^2/r^{\nu\mu}) \sigma_b^{\nu} \sigma_g^{\mu} dv^{\nu} dv^{\mu} \quad (\text{II,96})$$

Las integrales de las expresiones (II,95 y 96) pueden calcularse por medio de los desarrollos (II,82, 83 y 84).

Así pues, tenemos expresada la energía  $\pi$ -electrónica total en términos de las energías y de los coeficientes de los MO - SCF, obtenidos en la iteración final del proceso autoconsistente.

No debe olvidarse, sin embargo, que al hacer uso de la aproximación  $\pi$ -electrónica, hemos considerado a cada átomo de carbono desprovisto de su electrón  $2p_z$ , lo que equivale a situar sobre él una carga positiva. Por esta razón, a la energía  $\pi$ -electrónica,  $E_{\pi}$ , calculada según (II,94), debe añadirse la energía de repulsión entre las cargas positivas citadas,  $E_r$ , con el fin de obtener la energía de estabilización, o energía  $\pi$ -enlazante,  $E_{\pi b}$ :

$$E_{\pi b} = E_{\pi} + E_r \quad (\text{II,97})$$

expresándose la energía de repulsión por:

$$E_r = \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n (e^2/r_{ij}) \quad (\text{II},98)$$

La energía  $\pi$ -enlazante tiene un valor negativo, generalmente, siendo por tanto una energía de estabilización. La energía de repulsión, por el contrario es positiva. El nombre de  $\pi$ -enlazante puede deducirse del hecho de haber considerado como cero de energía el valor  $W_{2p}$ , valor de la energía de un electrón  $\pi 2p_z$ , en un átomo de carbono aislado.

Es muy frecuente la expresión de una energía  $\pi$ -enlazante específica, energía que se expresa por cada átomo o por cada enlace. Muchas veces se prefiere el valor de esta energía específica, frente a su valor global, a efectos de hacer consideraciones acerca de la estabilidad:

$$E_{\pi ba} = E_{\pi b}/n \quad ; \quad E_{\pi bb} = E_{\pi b}/n_b \quad (\text{II},98')$$

Siendo  $n_b$  el número total de enlaces.

### B.2.- Cálculo de la energía de resonancia.

Es obvio que el valor de la energía  $\pi$ -enlazante nos dará una indicación acerca de la estabilidad de la molécula, de suerte que cuanto menor sea su valor (o mayor su valor absoluto), más estable será el sistema molecular.

Sin embargo, es particularmente interesante determinar la estabilización debida a la deslocalización del conjunto de los electrones  $\pi$ , al situarlos en los MO descritos sobre toda la molécula, en vez de situarlos en enlaces dobles localizados. Esta estabilización podría interpretarse como una medida del carácter aromático de la molécula, estableciendo que una molécula será tanto más aromática, cuanto mayor sea la estabilización, como consecuencia de la deslocalización.

Esta estabilización puede cifrarse mediante el cálculo de la diferencia entre la energía de la molécula con la nube  $\pi$  deslocalizada, según predice la teoría de los MO, y la energía de una hipotética molécula, que llamaremos A, que tuviese los mismos átomos, unidos por un conjunto de enlaces sencillos y dobles conjugados, de longitudes standard. Citando el caso concreto del benceno, como ejemplo, esta diferencia sería la existente entre la energía de la molécula real y una de las estructuras de Kekulé, formada por enlaces dobles y simples puros.<sup>(16)</sup> A esta diferencia de energía la nombraremos como energía de resonancia,  $E_R$ .

Otros autores<sup>(17)</sup> opinan, sin embargo, que la medida de dicha estabilización debe efectuarse, no con referencia a la molécula A formada por enlaces dobles y simples puros, sino que debe referirse a una molécula hipotética, B, en la que los enlaces conservan las longitudes que poseen en la forma deslocalizada, si bien, unos tendrían el carácter de doble y otros el de simple; es decir, B estaría formada por un conjunto de enlaces dobles y simples deformados. La diferencia entre las energías de la molécula deslocalizada y la molécula B, la designaremos como energía vertical de resonancia,  $E_{VR}$ , y reflejaría exclusivamente el efecto de deslocalización de la nube  $\pi$ , sin considerar los efectos de deformación del esque

leto , efectos que se incluyen en el cálculo de la energía de resonancia.

Antes de pasar a la expresión de las diferentes energías de resonancia, conviene que expresemos adecuadamente las energías de la molécula deslocalizada, de la molécula A, y de la molécula B. En estas moléculas,  $n_b$ , es el número total de enlaces;  $n_d$  el número de enlaces dobles y  $n_s$  el número de enlaces sencillos que se postulan en las formas A y B;  $E_s(i)$  será la energía del enlace sencillo  $i$ , y  $E_d(j)$  la del doble enlace  $j$ ; siendo  $E_s^\circ$  y  $E_d^\circ$  las energías de los enlaces simple y doble "standard" formados por átomos de C con hibridación  $sp^2$ .  $E_F$  es, por otra parte, la energía de deformación de los ángulos de enlace.

Por tanto, la energía total,  $E_T$  de la molécula deslocalizada podrá expresarse:

$$E_T = E_{\pi b} + \sum_{i=1}^{n_b} E_s(i) + n_H E_{C-H}^\circ + E_F \quad (\text{II},99)$$

y, análogamente,

$$E_A = n_s E_s^\circ + n_d E_d^\circ + n_H E_{C-H}^\circ + E_F \quad (\text{II},100a)$$

$$E_B = \sum_{i=1}^{n_s} E_s(i) + \sum_{j=1}^{n_d} E_d(j) + n_H E_{C-H}^\circ + E_F \quad (\text{II},100b)$$

El cálculo de las energías de los enlaces deformados (los que aparecen en los sumatorios de las expresiones (II,99) y (II,100) puede efectuarse, aproximadamente, sumando a la energía del enlace sin deformar,  $E^\circ$ , un término correctivo, C, que puede asimilarse a la energía de deformación del enlace al hacerlo pasar de su longitud standard, a la longitud real que representa en la molécula.

$$E = E^{\circ} + C \quad (\text{II},100\text{c})$$

El término C, puede obtenerse, aproximadamente, a partir de la expresión de energía potencial de Morse<sup>(18)</sup> como:

$$C = E^{\circ} \{1 - \exp(a(r_e - r))\}^2 \quad (\text{II},101)$$

siendo:

$E^{\circ}$ , la energía del enlace a la distancia de equilibrio.

a, la constante de Morse<sup>(18)</sup>.

$r_e$ , longitud standard del enlace.

r, longitud real del enlace.

Para los valores de estos parámetros correspondientes a los enlaces C-C simple y C-C doble, entre átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ , hemos utilizado:

Tabla II. 1.- Parámetros de los enlaces

Enlace	$r_e$ (Å)	$E^{\circ}$ (eV)	$a$ (Å <sup>-1</sup> )
simple	1.485	4.205	2.115
doble	1.334	5.758	2.430

Teniendo en cuenta que la energía de cada enlace puede expresarse sumando a la energía standard la energía de deformación, las expresiones (II,99) y (II,100b) quedarían:

$$E_T = E_{\pi b} + n_b E_s^{\circ} + \sum_{i=1}^{n_b} C_s(i) + n_H E_{C-H}^{\circ} \quad (\text{II},102)$$

$$E_B = n_s E_s^{\circ} + \sum_{i=1}^{n_s} C_s(i) + n_d E_d^{\circ} + \sum_{j=1}^{n_d} C_d(j) + n_H E_{C-H}^{\circ} \quad (\text{II},103)$$

por lo que las expresiones que permitirán calcular, aproximadamente, las dos energías de resonancia, quedarán, finalmente:

$$E_R = E_T - E_A = E_{\pi b} + n_d(E_S^\circ - E_D^\circ) + \sum_{i=1}^{n_b} C_S(i) \quad (\text{II},104)$$

$$E_{VR} = E_T - E_B = E_{\pi b} + n_d(E_S^\circ - E_D^\circ) + \sum_i^{n_d} (C_S(i) - C_D(i)) \quad (\text{II},105)$$

Hemos supuesto que, en las tres estructuras, la energía debida a la deformación de los ángulos de enlace, es la misma.

La estabilización por deslocalización será, por tanto, mayor en aquellas moléculas que posean una mayor energía de resonancia en valor absoluto, pero siendo su signo negativo.

### B.3.- Estimación de la energía del esqueleto $\sigma$ .

Dado que no ha sido posible el cálculo riguroso de la energía del esqueleto sigma molecular, es forzoso, al menos, estimar dicha energía, y más concretamente aquellos factores de inestabilización, como la compresión y distensión de los enlaces, así como las deformaciones en los ángulos de enlace, consecuencia de su desviación del valor aceptado de  $120^\circ$ .

De las ecuaciones (II,99 y 100c), podemos deducir, para la energía del esqueleto  $\sigma$ , la expresión aproximada:

$$E_\sigma = \sum_i^{n_b} E_S(i) + n_H E_{C-H}^\circ + E_F =$$

$$= n_b E_s^\circ + n_H E_{C-H}^\circ + \sum_i^n C_s(i) + E_F = n_b E_s^\circ + n_H E_{C-H}^\circ + E_C + E_F \quad (\text{II},105a)$$

Donde  $E_C = \sum C_s(i)$ , es la energía de compresión del esqueleto  $\sigma$ , y  $E_F$  es la energía de flexión de los ángulos. Ambos términos,  $E_F$  y  $E_C$  son términos inestabilizadores. El cálculo de  $E_C$  lo hemos efectuado por medio de la expresión (II,101), mientras que, para la estimación de la energía de flexión, hemos empleado la fórmula (35):

$$E_F = \sum_i^n \theta_i k \left( \frac{2\pi}{3} - \theta_i \right) \quad (\text{II},105b)$$

en la cual,  $k$  es la constante de fuerza y  $\theta_i$  el ángulo de enlace expresado en radianes.

Los valores de  $k$  empleados en nuestro trabajo, aparecen en la tabla II.2:

Tabla II.2. Constantes de fuerza

Angulo	k (e.V./rad )
C - $\hat{C}$ - C	2.496
C - $\hat{C}$ - H	2.683

Como indicamos en el enunciado del punto, la energía  $\sigma$  así calculada no pasa de ser una estimación, pues el conjunto de parámetros empleados, han sido ajustados a un conjunto de moléculas, distintas de las nuestras, si bien, los valores que corresponderían a nuestras moléculas no son muy diferentes, razón por la cual podemos emplearlos en nuestros cálculos en primera aproximación.

#### B.4.- Cálculo de la energía de ionización de la molécula.

Definida la energía vertical de ionización como la cantidad de energía necesaria para extraer un electrón de una molécula, que posee  $2n$  electrones, la calcularemos como la diferencia entre la energía de la molécula con  $2n$  electrones (II,14) y la de la misma molécula con  $2n-1$  electrones, situándose los átomos a las mismas distancias que en la molécula neutra.

El cálculo de la energía de esta segunda molécula, molécula ionizada, es en extremo complejo, pues habría que aplicar un tratamiento variacional a un sistema en capa abierta ("open shell"), completamente diferente y más complejo que el descrito para un sistema en capa cerrada.

Sin embargo, es posible dar una solución aproximada al problema, considerando que el estado ionizado puede configurarse extrayendo uno de los dos electrones que ocupan el MO  $\phi_i$ . La función de onda para el estado ionizado puede entonces definirse en términos de los MO obtenidos para el estado fundamental no ionizado<sup>(6)</sup>, y la energía de la molécula ionizada se expresará por<sup>(\*)</sup>:

$$E(^2\phi_i) = H_i + 2 \sum_{j \neq i}^n H_j + \sum_{j \neq i}^n \sum_{k \neq i}^n (2J_{jk} - K_{jk}) + \sum_{j \neq i}^n (2J_{ij} - K_{ij}) =$$

$$2 \sum_j^n H_j + \sum_j^n \sum_k^n (2J_{jk} - K_{jk}) - H_i - \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) =$$

$$E(^1\phi_0) - H_i - \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II,106})$$

---

(\*) La molécula ionizada posee un electrón desapareado, por lo cual, será un estado doblete y lo representaremos por  $(^2\phi_i)$ . Siendo la molécula fundamental un sistema en capa cerrada, será singlete y la representaremos por  $(^1\phi_0)$ .

Por tanto, la energía de ionización  $I_i$ , será igual a :

$$I_i = E(^2\phi_i) - E(^1\phi_0) = -\{H_i + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij})\} \quad (\text{II},107)$$

Y, teniendo en cuenta la expresión (II,93') :

$$I_i = -\epsilon_i \quad (\text{II},108)$$

Esta expresión nos indica que, la energía de ionización de una molécula, es igual al valor de la energía del MO que pierde su electrón en el proceso de ionización. La igualdad (II,108) expresa lo que, comunmente se conoce como teorema de Koopmans<sup>(20)</sup>.

El valor de la primera energía de ionización, que por definición es simplemente la energía de ionización, será por tanto el valor de la energía del MO ocupado más alto, cambiada de signo.

Efectuando un razonamiento semejante, puede decirse que la electroafinidad será el valor de la energía del MO vacío más bajo o menos energético.

#### B.5.- Cálculo de las energías de excitación. Intensidad de las transiciones espectrales.

Los estados excitados de una molécula se obtienen también como soluciones de la ecuación de Schrödinger (II,1). Ya se indicó la dificultad de obtener soluciones exactas de dicha ecuación. Es por tanto, necesario hacer uso de aproximaciones para determinar

las funciones de onda y las energías de los estados excitados.

Dentro de la teoría LCAO, pueden obtenerse funciones de onda aproximadas para los estados excitados a partir del producto antisimetrizado de los MSO para el estado fundamental, sustituyendo en dicho producto, un MSO  $\psi_k$  por un nuevo MSO  $\psi_b$ , que deberá ser, necesariamente, ortogonal con todos los MSO del estado fundamental<sup>(6)</sup>. Esta operación es equivalente a suponer que un electrón ha sido promocionado desde un orbital molecular,  $\phi_i$ , doblemente ocupado en el estado fundamental, a otro orbital vacío,  $\phi_a$ , que podrá ser cualquiera de los MO virtuales obtenidos como solución matemática de la ecuación secular (II,60), a los cuales no se asignan electrones en el estado fundamental.

Definido de este modo, un estado excitado precisa, para su descripción, de la consideración de las cuatro funciones de onda siguientes:

$$(\phi_1^\alpha) (\phi_1^\beta) \dots (\phi_{i-1}^\alpha) (\phi_{i-1}^\beta) \left\{ \begin{array}{l} (\phi_i^\alpha) (\phi_a^\beta) \\ (\phi_i^\alpha) (\phi_a^\alpha) \\ (\phi_i^\beta) (\phi_a^\alpha) \\ (\phi_i^\beta) (\phi_a^\beta) \end{array} \right\} (\phi_{i+1}^\alpha) (\phi_{i+1}^\beta) \dots$$

$$\dots (\phi_n^\alpha) (\phi_n^\beta) \tag{II,109}$$

pues en la excitación no se ha considerado ninguna restricción respecto a lo que al spin se refiere.

Las funciones de onda correspondientes al estado excitado  $\phi_{a+i}$ , deberán pues obtenerse como combinación lineal de los productos antisimetrizados que pueden formarse con las configuraciones descritas por (II,109).

El resultado de esta combinación lineal es un conjunto de cuatro funciones de onda. A tres de estas funciones, corresponden de una misma energía, formando por tanto un conjunto de funciones triplemente degenerado que define un estado triplete. Las tres funciones de onda,  ${}^3\phi_{a\leftarrow i}$ , que definen el estado triplete, son:

$${}^3\phi_{a\leftarrow i} = (\phi_{1\alpha}) \dots (\phi_{i-1\beta}) \left\{ \begin{array}{c} (\phi_{i\alpha}) (\phi_{a\alpha}) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [ (\phi_{i\alpha}) (\phi_{a\beta}) + (\phi_{i\beta}) (\phi_{a\alpha}) ] \\ (\phi_{i\beta}) (\phi_{a\beta}) \end{array} \right\} (\phi_{i+1\alpha}) \dots (\phi_{n\beta}) \quad (\text{II},110)$$

A la cuarta función,  ${}^1\phi_{a\leftarrow i}$ , corresponde una energía diferente, y define, por tanto, un estado singlete. La función de ondas se desarrolla:

$${}^1\phi_{a\leftarrow i} = (\phi_{1\alpha}) \dots (\phi_{i-1\beta}) \frac{1}{\sqrt{2}} [ (\phi_{i\alpha}) (\phi_{a\beta}) - (\phi_{i\beta}) (\phi_{a\alpha}) ] (\phi_{i+1\alpha}) \dots (\phi_{n\beta}) \quad (\text{II},111)$$

Al estado triplete corresponde una energía inferior que al singlete como indica la regla de Hund<sup>(4)</sup>, y como puede apreciarse de la observación de las expresiones (II,112). Por otra parte, la consideración de las expresiones (II,110 y 111) nos indica que el estado singlete viene definido por una función de onda que es combinación lineal de productos antisimetrizados, ocurriéndole lo mismo a una de las funciones del estado triplete, siendo las dos restantes simples productos antisimetrizados.

Haciendo uso de un razonamiento similar al efectuado para obtener la expresión de la energía de ionización, pueden obtenerse las expresiones de las diferencias entre las energías de los estados excitados y el fundamental, que definiremos como energías de excitación. Para la energía de excitación del estado fundamental

a un estado excitado singlete, la energía de excitación resulta ser

$$E(^1\phi_{a\leftarrow i}) - E(^1\phi_0) = \epsilon_a - \epsilon_i - J_{ia} + 2K_{ia} \quad (\text{II},112\text{a})$$

y para una excitación a un estado triplete:

$$E(^3\phi_{a\leftarrow i}) - E(^1\phi_0) = \epsilon_a - \epsilon_i - J_{ia} \quad (\text{II},112\text{b})$$

$\epsilon_a$  es la energía del MO  $\phi_a$  en el que quedará situado el electrón después de la excitación, siendo  $\epsilon_i$  la energía del MO  $\phi_i$  desde el que es excitado el electrón. En el presente trabajo, circunscritos a la aproximación  $\pi$ -electrónica, calcularemos, exclusivamente, las energías de transición entre orbitales  $\pi$ . Estas suelen ser las transiciones menos energéticas y aparecen en la zona del ultravioleta y visible del espectro molecular.

El cálculo de las energías de transición pues, nos permitirá obtener las bandas del espectro electrónico molecular. No obstante, en el estudio del espectro es tan importante la localización de las bandas de absorción, como la determinación de la intensidad de éstas. La intensidad de una banda correspondiente a una transición electrónica, es proporcional a la probabilidad de que se produzca dicha transición.

Esta probabilidad es, a su vez, proporcional al cuadrado del término matricial del operador asociado al momento dipolar electrónico<sup>(21,22)</sup>, término matricial que se definirá entre los estados inicial, desde el que se produce la transición, y excitado. Siendo en nuestro caso el estado inicial el fundamental,

$$I \propto M_{\phi_{a\leftarrow i}, ^1\phi_0}^2 \quad (\text{II},113)$$

siendo:

$$\vec{M}_{\phi_{a+i}, \phi_0} = \sum_i \int \phi_0(\vec{r}_i) \phi_{a+i}(\vec{r}_i) d\vec{v}^i \quad (\text{II},114)$$

Dentro de la teoría de los orbitales moleculares en la que las funciones de onda moleculares se definen como productos antisimetrizados de MSO, la expresión (II,114) se simplifica, quedando reducida a:

$$\vec{M} = \sqrt{2} \int \phi_i(\vec{r}_v) \phi_a(\vec{r}_v) d\vec{v}^v \quad (\text{II},114')$$

M es un vector, como se deduce de las expresiones (II,114) y lo nombraremos como momento de transición. Dentro de la aproximación LCAC el momento de transición viene por tanto expresado por:

$$\vec{M} = e\sqrt{2} \sum_p \sum_q c_{pi} c_{qa} \int \chi_p(\vec{r}_v) \chi_q(\vec{r}_v) d\vec{v}^v \quad (\text{II},115)$$

expresión de la que es fácil deducir:

$$\vec{M} = \frac{e}{\sqrt{2}} \sum_p \sum_q c_{pi} c_{qa} (\vec{\rho}_p + \vec{\rho}_q) S_{pq}$$

$$M_x = \frac{e}{\sqrt{2}} \sum_p \sum_q c_{pi} c_{qa} (x_p + x_q) S_{pq} \quad (\text{II},116)$$

$$M_y = \dots, \quad M_z = \dots$$

donde  $M_x$ ,  $M_y$  y  $M_z$  son las tres componentes del vector momento de transición;  $\vec{\rho}_p$  y  $\vec{\rho}_q$  son, respectivamente, los vectores de posición de los núcleos de los átomos p y q. En nuestro caso, al considerar sistemas moleculares planos,  $M_z = 0$ . e es la carga del electrón.

Considerando la expresión (II,113), todas aquellas transiciones a las que corresponda un valor nulo del momento de transición, tendrán una probabilidad nula; dicho de otro modo, están prohibidas. Las reglas de selección que permiten determinar si una transición electrónica está permitida o no son:

1<sup>a</sup>) Sólo están permitidas las transiciones monoeléctricas, pues la expresión (II,114) se anula si los determinantes que definen a  ${}^1\phi_0$  y  $\phi_{a\leftarrow i}$  difieren en más de un orbital<sup>(23)</sup>.

2<sup>a</sup>) Para aquellas moléculas que poseen un centro de inversión, sólo están permitidas transiciones electrónicas desde un orbital de clase g (simétrico respecto a la inversión) a otro de clase u (antisimétrico respecto a la inversión) o viceversa, pues de no ser así, la expresión (II,114') se anula<sup>(22)</sup>.

3<sup>a</sup>) Sólo se permiten transiciones entre estados que posean el mismo número cuántico de spin total, pues en caso contrario, la integración sobre las coordenadas de spin anularía la expresión del momento de transición (II,114). Dicho de otro modo, estarán permitidas las transiciones singlete→singlete y triplete→triplete, pero no las transiciones singlete→triplete y viceversa.

Para establecer una medida de la intensidad de la absorción, Mulliken introduce el concepto de fuerza de oscilador<sup>(24)</sup>,  $f_{ai}$ . Esta magnitud, que puede calcularse a partir de datos experimentales, puede obtenerse asimismo a partir de la expresión mecano-cuántica<sup>(25)</sup>:

$$f_{ai} = 1.0850 \times 10^{-5} \bar{\nu}_{ai} |\vec{M}_{ai}|^2 \quad (\text{II,116'})$$

en la que  $\bar{\nu}_{ai}$  es la frecuencia de la absorción expresada en  $\text{cm}^{-1}$  y las dimensiones de longitud de  $\vec{M}_{ai}$  deben expresarse en angstroms.

## b) INDICES ESTRUCTURALES Y DE REACTIVIDAD

B.6.- Densidades de carga  $\pi$ -electrónica.

Dado que los MO  $\phi_i$  están normalizados, el número total de electrones  $\pi$  de la molécula,  $n$  (número par pues consideramos sistemas en capa cerrada), podrá expresarse por:

$$n = \sum_{i=1}^n 2 \int |\phi_i|^2 dv \quad (\text{II},117)$$

y puesto que los MO se expresan como combinación lineal de orbitales atómicos, (II,32),

$$n = 2 \sum_{i=1}^n \left( \sum_{p=1}^n c_{pi} \chi_p \right) \left( \sum_{q=1}^n c_{qi} \chi_q \right) dv$$

Esta expresión la podemos escribir del modo siguiente:

$$n = \sum_p 2 \sum_i \sum_q c_{pi} c_{qi} S_{pq} \quad (\text{II},118)$$

De este modo, hemos expresado la carga  $\pi$ -electrónica total, como una suma de  $n$  términos  $q_p$ :

$$q_p = 2 \sum_i \sum_q c_{pi} c_{qi} S_{pq} \quad (\text{II},119)$$

cada uno de los cuales se asocia a un átomo, y que, en principio pueden asimilarse a la probabilidad de encontrar cualquiera de los electrones  $\pi$  sobre dicho átomo. Por ello, se establece<sup>(26)</sup> que la magnitud  $q_p$  representa la densidad de carga electrónica  $\pi$ , sobre el átomo  $p$ .

En nuestro trabajo, hemos supuesto que cada átomo de carbono contribuye con un electrón a la nube electrónica  $\pi$  de la molécula, por lo que, si le corresponde una densidad de carga  $q$ , la carga neta que podemos suponer localizada sobre cada átomo de carbono  $p$ ,  $\omega_p$ , vendrá dada por:

$$\omega_p = 1 - q_p \quad (\text{II},120)$$

Una carga neta positiva (densidad de carga electrónica  $\pi$  inferior a la unidad) significará que el átomo  $p$  tiene deficiencia de electrones, convirtiéndose así en un centro potencial de ataque nucleófilo, siendo más fácil este tipo de ataque cuanto mayor sea el valor de la carga neta. Por el contrario, si la carga neta resulta ser negativa (consecuencia de una densidad electrónica  $\pi$  superior a la unidad), el exceso de electrones sobre el átomo  $p$ , que este hecho representa, se traducirá en una susceptibilidad de dicho centro frente a ataques electrófilos, susceptibilidad que será tanto mayor cuanto mayor sea el valor absoluto de dicha carga neta.

#### B.7.- Momento dipolar. Contribución $\pi$ .

La distribución de la nube electrónica  $\pi$  por todo el sistema molecular, puede conducir, como hemos visto, a defectos o acumulaciones de carga sobre alguna región de la molécula. En el caso en que dicha distribución no sea simétrica y regular, el conjunto

de los electrones  $\pi$  contribuirá significativamente al momento dipolar de la molécula. Del razonamiento expuesto en el punto anterior, deduciremos pues, que la contribución  $\mu_\pi$  al momento dipolar  $\mu$  de la molécula puede expresarse como:

$$\left. \begin{aligned} \vec{\mu}_\pi &= \sum_p^n \omega_p \vec{\rho}_p \\ \mu_{\pi x} &= \sum_p^n \omega_p x_p, \quad \mu_{\pi y} = \dots, \quad \mu_{\pi z} = \dots \end{aligned} \right\} \text{(II,121)}$$

siendo  $\vec{\rho}_p$  el vector de posición del átomo  $p$ .

No debe olvidarse, sin embargo, que, aún siendo la nube  $\pi$  el conjunto de carga eléctrica más polarizable en una molécula, el momento dipolar total de la molécula debe incluir la contribución de los electrones  $\sigma$ .

#### B.8.- Ordenes de enlace.

Sean  $p$  y  $q$  dos átomos de carbono contiguos, y  $\phi_i$  un MO doblemente ocupado. Podemos considerar que un electrón de dicho orbital contribuye al enlace entre dichos átomos,  $p$  y  $q$ , tanto más, cuanto mayor es la probabilidad de encontrarlo en la región internuclear de  $p$  y  $q$ . Esta probabilidad se mide por el orden de enlace fraccionario,  $p_{pq}^i$  (27), que se define, teniendo en cuenta que  $\phi_i$  está doblemente ocupado, como:

$$p_{pq}^i = 2 \left\{ \frac{1}{2} \left( \sum_r^n c_{pi} c_{ri} S_{qr} + \sum_s^n c_{qi} c_{si} S_{ps} \right) \right\} \quad \text{(II,122)}$$

El orden de enlace total, correspondiente a una unión p-q, se expresará como la suma de todos los órdenes de enlace fraccionarios:

$$p_{pq} = \sum_i^n p_{pq}^i = \sum_i^n \left\{ \sum_r^n c_{pi} c_{ri} s_{qr} + \sum_s^n c_{qi} c_{si} s_{ps} \right\} \quad (\text{II},123)$$

A título de ejemplo, indicaremos que para un doble enlace puro (caso del etileno), el orden de enlace vale la unidad, mientras que un enlace  $\pi$  perfectamente deslocalizado (caso del benceno) posee un orden de enlace de 0.666. El orden de enlace nos permite pues conocer el carácter de doble de un enlace, así como nos da una idea del grado de deslocalización de la nube electrónica  $\pi$ .

### B.9. Índices de valencia libre.

La definición de éstos índices la restringiremos al caso de hidrocarburos no saturados.

Para cada átomo de carbono puede definirse un índice  $N_p^\pi$ , igual a la suma de los órdenes de los enlaces que dicho átomo forma en los que haya contribución. El valor máximo que puede alcanzar dicho índice es <sup>(29,30)</sup>:  $N_{\text{máx}}^\pi = \sqrt{3}$ . Consecuentemente, definiremos, para cada átomo, un nuevo índice, llamado índice de valencia libre,  $F_p$  <sup>(31)</sup>, que exprese la diferencia entre el valor de  $N_p^\pi$ , y el valor máximo alcanzable:

$$F_p = N_{\text{máx}}^\pi - N_p^\pi = \sqrt{3} - N_p^\pi \quad (\text{II},124)$$

Como su nombre indica, este índice de valencia libre viene a expresar la valencia residual del átomo de carbono, lo cual nos da una idea acerca de la susceptibilidad de dicho centro frente a un ataque de tipo radicalario, tanto mayor, cuanto mayor sea el valor de este índice.

#### B.10.- Índices de reactividad de electrón frontera.

La idea original que ha conducido a la introducción de estos índices, desarrollada por Fukui<sup>(32,33)</sup> y colaboradores, es un reflejo de las ideas aceptadas para explicar la reactividad de los átomos. En los procesos de extracción de un electrón de un átomo, se acepta que es el electrón que pertenece al orbital más energético el que será cedido por el átomo, generalmente. Del mismo modo, cuando se introduce un nuevo electrón en el átomo, dicho electrón se situará, generalmente, en el orbital atómico de menor energía.

En una molécula, pues, cabrá esperar igualmente que una aportación de electrones (fenómeno al que puede asimilarse un ataque nucleófilo), se producirá situando al electrón o electrones en el orbital molecular vacío menos energético (más "bajo"), mientras que la extracción de electrones de la molécula (proceso asimilable al ataque electrófilo), afectará preferentemente a los electrones que situados en el MO ocupado de mayor energía (más "alto"). De acuerdo con estas ideas, la reactividad de la molécula dependerá exclusivamente de los dos orbitales umbrales o frontera.

Para determinar, conforme a estas consideraciones, cuál de todos los átomos es más susceptible a los diversos tipos de ataque, pueden establecerse los siguientes índices:

(a) Índice de reactividad de electrón frontera frente a ataque electrófilo (IFE): expresa la densidad de carga del átomo  $p$ , correspondiente a los electrones del MO más alto ocupado,  $\phi_i$ :

$$IFE_p = 2 \sum_q C_{pi} C_{qi} S_{pq} \quad (II,125)$$

La susceptibilidad frente al ataque electrófilo es mayor cuanto más alto es el valor de este índice, pues ello indicará una mayor acumulación de los electrones de dicho orbital sobre el átomo en cuestión.

(b) Índice de reactividad de electrón frontera frente a ataque nucleófilo (IFN): expresa la densidad de carga del átomo  $p$ , correspondiente a un hipotético par de electrones que ocupase el orbital molécula más bajo vacío,  $\phi_a$ :

$$IFN_p = 2 \sum_q C_{pa} C_{qa} S_{pq} \quad (II,126)$$

El ataque nucleófilo será más fácil sobre aquel átomo que situase sobre sí la mayor acumulación de electrones, en el orbital  $\phi_a$ , una vez hubiesen sido suministrados por el atacante.

(c) Índice de reactividad de electrón frontera frente a ataque radicalario (IFR): Se expresa como promedio de los dos anteriores, ya que un ataque radicalario supone la formación de un enlace covalente con un electrón de la molécula y un electrón del atacante.

Es conveniente la consideración de estos índices junto

con los valores de las densidades de carga  $\pi$ -electrónica, pues, ambos representan conceptos complementarios a la hora de determinar la reactividad molecular.

### B.11.- Autopolarizabilidad.

Cuando un atacante eléctricamente cargado se aproxima a una molécula, cabe esperar que se produzca una variación en las densidades de carga de los átomos. La autopolarizabilidad de un átomo  $p$ ,  $\pi_p$  es un índice que nos permite obtener una idea acerca de la facilidad o dificultad de que se produzca una modificación en la densidad electrónica del átomo  $p$ , según sea mayor o menor el valor de esta magnitud. Este índice fue definido por Coulson y Longuet-Higgins<sup>(34)</sup> y, a fin de cuentas, representa una medida de la reactividad de dicho átomo. El valor que presenta este índice para cada uno de los átomos, puede obtenerse a partir de<sup>(28)</sup>:

$$\pi_p = 4 \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n (C_{pj} C_{pk} \sum_q S_{pq} C_{qj} \sum_r S_{pr} C_{rk}) / (\epsilon_j - \epsilon_k) \quad (\text{II}, 127)$$

siendo  $\epsilon_j$  y  $\epsilon_k$  las energías de los orbitales moleculares  $\phi_j$  y  $\phi_k$ . El sumatorio sobre  $j$  se extiende sólo a los orbitales ocupados, mientras que el correspondiente a  $k$  se extiende a todos los orbitales moleculares.

B I B L I O G R A F I A

- (1) M. Born y J. R. Oppenheimer, Ann. Phys., 84, 457 (1927)
- (2) M. Goepfert-Mayer y A. L. Sklar, J. Chem. Phys., 6, 645 (1938).
- (3) J. C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids" Vol. I, McGraw-Hill, New York, 1963, pg. 43.
- (4) F. Hund, Z. Physik, 51, 759 (1928); ibid, 73, 1 (1931).
- (5) R. S. Mulliken, Phys. Rev., 32, 186 y 761 (1928); ibid., 41, 49 (1932).
- (6) C.C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951).
- (7) D. R. Hartree, "The Calculation of Atomic Structures", Wiley, New York (1957).
- (8) R. G. Parr y R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 18, 1338 (1950).
- (9) J. C. Slater, Phys. Rev., 34, 1293, (1929).
- (10) R. S. Mulliken, C. A. Rieke, D. Orloff y H. Orloff, J. Chem. Phys., 17, 1248 (1949).
- (11) E. Scrocco y O. Salvetti, Ric. Scient., 23, 98 (1953).
- (12) R. S. Mulliken, J. Chim Phys., 46, 691 (1949).
- (13) M. P. Barnett y C. A. Coulson F.R.S., Phil. Trans. Roy. Soc. A, 243, 221 (1951).
- (14) J. C. Slater, Phys. Rev., 36, 57 (1930).
- (15) Souriau, C. R. Acad. Sci. Paris, 227, 1010 (1948). Descrito por E. Durand en "Solutions numériques des équations algébriques" (Masson, Paris, 1961), pg. 199.
- (16) R. S. Mulliken y R. G. Parr, J. Chem. Phys., 19, 1271 (1951).
- (17) E. Huckel, Z. Physik., 70, 204 (1931).
- (18) A. L. Chung y M. J. S. Dewar, J. Chem. Phys., 42, 756 (1965).
- (19) M. J. S. Dewar y H. N. Schmeising, Tetrahedron, 11, 96 (1960).

- (20) T. Koopmans, Physica, 1, 104 (1933).
- (21) H. H. Jaffe y M. Orchin, "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy", Wiley, New York, 1962, pg. 115.
- (22) L. Salem, "The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems", Benjamin, New York, 1966, pg. 347.
- (23) Ver Ref. (3), pgs. 285-290.
- (24) R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 7, 14 (1939).
- (25) R. S. Mulliken y C. A. Rieke, Repts. Progr. in Phys., 8, 231 (1941).
- (26) G. W. Wheland y L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc., 57, 2086 (1935).
- (27) C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc. A, 169, 413 (1939).
- (28) B. H. Chirgwin y C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc. A, 201, 196 (1950).
- (29) W. Moffitt, Trans. Faraday Soc., 45, 373 (1949).
- (30) J. D. Roberts, A. Streitwieser, Jr. y C. M. Regan, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4579 (1952).
- (31) C. A. Coulson, Trans. Faraday Soc., 42, 265 (1946).
- (32) K. Fukui, T. Yonezawa y H. Shingu, J. Chem. Phys., 20, 722 (1952).
- (33) K. Fukui, T. Yonezawa y C. Nagata, Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 423 (1954).
- (34) C. A. Coulson y H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. A, 191, 39 (1947).
- (35) N. L. Allinger, M. A. Miller, L. W. Chow, R. A. Ford y J. C. Graham, J. Amer. Chem. Soc., 87, 3430 (1965).

### III. RESULTADOS NUMERICOS.

### A. DATOS DE PARTIDA.

De la exposición del método teórico, se deduce que son dos los conjuntos de datos necesarios para llevar a cabo el proceso iterativo que permite la solución del problema SCF-LCSO-MO, para cada molécula, dentro de la aproximación  $\pi$ -electrónica, a saber:

a) Las distancias interatómicas, necesarias para el cálculo de todos los términos de interacción en la molécula.

b) Los orbitales moleculares de partida que son la base para el comienzo del proceso iterativo. Puesto que estos orbitales los vamos a definir como combinación lineal de orbitales de simetría (LCSO), y éstos, a su vez, se obtienen como combinación lineal de orbitales atómicos  $2p_z$  de Slater<sup>(1)</sup>, los datos que precisamos, son precisamente, los coeficientes de estas dos combinaciones lineales.

En la expresión de la función de ondas correspondiente a un orbital  $2p_z$  de Slater, aparece como parámetro la carga nuclear efectiva  $Z$ , que, de acuerdo con las reglas de Slater<sup>(2)</sup>, hemos tomado como 3.25 en nuestro trabajo.

#### A.1.- Geometría molecular.

En aquellas moléculas cuyos parámetros geométricos son conocidos experimentalmente (bien por técnicas espectroscópicas o por difracción de rayos X) el problema queda resuelto con la simple utilización de dichos parámetros.

No sucede así con nuestros compuestos, pues carecemos en

absoluto de sus parámetros geométricos, dado que algunos no han sido aún sintetizados, y de aquellos que lo han sido, no existe en la bibliografía ninguna referencia acerca de medidas geométricas, únicamente se poseen datos acerca de un tetrametil-aceheptileno<sup>(3)</sup>, datos en los que necesariamente influyen los sustituyentes, por lo que serán diferentes a los de la molécula aislada.

Este hecho nos obliga a postular, para nuestros compuestos una geometría aceptable, dentro de los criterios estructurales en uso, con la limitación que este hecho impone a nuestros resultados. Como ya se indicó en la introducción a nuestro trabajo, hemos partido del supuesto de que estas moléculas son planas, disponiendo todos los átomos su orbital  $2p_z$  perpendicular y por tanto antisimétrico respecto al plano de la molécula.

Para la obtención de las distancias hemos hecho uso de un procedimiento ya clásico en Química Cuántica. Este procedimiento parte del supuesto de que es posible establecer una relación entre la longitud de un enlace  $r_{ab}$  y su orden o índice  $p_{ab}$ . Entre las diversas relaciones que se encuentran en la bibliografía, hemos hecho uso de la fórmula de Deas<sup>(4)</sup>

$$r_{ab} = 1.4 + \frac{2.27 p_{ab}^2 - 17.38 p_{ab} + 9.7}{176.08 p_{ab}^2 - 186.08 p_{ab} + 100} \quad (\text{III}, 1)$$

dado que con ella se han conseguido buenos resultados en su aplicación a distintos hidrocarburos.

Al aplicarla hemos hecho uso de los órdenes de enlace que se obtienen para estas moléculas como resultado de la aplicación a ellas del método HMO<sup>(5)</sup>.

Los ángulos entre los enlaces han sido fijados, con el criterio de conseguir la menor distorsión posible, procurando que su des

viación del valor de  $120^\circ$ , característico de la hibridación plana del átomo de C, fuese la menor posible, conservando para cada molécula la máxima simetría así como la mayor regularidad posible.

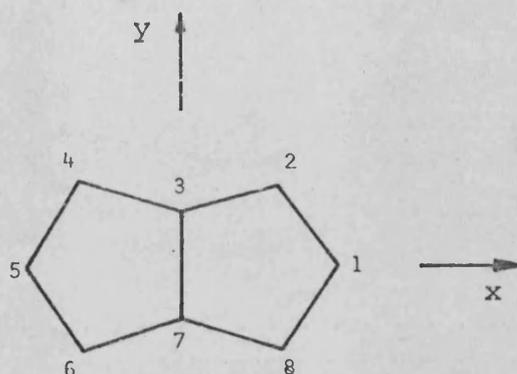
En todas las moléculas estudiadas hemos supuesto una longitud, para los enlaces C-H, de  $1.070 \text{ \AA}$ <sup>(6)</sup>.

En las figuras 2 a 10 se representan las moléculas estudiadas, detallándose sus parámetros geométricos, así como la numeración de los átomos, totalmente arbitraria, y los ejes de coordenadas sobre los cuales se define la molécula. Los nombres que hemos asignado en nuestro trabajo para las moléculas en estudio han sido tomados de las tablas de orbitales moleculares de Streitwieser, Brauman y Coulson<sup>(5)</sup>. Hemos adoptado dicha nomenclatura sin otra razón que la de haber tomado los datos de dichos autores como datos de partida para el cálculo de las distancias, y en la revisión bibliográfica que hemos efectuado, hemos encontrado nuestros compuestos nombrados de diferentes maneras, según fuese una u otra la porción molecular que se tomaba como base para nombrar a la molécula, considerando el resto como un sustituyente.



#### A.2.- Orbitales Moleculares LCSO de partida.

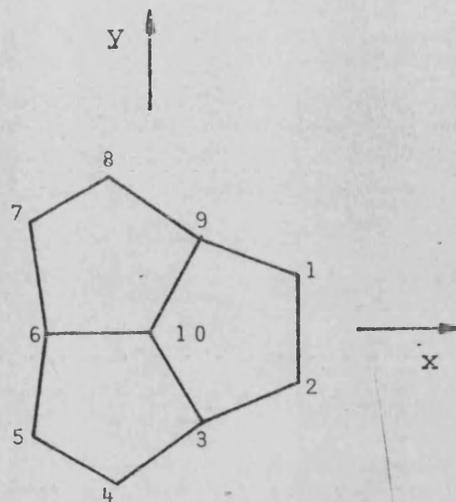
En nuestro trabajo hemos utilizado como MO de partida, en el desarrollo del proceso iterativo, los que se obtienen de la resolución, para cada molécula, de un método LCAO simple con explícita introducción del recubrimiento<sup>(7)</sup>. La introducción del recubrimiento tiene la ventaja de establecer, aún en primera aproximación, una cier



Enlace	Longitud (Å)
1 - 2	1.370
2 - 3	1.412
3 - 7	1.410

Angulo	Arco (°)
1 - $\hat{2}$ - 3	105.5°
2 - $\hat{3}$ - 7	108°
4 - $\hat{5}$ - 6	113°
1 - $\hat{2}$ - H <sub>2</sub>	127.5°
4 - $\hat{5}$ - H <sub>5</sub>	123.5°

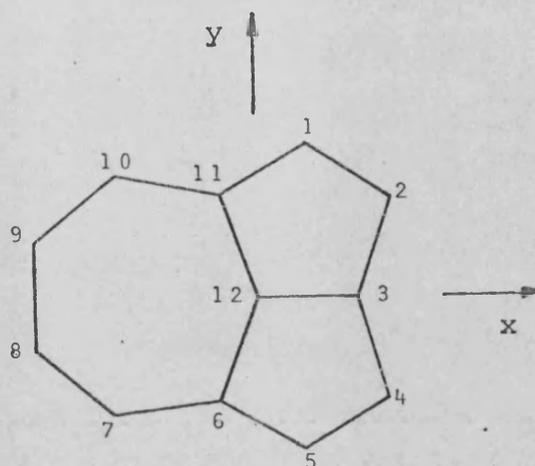
Figura 2.- Molécula de pentaleno (I), C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>.  
Parámetros geométricos.



Enlace	Longitud (Å)
1 - 2	1.381
2 - 3	1.433
3 - 10	1.429

Angulo	Arco (°)
1 - $\hat{2}$ - 3	112.5°
2 - $\hat{3}$ - 10	97.5°
3 - $\hat{10}$ - 6	120°
1 - $\hat{2}$ - H <sub>2</sub>	123.5°

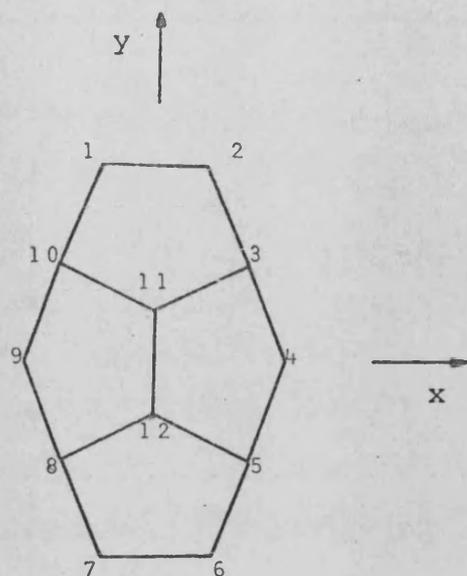
Figura 3.- Molécula de acepentileno (III), C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>.  
Parámetros geométricos.



Enlace	Longitud (Å)
1 - 2	1.366
1 - 11	1.427
2 - 3	1.430
3 - 12	1.406
11 - 12	1.440
10 - 11	1.402
7 - 8	1.386
8 - 9	1.391

Angulo	Arco (°)
1 - $\hat{2}$ - 3	104°
2 - $\hat{3}$ - 12	108°
2 - $\hat{1}$ - 11	117°
3 - $\hat{12}$ - 11	111.5°
1 - $\hat{11}$ - 12	99.5°
8 - $\hat{9}$ - 10	129.75°
9 - $\hat{10}$ - 11	130°
10 - $\hat{11}$ - 12	121.75°
6 - $\hat{12}$ - 11	137°
2 - $\hat{1}$ - H <sub>1</sub>	122°
1 - $\hat{2}$ - H <sub>2</sub>	128°
6 - $\hat{7}$ - H <sub>7</sub>	115.5°
7 - $\hat{8}$ - H <sub>8</sub>	115.5°

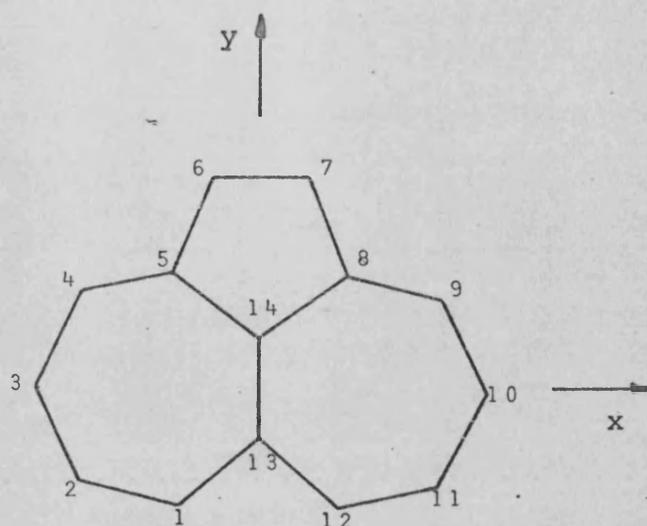
Figura 4.- Molécula de aceazulileno (V). C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>.  
Parámetros geométricos.



Enlace	Longitud (Å)
1 - 2	1.410
2 - 3	1.400
3 - 4	1.408
3 - 11	1.481
11 - 12	1.360

Angulo	Arco (°)
1 - $\hat{2}$ - 3	117.5°
2 - $\hat{3}$ - 11	87°
3 - $\hat{11}$ - 10	132°
3 - $\hat{4}$ - 5	132°
4 - $\hat{3}$ - 11	90°
1 - $\hat{2}$ - H <sub>2</sub>	123°
3 - $\hat{4}$ - H <sub>4</sub>	114°

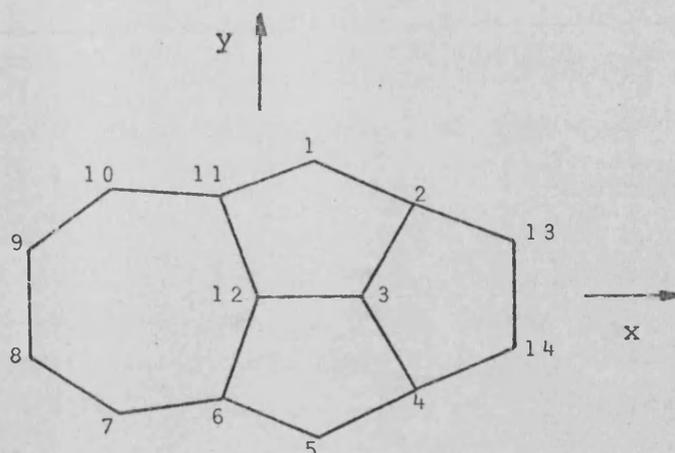
Figura 5.- Molécula de piraceno (VI) C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>.  
Parámetros geométricos.



Enlace	Longitud (Å)
1 - 2	1.375
1 - 13	1.421
2 - 3	1.406
3 - 4	1.380
4 - 5	1.410
5 - 6	1.409
5 - 14	1.429
6 - 7	1.360
13 - 14	1.415

Angulo	Arco (°)
1 - $\hat{2}$ - 3	128.5°
1 - $\hat{13}$ - 14	129°
2 - $\hat{3}$ - 4	130.5°
3 - $\hat{4}$ - 5	126.75°
4 - $\hat{5}$ - 14	130.5°
5 - $\hat{14}$ - 13	126.75°
2 - $\hat{1}$ - 13	128°
6 - $\hat{7}$ - 8	110°
7 - $\hat{8}$ - 14	106.75°
2 - $\hat{1}$ - H <sub>1</sub>	115°
1 - $\hat{2}$ - H <sub>2</sub>	116°
2 - $\hat{3}$ - H <sub>3</sub>	114°
3 - $\hat{4}$ - H <sub>4</sub>	116°
5 - $\hat{6}$ - H <sub>6</sub>	125°

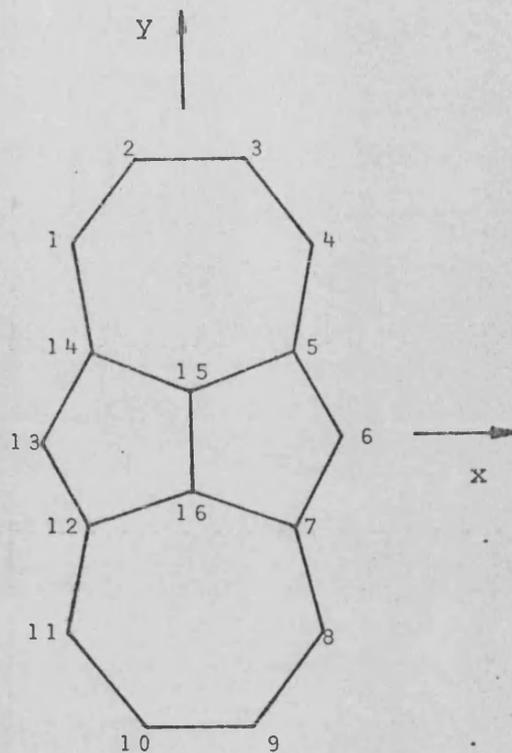
Figura 6.- Molécula de aceheptileno (VII), C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>.  
Parámetros geométricos.



Enlace	Longitud (Å)
1 - 2	1.391
1 - 11	1.464
2 - 3	1.430
2 - 13	1.463
3 - 12	1.410
6 - 12	1.344
6 - 7	1.420
7 - 8	1.393
8 - 9	1.380
13 - 14	1.380

Angulo	Arco (°)
1 - $\hat{2}$ - 3	86.25°
1 - $\hat{11}$ - 12	94.5°
2 - $\hat{1}$ - 11	129.5°
2 - $\hat{3}$ - 12	120.5°
2 - $\hat{13}$ - 14	111.5°
3 - $\hat{2}$ - 13	99°
3 - $\hat{12}$ - 11	109°
6 - $\hat{7}$ - 8	118°
7 - $\hat{8}$ - 9	135°
10 - $\hat{11}$ - 12	126°
2 - $\hat{1}$ - H <sub>1</sub>	114°
6 - $\hat{7}$ - H <sub>7</sub>	122.5°
7 - $\hat{8}$ - H <sub>8</sub>	112.5°
2 - $\hat{13}$ - H <sub>13</sub>	124°

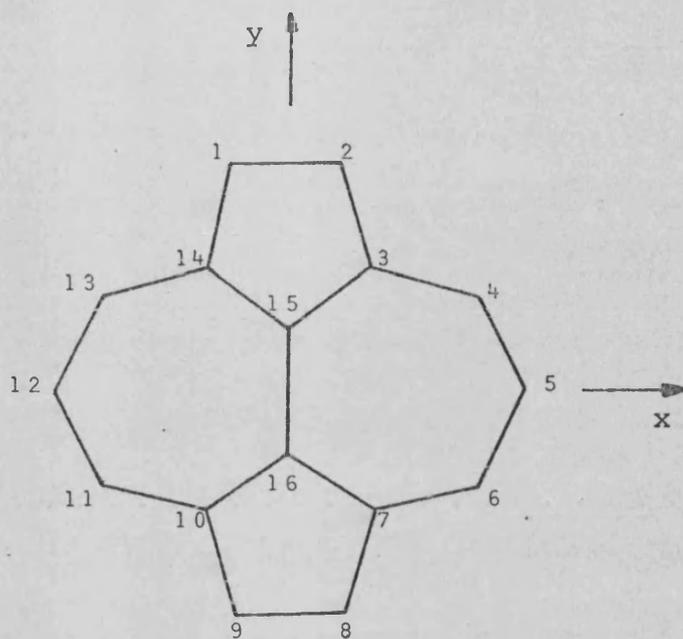
Figura 7.- Molécula de pentaleno-azuleno (VIII),  
C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>. Parámetros geométricos.



Enlace	Longitud (Å)
1 - 2	1.341
1 - 14	1.416
2 - 3	1.400
5 - 15	1.443
5 - 6	1.400
15 - 16	1.400

Angulo	Arco (°)
1 - $\hat{2}$ - 3	128.5°
1 - $\hat{14}$ - 15	117.5°
3 - $\hat{4}$ - 5	134°
5 - $\hat{6}$ - 7	117.5°
5 - $\hat{15}$ - 16	110°
6 - $\hat{7}$ - 16	101.25°
1 - $\hat{2}$ - H <sub>2</sub>	116.5°
3 - $\hat{4}$ - H <sub>4</sub>	113.5°
5 - $\hat{6}$ - H <sub>6</sub>	121°

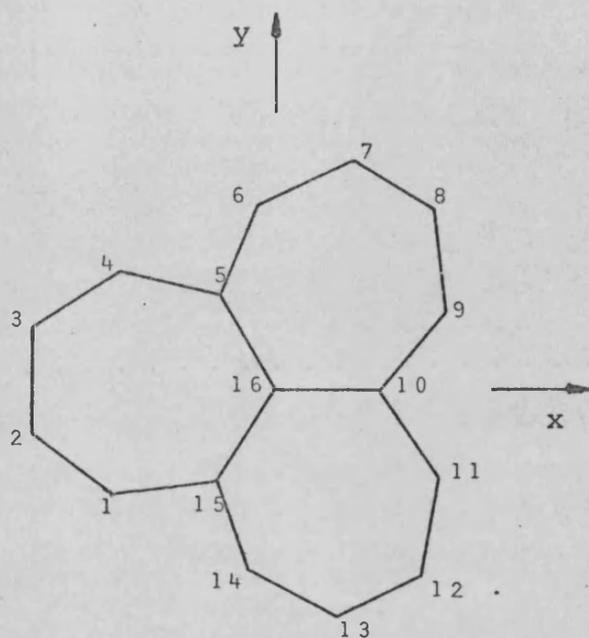
Figura 8.- Molécula de dipleyapentaleno (IX), C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>.  
Parámetros geométricos.



Enlace	Longitud (Å)
1 - 2	1.360
1 - 14	1.425
3 - 4	1.404
3 - 15	1.442
4 - 5	1.387
15 - 16	1.400

Angulo	Arco (°)
1 - 2̂ - 3	110°
1 - 14̂ - 15	106°
3 - 15̂ - 14	108°
3 - 4̂ - 5	132°
4 - 5̂ - 6	123°
6 - 7̂ - 16	130.5°
1 - 2̂ - H <sub>2</sub>	125°
3 - 4̂ - H <sub>4</sub>	114°
4 - 5̂ - H <sub>5</sub>	118.5°

Figura 9.- Molécula de piraceheptileno (X), C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>.  
Parámetros geométricos.



Enlace	Longitud (Å)
1 - 2	1.382
2 - 3	1.410
4 - 5	1.425
5 - 16	1.431

Angulo	Arco (°)
1 - $\hat{2}$ - 3	124.5°
3 - $\hat{4}$ - 5	135.5°
4 - $\hat{5}$ - 16	130°
5 - $\hat{16}$ - 15	120°
1 - $\hat{2}$ - H <sub>2</sub>	118.5°
3 - $\hat{4}$ - H <sub>4</sub>	112°

Figura 10.- Molécula de pleyaheptaleno (XI), C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>.  
Parámetros geométricos.

ta dependencia del hamiltoniano de las distancias interatómicas, lo cual nos permite tener una base de MO de partida algo mejor que la que se obtendría con la utilización de MO obtenidos con el simple procedimiento HMO.

A grandes rasgos, el método LCAO simple con recubrimiento, se desarrolla del modo siguiente:

Recordemos la ecuación secular, resultado de la aplicación del principio variacional dentro de la teoría LCAO (ecuación II,51)

$$\{ (F) - \epsilon (S) \} \vec{c} = 0 \quad (\text{II},51)$$

Para el caso de hidrocarburos conjugados, podemos convenir simplemente que, para cualquier  $r$ ,

$$F_{rr} = \alpha \quad \text{y} \quad F_{rs} = \beta_{rs} \quad (\text{III},2)$$

(donde  $\alpha$  y  $\beta_{rs}$  tienen las dimensiones de una energía). Si, por otra parte, admitimos que existe proporcionalidad directa entre  $S_{rs}$  y  $\beta_{rs}$ , expresada por:

$$\frac{\beta_{rs}}{\beta_o} = \frac{S_{rs}}{S_o} = \eta_{rs} \quad (\text{III},3)$$

en donde  $\beta_o$  y  $S_o$  son valores de referencia; cualquiera de los términos de la ecuación matricial, se transforma en:

$$\begin{aligned} F_{rr} - \epsilon &= \alpha - \epsilon \\ F_{rs} - \epsilon S_{rs} &= \eta_{rs} (\beta_o - \epsilon S_o) \end{aligned} \quad (\text{III},4)$$

y dividiendo todos y cada uno de los términos por  $(\beta_0 - \epsilon S_0)$ :

$$F'_{rr} = (\alpha - \epsilon) / (\beta_0 - \epsilon S_0) = k \quad (\text{III},5)$$

$$F'_{rs} = \eta_{rs}$$

obtenemos que la ecuación secular se ha transformado en:

$$(F') \vec{c} = 0 \quad (\text{III},6)$$

Los valores propios de la matriz  $(F')$ , serán los valores de  $k$ , a partir de los cuales y aplicando la ecuación (III,5) se deducen los valores de las energías,  $\epsilon$ , de los MO. Los vectores propios de  $(F')$ , serán precisamente los coeficientes de los Orbitales Atómicos en los MO, coeficientes que definirán los MO que vamos a utilizar como base de partida.

En nuestro trabajo, hemos efectuado el cálculo de  $\eta$ , tomando  $S_0 = 0.2484$ , valor correspondiente a la integral de recubrimiento entre dos orbitales  $2p_z$  de carbonos vecinos en la molécula de benceno. Las integrales de recubrimiento,  $S_{rs}$ , se han calculado mediante la aplicación de la expresión (II,85). Los valores correspondientes a dichas integrales aparecen listados en el Apéndice 3.

Los MO obtenidos aplicando el procedimiento en cuestión, LCAO simple con recubrimiento, se escriben en las tablas III, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 y 18. En ellas sólo se han escrito los MO ocupados, pues únicamente se precisan éstos para la iniciación del proceso iterativo. Los MO se han expresado como combinación lineal de orbitales de simetría (LCSO), habiéndose establecido estos orbitales de simetría aplicando las transformaciones correspondientes al grupo

puntual de simetría, tenidas en cuenta las tablas de caracteres de las clases de simetría correspondientes a cada grupo puntual<sup>(8)</sup>, tablas que se exponen, para los grupos considerados, en el Apéndice 2.

Los Orbitales de simetría,  $S_0$ , que se utilizan para cada molécula, ya normalizados (ecuación (II,55)), se escriben en las tablas: III, 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 y 17. En ellas, junto a cada  $S_0$ , se detalla la clase de simetría a la que se asigna, dentro de cada grupo.

En nuestro trabajo, hemos utilizado las propiedades de simetría de cada una de las moléculas, operando con una base de orbitales de simetría, en vez de orbitales atómicos, pues, así, en vez de una única ecuación secular a resolver (II,52), tenemos un conjunto de ecuaciones seculares (II,64), cada una de las cuales, se refiere a una única clase de simetría, con lo cual hemos disminuido la magnitud de dicha ecuación, presentándonos el cálculo más accesible y obteniéndose soluciones más precisas que en el caso de una única ecuación secular.

Tabla III.1.- Molécula de pentaleno (I).  
Orbitales de simetría normalizados.  
(Grupo  $D_{2h}$ )

O r b i t a l	Clase de simetría
$\sigma_1 = 0.7069 (x_1+x_5)$	$B_{1u}$
$\sigma_2 = 0.4838 (x_2+x_4+x_6+x_8)$	$B_{1u}$
$\sigma_3 = 0.6349 (x_3+x_7)$	$B_{1u}$
$\sigma_4 = 0.7073 (x_1-x_5)$	$B_{2g}$
$\sigma_5 = 0.4943 (x_2-x_4-x_6+x_8)$	$B_{2g}$
$\sigma_6 = 0.8113 (x_3-x_7)$	$B_{3g}$
$\sigma_7 = 0.5074 (x_2+x_4-x_6-x_8)$	$B_{3g}$
$\sigma_8 = 0.5163 (x_2-x_4+x_6-x_8)$	$A_u$

Tabla III.2.- Molécula de pentaleno (I).  
Orbitales moleculares de partida.

Orbital molecular	Clase de simetría
$\phi_1 = 0.3231 \sigma_1 + 0.5064 \sigma_2 + 0.5451 \sigma_3$	$B_{1u}$
$\phi_2 = 0.5938 \sigma_4 + 0.6206 \sigma_5$	$B_{2g}$
$\phi_3 = 0.4579 \sigma_6 + 0.7542 \sigma_7$	$B_{3g}$
$\phi_4 = 0.7065 \sigma_1 + 0.2114 \sigma_2 - 0.7473 \sigma_3$	$B_{1u}$

Tabla III.3.- Molécula de acepentileno (III).  
Orbitales de simetría normalizados (Grupo  $D_{3h}$ ).

O r b i t a l	Clase de simetría
$\sigma_1 = 0.3619 (x_1+x_2+x_4+x_5+x_7+x_8)$	$A_1''$
$\sigma_2 = 0.5604 (x_3+x_6+x_9)$	$A_1''$
$\sigma_3 = x_{10}$	$A_1''$
$\sigma_4 = 0.4763 (x_1-x_2+x_4-x_5+x_7-x_8)$	$A_2''$
$\sigma_5 = 0.2586 (2x_1+2x_2-x_4-x_5-x_7-x_8)$	$E''(\text{sim.})$
$\sigma_6 = 0.5771 (x_4-x_5-x_7+x_8)$	$E''(\text{sim.})$
$\sigma_7 = 0.4146 (x_3+x_9-2x_6)$	$E''(\text{sim.})$
$\sigma_8 = 0.3332 (2x_2-2x_1+x_4-x_5+x_7-x_8)$	$E''(\text{anti.})$
$\sigma_9 = 0.4480 (x_4+x_5-x_7-x_8)$	$E''(\text{anti.})$
$\sigma_{10} = 0.7182 (x_3-x_9)$	$E''(\text{anti.})$

Tabla III.4.- Molécula de acepentileno (III).  
Orbitales moleculares de partida.

Orbital molecular	Clase de simetría
$\phi_1 = 0.5430 \sigma_1 + 0.4832 \sigma_2 + 0.3433 \sigma_3$	$A_1''$
$\phi_2 = -0.7916 \sigma_5 - 0.1566 \sigma_6 - 0.4361 \sigma_7$	$E''(\text{sim.})$
$\phi_3 = 0.1566 \sigma_8 + 0.7916 \sigma_9 + 0.4361 \sigma_{10}$	$E''(\text{anti.})$
$\phi_4 = -0.5983 \sigma_5 + 0.4734 \sigma_6 + 0.6256 \sigma_7$	$E''(\text{sim.})$
$\phi_5 = -0.4734 \sigma_8 + 0.5983 \sigma_9 - 0.6256 \sigma_{10}$	$E''(\text{anti.})$

Tabla III.5.- Molécula de piraceno (VI).  
Orbitales de simetría normalizados.  
(Grupo  $D_{2h}$ )

O r b i t a l	Clase de simetría
$\sigma_1 = 0.4489 (x_1+x_2+x_6+x_7)$	$B_{1u}$
$\sigma_2 = 0.4891 (x_3+x_5+x_8+x_{10})$	$B_{1u}$
$\sigma_3 = 0.7066 (x_4+x_9)$	$B_{1u}$
$\sigma_4 = 0.6296 (x_{11}+x_{12})$	$B_{1u}$
$\sigma_5 = 0.5737 (x_1-x_2+x_6-x_7)$	$A_u$
$\sigma_6 = 0.5107 (x_5-x_3-x_8+x_{10})$	$A_u$
$\sigma_7 = 0.4490 (x_1+x_2-x_6-x_7)$	$B_{3g}$
$\sigma_8 = 0.5018 (x_3-x_5-x_8+x_{10})$	$B_{3g}$
$\sigma_9 = 0.8227 (x_{11}-x_{12})$	$B_{3g}$
$\sigma_{10} = 0.5737 (x_2-x_1+x_6-x_7)$	$B_{2g}$
$\sigma_{11} = 0.4990 (x_3+x_5-x_8-x_{10})$	$B_{2g}$
$\sigma_{12} = 0.7076 (x_4-x_9)$	$B_{2g}$

Tabla III.6.- Molécula de piraceno (VI).  
Orbitales moleculares de partida.

Orbital molecular	Clase de simetría
$\phi_1 = 0.3570 \sigma_1 + 0.4462 \sigma_2 + 0.2748 \sigma_3 + 0.4796 \sigma_4$	$B_{1u}$
$\phi_2 = -0.6938 \sigma_7 - 0.4671 \sigma_8 - 0.2121 \sigma_9$	$B_{3g}$
$\phi_3 = -0.1941 \sigma_{10} - 0.6128 \sigma_{11} - 0.5473 \sigma_{12}$	$B_{2g}$
$\phi_4 = -0.8908 \sigma_1 + 0.0500 \sigma_2 + 0.3187 \sigma_3 + 0.3880 \sigma_4$	$B_{1u}$
$\phi_5 = -0.4455 \sigma_5 - 0.7929 \sigma_6$	$A_u$
$\phi_6 = 0.0174 \sigma_1 - 0.2749 \sigma_2 - 0.6777 \sigma_3 + 0.7848 \sigma_4$	$B_{1u}$

Tabla III.7.- Molécula de aceazulileno ( V ).  
Orbitales de simetría normalizados.  
(Grupo  $C_{2v}$ )

O r b i t a l	Clase de simetría	O r b i t a l	Clase de simetría
$\sigma_1 = 0.7069 (x_1+x_5)$	$B_1$	$\sigma_7 = x_{12}$	$B_1$
$\sigma_2 = 0.7008 (x_2+x_4)$	$B_1$	$\sigma_8 = 0.7073 (x_5-x_1)$	$A_2$
$\sigma_3 = x_3$	$B_1$	$\sigma_9 = 0.7135 (x_4-x_2)$	$A_2$
$\sigma_4 = 0.7003 (x_6+x_{11})$	$B_1$	$\sigma_{10} = 0.7141 (x_6-x_{11})$	$A_2$
$\sigma_5 = 0.7049 (x_7+x_{10})$	$B_1$	$\sigma_{11} = 0.7094 (x_7-x_{10})$	$A_2$
$\sigma_6 = 0.6339 (x_8+x_9)$	$B_1$	$\sigma_{12} = 0.8135 (x_8-x_9)$	$A_2$

Tabla III.8.- Molécula de aceazulileno ( V ).  
Orbitales moleculares de partida.

Orbital molecular	Clase de simetría
$\phi_1 = 0.2968 \sigma_1 + 0.2988 \sigma_2 + 0.3014 \sigma_3 + 0.3693 \sigma_4 +$ $0.2087 \sigma_5 + 0.1664 \sigma_6 + 0.3312 \sigma_7$	$B_1$
$\phi_2 = -0.1340 \sigma_1 - 0.2711 \sigma_2 - 0.2427 \sigma_3 + 0.1057 \sigma_4 +$ $0.4202 \sigma_5 + 0.6634 \sigma_6 - 0.0655 \sigma_7$	$B_1$
$\phi_3 = 0.4796 \sigma_8 + 0.3183 \sigma_9 + 0.4721 \sigma_{10} + 0.3535 \sigma_{11} +$ $0.1155 \sigma_{12}$	$A_2$
$\phi_4 = 0.3843 \sigma_8 + 0.4738 \sigma_9 - 0.1841 \sigma_{10} - 0.5823 \sigma_{11} -$ $0.2755 \sigma_{12}$	$A_2$
$\phi_5 = 0.0117 \sigma_1 + 0.4727 \sigma_2 + 0.3111 \sigma_3 - 0.4988 \sigma_4 -$ $0.0712 \sigma_5 + 0.4940 \sigma_6 + 0.3131 \sigma_7$	$B_1$
$\phi_6 = -0.6794 \sigma_1 - 0.1821 \sigma_2 + 0.4638 \sigma_3 - 0.1318 \sigma_4 -$ $0.0799 \sigma_5 + 0.0995 \sigma_6 + 0.5018 \sigma_7$	$B_1$

Tabla III.9.- Molécula de aceheptileno (VII).  
Orbitales de simetría normalizados.  
(Grupo  $C_{2v}$ )

O r b i t a l	Clase de simetría	O r b i t a l	Clase de simetría
$\sigma_1 = 0.6887 (x_1+x_{12})$	$B_1$	$\sigma_8 = x_{14}$	$B_1$
$\sigma_2 = 0.7071 (x_2+x_{11})$	$B_1$	$\sigma_9 = 0.7271 (x_1-x_{12})$	$A_2$
$\sigma_3 = 0.7071 (x_3+x_{10})$	$B_1$	$\sigma_{10} = 0.7071 (x_2-x_{11})$	$A_2$
$\sigma_4 = 0.7071 (x_4+x_9)$	$B_1$	$\sigma_{11} = 0.7071 (x_3-x_{10})$	$A_2$
$\sigma_5 = 0.6926 (x_5+x_8)$	$B_1$	$\sigma_{12} = 0.7071 (x_4-x_9)$	$A_2$
$\sigma_6 = 0.6296 (x_6+x_7)$	$B_1$	$\sigma_{13} = 0.7226 (x_5-x_8)$	$A_2$
$\sigma_7 = x_{13}$	$B_1$	$\sigma_{14} = 0.8227 (x_6-x_7)$	$A_2$

Tabla III.10.- Molécula de aceheptileno (VII).  
Orbitales moleculares de partida.

Orbital molecular	Clase de simetría
$\phi_1 = 0.2270 \sigma_1 + 0.1764 \sigma_2 + 0.1911 \sigma_3 + 0.2413 \sigma_4 +$ $0.4006 \sigma_5 + 0.3448 \sigma_6 + 0.2417 \sigma_7 + 0.3128 \sigma_8$	$B_1$
$\phi_2 = -0.2148 \sigma_9 - 0.3935 \sigma_{10} - 0.4730 \sigma_{11} - 0.4161 \sigma_{12} -$ $0.2504 \sigma_{13} - 0.0711 \sigma_{14}$	$A_2$
$\phi_3 = -0.4525 \sigma_1 - 0.3540 \sigma_2 - 0.1857 \sigma_3 + 0.0387 \sigma_4 +$ $0.2884 \sigma_5 + 0.4458 \sigma_6 - 0.2818 \sigma_7 + 0.0684 \sigma_8$	$B_1$
$\phi_4 = -0.2280 \sigma_1 + 0.2316 \sigma_2 + 0.5166 \sigma_3 + 0.4231 \sigma_4 +$ $0.0034 \sigma_5 - 0.0759 \sigma_6 - 0.3807 \sigma_7 - 0.2593 \sigma_8$	$B_1$
$\phi_5 = -0.4002 \sigma_9 - 0.4677 \sigma_{10} - 0.5843 \sigma_{11} + 0.3926 \sigma_{12} +$ $0.4655 \sigma_{13} + 0.1814 \sigma_{14}$	$A_2$
$\phi_6 = -0.2377 \sigma_1 - 0.3060 \sigma_2 + 0.0169 \sigma_3 + 0.2889 \sigma_4 +$ $0.1962 \sigma_5 - 0.7438 \sigma_6 + 0.1340 \sigma_7 + 0.4084 \sigma_8$	$B_1$
$\phi_7 = -0.5081 \sigma_9 - 0.1288 \sigma_{10} + 0.5108 \sigma_{11} + 0.2166 \sigma_{12} -$ $0.5094 \sigma_{13} - 0.3373 \sigma_{14}$	$A_2$

Tabla III.11.- Molécula de pentaleno-azuleno (VIII)  
Orbitales de simetría normalizados. (Grupo  $C_{2v}$ )

O r b i t a l	Clase de simetría	O r b i t a l	Clase de simetría
$\sigma_1 = 0.7065 (x_1+x_5)$	$B_1$	$\sigma_8 = 0.6317 (x_{13}+x_{14})$	$B_1$
$\sigma_2 = 0.6962 (x_2+x_4)$	$B_1$	$\sigma_9 = 0.7077 (x_5-x_1)$	$A_2$
$\sigma_3 = x_3$	$B_1$	$\sigma_{10} = 0.7185 (x_4-x_2)$	$A_2$
$\sigma_4 = 0.6979 (x_6+x_{11})$	$B_1$	$\sigma_{11} = 0.7167 (x_6-x_{11})$	$A_2$
$\sigma_5 = 0.7056 (x_7+x_{10})$	$B_1$	$\sigma_{12} = 0.7086 (x_7-x_{10})$	$A_2$
$\sigma_6 = 0.6317 (x_8+x_9)$	$B_1$	$\sigma_{13} = 0.8180 (x_8-x_9)$	$A_2$
$\sigma_7 = x_{12}$	$B_1$	$\sigma_{14} = 0.8180 (x_{14}-x_{13})$	$A_2$

Tabla III.12.- Molécula de pentaleno-azuleno (VIII).  
Orbitales moleculares de partida.

Orbital molecular	Clase de simetría
$\phi_1 = 0.2831 \sigma_1 + 0.3211 \sigma_2 + 0.3109 \sigma_3 + 0.3256 \sigma_4 +$ $0.1595 \sigma_5 + 0.1271 \sigma_6 + 0.3058 \sigma_7 + 0.2228 \sigma_8$	$B_1$
$\phi_2 = -0.0502 \sigma_1 - 0.3074 \sigma_2 - 0.1632 \sigma_3 + 0.2623 \sigma_4 +$ $0.3709 \sigma_5 + 0.4968 \sigma_6 + 0.1255 \sigma_7 - 0.3952 \sigma_8$	$B_1$
$\phi_3 = 0.4713 \sigma_9 + 0.3281 \sigma_{10} + 0.4577 \sigma_{11} + 0.3663 \sigma_{12} +$ $0.1250 \sigma_{13} + 0.0870 \sigma_{14}$	$A_2$
$\phi_4 = -0.1387 \sigma_1 + 0.1650 \sigma_2 - 0.0630 \sigma_3 - 0.2638 \sigma_4 +$ $0.1997 \sigma_5 + 0.5870 \sigma_6 - 0.3107 \sigma_7 + 0.5333 \sigma_8$	$B_1$
$\phi_5 = 0.3338 \sigma_9 + 0.4942 \sigma_{10} - 0.2235 \sigma_{11} - 0.5442 \sigma_{12} -$ $0.2447 \sigma_{13} + 0.1815 \sigma_{14}$	$A_2$
$\phi_6 = -0.2741 \sigma_1 - 0.3352 \sigma_2 - 0.3460 \sigma_3 + 0.3614 \sigma_4 +$ $0.1428 \sigma_5 - 0.3346 \sigma_6 + 0.2207 \sigma_7 + 0.6664 \sigma_8$	$B_1$
$\phi_7 = -0.6833 \sigma_1 - 0.1145 \sigma_2 + 0.5120 \sigma_3 - 0.1884 \sigma_4 -$ $0.2006 \sigma_5 + 0.1976 \sigma_6 + 0.4631 \sigma_7 - 0.0029 \sigma_8$	$B_1$

Tabla III.13.- Molécula de dipleyapentaleno (IX).  
Orbitales de simetría normalizados.  
(Grupo  $D_{2h}$ )

O r b i t a l	Clase de simetría
$\sigma_1 = 0.4979 (x_1+x_4+x_8+x_{11})$	$B_{1u}$
$\sigma_2 = 0.4482 (x_2+x_3+x_9+x_{10})$	$B_{1u}$
$\sigma_3 = 0.4863 (x_5+x_7+x_{12}+x_{14})$	$B_{1u}$
$\sigma_4 = 0.7069 (x_6+x_{13})$	$B_{1u}$
$\sigma_5 = 0.6339 (x_{15}+x_{16})$	$B_{1u}$
$\sigma_6 = 0.5021 (x_1-x_4+x_8-x_{11})$	$A_u$
$\sigma_7 = 0.5752 (x_2-x_3+x_9-x_{10})$	$A_u$
$\sigma_8 = 0.5137 (x_7-x_5+x_{14}-x_{12})$	$A_u$
$\sigma_9 = 0.4980 (x_1+x_4-x_8-x_{11})$	$B_{3g}$
$\sigma_{10} = 0.4482 (x_2+x_3-x_9-x_{10})$	$B_{3g}$
$\sigma_{11} = 0.5052 (x_5-x_7-x_{12}+x_{14})$	$B_{3g}$
$\sigma_{12} = 0.8135 (x_{15}-x_{16})$	$B_{3g}$
$\sigma_{13} = 0.5021 (x_1-x_4-x_8+x_{11})$	$B_{2g}$
$\sigma_{14} = 0.5752 (x_2-x_3-x_9+x_{10})$	$B_{2g}$
$\sigma_{15} = 0.4961 (x_{12}-x_5-x_7+x_{14})$	$B_{2g}$
$\sigma_{16} = 0.7073 (x_{13}-x_6)$	$B_{2g}$

Tabla III.14.- Molécula de dipleyapentaleno (IX).  
Orbitales moleculares de partida.

Orbital molecular	Clase de simetría
$\phi_1 = 0.2606 \sigma_1 + 0.2100 \sigma_2 + 0.4708 \sigma_3 + 0.2785 \sigma_4 + 0.4668 \sigma_5$	B <sub>1u</sub>
$\phi_2 = -0.4815 \sigma_9 - 0.6176 \sigma_{10} - 0.3106 \sigma_{11} - 0.1241 \sigma_{12}$	B <sub>3g</sub>
$\phi_3 = 0.3847 \sigma_{13} + 0.1293 \sigma_{14} + 0.5658 \sigma_{15} + 0.4475 \sigma_{16}$	B <sub>2g</sub>
$\phi_4 = -0.3799 \sigma_1 - 0.7471 \sigma_2 + 0.1421 \sigma_3 + 0.1648 \sigma_4 + 0.3069 \sigma_5$	B <sub>1u</sub>
$\phi_5 = -0.6624 \sigma_6 - 0.2813 \sigma_7 - 0.4732 \sigma_8$	A <sub>u</sub>
$\phi_6 = 0.0782 \sigma_9 - 0.5965 \sigma_{10} + 0.6297 \sigma_{11} + 0.3593 \sigma_{12}$	B <sub>3g</sub>
$\phi_7 = -0.6498 \sigma_{13} - 0.4069 \sigma_{14} + 0.1741 \sigma_{15} + 0.5019 \sigma_{16}$	B <sub>2g</sub>
$\phi_8 = -0.1073 \sigma_1 + 0.1511 \sigma_2 - 0.2326 \sigma_3 - 0.6577 \sigma_4 + 0.7702 \sigma_5$	B <sub>1u</sub>

Tabla III.15.- Molécula de piraceheptileno (X).  
Orbitales de simetría normalizados.  
(Grupo  $D_{2h}$ )

O r b i t a l	Clase de simetría
$\sigma_1 = 0.4452 (x_1+x_2+x_8+x_9)$	$B_{1u}$
$\sigma_2 = 0.4879 (x_3+x_7+x_{10}+x_{14})$	$B_{1u}$
$\sigma_3 = 0.4919 (x_4+x_6+x_{11}+x_{13})$	$B_{1u}$
$\sigma_4 = 0.7071 (x_5+x_{12})$	$B_{1u}$
$\sigma_5 = 0.6339 (x_{15}+x_{16})$	$B_{1u}$
$\sigma_6 = 0.5817 (x_2-x_1-x_8+x_9)$	$A_u$
$\sigma_7 = 0.5124 (x_3-x_7+x_{10}-x_{14})$	$A_u$
$\sigma_8 = 0.5084 (x_4-x_6+x_{11}-x_{13})$	$A_u$
$\sigma_9 = 0.4452 (x_1+x_2-x_8-x_9)$	$B_{3g}$
$\sigma_{10} = 0.4920 (x_3-x_7-x_{10}+x_{14})$	$B_{3g}$
$\sigma_{11} = 0.5084 (x_4-x_6-x_{11}+x_{13})$	$B_{3g}$
$\sigma_{12} = 0.8135 (x_{15}-x_{16})$	$B_{3g}$
$\sigma_{13} = 0.5817 (x_2-x_1+x_8-x_9)$	$B_{2g}$
$\sigma_{14} = 0.5090 (x_3+x_7-x_{10}-x_{14})$	$B_{2g}$
$\sigma_{15} = 0.4920 (x_4+x_6-x_{11}-x_{13})$	$B_{2g}$
$\sigma_{16} = 0.7071 (x_5-x_{12})$	$B_{2g}$

Tabla III.16.- Molécula de piraceheptileno (X).  
Orbitales moleculares de partida.

Orbital molecular	Clase de simetría
$\phi_1 = 0.3754 \sigma_1 + 0.4608 \sigma_2 + 0.2829 \sigma_3 + 0.1609 \sigma_4 + 0.4407 \sigma_5$	$B_{1u}$
$\phi_2 = -0.5960 \sigma_9 - 0.5101 \sigma_{10} - 0.2317 \sigma_{11} - 0.1937 \sigma_{12}$	$B_{3g}$
$\phi_3 = 0.0979 \sigma_{13} + 0.3498 \sigma_{14} + 0.5840 \sigma_{15} + 0.4570 \sigma_{16}$	$B_{2g}$
$\phi_4 = -0.3502 \sigma_1 - 0.0806 \sigma_2 + 0.5391 \sigma_3 + 0.5553 \sigma_4 - 0.2750 \sigma_5$	$B_{1u}$
$\phi_5 = -0.2320 \sigma_6 - 0.6227 \sigma_7 - 0.5616 \sigma_8$	$A_u$
$\phi_6 = -0.7740 \sigma_1 + 0.0441 \sigma_2 - 0.0537 \sigma_3 - 0.0650 \sigma_4 + 0.6668 \sigma_5$	$B_{1u}$
$\phi_7 = -0.7419 \sigma_9 + 0.3348 \sigma_{10} + 0.5745 \sigma_{11} + 0.1682 \sigma_{12}$	$B_{3g}$
$\phi_8 = 0.3886 \sigma_{13} + 0.6869 \sigma_{14} - 0.1083 \sigma_{15} - 0.5235 \sigma_{16}$	$B_{2g}$

Tabla III.17.- Molécula de pleyaheptaleno (XI).  
Orbitales de simetría normalizados.  
(Grupo  $D_{3h}$ )

O r b i t a l	Clase de simetría
$\sigma_1 = 0.3953 (x_1+x_4+x_6+x_9+x_{11}+x_{14})$	$A_1''$
$\sigma_2 = 0.3665 (x_2+x_3+x_7+x_8+x_{12}+x_{13})$	$A_1''$
$\sigma_3 = 0.5606 (x_5+x_{10}+x_{15})$	$A_1''$
$\sigma_4 = x_{16}$	$A_1''$
$\sigma_5 = 0.4223 (x_1-x_4+x_6-x_9+x_{11}-x_{14})$	$A_2''$
$\sigma_6 = 0.4684 (x_2-x_3+x_7-x_8+x_{12}-x_{13})$	$A_2''$
$\sigma_7 = 0.2592 (2x_2+2x_3-x_7-x_8-x_{12}-x_{13})$	$E''$ (sim.)
$\sigma_8 = 0.2913 (2x_1+2x_4-x_6-x_9-x_{11}-x_{14})$	$E''$ (sim.)
$\sigma_9 = 0.5736 (x_7-x_8-x_{12}+x_{13})$	$E''$ (sim.)
$\sigma_{10} = 0.4957 (x_6-x_9-x_{11}+x_{14})$	$E''$ (sim.)
$\sigma_{11} = 0.4146 (x_5+x_{15}-2x_{10})$	$E''$ (sim.)
$\sigma_{12} = 0.3312 (2x_3-2x_2+x_7-x_8+x_{12}-x_{13})$	$E''$ (anti.)
$\sigma_{13} = 0.2862 (2x_4-2x_1+x_6-x_9+x_{11}-x_{14})$	$E''$ (anti.)
$\sigma_{14} = 0.4489 (x_7+x_8-x_{12}-x_{13})$	$E''$ (anti.)
$\sigma_{15} = 0.5045 (x_6+x_9-x_{11}-x_{14})$	$E''$ (anti.)
$\sigma_{16} = 0.7181 (x_5-x_{15})$	$E''$ (anti.)

Tabla III.18.- Molécula de pleyaheptaleno (XI).  
Orbitales moleculares de partida.

Orbital molecular	Clase de simetría
$\phi_1 = 0.4516 \sigma_1 + 0.3626 \sigma_2 + 0.4681 \sigma_3 + 0.3069 \sigma_4$	$A_1''$
$\phi_2 = 0.5957 \sigma_7 + 0.4332 \sigma_8 + 0.0857 \sigma_9 + 0.2886 \sigma_{10} + 0.3187 \sigma_{11}$	$E''(\text{sim.})$
$\phi_3 = 0.0857 \sigma_{12} + 0.2886 \sigma_{13} + 0.5957 \sigma_{14} + 0.4332 \sigma_{15} + 0.3187 \sigma_{16}$	$E''(\text{anti.})$
$\phi_4 = 0.5312 \sigma_7 + 0.1274 \sigma_8 - 0.2146 \sigma_9 - 0.5640 \sigma_{10} - 0.3868 \sigma_{11}$	$E''(\text{sim.})$
$\phi_5 = -0.2146 \sigma_{12} - 0.5640 \sigma_{13} + 0.5312 \sigma_{14} + 0.1274 \sigma_{15} - 0.3868 \sigma_{16}$	$E''(\text{anti.})$
$\phi_6 = 0.1885 \sigma_1 + 0.7325 \sigma_2 - 0.3651 \sigma_3 - 0.4288 \sigma_4$	$A_1''$
$\phi_7 = -0.7698 \sigma_5 - 0.4694 \sigma_6$	$A_2''$
$\phi_8 = -0.7275 \sigma_1 + 0.5874 \sigma_2 - 0.1260 \sigma_3 + 0.6103 \sigma_4$	$A_1''$

### B. MAGNITUDES INTERMEDIAS.

Sólamente hemos detallado los valores correspondientes a las siguientes integrales:

- a) Integrales de recubrimiento definidas sobre orbitales atómicos,  $S_{pq}$  (ecuación (II,68)).
- b) Integrales de recubrimiento definidas sobre orbitales de simetría,  $S_{ab}^{\sigma}$  (ecuación (II,68)).
- c) Términos  $H'_{pq}$ , de la matriz de "core" (ecuación (II,77)) definida sobre orbitales atómicos.
- d) Términos  $H'_{ab}^{\sigma}$ , de la matriz de "core" (ecuación (II,78)) definida sobre orbitales de simetría.

Los valores de todas estas integrales se detallan en el Apéndice 3, y exponemos sus valores porque son invariantes en todo el proceso de cálculo.

De las restantes magnitudes intermedias que se van calculando a medida que avanza el proceso de cálculo, hemos omitido la exposición de los valores correspondientes, pues su número es tan elevado que extendería innecesariamente la presente memoria. A título de ejemplo, indicaremos que el número de integrales de interacción electrónica (II,84), que deben calcularse en cada caso, es de  $N^4$ , siendo N el número de átomos de la molécula.

Por otra parte, tampoco escribimos los valores de los términos matriciales  $G_{ab}^{\sigma}$  y  $F_{ab}^{\sigma}$ , variables en el proceso de cálculo, pues sus valores dependen de los coeficientes de los orbitales de simetría en los MO en cada iteración.

No obstante, se dispone de los listados de computadora en los cuales se detallan todas esas magnitudes, listados que estan disponibles para toda aquella persona a quien pudiesen interesar.

### C. RESULTADOS OBTENIDOS.

En esta sección, expondremos escuetamente los resultados obtenidos correspondientes a los valores que poseen los índices es tructurales, y magnitudes energéticas que han sido definidos en el capítulo anterior, dejando para el capítulo siguiente la discusión detallada de todos ellos.

Estos resultados han sido desarrollados, para cada molécula, en un conjunto de Tablas, que seguidamente pasamos a comentar.

#### C.1.- Orbitales Moleculares SCF.

Como indicamos en la sección A de este capítulo, hemos tomado como base un conjunto de  $n$  orbitales de simetría,  $\sigma$ , (siendo  $n$  el número par de electrones  $\pi$ ) de los cuales  $\psi$ , por combinación lineal, obtenemos los orbitales moleculares. Son, pues, los coeficientes,  $d_{ai}$ , de este desarrollo los obtenidos como resultado del procedimiento SCF.

En las Tablas III.19 a III.26, hemos expuesto los MO SCF, desarrollando cada MO en una línea, en la cual, tras el orbital molecular,  $\phi_i$  se expresa el valor de la energía correspondiente,  $\epsilon_i^!$ , así como la clase del grupo de simetría al que pertenece dicho orbital.

Téngase en cuenta que el valor de  $\epsilon_i^!$ , nos indica la energía del orbital, con respecto a  $W_{2p}$  como cero de energía, siendo las unidades de dicha magnitud  $\epsilon_i^!$ , unidades de 13.602 eV. La refe-

rencia a la clase de simetría es importante para el estudio de los estados excitados, como luego se verá.

En el encabezamiento de las Tablas, aparece el número de la iteración, para el cual se alcanzó la autoconsistencia. Hemos considerado que se ha alcanzado la autoconsistencia, cuando la diferencia máxima que existía entre un coeficiente y su correspondiente valor en la iteración anterior, no excedía de 0.00005 unidades.

Puede observarse que cuanto más pequeña es la molécula y mayor es su simetría, es menor el número de iteraciones precisas para alcanzar la autoconsistencia.

Tabla III. 19.- Molécula de Pentaleno (I)  
Orbitales Moleculares SCF. (Iteración )

Orbital Molecular	Energía (u.a.)	Clase de simetría
$\phi_1 = + 0.3502 \sigma_1 + 0.5357 \sigma_2 + 0.4905 \sigma_3$	-0.2051	B <sub>1u</sub>
$\phi_2 = - 0.6194 \sigma_4 - 0.5951 \sigma_5$	-0.0588	B <sub>2g</sub>
$\phi_3 = - 0.4640 \sigma_6 - 0.7500 \sigma_7$	0.1163	B <sub>3g</sub>
$\phi_4 = - 0.6713 \sigma_1 - 0.2027 \sigma_2 + 0.7902 \sigma_3$	0.2020	B <sub>1u</sub>
$\phi_5 = + 1.0000 \sigma_8$	0.6896	A <sub>u</sub>
$\phi_6 = + 0.8726 \sigma_4 - 0.8893 \sigma_5$	1.1674	B <sub>2g</sub>
$\phi_7 = + 0.7560 \sigma_1 - 0.9828 \sigma_2 + 0.5260 \sigma_3$	1.3213	B <sub>1u</sub>
$\phi_8 = + 0.9480 \sigma_6 - 0.7424 \sigma_7$	1.3708	B <sub>3g</sub>

Tabla III. 20.- Molécula de Acepentileno (III)

Orbitales Moleculares SCF. (Iteración )

Orbital Molecular	Energía (u.a.)	Clase de simetría
$\phi_1 = + 0.5500 \sigma_1 + 0.4618 \sigma_2 + 0.3626 \sigma_3$	-0.2693	A <sub>1</sub> "
$\phi_2 = + 0.1960 \sigma_8 + 0.7122 \sigma_9 + 0.5184 \sigma_{10}$	-0.0719	E"
$\phi_3 = + 0.7122 \sigma_5 + 0.1960 \sigma_6 + 0.5184 \sigma_7$	-0.0719	E"
$\phi_4 = - 0.4169 \sigma_8 + 0.6952 \sigma_9 - 0.5969 \sigma_{10}$	0.2110	E"
$\phi_5 = - 0.6952 \sigma_5 + 0.4169 \sigma_6 + 0.5969 \sigma_7$	0.2110	E"
$\phi_6 = - 0.7790 \sigma_1 + 0.1968 \sigma_2 + 0.7004 \sigma_3$	0.5510	A <sub>1</sub> "
$\phi_7 = + 1.0000 \sigma_4$	0.9518	A <sub>2</sub> "
$\phi_8 = + 0.4657 \sigma_1 - 1.0275 \sigma_2 + 0.7476 \sigma_3$	1.2047	A <sub>1</sub> "
$\phi_9 = + 0.9327 \sigma_8 + 0.2030 \sigma_9 - 0.6999 \sigma_{10}$	1.2965	E"
$\phi_{10} = + 0.2030 \sigma_5 + 0.9327 \sigma_6 - 0.6999 \sigma_7$	1.2965	E"

Tabla III. 21.- Molécula de Piraceno (VI)

Orbitales Moleculares SCF. (Iteración )

Orbital Molecular	Energía (u.a.)	Clase de simetría
$\phi_1 = -0.4244 \sigma_1 - 0.4340 \sigma_2 - 0.2525 \sigma_3 - 0.4543 \sigma_4$	-0.2529	B <sub>1u</sub>
$\phi_2 = +0.7699 \sigma_7 + 0.4245 \sigma_8 + 0.1167 \sigma_9$	-0.1210	B <sub>3g</sub>
$\phi_3 = +0.2194 \sigma_{10} + 0.6224 \sigma_{11} + 0.5240 \sigma_{12}$	-0.0852	B <sub>2g</sub>
$\phi_4 = +0.7003 \sigma_1 + 0.1202 \sigma_2 + 0.0545 \sigma_3 - 0.7915 \sigma_4$	0.0791	B <sub>1u</sub>
$\phi_5 = -0.4428 \sigma_5 - 0.7948 \sigma_6$	0.1633	A <sub>u</sub>
$\phi_6 = -0.4988 \sigma_1 + 0.3249 \sigma_2 + 0.7193 \sigma_3 - 0.4438 \sigma_4$	0.1992	B <sub>1u</sub>
$\phi_7 = -0.6752 \sigma_7 + 0.7085 \sigma_8 + 0.4203 \sigma_9$	0.7420	B <sub>3g</sub>
$\phi_8 = -0.7102 \sigma_{10} - 0.2781 \sigma_{11} + 0.6868 \sigma_{12}$	0.8048	B <sub>2g</sub>
$\phi_9 = +0.9314 \sigma_5 - 0.6571 \sigma_6$	1.2078	A <sub>u</sub>
$\phi_{10} = +0.1498 \sigma_7 - 0.6861 \sigma_8 + 0.9511 \sigma_9$	1.2898	B <sub>3g</sub>
$\phi_{11} = +0.3902 \sigma_1 - 0.9953 \sigma_2 + 0.7424 \sigma_3 + 0.2771 \sigma_4$	1.2951	B <sub>1u</sub>
$\phi_{12} = +0.7168 \sigma_{10} - 0.8585 \sigma_{11} + 0.6213 \sigma_{12}$	1.4030	B <sub>2g</sub>

Tabla III.22.- Molécula de Aceazolileno (V)

Orbitales Moleculares SCF. (Iteración 25).

Orbital molecular	Energía (u.a.)	Clase de simetría
$\phi_1 = 0.2186\sigma_1 + 0.2030\sigma_2 + 0.1877\sigma_3 + 0.3689\sigma_4 + 0.3752\sigma_5 + 0.4165\sigma_6 + 0.2425\sigma_7$	-0.2271	B <sub>1</sub>
$\phi_2 = -0.2475\sigma_1 - 0.3394\sigma_2 - 0.2979\sigma_3 - 0.0883\sigma_4 + 0.2687\sigma_5 + 0.6028\sigma_6 - 0.2065\sigma_7$	-0.1246	B <sub>1</sub>
$\phi_3 = 0.4169\sigma_8 + 0.2835\sigma_9 + 0.4549\sigma_{10} + 0.4522\sigma_{11} + 0.1635\sigma_{12}$	-0.1005	A <sub>2</sub>
$\phi_4 = -0.4750\sigma_8 - 0.4853\sigma_9 + 0.1333\sigma_{10} + 0.5320\sigma_{11} + 0.2494\sigma_{12}$	0.0818	A <sub>2</sub>
$\phi_5 = 0.2740\sigma_1 + 0.4924\sigma_2 + 0.1457\sigma_3 - 0.4662\sigma_4 - 0.1640\sigma_5 + 0.4368\sigma_6 - 0.3909\sigma_7$	0.1235	B <sub>1</sub>
$\phi_6 = -0.5685\sigma_1 - 0.0692\sigma_2 + 0.5489\sigma_3 - 0.2982\sigma_4 - 0.1508\sigma_5 + 0.2470\sigma_6 + 0.4434\sigma_7$	0.2044	B <sub>1</sub>
$\phi_7 = 0.0989\sigma_8 - 0.5266\sigma_9 + 0.6832\sigma_{10} - 0.2734\sigma_{11} - 0.4800\sigma_{12}$	0.7533	A <sub>2</sub>
$\phi_8 = 0.3573\sigma_1 - 0.2492\sigma_2 - 0.2620\sigma_3 + 0.1084\sigma_4 - 0.7893\sigma_5 + 0.4921\sigma_6 + 0.3775\sigma_7$	0.8269	B <sub>1</sub>
$\phi_9 = -0.6987\sigma_8 + 0.6279\sigma_9 + 0.2297\sigma_{10} + 0.2974\sigma_{11} - 0.5821\sigma_{12}$	1.1209	A <sub>2</sub>
$\phi_{10} = 0.4893\sigma_8 - 0.2920\sigma_9 - 0.6181\sigma_{10} + 0.6963\sigma_{11} - 0.6424\sigma_{12}$	1.3367	A <sub>2</sub>
$\phi_{11} = -0.6535\sigma_1 + 0.8383\sigma_2 - 0.6335\sigma_3 + 0.3548\sigma_4 - 0.2234\sigma_5 + 0.0847\sigma_6 + 0.1224\sigma_7$	1.3540	B <sub>1</sub>
$\phi_{12} = 0.2748\sigma_1 + 0.1611\sigma_2 - 0.5195\sigma_3 - 0.8141\sigma_4 + 0.4455\sigma_5 - 0.1639\sigma_6 + 0.7595\sigma_7$	1.4066	B <sub>1</sub>

Tabla III. 23.- Molécula de Aceheptileno (VII)

Orbitales Moleculares SCF. (Iteración 14).

Orbital Molecular	Energía (u.a.)	Clase de simetría
$\phi_1 = -0.3330 \sigma_1 - 0.2623 \sigma_2 - 0.2122 \sigma_3 - 0.2271 \sigma_4 - 0.2992 \sigma_5 - 0.2165 \sigma_6 - 0.3317 \sigma_7 - 0.2935 \sigma_8$	-0.2402	B <sub>1</sub>
$\phi_2 = -0.2855 \sigma_9 - 0.4238 \sigma_{10} - 0.4600 \sigma_{11} - 0.3930 \sigma_{12} - 0.2144 \sigma_{13} - 0.0610 \sigma_{14}$	-0.1456	A <sub>2</sub>
$\phi_3 = 0.4021 \sigma_1 + 0.3304 \sigma_2 + 0.0638 \sigma_3 - 0.1488 \sigma_4 - 0.3789 \sigma_5 - 0.4925 \sigma_6 + 0.1938 \sigma_7 - 0.1303 \sigma_8$	-0.1198	B <sub>1</sub>
$\phi_4 = -0.1473 \sigma_1 + 0.2268 \sigma_2 + 0.5490 \sigma_3 + 0.4284 \sigma_4 - 0.0328 \sigma_5 - 0.0709 \sigma_6 - 0.3652 \sigma_7 - 0.2800 \sigma_8$	-0.0344	B <sub>1</sub>
$\phi_5 = 0.4708 \sigma_9 + 0.4286 \sigma_{10} - 0.0875 \sigma_{11} - 0.4021 \sigma_{12} - 0.4397 \sigma_{13} - 0.1535 \sigma_{14}$	0.0157	A <sub>2</sub>
$\phi_6 = 0.2693 \sigma_1 + 0.3112 \sigma_2 - 0.0962 \sigma_3 - 0.2863 \sigma_4 - 0.0953 \sigma_5 + 0.7274 \sigma_6 - 0.1798 \sigma_7 - 0.4226 \sigma_8$	0.1342	B <sub>1</sub>
$\phi_7 = -0.4198 \sigma_9 - 0.0794 \sigma_{10} + 0.5285 \sigma_{11} + 0.1889 \sigma_{12} - 0.5983 \sigma_{13} - 0.3156 \sigma_{14}$	0.2540	A <sub>2</sub>
$\phi_8 = -0.1931 \sigma_1 + 0.6037 \sigma_2 - 0.0677 \sigma_3 - 0.4525 \sigma_4 + 0.2737 \sigma_5 - 0.2269 \sigma_6 - 0.4828 \sigma_7 + 0.4566 \sigma_8$	0.7617	B <sub>1</sub>
$\phi_9 = 0.4688 \sigma_1 + 0.0453 \sigma_2 - 0.6092 \sigma_3 + 0.3946 \sigma_4 + 0.4836 \sigma_5 - 0.3245 \sigma_6 - 0.3691 \sigma_7 - 0.2994 \sigma_8$	0.8540	B <sub>1</sub>
$\phi_{10} = 0.5865 \sigma_9 - 0.4665 \sigma_{10} - 0.3023 \sigma_{11} + 0.6251 \sigma_{12} - 0.1763 \sigma_{13} - 0.3873 \sigma_{14}$	0.9070	A <sub>2</sub>
$\phi_{11} = -0.4749 \sigma_9 + 0.6813 \sigma_{10} - 0.5861 \sigma_{11} + 0.2735 \sigma_{12} + 0.2317 \sigma_{13} - 0.5466 \sigma_{14}$	1.2001	A <sub>2</sub>
$\phi_{12} = -0.6510 \sigma_1 + 0.6584 \sigma_2 - 0.6084 \sigma_3 + 0.4977 \sigma_4 - 0.2996 \sigma_5 + 0.1194 \sigma_6 + 0.4422 \sigma_7 - 0.0473 \sigma_8$	1.3371	B <sub>1</sub>
$\phi_{13} = 0.1573 \sigma_9 - 0.2991 \sigma_{10} + 0.4523 \sigma_{11} - 0.5665 \sigma_{12} + 0.6643 \sigma_{13} - 0.6934 \sigma_{14}$	1.3815	A <sub>2</sub>
$\phi_{14} = 0.3877 \sigma_1 - 0.1102 \sigma_2 - 0.1809 \sigma_3 + 0.4365 \sigma_4 - 0.7887 \sigma_5 + 0.2730 \sigma_6 - 0.5591 \sigma_7 + 0.7277 \sigma_8$	1.4317	B <sub>1</sub>

Tabla III. 24.- Molécula de Pentaleno - Azuleno (VIII)

Orbitales Moleculares SCF. (Iteración 30).

Orbital Molecular	Energía (u.a.)	Clase de simetría
$\phi_1 = -0.2102 \sigma_1 - 0.2322 \sigma_2 - 0.2195 \sigma_3 - 0.3705 \sigma_4 - 0.3141 \sigma_5 - 0.3230 \sigma_6 - 0.2941 \sigma_7 - 0.1456 \sigma_8$	-0.2408	B <sub>1</sub>
$\phi_2 = 0.1845 \sigma_1 + 0.3265 \sigma_2 + 0.2235 \sigma_3 - 0.0472 \sigma_4 - 0.3068 \sigma_5 - 0.5794 \sigma_6 + 0.0863 \sigma_7 + 0.3508 \sigma_8$	-0.1467	B <sub>1</sub>
$\phi_3 = -0.3956 \sigma_9 - 0.2892 \sigma_{10} - 0.4544 \sigma_{11} - 0.4730 \sigma_{12} - 0.1634 \sigma_{13} - 0.0508 \sigma_{14}$	-0.0794	A <sub>2</sub>
$\phi_4 = -0.0004 \sigma_1 + 0.1631 \sigma_2 - 0.1022 \sigma_3 - 0.3015 \sigma_4 + 0.0363 \sigma_5 + 0.4478 \sigma_6 - 0.3461 \sigma_7 + 0.6669 \sigma_8$	-0.0290	B <sub>1</sub>
$\phi_5 = 0.4581 \sigma_9 + 0.5199 \sigma_{10} - 0.1796 \sigma_{11} - 0.4887 \sigma_{12} - 0.2105 \sigma_{13} + 0.1130 \sigma_{14}$	0.0833	A <sub>2</sub>
$\phi_6 = 0.3709 \sigma_1 + 0.4103 \sigma_2 + 0.2552 \sigma_3 - 0.3346 \sigma_4 - 0.1503 \sigma_5 + 0.3012 \sigma_6 - 0.2558 \sigma_7 - 0.6239 \sigma_8$	0.1575	B <sub>1</sub>
$\phi_7 = -0.5662 \sigma_1 - 0.0910 \sigma_2 + 0.5333 \sigma_3 - 0.3055 \sigma_4 - 0.2774 \sigma_5 + 0.3091 \sigma_6 + 0.4512 \sigma_7 + 0.0148 \sigma_8$	0.2694	B <sub>1</sub>
$\phi_8 = -0.2668 \sigma_9 + 0.4497 \sigma_{10} - 0.5927 \sigma_{11} + 0.3249 \sigma_{12} + 0.4142 \sigma_{13} + 0.2936 \sigma_{14}$	0.7369	A <sub>2</sub>
$\phi_9 = 0.3999 \sigma_1 - 0.2198 \sigma_2 - 0.3621 \sigma_3 + 0.1412 \sigma_4 - 0.7801 \sigma_5 + 0.4547 \sigma_6 + 0.2978 \sigma_7 + 0.1225 \sigma_8$	0.8351	B <sub>1</sub>
$\phi_{10} = 0.5706 \sigma_9 - 0.1714 \sigma_{10} - 0.4736 \sigma_{11} - 0.0022 \sigma_{12} + 0.4300 \sigma_{13} - 0.6125 \sigma_{14}$	0.9874	A <sub>2</sub>
$\phi_{11} = -0.2083 \sigma_9 + 0.4492 \sigma_{10} - 0.2266 \sigma_{11} + 0.5634 \sigma_{12} - 0.6729 \sigma_{13} - 0.5625 \sigma_{14}$	1.2619	A <sub>2</sub>
$\phi_{12} = -0.6039 \sigma_1 + 0.8920 \sigma_2 - 0.5766 \sigma_3 + 0.3400 \sigma_4 - 0.2172 \sigma_5 + 0.0764 \sigma_6 + 0.0873 \sigma_7 - 0.2502 \sigma_8$	1.3243	B <sub>1</sub>
$\phi_{13} = 0.5622 \sigma_9 - 0.5748 \sigma_{10} - 0.4990 \sigma_{11} + 0.4996 \sigma_{12} - 0.4389 \sigma_{13} + 0.5046 \sigma_{14}$	1.3681	A <sub>2</sub>
$\phi_{14} = 0.2549 \sigma_1 + 0.1754 \sigma_2 - 0.5158 \sigma_3 - 0.8474 \sigma_4 + 0.4246 \sigma_5 - 0.1404 \sigma_6 + 0.8097 \sigma_7 - 0.0230 \sigma_8$	1.4858	B <sub>1</sub>

Tabla III. 25.- Molécula de Dipleyapentaleno (IX)

Orbitales Moleculares SCF. (Iteración 15).

Orbital Molecular	Energía (u.a.)	Clase de simetría
$\phi_1 = 0.3766 \sigma_1 + 0.4068 \sigma_2 + 0.4189 \sigma_3 + 0.2291 \sigma_4 + 0.3280 \sigma_5$	-0.2348	B <sub>1u</sub>
$\phi_2 = -0.4934 \sigma_9 - 0.6643 \sigma_{10} - 0.2327 \sigma_{11} - 0.0723 \sigma_{12}$	-0.1848	B <sub>3g</sub>
$\phi_3 = -0.4480 \sigma_{13} - 0.2020 \sigma_{14} - 0.5224 \sigma_{15} - 0.4073 \sigma_{16}$	-0.1155	B <sub>2g</sub>
$\phi_4 = -0.2913 \sigma_1 - 0.6528 \sigma_2 + 0.3036 \sigma_3 + 0.2207 \sigma_4 + 0.4156 \sigma_5$	-0.0971	B <sub>1u</sub>
$\phi_5 = 0.6904 \sigma_6 + 0.3636 \sigma_7 + 0.3587 \sigma_8$	-0.0197	A <sub>u</sub>
$\phi_6 = 0.1040 \sigma_9 - 0.5088 \sigma_{10} + 0.6859 \sigma_{11} + 0.3550 \sigma_{12}$	0.1509	B <sub>3g</sub>
$\phi_7 = 0.5954 \sigma_{13} + 0.4150 \sigma_{14} - 0.2742 \sigma_{15} - 0.5147 \sigma_{16}$	0.1579	B <sub>2g</sub>
$\phi_8 = 0.0503 \sigma_1 - 0.1338 \sigma_2 + 0.2600 \sigma_3 + 0.6321 \sigma_4 - 0.7977 \sigma_5$	0.2065	B <sub>1u</sub>
$\phi_9 = -0.2050 \sigma_6 - 0.5020 \sigma_7 + 0.8689 \sigma_8$	0.7421	A <sub>u</sub>
$\phi_{10} = -0.7924 \sigma_1 + 0.6443 \sigma_2 - 0.1857 \sigma_3 + 0.4387 \sigma_4 + 0.1802 \sigma_5$	0.8203	B <sub>1u</sub>
$\phi_{11} = -0.8460 \sigma_9 + 0.5871 \sigma_{10} + 0.1593 \sigma_{11} + 0.4766 \sigma_{12}$	0.9343	B <sub>3g</sub>
$\phi_{12} = -0.2707 \sigma_{13} + 0.6752 \sigma_{14} - 0.5912 \sigma_{15} + 0.6667 \sigma_{16}$	1.0865	B <sub>2g</sub>
$\phi_{13} = 0.7936 \sigma_6 - 0.8367 \sigma_7 - 0.4223 \sigma_8$	1.3322	A <sub>u</sub>
$\phi_{14} = 0.7214 \sigma_{13} - 0.6444 \sigma_{14} - 0.7097 \sigma_{15} + 0.5098 \sigma_{16}$	1.4174	B <sub>2g</sub>
$\phi_{15} = 0.4208 \sigma_9 - 0.1850 \sigma_{10} - 0.7890 \sigma_{11} + 0.8635 \sigma_{12}$	1.4274	B <sub>3g</sub>
$\phi_{16} = 0.5394 \sigma_1 - 0.2333 \sigma_2 - 0.9845 \sigma_3 + 0.6647 \sigma_4 + 0.4202 \sigma_5$	1.4280	B <sub>1u</sub>

Tabla III. 26.- Molécula de Piraceheptileno (X).

Orbitales Moleculares SCF. (Iteración 14).

Orbital Molecular						Energía (u.a.)	Clase de simetría						
$\phi_1$	=	0.3139	$\sigma_1$	+ 0.4350	$\sigma_2$	+ 0.3347	$\sigma_3$	+ 0.2085	$\sigma_4$	+ 0.4535	$\sigma_5$	-0.2496	$B_{1u}$
$\phi_2$	=	- 0.5987	$\sigma_9$	- 0.4985	$\sigma_{10}$	- 0.2834	$\sigma_{11}$	- 0.1580	$\sigma_{12}$			-0.1541	$B_{3g}$
$\phi_3$	=	- 0.0829	$\sigma_{13}$	- 0.3471	$\sigma_{14}$	- 0.5804	$\sigma_{15}$	- 0.4677	$\sigma_{16}$			-0.1530	$B_{2g}$
$\phi_4$	=	- 0.3339	$\sigma_1$	- 0.1167	$\sigma_2$	+ 0.5005	$\sigma_3$	+ 0.5534	$\sigma_4$	- 0.3579	$\sigma_5$	-0.0520	$B_{1u}$
$\phi_5$	=	0.1923	$\sigma_6$	+ 0.6493	$\sigma_7$	+ 0.5519	$\sigma_8$					0.0099	$A_u$
$\phi_6$	=	0.8052	$\sigma_1$	- 0.0002	$\sigma_2$	+ 0.0271	$\sigma_3$	+ 0.0430	$\sigma_4$	- 0.6347	$\sigma_5$	0.0360	$B_{1u}$
$\phi_7$	=	0.7638	$\sigma_9$	- 0.3402	$\sigma_{10}$	- 0.5337	$\sigma_{11}$	- 0.2170	$\sigma_{12}$			0.1673	$B_{3g}$
$\phi_8$	=	0.3212	$\sigma_{13}$	+ 0.7324	$\sigma_{14}$	- 0.1025	$\sigma_{15}$	- 0.5256	$\sigma_{16}$			0.2425	$B_{2g}$
$\phi_9$	=	- 0.2238	$\sigma_9$	+ 0.3410	$\sigma_{10}$	- 0.7346	$\sigma_{11}$	+ 0.5938	$\sigma_{12}$			0.7798	$B_{3g}$
$\phi_{10}$	=	- 0.5286	$\sigma_6$	- 0.4486	$\sigma_7$	+ 0.7806	$\sigma_8$					0.8112	$A_u$
$\phi_{11}$	=	- 0.3763	$\sigma_1$	+ 0.6879	$\sigma_2$	+ 0.3666	$\sigma_3$	- 0.6334	$\sigma_4$	- 0.5133	$\sigma_5$	0.8548	$B_{1u}$
$\phi_{12}$	=	- 0.7389	$\sigma_{13}$	+ 0.1088	$\sigma_{14}$	+ 0.5943	$\sigma_{15}$	- 0.6141	$\sigma_{16}$			1.1011	$B_{2g}$
$\phi_{13}$	=	0.8586	$\sigma_6$	- 0.7041	$\sigma_7$	+ 0.3865	$\sigma_8$					1.3017	$A_u$
$\phi_{14}$	=	0.2557	$\sigma_1$	- 0.7614	$\sigma_2$	+ 0.8463	$\sigma_3$	- 0.6229	$\sigma_4$	+ 0.3358	$\sigma_5$	1.3578	$B_{1u}$
$\phi_{15}$	=	0.6302	$\sigma_{13}$	- 0.6754	$\sigma_{14}$	+ 0.7174	$\sigma_{15}$	- 0.5184	$\sigma_{16}$			1.3809	$B_{2g}$
$\phi_{16}$	=	0.2713	$\sigma_9$	- 0.8800	$\sigma_{10}$	+ 0.3980	$\sigma_{11}$	+ 0.8329	$\sigma_{12}$			1.4329	$B_{3g}$

Tabla III. 27.- Molécula de Pleyaheptaleno (XI)

Orbitales Moleculares SCF. (Iteración 12).

Orbital Molecular		Energía (u.a.)	Clase de simetría
$\phi_1$	= - 0.4785 $\sigma_1$ - 0.4762 $\sigma_2$ - 0.4092 $\sigma_3$ - 0.2065 $\sigma_4$	-0.2080	A <sub>1</sub> "
$\phi_2$	= 0.6300 $\sigma_7$ + 0.4271 $\sigma_8$ + 0.0949 $\sigma_9$ + 0.2834 $\sigma_{10}$ + 0.2747 $\sigma_{11}$	-0.1366	E"
$\phi_3$	= 0.0949 $\sigma_{12}$ + 0.2834 $\sigma_{13}$ + 0.6300 $\sigma_{14}$ + 0.4271 $\sigma_{15}$ + 0.2747 $\sigma_{16}$	-0.1366	E"
$\phi_4$	= - 0.4930 $\sigma_7$ - 0.1207 $\sigma_8$ + 0.2365 $\sigma_9$ + 0.5940 $\sigma_{10}$ + 0.3694 $\sigma_{11}$	-0.0198	E"
$\phi_5$	= - 0.2365 $\sigma_{12}$ - 0.5941 $\sigma_{13}$ + 0.4930 $\sigma_{14}$ + 0.1207 $\sigma_{15}$ - 0.3694 $\sigma_{16}$	-0.0198	E"
$\phi_6$	= 0.1313 $\sigma_1$ + 0.6399 $\sigma_2$ - 0.4468 $\sigma_3$ - 0.4853 $\sigma_4$	0.0340	A <sub>1</sub> "
$\phi_7$	= - 0.7812 $\sigma_5$ - 0.4540 $\sigma_6$	0.1842	A"
$\phi_8$	= - 0.6968 $\sigma_1$ + 0.6070 $\sigma_2$ - 0.1549 $\sigma_3$ + 0.6217 $\sigma_4$	0.4535	A <sub>1</sub> "
$\phi_9$	= 0.4865 $\sigma_7$ - 0.5406 $\sigma_8$ + 0.4426 $\sigma_9$ + 0.3373 $\sigma_{10}$ - 0.5091 $\sigma_{11}$	0.7041	E"
$\phi_{10}$	= 0.4426 $\sigma_{12}$ + 0.3373 $\sigma_{13}$ + 0.4865 $\sigma_{14}$ - 0.5406 $\sigma_{15}$ - 0.5091 $\sigma_{16}$	0.7041	E"
$\phi_{11}$	= - 0.4771 $\sigma_{12}$ + 0.0083 $\sigma_{13}$ + 0.4357 $\sigma_{14}$ - 0.7636 $\sigma_{15}$ + 0.5680 $\sigma_{16}$	0.9861	E"
$\phi_{12}$	= - 0.4357 $\sigma_7$ + 0.7636 $\sigma_8$ + 0.4771 $\sigma_9$ - 0.0083 $\sigma_{10}$ - 0.5680 $\sigma_{11}$	0.9861	E"
$\phi_{13}$	= 0.6793 $\sigma_5$ - 0.9304 $\sigma_6$	1.2459	A <sub>2</sub> "
$\phi_{14}$	= 0.0633 $\sigma_7$ - 0.1764 $\sigma_8$ + 0.7628 $\sigma_9$ - 0.7826 $\sigma_{10}$ + 0.5699 $\sigma_{11}$	1.3353	E"
$\phi_{15}$	= 0.7628 $\sigma_{12}$ - 0.7826 $\sigma_{13}$ + 0.0633 $\sigma_{14}$ - 0.1764 $\sigma_{15}$ + 0.5699 $\sigma_{16}$	1.3353	E"
$\phi_{16}$	= 0.6845 $\sigma_1$ - 0.2530 $\sigma_2$ - 0.9665 $\sigma_3$ + 0.7227 $\sigma_4$	1.4705	A"

### C.2.- Índices estructurales y de reactividad.

Estos índices fueron definidos en el apartado (b) de la Sección B del capítulo anterior. Para cada molécula hemos construido una Tabla, en la que hemos detallado los valores correspondientes a los índices de cada uno de sus átomos y enlaces.

En las Tablas III.28 a III.36, se detallan los valores correspondientes a los índices siguientes:

- a) Densidades de carga  $\pi$ -electrónica,  $q_r$ , (expresión (II,119)
- b) Carga neta,  $\omega_r$ , (expresión (II,120))
- c) Índices de valencia libre,  $F_r$ , (expresión (II,124))
- d) Índices de reactividad de electrón frontera,  $IFE_r$ ,  $IFN_r$  e  $IFR_r$ , (expresiones (II,125 y II,126))
- e) Autopolarizabilidad,  $\pi_r$ , (expresión (II,127))
- f) Orden de enlace,  $p_{rs}$ , (expresión (II,123)).

Todos estos índices son, o se relacionan, con densidades de carga o probabilidad, salvo la autopolarizabilidad, con dimensiones de inversa de la energía, y que, por tanto, se expresará en unidades inversas, de las que comúnmente empleamos, es decir, de 13.602 eV.

Dado que nuestras moléculas poseen un determinado grado de simetría, hemos consignado, exclusivamente, una sólo de las posiciones equivalentes, de modo que los índices definidos para un átomo o enlace son, exactamente, iguales para los átomos o enlaces simétricos a él.

Finalmente, hemos expresado la contribución  $\mu_\pi$  de los electrones  $\pi$ , al momento dipolar, (expresiones (II,121)). Las unidades correspondientes a esta magnitud son Debyes.

Tabla III.28.- Molécula de pentaleno (I).  
Indices de reactividad.

Átomo, r	$q_r$	$\omega_r$	$F_r$	$IFE_r$	$IFN_r$	$IFR_r$	$\pi_r$
1	1.169	-0.169	0.424	0.449	0.0	0.224	-0.816
2	0.818	+0.182	0.560	0.016	0.500	0.258	-1.034
3	1.194	-0.194	0.156	0.518	0.0	0.259	-0.751

Enlace	Orden
1 - 2	0.654
2 - 3	0.518
3 - 7	0.541

La contribución  $\pi$  al momento dipolar es nula.

Tabla III.29.- Molécula de acepentileno (III).

## Indices de reactividad

Atomo, r	$q_r$	$\omega_r$	$F_r$	$IFE_r$	$IFN_r$	$IFR_r$	$\pi_r$
1	0.996	+0.004	0.562	0.431	0.162	0.296	-1.121
3	1.193	-0.193	0.238	0.471	0.027	0.249	-0.829
10	0.446	+0.554	0.745	0.0	0.948	0.474	-0.698

Enlace	Orden
1 - 2	0.587
2 - 3	0.582
10 - 3	0.329

La contribución  $\pi$  al momento dipolar es nula.

Tabla III.30.- Molécula de piraceno (VI).

Índices de reactividad.

Atomo, r	$q_r$	$\omega_r$	$F_r$	$IFE_r$	$IFN_r$	$IFR_r$	$\pi_r$
1	0.988	+0.012	0.460	0.112	0.151	0.131	-1.006
3	0.982	+0.018	0.289	0.050	0.234	0.142	-0.928
4	1.051	-0.051	0.478	0.545	0.0	0.273	-1.031
11	1.008	-0.008	0.467	0.132	0.230	0.181	-0.920

Enlace	Orden
1 - 2	0.623
2 - 3	0.649
3 - 4	0.627
11 - 3	0.167
11 - 12	0.931

La contribución  $\pi$  al momento dipolar es nula.

Tabla III.31.- Molécula de aceazulileno (V).

Indices de reactividad.

Atomo, r	$q_r$	$\omega_r$	$F_r$	$IFE_r$	$IFN_r$	$IFR_r$	$\pi_r$
1	1.107	-0.107	0.479	0.331	0.012	0.172	-0.899
2	0.936	+0.064	0.488	0.001	0.251	0.126	-0.962
3	1.109	-0.109	0.188	0.630	0.0	0.315	-0.841
6	0.900	+0.100	0.243	0.087	0.418	0.252	-0.944
7	0.977	+0.023	0.440	0.023	0.063	0.043	-0.968
8	0.978	+0.022	0.433	0.051	0.256	0.153	-0.956
12	1.093	-0.093	0.256	0.381	0.0	0.190	-0.908

Enlace	Orden
1 - 2	0.829
1 - 11	0.424
2 - 3	0.415
3 - 12	0.713
6 - 7	0.683
7 - 8	0.608
8 - 9	0.690
11 - 12	0.381

La contribución  $\pi$  al momento dipolar es de :

$$\mu_x = -1.860 \quad ; \quad \mu_y = 0.0 \quad \text{Debyes.}$$

Tabla III.32.- Molécula de aceheptileno (VII).

Indices de reactividad.

Atomo, r	$q_r$	$\omega_r$	$F_r$	$IFE_r$	$IFN_r$	$IFR_r$	$\pi_r$
1	1.062	-0.062	0.486	0.179	0.036	0.108	-0.952
2	0.923	+0.077	0.454	0.005	0.310	0.157	-0.928
3	1.073	-0.073	0.471	0.278	0.002	0.140	-0.945
4	0.913	+0.087	0.469	0.030	0.174	0.102	-0.946
5	1.074	-0.074	0.217	0.366	0.065	0.216	-0.902
6	1.046	-0.046	0.430	0.141	0.033	0.087	-0.924
13	0.873	+0.127	0.192	0.0	0.394	0.197	-0.891
14	0.941	+0.059	0.244	0.0	0.364	0.182	-0.958

Enlace	Orden
1 - 2	0.809
1 - 13	0.437
2 - 3	0.468
3 - 4	0.793
4 - 5	0.470
5 - 6	0.635
5 - 14	0.410
6 - 7	0.667
13 - 14	0.667

La contribución  $\pi$  al momento dipolar, es de :

$$\mu_x = 0.0 \quad , \quad \mu_y = -1.559 \text{ Debyes.}$$

Tabla III.33.- Molécula de pentaleno-azuleno (VIII).

## Indices de reactividad

Atomo, r	$q_r$	$\omega_r$	$F_r$	$IFE_r$	$IFN_r$	$IFR_r$	$\pi_r$
1	1.072	-0.072	0.553	0.308	0.073	0.191	-1.031
2	0.945	+0.055	0.261	0.004	0.194	0.099	-0.901
3	1.096	-0.096	0.256	0.551	0.0	0.276	-0.942
6	0.897	+0.103	0.248	0.086	0.327	0.206	-0.928
7	0.974	+0.026	0.463	0.073	0.094	0.083	-1.008
8	0.985	+0.015	0.443	0.073	0.198	0.136	-0.948
12	1.156	-0.156	0.212	0.358	0.0	0.179	-0.800
13	1.001	-0.001	0.550	0.000	0.113	0.057	-0.952

Enlace	Orden
1 - 2	0.833
1 - 11	0.345
2 - 3	0.393
2 - 13	0.244
3 - 12	0.690
6 - 12	0.415
6 - 7	0.723
7 - 8	0.545
8 - 9	0.743
13 - 14	0.937

La contribución  $\pi$  al momento dipolar es de:

$$\mu_x = -1.458 \quad , \quad \mu_y = 0.0 \quad \text{Debyes.}$$

Tabla III.34.- Molécula de dipleyapentaleno (IX).

## Indices de reactividad

Atomo, r	$q_r$	$\omega_r$	$F_r$	$IFE_r$	$IFN_r$	$IFR_r$	$\pi_r$
1	0.991	+0.009	0.462	0.001	0.014	0.008	-0.917
2	0.987	+0.013	0.452	0.008	0.135	0.071	-0.913
5	0.901	+0.099	0.210	0.028	0.351	0.190	-0.938
6	1.128	-0.128	0.468	0.407	0.0	0.203	-0.938
15	1.113	-0.113	0.217	0.517	0.0	0.259	-0.870

Enlace	Orden
1 - 2	0.803
1 - 14	0.467
2 - 3	0.477
5 - 6	0.632
5 - 15	0.414
15 - 16	0.687

La contribución  $\pi$  al momento dipolar es nula.

Tabla III.35.- Molécula de piraceheptileno (X).

Indices de reactividad.

Atomo, r	$q_r$	$\omega_r$	$F_r$	$IFE_r$	$IFN_r$	$IFR_r$	$\pi_r$
1	1.032	-0.032	0.453	0.077	0.014	0.045	-0.929
3	1.059	-0.059	0.203	0.278	0.052	0.165	-0.910
4	0.915	+0.085	0.456	0.005	0.236	0.120	-0.968
5	1.071	-0.071	0.435	0.280	0.0	0.140	-0.930
15	0.917	+0.083	0.226	0.0	0.397	0.198	-0.928

Enlace	Orden
1 - 2	0.794
2 - 3	0.485
3 - 4	0.628
3 - 15	0.416
4 - 5	0.648
15 - 16	0.674

La contribución  $\pi$  al momento dipolar es nula.

Tabla III.36.- Molécula de pleyaheptaleno (XI).

Indices de reactividad.

Atomo, r	$q_r$	$\omega_r$	$F_r$	$IFE_r$	$IFN_r$	$IFR_r$	$\pi_r$
1	1.058	-0.058	0.553	0.130	0.239	0.185	-1.126
2	0.979	+0.021	0.467	0.088	0.262	0.174	-1.051
5	0.776	+0.224	0.226	0.012	0.332	0.172	-0.888
16	1.447	-0.447	1.501	0.656	0.0	0.328	-0.652

Enlace	Orden
1 - 2	0.631
1 - 15	0.548
2 - 3	0.634
5 - 16	0.410

La contribución  $\pi$  al momento dipolar es nula.

### C.3.- Magnitudes energéticas.

Hemos reunido, bajo una sola tabla, los valores de todas las magnitudes energéticas definidas en el capítulo anterior, para cada molécula. Estos valores aparecen en las Tablas III.37, 38 y 39, siendo, en este caso, las unidades energéticas en que vienen expresado, electrón-voltios, eV..

La primera magnitud representada es la energía total  $\pi$ -electrónica,  $E_{\pi}$ . El valor de esta magnitud se obtiene mediante la expresión (II,94), a partir de los valores de las energías de los MO ocupados,  $\epsilon_i$ , y de las integrales de interacción electrónica moleculares,  $J_{ij}$  y  $K_{ij}$  SCF, que aparecen listadas en el Apéndice 3.

Se expresan, a continuación, la energía de repulsión del "core",  $E_r$ , (fórmula (II,98)), y las energías  $\pi$ -enlazantes, total,  $E_{\pi b}$ , (expresión (II,97)), por átomos,  $E_{\pi b a}$ , o por enlace  $E_{\pi b b}$ .

Seguidamente, se listan las magnitudes energéticas estimadas, correspondientes al esqueleto  $\sigma$ , y que son: la energía de compresión,  $E_c$ , (II,105 a), la energía de flexión,  $E_f$ , (II,105 b), a partir de las cuales obtenemos  $E_o$ , que es la energía del esqueleto  $\sigma$ , (II, 105 b). (En el cálculo de esta última expresión, hemos omitido los términos correspondientes a los enlaces C-H.)

A continuación, se escribe la energía de resonancia,  $E_R$ , y la energía vertical de resonancia,  $E_{VR}$ , (expresiones (II,104) y (II,105)), tras de las cuales, hemos puesto el primer potencial de ionización  $I_1$ , (II,108), así como la electroafinidad, EA. Los valores del potencial de ionización y de la electroafinidad se expresan considerando el cero de energías en  $W_{2p}$ .

Tabla III. 37.- Magnitudes energéticas (eV).

Magnitud	Pentaleno (I)	Acepentileno (III)	Piraceno (VI)
$E_{\pi}$	$8W_{2p} - 190.300$	$10W_{2p} - 276.173$	$12W_{2p} - 390.996$
$E_r$	184.291	273.648	378.278
$E_{\pi b}$	-6.009	-2.525	-12.717
$E_{\pi ba}$	-0.751	-0.252	-1.060
$E_{\pi bb}$	-0.668	-0.210	-0.847
$E_c$	1.402	1.402	1.848
$E_F$	2.404	7.384	15.125
$E_{\sigma}$	-46.654	-41.674	-46.102
$E_R$	2.064	6.641	-1.552
$E_{VR}$	0.649	5.118	-4.575
$I_1$	-2.748	-2.870	-2.710
EA	-9.379	-7.494	-10.093

Tabla III. 38.- Magnitudes energéticas (eV).

Magnitud	Aceazulileno (V)	Aceheptileno (VII)	Pentaleno-Azuleno (VIII)
$E_{\pi}$	$12W_{2p} - 367.366$	$14W_{2p} - 474.596$	$14W_{2p} - 479.737$
$E_r$	359.679	456.631	473.161
$E_{\pi b}$	-7.687	-17.965	-6.576
$E_{\pi ba}$	-0.641	-1.283	-0.470
$E_{\pi bb}$	-0.549	-1.123	-0.387
$E_c$	2.060	2.671	2.797
$E_F$	3.213	1.991	9.358
$E_{\sigma}$	-53.597	-62.617	-59.330
$E_R$	3.691	-4.422	7.092
$E_{VR}$	2.228	-6.372	4.683
$I_1$	-2.780	-3.455	-3.664
EA	-10.247	-10.361	-10.023

Tabla III. 39.- Magnitudes energéticas (eV).

Magnitud	Dipleyapentaleno (IX)	Piraceheptileno (X)	Pleyaheptaleno (XI)
$E_{\pi}$	$16W_{2p} - 602.776$	$16W_{2p} - 601.564$	$16W_{2p} - 580.047$
$E_r$	573.475	577.475	559.252
$E_{\pi b}$	-29.301	-24.089	-20.795
$E_{\pi ba}$	-1.831	-1.506	-1.505
$E_{\pi bb}$	-1.542	-1.320	-1.155
$E_c$	3.851	2.865	2.509
$E_f$	4.701	2.453	3.174
$E_o$	-71.342	74.576	-70.007
$E_R$	-13.026	-8.800	-5.862
$E_{VR}$	-15.208	-11.193	-8.189
$I_1$	-2.808	-3.299	-6.168
EA	-10.093	-10.607	-9.577

#### C.4.- Estados excitados.

Recogeremos, finalmente, los datos correspondientes a los estados excitados inferiores de las moléculas, tal y como se describieron en el punto B.5 del capítulo anterior. Indicaremos, sin embargo, que la descripción de los estados excitados allí desarrollada no pasaba de ser una descripción aproximada, que, necesariamente, deberá ser mejorada mediante la aplicación de la Interacción Configuracional.

Los datos antedichos se describen en las Tablas III.40 a III.48, tablas que han sido construidas del modo siguiente:

a) En la primera columna aparece descrito el estado, mediante la notación  ${}^n\phi_{a\leftarrow i}$ , siendo  $n$  1 ó 3, según el estado sea singlete o triplete, respectivamente. El subíndice  $a$ , expresa el orbital vacío  $\phi_a$  que recibirá el electrón proveniente del orbital doblemente ocupado  $\phi_i$ .

b) En la segunda columna, se expresa la clase de simetría del estado excitado. La clase de simetría del estado excitante es la resultante del producto directo de las clases de simetría correspondientes a los orbitales  $\phi_a$  y  $\phi_i$ , producto que puede obtenerse, haciendo uso de las tablas de productos directos en el Apéndice 2.

La clase correspondiente al estado fundamental es la más simétrica en cada grupo, así, la  $A_1$  en el  $C_{2v}$ , la  $A_g$  en el  $D_{2h}$  y la  $A'_1$  en el  $D_{3h}$ , pues así se deduce al estar todos los MO doblemente ocupados.

c) En la tercera columna aparece el valor de la longitud de onda  $\lambda$ , la radiación que podría excitar la molécula desde el estado fundamental al estado excitado correspondiente, longitud de onda que se mide en  $m\mu$ .

e) En la quinta columna se expone el módulo del vector mo-

mento de transición (expresión (II,116)), habiéndose expresado la di men sión de longitud en angstroms. Ya indicamos que un momento de tran sición nulo indica que no es posible la transición entre dichos esta dos. En estos casos,

f) hemos escrito en la columna sexta, la abreviatura Prohib. Esta columna, describe, en los restantes casos, la orientación del vector momento de transición, respecto a los ejes moleculares, indi cán dose que la transición estará polarizada según un determinado eje.

Tabla III. 40.- Molécula de Pentaleno (I).

Estados excitados inferiores.

Estado $\phi_{a \leftarrow i}$	Clase de simetría	Energía (eV) $(E-E_0)$	$\lambda$ (m $\mu$ )	Momento de transición	Polari- zación
a) <u>Singletes</u>					
$^1\phi_{5 \leftarrow 4}$	B <sub>1g</sub>	-0.2252	5506.0	0.0	Prohib.
$^1\phi_{5 \leftarrow 3}$	B <sub>3u</sub>	4.7214	262.7	1.5668	x
$^1\phi_{5 \leftarrow 2}$	B <sub>2u</sub>	6.0276	105.7	1.1478	y
b) <u>Tripletes</u>					
$^3\phi_{5 \leftarrow 4}$	B <sub>1g</sub>	-0.4599	2696.9	0.0	Prohib.
$^3\phi_{5 \leftarrow 3}$	B <sub>3u</sub>	-0.1647	7527.7	0.0	"
$^3\phi_{5 \leftarrow 2}$	B <sub>2u</sub>	2.8686	432.3	0.0	"
$^3\phi_{5 \leftarrow 1}$	B <sub>1g</sub>	4.6254	268.1	0.0	"
$^3\phi_{6 \leftarrow 4}$	B <sub>3u</sub>	5.5046	225.3	0.0	"

Tabla III. 41.- Molécula de Acetileno (III).

Estados excitados inferiores.

Estado $\phi_{a+i}$	Clase de simetría	Energía (eV) $(E-E_0)$	$\lambda$ (m $\mu$ )	Momento de transición	Polarización
a) <u>Singletes</u>					
$^1\phi_{6+4}$	E'	-0.7183	1726.5	0.8470	y
$^1\phi_{6+5}$	E'	-0.7183	1726.5	0.8470	x
$^1\phi_{6+2}$	E'	3.1499	393.7	1.0382	y
$^1\phi_{6+3}$	E'	3.1499	393.7	1.0382	x
$^1\phi_{7+4}$	E'	6.3562	195.1	1.4548	x
$^1\phi_{7+5}$	E'	6.3562	195.1	1.4548	y
$^1\phi_{6+1}$	A <sub>1</sub> '	6.3652	194.8	0.0038	x
b) <u>Triplettes</u>					
$^3\phi_{6+4}$	E'	-2.4172	513.0	0.0	Prohib.
$^3\phi_{6+5}$	E'	-2.4172	513.0	0.0	"
$^3\phi_{6+2}$	E'	1.4452	858.1	0.0	"
$^3\phi_{6+3}$	E'	1.4452	858.1	0.0	"
$^3\phi_{6+1}$	A <sub>1</sub> '	3.0708	403.9	0.0	"
$^3\phi_{7+4}$	E'	3.2550	381.0	0.0	"
$^3\phi_{7+5}$	E'	3.2550	381.0	0.0	"

Tabla III. 42.- Molécula de Piraceno (VI)

Estados excitados inferiores.

Estado $\phi_{a+i}$	Clase de simetría	Energía (eV) $(E-E_0)$	$\lambda$ (m $\mu$ )	Momento de transición	Polari- zación
a) <u>Singletes</u>					
$^1\phi_{7+6}$	B <sub>2u</sub>	2.3153	535.6	1.1665	y
$^1\phi_{7+5}$	B <sub>3u</sub>	3.1963	388.0	0.8161	x
$^1\phi_{7+4}$	B <sub>2u</sub>	4.6921	264.3	1.5688	y
$^1\phi_{8+4}$	B <sub>3u</sub>	4.7680	260.1	0.5010	x
$^1\phi_{8+6}$	B <sub>3u</sub>	5.0875	243.8	1.4699	x
$^1\phi_{8+5}$	B <sub>2u</sub>	5.2116	237.9	1.7998	y
$^1\phi_{7+3}$	B <sub>1g</sub>	5.9777	207.5	0.0	Prohib.
b) <u>Triplettes</u>					
$^3\phi_{7+6}$	B <sub>2u</sub>	0.9746	1272.5	0.0	Prohib.
$^3\phi_{7+5}$	B <sub>3u</sub>	1.0603	1169.6	0.0	"
$^3\phi_{8+6}$	B <sub>3u</sub>	1.5591	795.4	0.0	"
$^3\phi_{7+4}$	B <sub>2u</sub>	1.7409	712.4	0.0	"
$^3\phi_{8+5}$	B <sub>2u</sub>	2.5696	482.6	0.0	"
$^3\phi_{8+4}$	B <sub>3u</sub>	3.6161	342.9	0.0	"
$^3\phi_{7+3}$	B <sub>1g</sub>	4.7332	262.0	0.0	"
$^3\phi_{7+2}$	A <sub>g</sub>	5.2329	237.0	0.0	"
$^3\phi_{8+3}$	A <sub>g</sub>	5.6888	218.0	0.0	"

Tabla III. 43.- Molécula de Aceazulileno (V).

Estados excitados inferiores.

Estado $\phi_{a \leftarrow i}$	Clase de simetría	Energía (eV) $(E-E_0)$	$\lambda$ (m $\mu$ )	Momento de transición	Polarización
a) <u>Singletes</u>					
$^1\phi_{7 \leftarrow 6}$	B <sub>2</sub>	2.0332	609.9	0.5306	+ y
$^1\phi_{8 \leftarrow 6}$	A <sub>1</sub>	4.1532	298.6	1.0685	- x
$^1\phi_{7 \leftarrow 5}$	B <sub>2</sub>	4.6304	267.8	1.1469	+ y
$^1\phi_{7 \leftarrow 4}$	A <sub>1</sub>	5.4262	228.5	1.6665	+ x
$^1\phi_{8 \leftarrow 5}$	A <sub>1</sub>	5.5160	224.8	1.2844	- x
$^1\phi_{8 \leftarrow 4}$	B <sub>2</sub>	6.3697	194.7	1.0335	+ y
b) <u>Triplettes</u>					
$^3\phi_{7 \leftarrow 6}$	B <sub>2</sub>	1.3130	944.5	0.0	Prohib.
$^3\phi_{7 \leftarrow 5}$	B <sub>2</sub>	1.9416	638.7	0.0	"
$^3\phi_{8 \leftarrow 6}$	A <sub>1</sub>	2.3731	522.6	0.0	"
$^3\phi_{7 \leftarrow 4}$	A <sub>1</sub>	3.0932	400.9	0.0	"
$^3\phi_{8 \leftarrow 5}$	A <sub>1</sub>	3.3914	365.7	0.0	"
$^3\phi_{8 \leftarrow 4}$	B <sub>2</sub>	3.8916	318.7	0.0	"
$^3\phi_{7 \leftarrow 3}$	A <sub>1</sub>	5.1215	242.1	0.0	"
$^3\phi_{7 \leftarrow 2}$	B <sub>2</sub>	5.6777	218.4	0.0	"

Tabla III. 44.- Molécula de Aceheptileno (VII).

Estados excitados inferiores.

Estado $\phi_{a+i}$	Clase de simetría	Energía (eV) $(E-E_0)$	$\lambda$ (m $\mu$ )	Momento de transición	Polari zación
a) <u>Singletes</u>					
$^1\phi_{8+7}$	B <sub>2</sub>	1.8409	673.7	0.5742	+ x
$^1\phi_{8+6}$	A <sub>1</sub>	4.6346	267.6	0.8593	- y
$^1\phi_{9+7}$	B <sub>2</sub>	4.6404	267.3	1.6156	+ x
$^1\phi_{10+7}$	A <sub>1</sub>	5.3589	231.4	1.4369	+ y
$^1\phi_{8+5}$	B <sub>2</sub>	5.6943	217.8	1.3071	- x
$^1\phi_{9+6}$	A <sub>1</sub>	5.9162	209.6	1.2578	- y
$^1\phi_{10+6}$	B <sub>2</sub>	6.4835	191.3	0.9870	+ x
$^1\phi_{8+4}$	A <sub>1</sub>	6.8127	182.0	0.9988	- y
b) <u>Triplettes</u>					
$^3\phi_{8+7}$	B <sub>2</sub>	1.2498	992.3	0.0	Prohib.
$^3\phi_{9+7}$	B <sub>2</sub>	2.0453	606.4	0.0	"
$^3\phi_{8+6}$	A <sub>1</sub>	2.6488	468.2	0.0	"
$^3\phi_{10+7}$	A <sub>1</sub>	3.2691	379.4	0.0	"
$^3\phi_{9+6}$	A <sub>1</sub>	4.0691	304.8	0.0	"
$^3\phi_{8+5}$	B <sub>2</sub>	4.1121	301.6	0.0	"
$^3\phi_{8+4}$	A <sub>1</sub>	4.6261	268.1	0.0	"
$^3\phi_{10+6}$	B <sub>2</sub>	4.9749	249.3	0.0	"
$^3\phi_{9+5}$	B <sub>2</sub>	5.5622	223.0	0.0	"

Tabla III. 45.- Molécula de Pentaleno-Azuleno (VIII).

Estados excitados inferiores.

Estado $\phi_{a+i}$	Clase de simetría	Energía (eV) $(E-E_0)$	$\lambda$ (m $\mu$ )	Momento de transición	Polarización
a) <u>Singletes</u>					
$^1\phi_{8+7}$	B <sub>2</sub>	1.1432	1084.8	0.5727	- y
$^1\phi_{8+6}$	B <sub>2</sub>	3.0249	410.0	0.2188	- y
$^1\phi_{9+7}$	A <sub>1</sub>	3.7543	330.3	1.3884	- x
$^1\phi_{10+7}$	B <sub>2</sub>	5.0374	246.2	0.3882	y
$^1\phi_{8+5}$	A <sub>1</sub>	5.2213	237.5	1.7148	x
$^1\phi_{9+6}$	A <sub>1</sub>	5.2476	236.3	1.1348	- x
$^1\phi_{9+5}$	B <sub>2</sub>	6.2598	198.1	1.0448	- y
$^1\phi_{8+4}$	B <sub>2</sub>	6.4148	193.3	1.0111	- y
b) <u>Triplettes</u>					
$^3\phi_{8+7}$	B <sub>2</sub>	0.2426	5112.9	0.0	Prohib.
$^3\phi_{9+7}$	A <sub>1</sub>	1.1231	1104.2	0.0	"
$^3\phi_{8+6}$	B <sub>2</sub>	2.0492	605.2	0.0	"
$^3\phi_{8+5}$	A <sub>1</sub>	2.9883	415.0	0.0	"
$^3\phi_{9+6}$	A <sub>1</sub>	3.8290	323.9	0.0	"
$^3\phi_{10+7}$	B <sub>2</sub>	3.9901	310.8	0.0	"
$^3\phi_{9+5}$	B <sub>2</sub>	4.0445	306.6	0.0	"
$^3\phi_{8+4}$	B <sub>2</sub>	4.6257	268.1	0.0	"
$^3\phi_{8+3}$	A <sub>1</sub>	4.8779	254.2	0.0	"
$^3\phi_{10+6}$	B <sub>2</sub>	4.9488	250.6	0.0	"
$^3\phi_{9+3}$	B <sub>2</sub>	5.8038	213.7	0.0	"

Tabla III. 46.- Molécula de Dipleyapentaleno (IX).

Estados excitados inferiores.

Estado $\phi_{a+i}$	Clase de simetría	Energía (eV) $(E-E_0)$	$\lambda$ (m $\mu$ )	Momento de transición	Polari zación
a) <u>Singletes</u>					
$^1\phi_{9+8}$	B <sub>1g</sub>	1.5093	821.7	0.0	Prohib.
$^1\phi_{10+8}$	A <sub>g</sub>	4.1783	296.8	0.0	"
$^1\phi_{9+7}$	B <sub>2u</sub>	4.5771	270.9	2.1144	y
$^1\phi_{9+6}$	B <sub>3u</sub>	4.9514	250.5	1.4050	x
$^1\phi_{10+6}$	B <sub>2u</sub>	5.2736	235.2	1.8076	y
$^1\phi_{11+8}$	B <sub>2u</sub>	5.4068	229.4	0.7532	y
$^1\phi_{10+7}$	B <sub>3u</sub>	5.6367	220.0	1.2720	x
$^1\phi_{11+7}$	B <sub>1g</sub>	6.5170	190.3	0.0	Prohib.
$^1\phi_{9+5}$	A <sub>g</sub>	6.6323	187.0	0.0	"
b) <u>Triplettes</u>					
$^3\phi_{9+8}$	B <sub>1g</sub>	1.2322	1006.4	0.0	Prohib.
$^3\phi_{9+6}$	B <sub>3u</sub>	1.7412	711.2	0.0	"
$^3\phi_{9+7}$	B <sub>2u</sub>	2.6134	474.5	0.0	"
$^3\phi_{10+8}$	A <sub>g</sub>	3.2428	382.4	0.0	"
$^3\phi_{10+7}$	B <sub>3u</sub>	3.6045	344.1	0.0	"
$^3\phi_{10+6}$	B <sub>2u</sub>	3.9533	313.7	0.0	"
$^3\phi_{11+8}$	B <sub>2u</sub>	4.1872	296.2	0.0	"
$^3\phi_{9+5}$	A <sub>g</sub>	5.0055	247.8	0.0	"
$^3\phi_{11+6}$	A <sub>g</sub>	5.0424	245.9	0.0	"
$^3\phi_{11+7}$	B <sub>1g</sub>	5.2747	235.1	0.0	"
$^3\phi_{9+3}$	B <sub>2u</sub>	5.7897	214.2	0.0	"

Tabla III. 47.- Molécula de piraceheptileno (X).

Estados excitados inferiores.

Estado $\psi_{a \leftarrow i}$	Clase de simetría	Energía (eV) (E-E <sub>0</sub> )	$\lambda$ (m $\mu$ )	Momento de transición	Polari- zación
a) <u>Singletes</u>					
<sup>1</sup> $\phi$ 9 $\leftarrow$ 8	B <sub>1g</sub>	2.0935	592.4	0.0	Prohib.
<sup>1</sup> $\phi$ 10 $\leftarrow$ 8	B <sub>2u</sub>	4.4870	276.4	1.7129	y
<sup>1</sup> $\phi$ 9 $\leftarrow$ 7	A <sub>g</sub>	4.5195	274.4	0.0	Prohib.
<sup>1</sup> $\psi$ 11 $\leftarrow$ 8	B <sub>3u</sub>	5.2819	234.8	1.8411	x
<sup>1</sup> $\phi$ 10 $\leftarrow$ 7	B <sub>3u</sub>	5.3137	233.4	1.6118	x
<sup>1</sup> $\phi$ 11 $\leftarrow$ 7	B <sub>2u</sub>	5.6802	218.3	1.5209	y
<sup>1</sup> $\phi$ 9 $\leftarrow$ 6	B <sub>2u</sub>	5.8611	211.6	0.9836	y
<sup>1</sup> $\phi$ 9 $\leftarrow$ 5	B <sub>3u</sub>	5.8816	210.8	1.2277	x
<sup>1</sup> $\phi$ 10 $\leftarrow$ 6	B <sub>1g</sub>	6.0216	205.9	0.0	Prohib.
b) <u>Tripletos</u>					
<sup>3</sup> $\phi$ 9 $\leftarrow$ 8	B <sub>1g</sub>	1.6922	732.9	0.0	Prohib.
<sup>3</sup> $\phi$ 10 $\leftarrow$ 8	B <sub>2u</sub>	2.3598	525.5	0.0	"
<sup>3</sup> $\phi$ 11 $\leftarrow$ 8	B <sub>3u</sub>	2.3971	517.4	0.0	"
<sup>3</sup> $\phi$ 9 $\leftarrow$ 7	A <sub>g</sub>	2.8673	432.5	0.0	"
<sup>3</sup> $\phi$ 10 $\leftarrow$ 7	B <sub>3u</sub>	3.2182	385.4	0.0	"
<sup>3</sup> $\phi$ 9 $\leftarrow$ 6	B <sub>2u</sub>	4.0832	303.7	0.0	"
<sup>3</sup> $\phi$ 11 $\leftarrow$ 7	B <sub>2u</sub>	4.1031	302.2	0.0	"
<sup>3</sup> $\phi$ 9 $\leftarrow$ 5	B <sub>3u</sub>	4.4776	277.0	0.0	"
<sup>3</sup> $\phi$ 10 $\leftarrow$ 6	B <sub>1g</sub>	5.1781	239.5	0.0	"
<sup>3</sup> $\phi$ 10 $\leftarrow$ 5	A <sub>g</sub>	5.2310	237.1	0.0	"
<sup>3</sup> $\phi$ 9 $\leftarrow$ 4	B <sub>2u</sub>	5.5740	222.5	0.0	"
<sup>3</sup> $\phi$ 11 $\leftarrow$ 6	A <sub>g</sub>	5.6046	221.3	0.0	"
<sup>3</sup> $\phi$ 11 $\leftarrow$ 5	B <sub>1g</sub>	5.7302	216.4	0.0	"

Tabla III. 48.- Molécula de pleyaheptaleno (XI).

Estados excitados inferiores.

Estado $\phi_{a \leftarrow i}$	Clase de simetría	Energía (eV) ( $E-E_0$ )	$\lambda$ (m $\mu$ )	Momento de transición	Polari- zación
a) <u>Singletes</u>					
$^1\phi_{9 \leftarrow 8}$	E'	-0.6179	2007.0	1.3434	-x
$^1\phi_{10 \leftarrow 8}$	E'	-0.6179	2007.0	1.3434	y
$^1\phi_{11 \leftarrow 8}$	E'	3.2060	386.8	1.1470	y
$^1\phi_{12 \leftarrow 8}$	E'	3.2060	386.8	1.1470	x
$^1\phi_{9 \leftarrow 7}$	E'	4.0640	305.6	1.8875	-y
$^1\phi_{10 \leftarrow 7}$	E'	4.0640	305.6	1.8875	-x
$^1\phi_{9 \leftarrow 6}$	E'	5.0859	243.8	1.3700	-x
$^1\phi_{10 \leftarrow 6}$	E'	5.0859	243.8	1.3700	y
b) <u>Triplettes</u>					
$^3\phi_{9 \leftarrow 8}$	E'	-2.0817	595.7	0.0	Prohib.
$^3\phi_{10 \leftarrow 8}$	E'	-2.0817	595.7	0.0	"
$^3\phi_{11 \leftarrow 8}$	E'	1.7079	726.1	0.0	"
$^3\phi_{12 \leftarrow 8}$	E'	1.7079	726.1	0.0	"
$^3\phi_{9 \leftarrow 7}$	E'	1.7279	717.7	0.0	"
$^3\phi_{10 \leftarrow 7}$	E'	1.7279	717.7	0.0	"
$^3\phi_{9 \leftarrow 6}$	E'	3.5468	349.6	0.0	"
$^3\phi_{10 \leftarrow 6}$	E'	3.5468	349.6	0.0	"

En las anteriores tablas sólomente se han escrito los estados excitados singletes, para los que la energía de excitación correspondería a una radiación de longitud de onda,  $\lambda$  igual o mayor a 180  $m\mu$ , pues es éste el límite de los espectrofotómetros de uso más frecuente.

Siendo los tripletes, inferiores en energía a los ingletes, hemos representado sólomente aquellos estados que no superaban los 6 eV. de diferencia entre su energía y la del estado fundamental.

B I B L I O G R A F I A

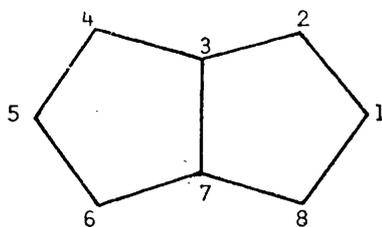
- (1) J. C. Slater, Phys. Rev., 34, 1293 (1929).
- (2) B. Pullman y A. Pullman, "Les théories électroniques de la Chimie Organique", Masson, Paris, 1952, pg. 40.
- (3) E. Carstensen-Oeser y G. Habermehl, Angew Chem., 80, 564 (1968).
- (4) H. H. Deas, Phil. Mag., 46, 670 (1955).
- (5) A. Streitwieser, J. I. Brauman y C. A. Coulson, "Supplemental Tables of Molecular Orbital Calculations", Pergamon Press, New York, 1965.
- (6) O. Specchia y G. Papa, Nuovo Cimento, 18, 102 (1941).
- (7) Ref. 2, pg. 201.
- (8) F. A. Cotton, "Chemical Applications of Group Theory", Wiley, New York, 1964.

IV. D I S C U S I O N .

Comenzaremos nuestra discusión analizando los resultados obtenidos para cada uno de los compuestos estudiados, particularmente, para efectuar, posteriormente, un análisis conjunto de todos ellos.

### 1.- Molécula de Pentaleno (I).

Observando la Tabla de los índices de reactividad correspondientes a esta molécula (Tabla III.28), se pone de manifiesto,



inmediatamente, la existencia de una distribución de carga muy poco regular, con un defecto considerable de electrones en las posiciones 2 y equivalentes ( $\omega_2 = 0.182$ ), mientras que en las restantes se registra un gran exceso de electrones, 0.169 en las posiciones 1 y 5, y 0.194 en las 3 y 7. La acumulación de carga eléctrica que esta distribución supone, va a conducir necesariamente, a una extremada reactividad de la molécula, pues defectos y excesos del orden de 0.2 electrones, localizados sobre todos los átomos de la molécula, suponen una excepcional sensibilidad frente a ataques nucleófilos y elec

fílicos, respectivamente.

Este simple hecho bastaría ya para explicar todas las dificultades que se vienen encontrando en su síntesis, hasta el momento presente. En apoyo a esta excepcional reactividad, prevista por la simple distribución de carga, acuden los restantes índices de reactividad citados en la Tabla antedicha.

Los índices de valencia libre de los átomos 2 y equivalentes, son excepcionalmente elevados. Los índices de reactividad de electrón frontera correspondientes a los ataques nucleófilos y correspondientes a los átomos 2 y equivalentes, indican una extraordinaria reactividad ( $IFN_2 = 0.500$ ), sobre dichas posiciones, frente a ataques de este tipo. Conclusión que se identifica con la deducida a partir de las distribuciones de carga.

Los índices correspondientes al ataque electrófilo alcanzan valores del mismo orden ( $IFE_1 = 0.449$ ,  $IFE_3 = 0.518$ ), en las posiciones 1 y 3 y equivalentes, marcando así una excepcional reactividad frente a agresivos electrófilos en estas posiciones, lo que concuerda con la conclusión deducida de la distribución de carga.

La observación de éstos y los restantes índices, en la Tabla III.28, nos permite concluir en el hecho de que, dada la excepcional reactividad de esta molécula, su síntesis se presenta problemática.

La consideración de los órdenes de enlace, nos permite deducir que la nube electrónica  $\pi$  no aparece deslocalizada uniformemente, pues, si bien los órdenes correspondientes a los enlaces 1-2 y equivalentes se revelan (0.654) próximos al valor correspondiente a la deslocalización perfecta, los restantes enlaces tienen órdenes inferiores, particularmente el 2-3, que, a la larga, significan una menor distribución de la nube  $\pi$  sobre ellos.

La imagen que todos estos índices nos muestran de la molécula de Pentaleno, es la de un compuesto muy inestable, con una distribución electrónica muy irregular. Esta idea se ve confirmada por el carácter de sus derivados sintetizados. Cualquier sustituyente que, por su carácter, pueda compensar las acumulaciones de carga eléctrica, tanto positiva como negativa, podrán, en principio, estabilizar la molécula. Así, se conoce el hexafenilpentaleno<sup>(1)</sup>, dado que las nubes electrónicas  $\pi$  altamente polarizables de los radicales fenilo, distribuirán las acumulaciones de carga del pentaleno por todas ellas, estabilizando el conjunto.

La existencia de otro compuesto, como el 1,3-bis(dimetilamino)pentaleno<sup>(2)</sup> se ve justificada porque los dos grupos amino, situados en las posiciones (2) y (8), precisamente las posiciones , pobres en electrones, contrarrestan este defecto de carga con la conjugación de sus pares electrónicos libres, al conjunto del sistema  $\pi$ , estabilizando el conjunto. En general, pues, los grupos dadores estabilizarán el sistema pentalénico, situados en las posiciones (2) y equivalentes.

Al observar las magnitudes energéticas (Tabla III.37), ya se pone, asimismo, de manifiesto la inestabilidad de la molécula de pentaleno. La energía  $\pi$ -enlazante (-6.009) es pequeña en valor absoluto, y este pequeño valor se pone de manifiesto en la energía específica por electrón; el valor de -0.751 eV. está muy por debajo del correspondiente a un enlace doble ( $\approx 1$  eV.). Es escasa la estabilización debida a la nube  $\pi$ , sobre todo, teniendo en cuenta que las energías de deformación (de flexión y compresión) son prácticamente del orden de la energía  $\pi$ -enlazante.

La energía de resonancia, calculada para el Pentaleno, pone de manifiesto que éste preferirá una estructura localizada, for-

mada por enlaces dobles y simples alternados aparentemente, si bien el valor correspondiente a dicha energía (2.06 eV.) no permite establecer esta conclusión definitivamente, dado que la energía correspondiente a la forma localizada se ha calculado de un modo aproximado. En todo caso, podemos concluir en que la forma deslocalizada no conduce a una estabilización como en principio cabría esperar.

Anteriormente, indicamos que el Pentaleno poseería una estructura fuertemente reactiva, de ahí la dificultad de su síntesis. La observación de la Tabla (III.40), en la que se detallan los estados excitados más bajos, nos pone de manifiesto otro hecho que puede explicar de un modo más satisfactorio aquella dificultad, la existencia de estados excitados de menor energía que el fundamental. Concretamente, el singlete correspondiente a la transición 5-4, y los tripletes correspondientes a 5-3 y 5-4, (fig. 11). Esto significa que, el estado que hemos obtenido como fundamental en capa cerrada, no es el de mínima energía. El estado de mínima energía es, en realidad, un estado en capa abierta, con dos electrones desapareados, que, por tanto, adquirirá una configuración triplete, presentando, por tanto, una estructura de birradical, estructura que explicaría, de otro modo, la dificultad de aislar la molécula de Pentaleno.

La estructura triplete, con dos MO semiocupados de energías próximas, explicaría, por otro lado, la posibilidad de formación de estructuras del tipo de dianiones, expresando para el Pentaleno una extraordinaria facilidad para experimentar reacciones de reducción, con la estabilización consiguiente. Así se explicaría la obtención del pentalenuro de dilitio<sup>(3)</sup>, como especie química estable, con todos sus electrones desapareados.

En contraste con los resultados de Fernández-Alonso y Pailou<sup>(4)</sup>, los obtenidos en nuestro trabajo, en el que se tenía en cuenta

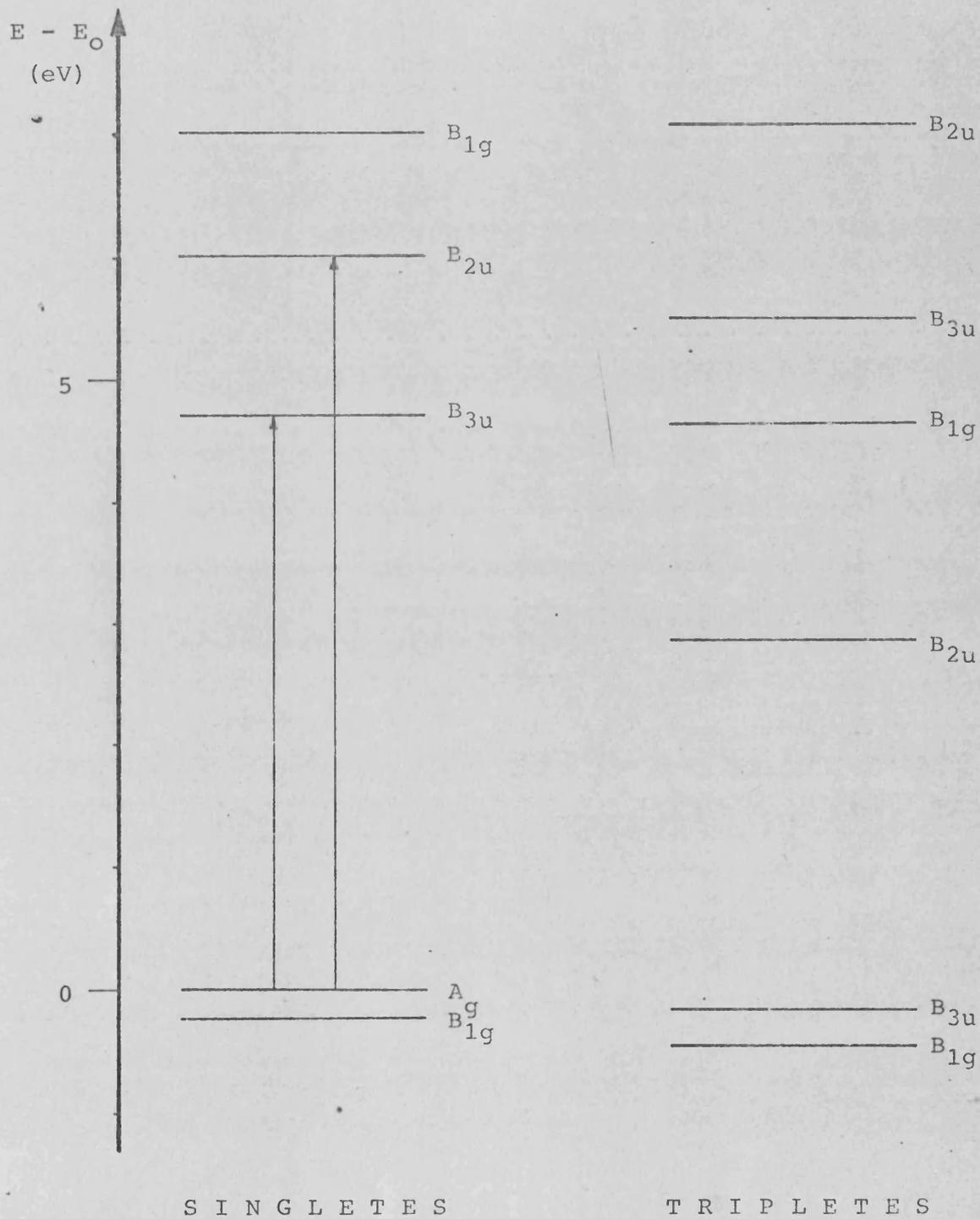


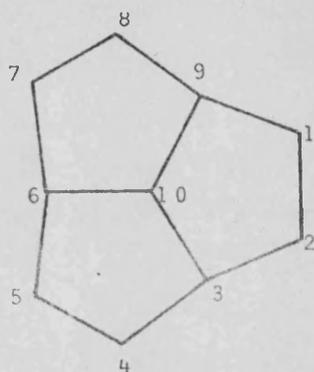
Figura 11.- Molécula de pentaleno (I)  
Estados excitados inferiores.

ta la contribución de los átomos de hidrógeno al potencial molecular han puesto de manifiesto una distribución de cargas menos extremada que la obtenida por dichos autores. Los órdenes de enlace, obtenidos por nosotros, indican una estructura menos localizada que la obtenida por Fernández-Alonso y Palou, pues obtenemos órdenes de enlace inferiores a los suyos. Y, finalmente, nuestro cálculo ha puesto de manifiesto la existencia de un estado fundamental triplete, para la molécula de Pentaleno.

Concluimos, pues, en que el Pentaleno es una molécula inestable, en la cual la estabilización por deslocalización de la nube  $\pi$  es pequeña; es un compuesto enormemente reactivo y, probablemente, su estado fundamental es un estado triplete. Podríamos, pues, decir que es la antítesis de un compuesto aromático, y que su síntesis es, posiblemente, impracticable.

## 2.- Molécula de Acepentileno (III).

La simple observación de los índices energéticos, correspondientes a esta molécula que se consignan en la Tabla III.37, nos po-



ne de manifiesto que la estabilización, consecuencia de la deslocalización, es realmente muy pequeña. La energía total  $\pi$ -enlazante es sólo de  $-2.525$  eV., valor que se encuentra muy por debajo de la energía de distorsión (compresión + flexión) que resulta ser de  $8.786$  eV. Como consecuencia, la energía enlazante por electrón  $\pi$ ,  $-0.252$  eV., es extraordinariamente pequeña.

Simultáneamente, la consideración de la energía de resonancia, nos pone de manifiesto que, una forma localizada formada por enlaces dobles y simples alternados, es, en principio, más estable que la deslocalizada, si bien sería preciso efectuar un cálculo completo con todos los electrones, para confirmarlo.

Pero al estudiar la Tabla III.41, en la cual se expresan los estados excitados para esta molécula, se repite aquí, la circunstancia observada para el pentaleno; existe un estado excitado, con sus dos configuraciones, singlete y triplete (y además degenerado, como consecuencia de pertenecer a una representación bidimensional), cuyas energías se encuentran por debajo del estado fundamental. Esto nos indica que la función de onda que hemos calculado, representa, en realidad, un estado excitado del verdadero estado fundamental, más bajo en energía ( $-2.4172$  eV.), que será, por lo tanto, un estado triplete (fig. 12).

Pero, por otra parte, un estado triplete lleva consigo la existencia de dos electrones desapareados, lo que trae consigo el que esta especie molecular sea extraordinariamente reactiva, por lo que, caso de poder ser sintetizada, su tiempo de vida sería extraordinariamente corto, pues reaccionaría con rapidez. Siendo la diferencia de energía entre este estado y el estimado como fundamental, resultado del cálculo SCF, de  $2.4$  eV., podemos afirmar que la molécula de Acepentileno, con las características geométricas prefijadas

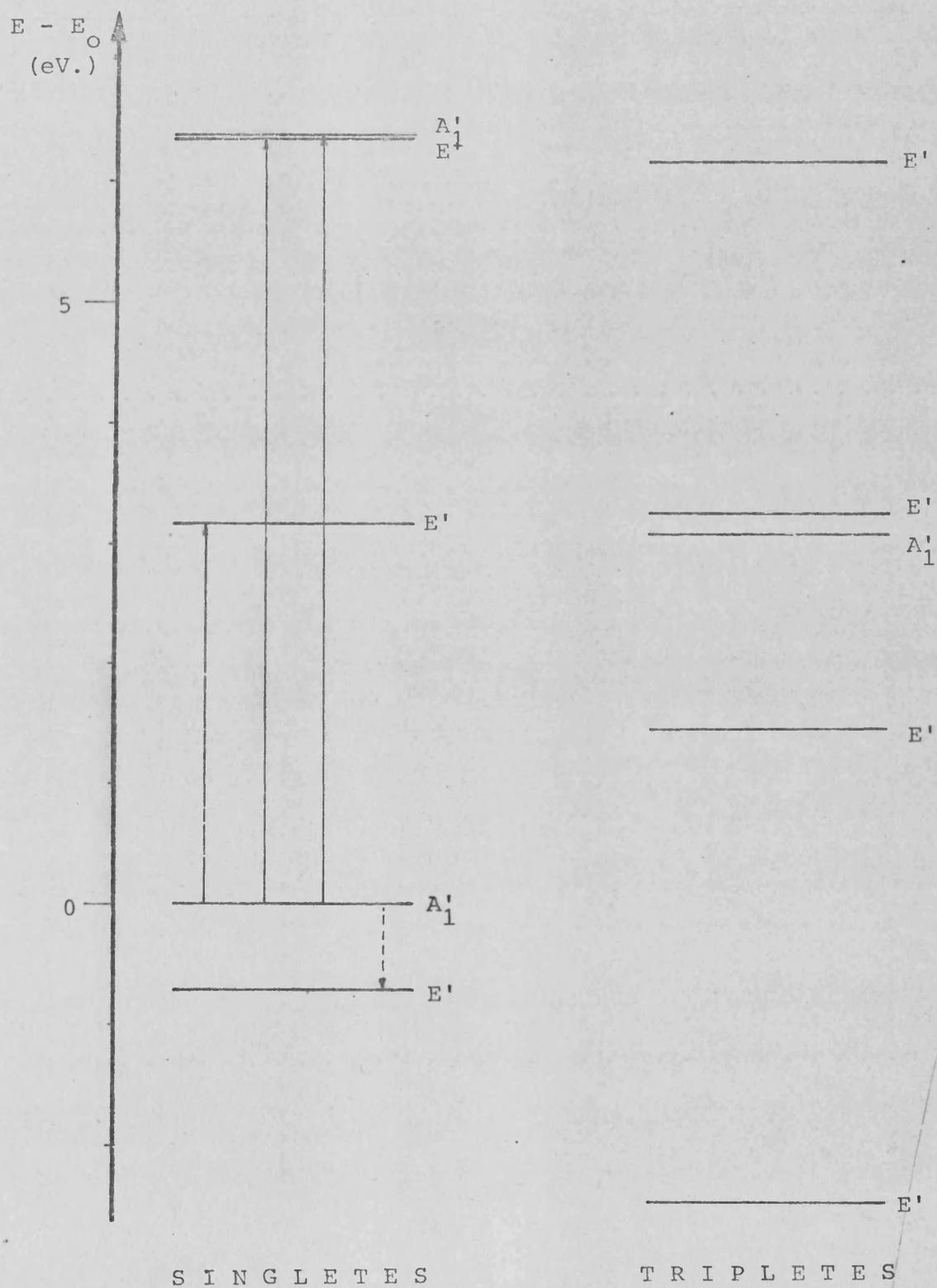


Figura 12.- Molécula de acetileno (III).

Estados excitados inferiores.

(simetría y planaridad) no podrá ser sintetizada.

Además, aunque el estado singlete calculado como fundamental hubiese sido el verdadero, o se excitase la molécula hasta alcanzar dicha configuración, la reactividad que poseería, sería realmente extraordinaria. Así, se deduce de la observación de la Tabla III.29 Existe una cesión de carga muy importante del átomo central a los de la periferia. El átomo central, 10, ha cedido 0.55 electrones a la periferia, queda enormemente empobrecido y es un centro de reactividad nucleófila excepcional. Además, los tres átomos adyacentes a dicho átomo central, acumulan sobre sí dicho exceso de carga, y aún aceptan carga eléctrica de los restantes ( $w_3 = -0.193$ ), con lo cual se convierten en centros potenciales de ataque electrófilo. Los elevados índices de reactividad restantes, confirman estos resultados obtenidos con las densidades de carga.

En resumen, pues, cualquier intento de síntesis debiera hacerse en ausencia de reactivos nucleófilos, electrófilos y radicalarios, es decir, sería altamente improbable.

Podemos afirmar que, los índices de reactividad calculados apoyan la conclusión obtenida por el estudio de los simples estados, acerca de la imposibilidad de síntesis de esta molécula.

Sin embargo, existen referencias acerca de la síntesis de un derivado de sustitución de la forma dímera de este compuesto, la del hexacloro-acepentileno por I. Torbjörn Jacobson<sup>(5)</sup>. Hecho éste que, en principio, puede venir en apoyo de una estructura de birradical para la molécula de Aceptileno.

Cabe deducir una última consecuencia de la consideración de la Tabla III.29, concretamente en lo que a órdenes de enlace se refiere. En la periferia, registramos un valor prácticamente constante de los órdenes de enlace (0.58), así como un valor muy bajo para

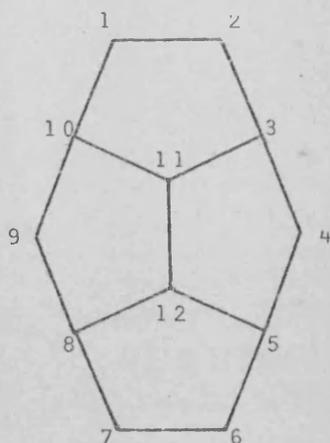
los tres enlaces centrales (0.33). Ello nos indica una deslocalización uniforme para toda la periferia y un marcado carácter de enlace simple para las tres uniones centrales. Si además consideramos que, puesto que en la periferia hay nueve átomos y que el átomo central le cede carga negativa a la periferia, observamos en este compuesto, una cierta tendencia a configurar un ciclo exterior, formado por los nueve átomos sobre los que tiende a situarse una nube de 10 electrones, quedando el átomo central como una perturbación a dicho ciclo, si bien, dada la, relativamente, elevada electronegatividad del átomo de carbono. Esta cesión de carga trae como consecuencia una inestabilización muy grande que se traducirá en una reactividad excesiva.

Con todo, se observa una cierta tendencia a configurar una estructura monocíclica con 10 electrones  $\pi$  ( $4 \times 2 + 2$ ), que satisfaría la regla de Huckel<sup>(6)</sup> para los compuestos aromáticos, pero que es inalcanzable por las excepcionales acumulaciones de carga a que conduce.

### 3.- Molécula de Piraceno (VI).

Son, particularmente, interesantes los resultados obtenidos para esta molécula. El análisis de la Tabla III.37, nos presenta una energía  $\pi$ -enlazante (-12.717 eV.), ya muy superior a las moléculas anteriormente consideradas. Además, esta energía  $\pi$ -enlazante, por electrón (1.06 eV.), es del orden de la que se obtiene para un doble enlace  $\pi$ , pudiendo establecerse que, al menos, en este caso la nube  $\pi$

estabilizará el conjunto molecular.



Existe, por el contrario, un valor excesivamente elevado para las energías de distorsión del esqueleto  $\sigma$ . Este valor desmesurado es consecuencia de la elevada distorsión que sufren los ángulos de enlace sobre las posiciones 3 y equivalentes, si para los átomos de carbono, situados en ellas, aceptamos una hibridación  $sp^2$ .

El efecto estabilizador de los electrones  $\pi$ , se verá, pues, contrarrestado por una elevada energía de distorsión. Sin embargo, si la hibridación correspondiente a los átomos 3 y equivalentes, fuese  $sp$ , en vez de  $sp^2$ , la energía de distorsión se vería considerablemente disminuída, si bien, se debilitarían algo los enlaces  $\sigma$  con los átomos centrales. Esta consideración en el cambio de hibridación apenas modificaría los resultados obtenidos en nuestro cálculo.

El efecto estabilizante de la deslocalización, se pone de

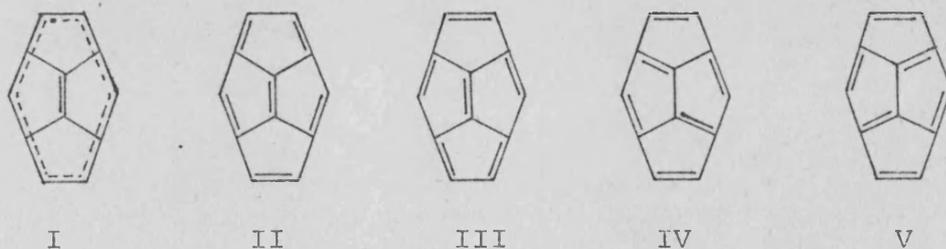


Figura 13.-Estructuras posibles para la molécula de piraceno.

manifiesto al considerar la energía de resonancia, (-1.552). Esta energía tiene un valor negativo, indicando con ello que la forma deslocalizada es más estable que cualquiera de las formas "clásicas" posibles para esta molécula. Ciertamente que esta energía de resonancia no es excesivamente elevada, pero contrasta con los valores obtenidos para anteriores compuestos, permitiéndonos decir de este compuesto que su estructura  $\pi$  estará deslocalizada.

La distribución de cargas en esta molécula es mucho más regular que en los dos casos anteriores. En ningún caso se producen excesos o defectos de carga que superen a 0.05 electrones sobre los átomos de la molécula. La reactividad de esta molécula, estará, pues, considerablemente disminuída frente al Pentaleno y Acepentileno.

Dado que los átomos 3 y equivalentes y los átomos centrales 11 y 12, están unidos a otros tres átomos de carbono y que los excesos o acumulaciones de carga sobre ellos no son excesivos, consideraremos que los ataques sobre dichas posiciones se encuentran en desventaja frente a los dirigidos sobre las restantes posiciones de la molécula.

Así, pues, el ataque electrófilo preferirá, casi exclusivamente, las posiciones 4 y 9, pues en ellas se produce la mayor acumulación de carga negativa (-0.051 e), a un resultado semejante conduce la consideración de los índices de reactividad de electrón-frontera, que asignan para dichas posiciones un valor bastante grande, es decir 0.545. La reactividad señalada por el índice de electrón frontera es muy superior a la que correspondería a la vista del valor, no muy grande, de su densidad de carga. Podemos decir, además, que las restantes posiciones son poco sensibles a ataques de tipo electrófilo, pues poseen un ligerísimo defecto de electrones, y los índices de reactividad restantes, son asimismo, bajos ( $IFE_1 = 0.112$ ).

El ataque nucleófilo, es poco probable en esta molécula, pues, los defectos de electrones son pequeños, caso de efectuarse, se preferirá la posición 1 y equivalentes ( $\omega_1 = +0.012$ ) como índice del defecto de electrones, así como en índice de electrón frontera ( $IFN_1 = 0.151$ ).

El ataque radicalario preferirá las posiciones 4 y 9, como indican los valores de  $F_r$  y de IFR (0.478 y 0.273, respectivamente), si bien, las posiciones 1 y equivalentes, también serán susceptibles de ataque, pues tienen índices de valencia libre, próximos, así como autopolarizabilidades del mismo orden.

Especial atención merecen los órdenes de enlace, (Tabla III.30). Todos los enlaces de la periferia, poseen órdenes de enlace semejantes, (0.623, 0.649 y 0.627) y, además, próximos a los valores de los enlaces que están completamente deslocalizados (0.666 en el benceno). Las uniones de la periferia con los átomos centrales, presentan un carácter de simple enlace prácticamente (0.167 es el valor del orden de enlace) y, por último, el enlace central, 11-12, es prácticamente un enlace doble, (orden, 0.931).

Estos valores nos están indicando que podemos considerar al Piraceno como un sistema de 10 electrones  $\pi$  perfectamente deslocalizado por su periferia, con un enlace central doble puro, prácticamente, enlazado con dicha periferia por uniones simples, prácticamente, configuración que, esquemáticamente, podemos representar por la fórmula I (fig. 13).

Desde el punto de vista de la teoría de la resonancia, las dos formas resonantes de mayor participación en la estructura molecular, serán, precisamente, las II y III (fig. 13).

Todos los resultados obtenidos, nos inclinan a concluir en que el Piraceno sería un sistema bastante estable, si no fuese por

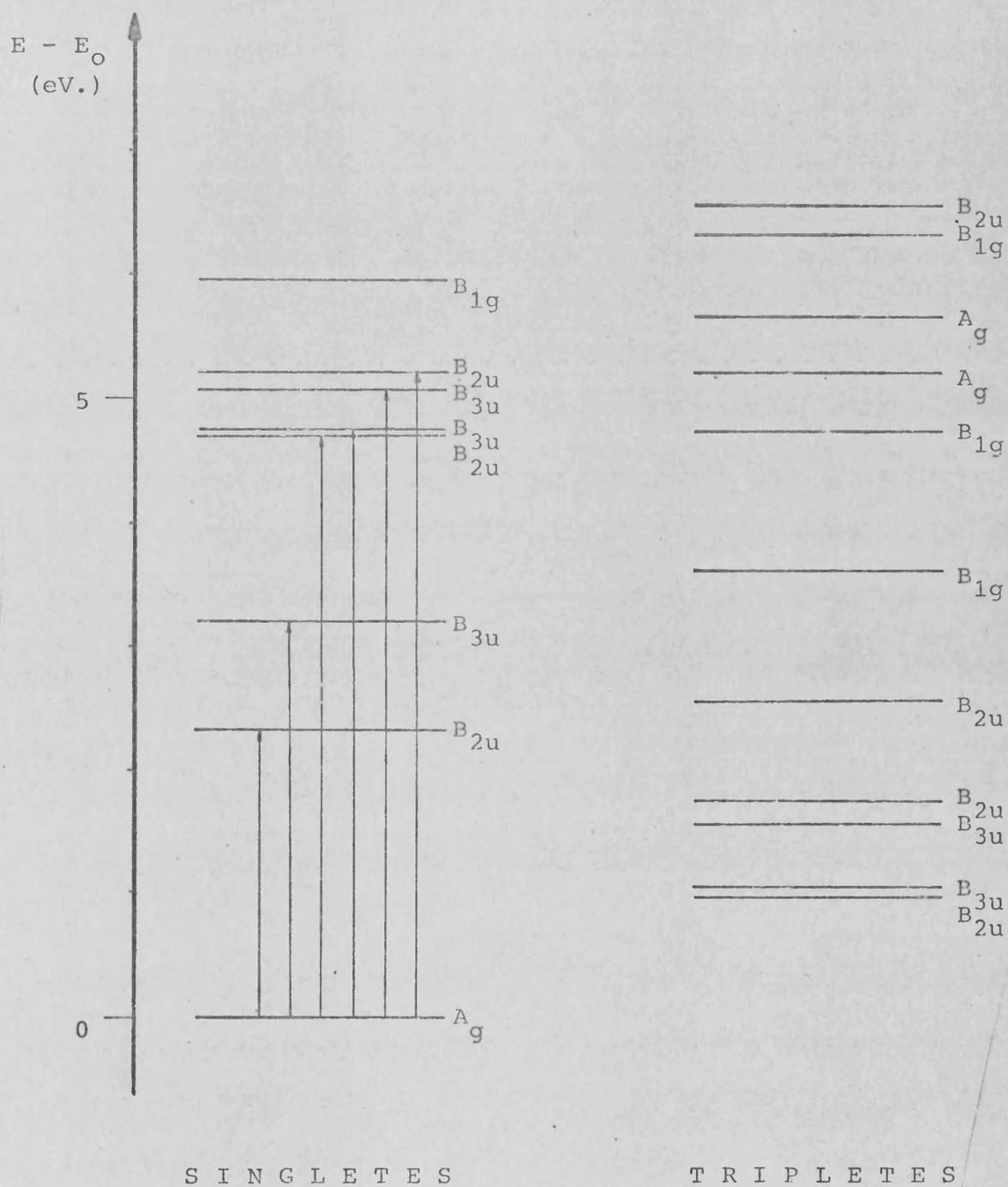


Figura 14.- Molécula de piraceno (VI).

Estados excitados inferiores.

la elevada energía de distorsión de sus ángulos de enlace. Si bien, este factor inestabilizante puede disminuirse drásticamente en el caso de aceptar para los átomos 3 y equivalentes, una hibridación  $sp$ .

La Tabla III.42, nos muestra un espectro U.V. de la molécula de Piraceno, en primera aproximación, con dos absorciones muy intensas en la zona de las 240  $m\mu$  (237 y 243) y en la de las 260  $m$  (260 y 264), una absorción de menor intensidad, en la zona U.V. inmediata al visible (388 $m\mu$ ), y una fuerte absorción en la zona del visible a 535 $m\mu$ , (fig. 14). El Piraceno será un compuesto fuertemente coloreado, con una tonalidad purpúreo-rojiza.

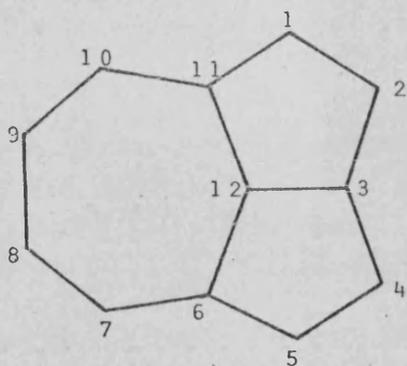
El sistema periférico de 10 electrones  $\pi$ , obediente a la regla de Huckel<sup>(6)</sup>, permitiría asignar un cierto carácter aromático a este compuesto, del que podría intentarse su síntesis.

#### 4.- Molécula de Aceazulileno (V).

El cálculo ha puesto de manifiesto que en la molécula de aceazulileno pueden distinguirse dos regiones perfectamente diferenciadas. Por una parte, el grupo formado por los dos anillos pentagonales condensados, y, por otro, el grupo de cuatro átomos de carbono, que cierra el heptaciclo sobre aquellos.

La consideración de los órdenes de enlace (Tabla III.31), nos lleva a considerar una estructura muy regular para el sistema heptacíclico, concretamente, en lo que a su parte externa se refiere, pues, los órdenes de enlace correspondientes a las uniones 6-7, 7-8, 8-9 y equivalentes poseen valores semejantes, y próximos al va

lor correspondiente a la deslocalización perfecta, respectivamente, 0.683, 0.608 y 0.690. Podemos hablar, por tanto, de una deslocalización



ción casi perfecta, para la nube electrónica  $\pi$  en la región que comprende los átomos, del 6 al 11. Esta deslocalización significará estabilidad, y, en cierto modo, un carácter aromático para esta región molecular. Esta conclusión se ve apoyada por la uniformidad de comportamiento de los átomos de esta región, frente a ataques de tipo electrófilo, los cuatro átomos, 7, 8, 9 y 10, poseen un defecto de carga muy semejante ( $\omega_7 = 0.023$ ,  $\omega_8 = 0.022$ ). Los índices de valencia libre, así como los de electrón frontera, predicen una escasísima reactividad de estos átomos frente a ataques electrófilos y, además, muy semejante en todos ellos. Únicamente el ataque nucleófilo parece preferir las posiciones 8 y 9 a las 7 y 10, como así se desprende del superior valor del índice de electrón frontera en esta posición ( $IFN_8 = 0.256$ ,  $IFN_7 = 0.063$ ).

Por el contrario, en el sistema de pentaciclos, se observa el fenómeno opuesto. La nube electrónica  $\pi$  se encuentra mucho más locálizada, concretamente, las uniones 1-2 y 4-5 se aproximan mucho a una estructura de doble enlace ( $p_{1-2} = 0.829$ ), y algo semejante, aunque en menor grado, ocurre para el enlace 3-12. Las restantes uniones tienen órdenes de enlace bajos, lo que es síntoma de escasa contribu

ción  $\pi$  a su unión.

El sistema pentalénico, atrae hacia sí, electrones  $\pi$  del heptaciclo como se aprecia de la consideración de las densidades de carga, así como del momento dipolar ( $\mu = 1.860$  Debyes), que indica que hay un desplazamiento de carga negativa hacia los anillos pentagonales. Algo semejante a lo que sucede en el azuleno, si bien no puede hablarse de una transferencia de carga, sino de una simple polarización de la nube  $\pi$  hacia dicha región.

Esta polarización de carga eléctrica tiene su importancia a la hora de observar la reactividad de esta molécula. En el estudio de la reactividad no tenemos en cuenta las posiciones centrales, 3, 6, 11 y 12, pues, estando enlazados dichos átomos ya con otros tres, una reacción sobre ellos, supondría una eliminación de la conjugación con pérdida de la planaridad y ruptura de la estructura molecular, por otra parte, el impedimento estérico que presentan dichas posiciones frente a cualquier tipo de ataque, disminuye su capacidad para reaccionar.

Las posiciones favorecidas para las reacciones de sustitución electrófila son, (Tabla III.31), las 1 y 5, como se pone de manifiesto tanto por el valor considerable de la carga eléctrica ( $\omega_1 = -0.107$ ), como por el valor relativamente importante del índice de electrón frontera ( $IFE_1 = 0.331$ ). Por ejemplo, una reacción de acetilación con anhídrido acético, se produciría sobre 1, y así se observa en la molécula de azuleno (7) (8). De un modo semejante, una reacción de nitración preferiría dicha posición.

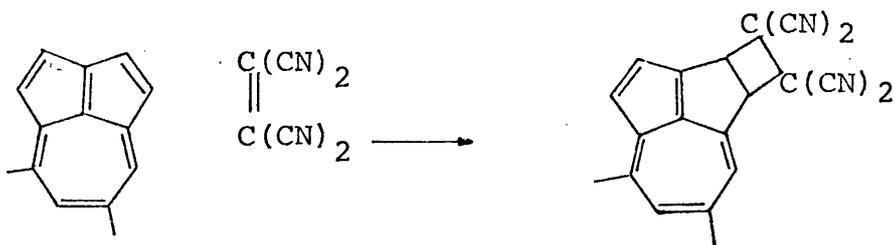
La posición más pobre en electrones es, sin embargo, la posición 2 (y 4) ( $\omega_2 = 0.064$ ). A ella corresponde también el mayor índice de electrón frontera nucleófilo, por lo que sobre dicha posición se preferirán los ataques nucleófilos. También existirá posibilidad de un ataque de este tipo sobre las posiciones 8 y 9. No se

posee ninguna evidencia en este sentido que confirme nuestra observación.

El ataque radicalario preferirá las posiciones 1 y 5, pues, si bien su índice de valencia libre es ligeramente inferior al de la posición 2, el índice de electrón frontera es superior. A título comparativo, la molécula de azuleno presenta una reacción de sustitución radicalaria al hacerlo reaccionar con nitrosoacetanilida, sustituyéndose un radical fenilo en una posición equivalente.

La Tabla III.31, nos está indicando que esta molécula presenta una distribución de carga irregular, con acumulaciones sobre algunos átomos y defectos en otras posiciones. Concretamente, existen defectos de carga en las posiciones 2, 6, 7, 8 y equivalentes. A la larga, este hecho supone inestabilidad molecular, por lo cual, para estabilizar el sistema sería conveniente situar sobre dichas posiciones grupos dadores de electrones, que contrarrestasen aquel defecto. Precisamente los derivados del aceazulileno que han podido sintetizarse, contienen grupos dadores sobre algunas de las posiciones 2, 7 y 8, así, se ha sintetizado el: 7,9-dimetil aceazulileno<sup>(9)</sup>, el 2,7,9-trimetil aceazulileno<sup>(10)</sup>, y el 2 fenil,7,9 dimetil aceazulileno<sup>(10)</sup>. Posiblemente, de no existir estos sustituyentes, el sistema no sería suficientemente estable como para ser sintetizado. Este hecho experimental está, pues, en perfecto acuerdo con nuestros resultados.

Ya indicamos al comenzar el estudio de esta molécula que, sobre las uniones 1-2 y 4-5, se presentaba un marcado carácter de doble enlace; en efecto, la experiencia pone de manifiesto este hecho produciéndose diferentes reacciones típicas de un enlace doble, así, Hafner y Schneider<sup>(11)</sup> describen una reacción de apertura de enlace doble, al hacer reaccionar 7,9 dimetil aceazulileno con tetraciano-etileno:



Reacciones semejantes han sido descritas por el grupo de Hafner<sup>(12) (13)</sup>, todas ellas sobre derivados del aceazulileno. En principio, estas reacciones se verán favorecidas, además, por el hecho de que la apertura de un doble enlace (1-2) conduce como resultado a una molécula en la que se define el grupo azulénico. Nuestras conclusiones acerca de la reactividad y estabilidad de este compuesto, están en perfecto acuerdo con los hechos que la experiencia va poniendo de manifiesto.

El estudio de las propiedades energéticas (Tabla III.38), de este compuesto, viene también a indicarnos que, la estructura de este compuesto no estará perfectamente deslocalizada. En efecto, el valor de la energía  $\pi$  enlazante es bajo (-7.687), y el correspondiente por electrón es muy pequeño (-0.641). Si a ello unimos el hecho de que el valor de la energía de resonancia, (+3.691) nos indique que se prefiere una estructura localizada (como las I), si bien, de todo lo expuesto anteriormente, podemos deducir que, en realidad, será más probable una estructura del tipo (III), (fig. 15)

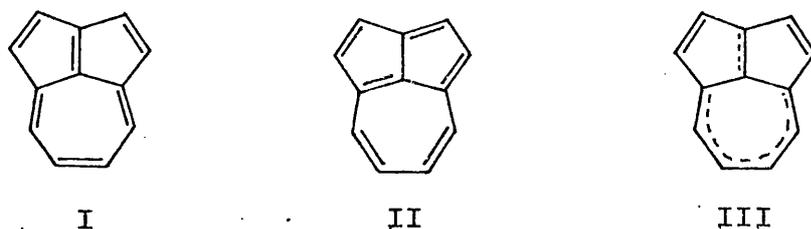


Figura 15.- Fórmulas del aceazulileno.

En la Tabla III.43 se escriben los diferentes estados excitados calculados para esta molécula. Estos estados excitados han sido calculados de un modo aproximado y, por tanto, su concordancia con la experiencia no será muy buena. Por otra parte, los espectros U.V. conocidos han sido medidos sobre sustituyentes, con lo que, el efecto de éstos modificará su estructura. En todo caso, estos espectros experimentales, muestran una estructura común<sup>(9)</sup> <sup>(11)</sup>: una absorción a longitudes de onda grandes (670-740  $m\mu$ ), una banda poco intensa a unos 470  $m\mu$ , varias bandas comprendidas entre 320 y 380  $m\mu$  y finalmente una absorción muy intensa a 263  $m\mu$ .

El espectro que hemos obtenido en nuestro cálculo, es realmente diferente del de estos derivados y comprende energías de transición superiores, si bien, la estructura de los estados excitados que hemos obtenido (fig. 16) guarda una cierta relación con la que se deduce de la experiencia. Obtenemos nosotros un estado excitado muy próximo al fundamental para el que corresponde una longitud de onda de excitación muy grande (609  $m\mu$ ), y luego, a considerable distancia de este estado, aparece el segundo (298  $m\mu$ ).

Tanto la experiencia como nuestro cálculo, ponen de manifiesto la existencia de un primer estado excitado muy próximo al fundamental, en energía, con un siguiente estado excitado a una energía muy superior. Este hecho permite explicar, satisfactoriamente, el fenómeno de la fluorescencia anómala, observado por Dhingra y Poole<sup>(14)</sup>.

Al efectuar la excitación del 2-fenil, 7,9-dimetil aceazulileno, con radiación de  $\lambda = 366 m\mu$ , estos autores observaron que este compuesto emitía luz, por un proceso de fluorescencia, aproximadamente a unos 500  $m\mu$ , es decir ¡a una frecuencia superior a la correspondiente a la primera excitación (740  $m\mu$ )!, contraviniendo así



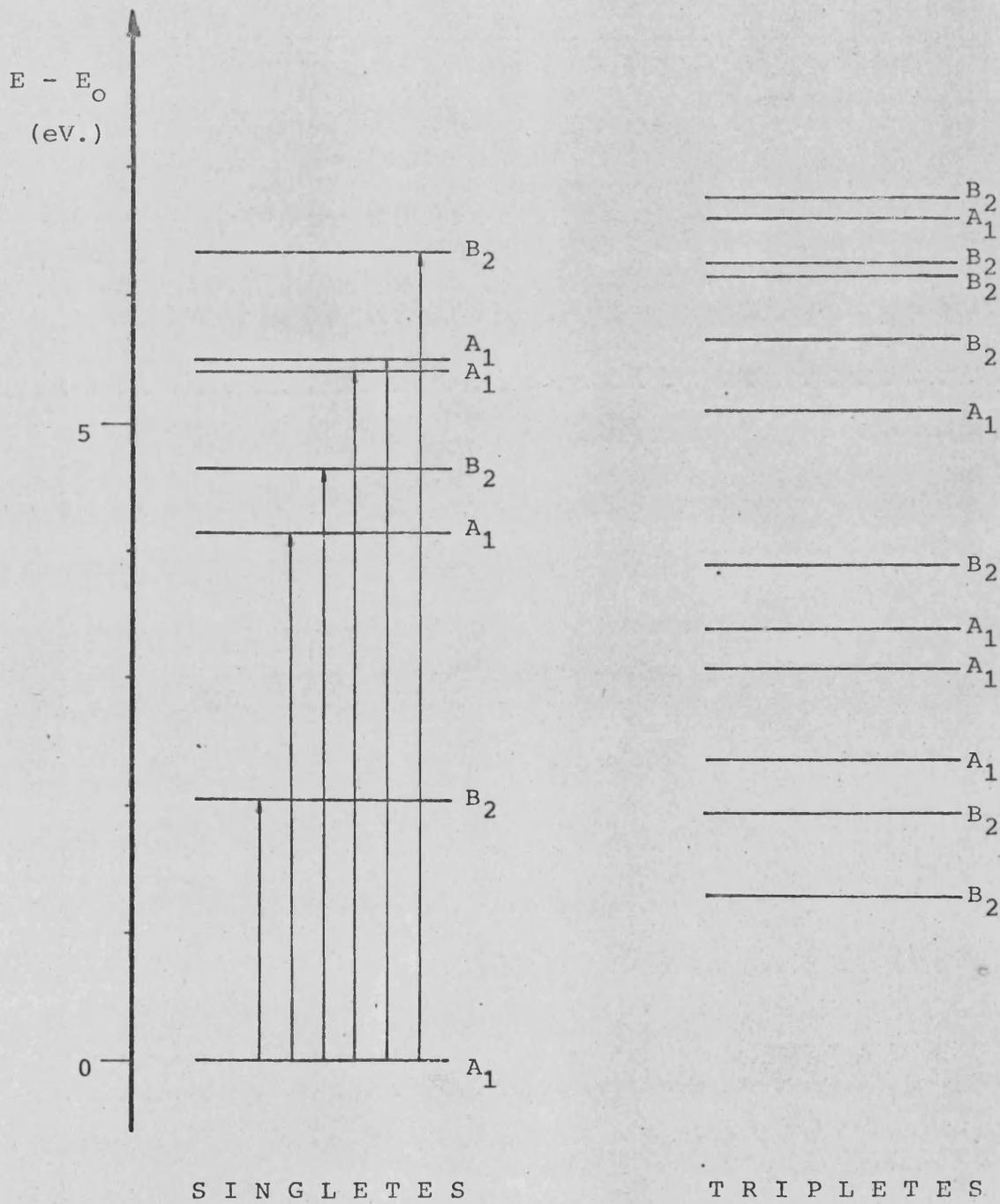


Figura 16.- Molécula de aceazulileno (V).

Estados excitados inferiores.

la regla de Kasha<sup>(15)</sup>, que establece que "el nivel emisor debe ser el más bajo de la multiplicidad correspondiente", es decir que debiera esperarse fluorescencia a una longitud de onda superior a 740 m $\mu$ , como consecuencia de la desexcitación del primer nivel excitado fundamental, cuando lo que en realidad se observa es una desexcitación del segundo nivel excitado, al fundamental.

La razón de esta anomalía puede explicarse, dada la escasa diferencia de energía entre el nivel fundamental y el primer excitado, diferencia que se deduce tanto de la experiencia, como de nuestros cálculos.

Dado que ambos niveles,  $S_0$  y  $S_1$  están muy próximos (fig. 17) puede suceder que sus superficies de energía potencial se entrecrucen, con lo cual, una vez producida la excitación  $S_0 + S_1$ , es posible que la molécula se desexcite, mediante una transición no radiativa (punto N), reintegrándose al estado fundamental, si bien, con un exceso de energía vibratoria, razón por la cual no se observa la fluorescencia normal.

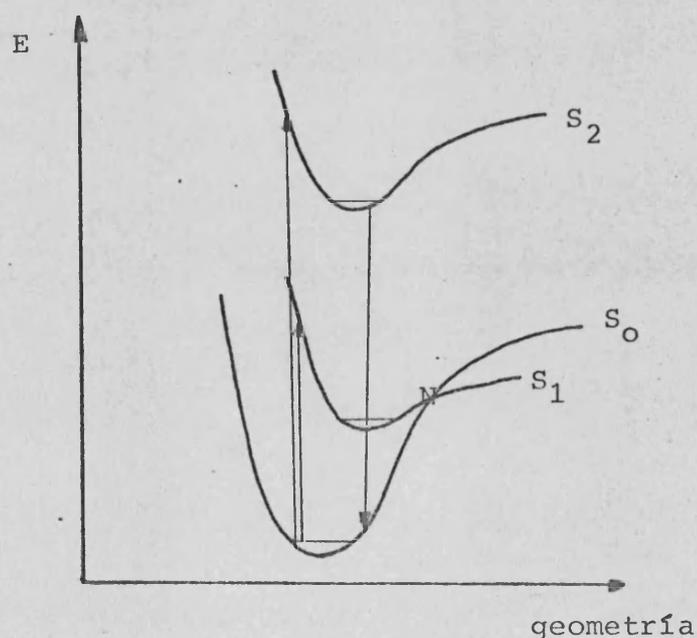
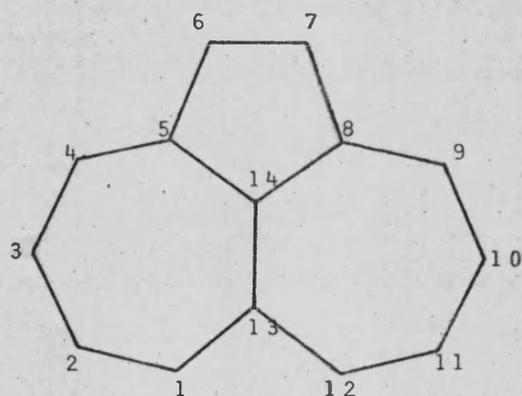


Figura 17.- Fluorescencia anómala.

Como quiera que el segundo estado excitado,  $S_2$ , posee una energía muy superior, no es posible este entrecruzamiento, y la desexcitación conducirá, necesariamente, a la emisión fluorescente, que por contravenir la regla de Kasha, recibe el apelativo de anómala. Este compuesto presenta una distribución de este tipo en sus estados excitados, por lo que el fenómeno descrito puede explicarse de este modo.

#### 5.- Molécula de Aceheptileno (VII).

La observación de los órdenes de enlace (Tabla III.32), también pone de manifiesto en esta molécula, la existencia de dos regiones de características bien diferenciadas. Por una parte, tene

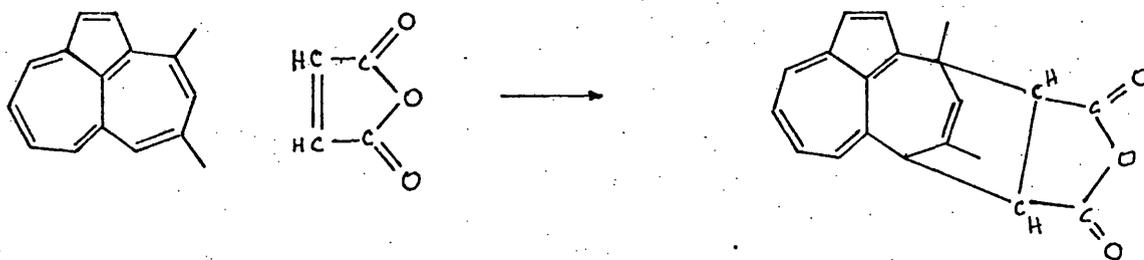


mos el sistema formado por la periferia de los heptaciclos. Aquí se aprecia la aparición de dos sistemas simétricos en los que aparece una localización considerable de la nube  $\pi$ , pues los órdenes de enlace de las uniones 1-2, ( $p = 0.809$ ) y 3-4 ( $p = 0.793$ ), así como el de

la unión intermedia, 2-3 ( $p = 0.468$ ) nos indican estructuras de dobles enlaces alternados, es decir, una estructura típica de un dieno 1,3.

Es, por el contrario, la región pentagonal la que presenta una mayor deslocalización de su nube electrónica  $\pi$ . Los tres enlaces exteriores del pentágono poseen órdenes de enlace próximos ( $p_{5-6} = 0.635$ ,  $p_{6-7} = 0.667$ ), así como el de la unión central ( $p_{13-14} = 0.667$ ). Se ha invertido en esta molécula la situación observada para el aceazulileno, el aceheptileno localiza la nube  $\pi$  sobre los heptaciclos, mientras que la deslocaliza en el anillo pentagonal.

La existencia en los heptaciclos de estructuras semejantes a la de un 1-3 dieno, deberá ponerse de manifiesto por reacciones de adición del tipo de Diels Alder, al atacar esta molécula por dienófilos, tales como el anhídrido maléico, tetraciano-etileno, etc., sobre las posiciones 1-4 y 9-12, formándose como resultado un enlace doble en la unión 2-3 (ó 10-11). Y, en efecto, reacciones de este tipo han sido descritas por Hafner<sup>(9)</sup> (10), con un resultado totalmente concordante con nuestro cálculo:



La observación de los índices de reactividad (Tabla III.32) nos muestra una distribución de cargas poco uniforme; se producen acumulaciones de carga negativa sobre algunas posiciones, y defectos de cierta importancia sobre otras, concretamente las ocupadas por los átomos 2 y 4 y equivalentes, así como en los dos átomos centrales 13 y 14

Es obvio, que la existencia de grupos dadores de electrones sobre estas posiciones deberán estabilizar la estructura molecular y, en efecto, todos los derivados de este compuesto que han sido sintetizados poseen grupos dadores sobre las posiciones 2, 4 y equivalentes, bien en todas, o en algunas de ellas. Así, se conoce el 2,4 dimetil aceheptileno<sup>(9)</sup>; el 2,4 dimetil,11 fenil,9 dimetil-amino-aceheptileno<sup>(10)</sup>; el 2,4,11 trimetil aceheptileno<sup>(17)</sup> y el 2,4,9,11 tetrametil-aceheptileno<sup>(18)</sup>, entre otros.

Asimismo, en este compuesto se registra tambien una cesión de carga hacia el pentaciclo, como así lo indica el momento dipolar ( $\mu = 1.559$  Debyes), ciertamente menor que en el caso del aceazulileno, si bien en este caso, casi toda la carga eléctrica es cedida por los átomos centrales 13 y 14.

La poca uniformidad en la distribución de carga, traerá como consecuencia una gran reactividad para esta molécula. Las posiciones preferidas para un ataque electrófilo, salvando las posiciones en que los átomos de carbono se encuentran ya enlazados con otros tres son, por este orden, las 3, 1 y 6 y sus equivalentes, según nuestro cálculo, pues tal es la ordenación de las cargas netas (-0.073, -0.062 y -0.046) y de los índices de electrón frontera (0.278, 0.179 y 0.141) en dichas posiciones. Sin embargo, en la experiencia aparecen descritas, fundamentalmente, reacciones sobre la posición 6<sup>(17)</sup> y no sobre las posiciones 1 y 3.

El que las reacciones de sustitución no se efectúen sobre la posición 1 es explicable por el impedimento estérico que puede presentar el anillo adyacente. Sin embargo, es difícil explicar el que no se produzcan sustituciones en 3, pues resulta la posición más favorable según el cálculo. Esta discrepancia puede deberse, posiblemente, al hecho de que, dado que las experiencias se han efectua-

do siempre con derivados de este compuesto, y no con la molécula sin sustituir. El efecto de estos sustituyentes podrá modificar la distribución de carga eléctrica sobre el conjunto de la molécula, pasando la posición 6 a ser más favorecida.

Se han descrito diferentes reacciones de sustitución electrofílica sobre la posición 6, como la de acetilación con anhídrido acético, sobre el 2,4 dimetil aceheptileno por Hafner<sup>(17)</sup>.

Sin embargo, la reacción de protonación del 2,4,9,11 aceheptileno, en la que se pone de manifiesto su carácter básico, con ácido trifluoroacético<sup>(19)</sup>, se produce sobre las posiciones 3 y 1, si la temperatura es superior a  $-15^{\circ}\text{C}$ , mientras que por debajo de esta temperatura se protona en 6, si bien, al elevar la temperatura el catión protonado en 6, se transforma, inmediatamente, en una mezcla equimolecular de derivado protonado en 3, y protonado en 1 (fig. 18)

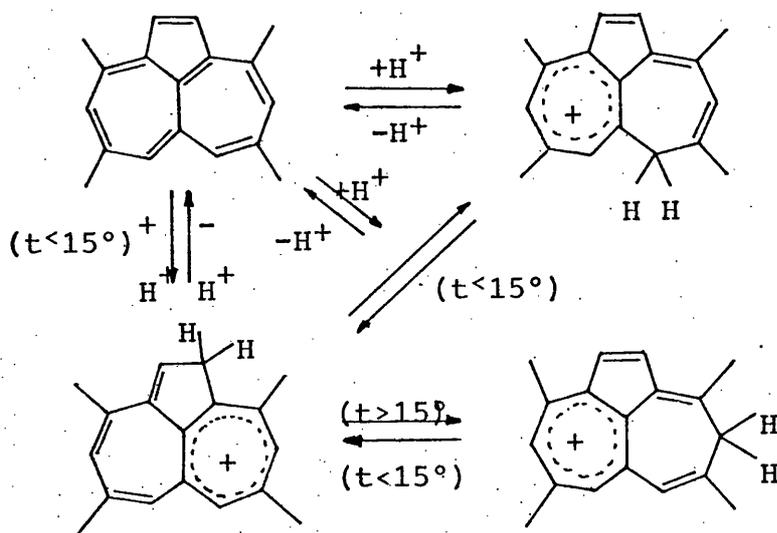


Figura 18.- Protonación del 2,4,9,11 tetrametilaceheptileno

Evidenciando una mayor estabilidad termodinámica para los

cationes protonados en 3 y en 1. El estudio de la reactividad frente

a agresivos electrófilos de este compuesto, precisará para su realización, de la consideración, además de los índices estáticos calculados en nuestro trabajo, de otros factores dinámicos, tales como la energía de localización, e incluso, se verá afectado sensiblemente, por la clase y tamaño del agresivo, así como por las condiciones de realización de la experiencia, pues la consideración parcial de sólo algunos factores conduce a situaciones ambiguas o difíciles de explicar, como la anteriormente expuesta.

El acuerdo con la experiencia es, sin embargo, muy satisfactorio en las reacciones con agresivos nucleófilos. Las posiciones preferidas según el cálculo, son la 4 y 9 y la 2 y 11, (Tabla III.32). La experiencia señala como posición preferida para este tipo de ataque la 4, en reacciones de hidrogenación con  $\text{LiAlH}_4$ , o de metilación con  $\text{CH}_3\text{Li}$  <sup>(17)</sup>.

El ataque radicalario preferirá, según el cálculo, las posiciones 1, 2 y 4, pues poseen los índices de valencia libre superiores. Según los índices de electrón frontera, la ordenación es 2,4,1, pero los valores correspondientes a todos estos índices son semejantes, por lo que a la hora de determinar cuál de todas ellas se prefiere, habrá que tener en cuenta otros factores, como son los impedimentos estéricos y el tamaño del atacante, factores respecto a los cuales se encuentra en desventaja la posición 1 frente a las 2 y 4.

Dado que ha podido sintetizarse este compuesto (o al menos derivados sencillos de sustitución), cabe pensar que la estabilización debida a la nube  $\pi$  debe ser apreciable. En efecto, la energía  $\pi$  enlazante es considerable, (-17.965 eV.), incluso la energía específica por electrón, es también apreciable, (-1.283 eV). Si a esto, unimos el hecho de que, la energía de distorsión del esqueleto  $\sigma$  es

pequeña ( $2.671 + 1.991$  eV.), concluiremos en que el Aceheptileno es un sistema termodinámicamente estable. En él, además, es apreciable la deslocalización de la nube  $\pi$ , pues posee una energía de resonancia negativa ( $-4.422$  eV.). No obstante, nuestro estudio de los órdenes de enlace ha puesto de manifiesto que existen zonas con una localización relativa, por lo que, aún cuando podemos concluir que estará más deslocalizada que el aceazulileno, y por tanto será más aromático, la deslocalización se reduce al pentágono y algo a la unión central. Podíamos aceptar una estructura de tipo fulvaleno, con dos sistemas de dobles enlaces conjugados adyacentes (I) (fig. 19)

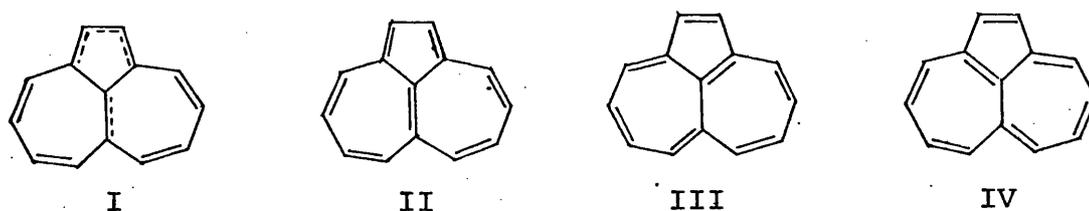


Figura 19.- Formas de la molécula de Aceheptileno.

Desde el punto de vista de la resonancia química, podría representarse como el resultado de la contribución de las formas II, III y IV, con una superior contribución de la primera de ellas.

El espectro experimental observado para la mayoría de los derivados de este compuesto, presenta una zona de absorción débil, que comprende, según casos, radiaciones que van de  $800$  a  $1000$   $m\mu$ , otra región de absorción muy intensa, con diversas absorciones entre unos  $370$  y  $450$   $m\mu$ , y, en algunos de ellos absorciones a unos  $300$   $m\mu$ . La molécula, pues, estará coloreada. El espectro obtenido en nuestros cálculos es demasiado energético (Tabla III.44), (fig. 20) y, obviamente, no se ajusta a la experiencia con diversos derivados.

Sin embargo, tanto la experiencia como el cálculo, ponen

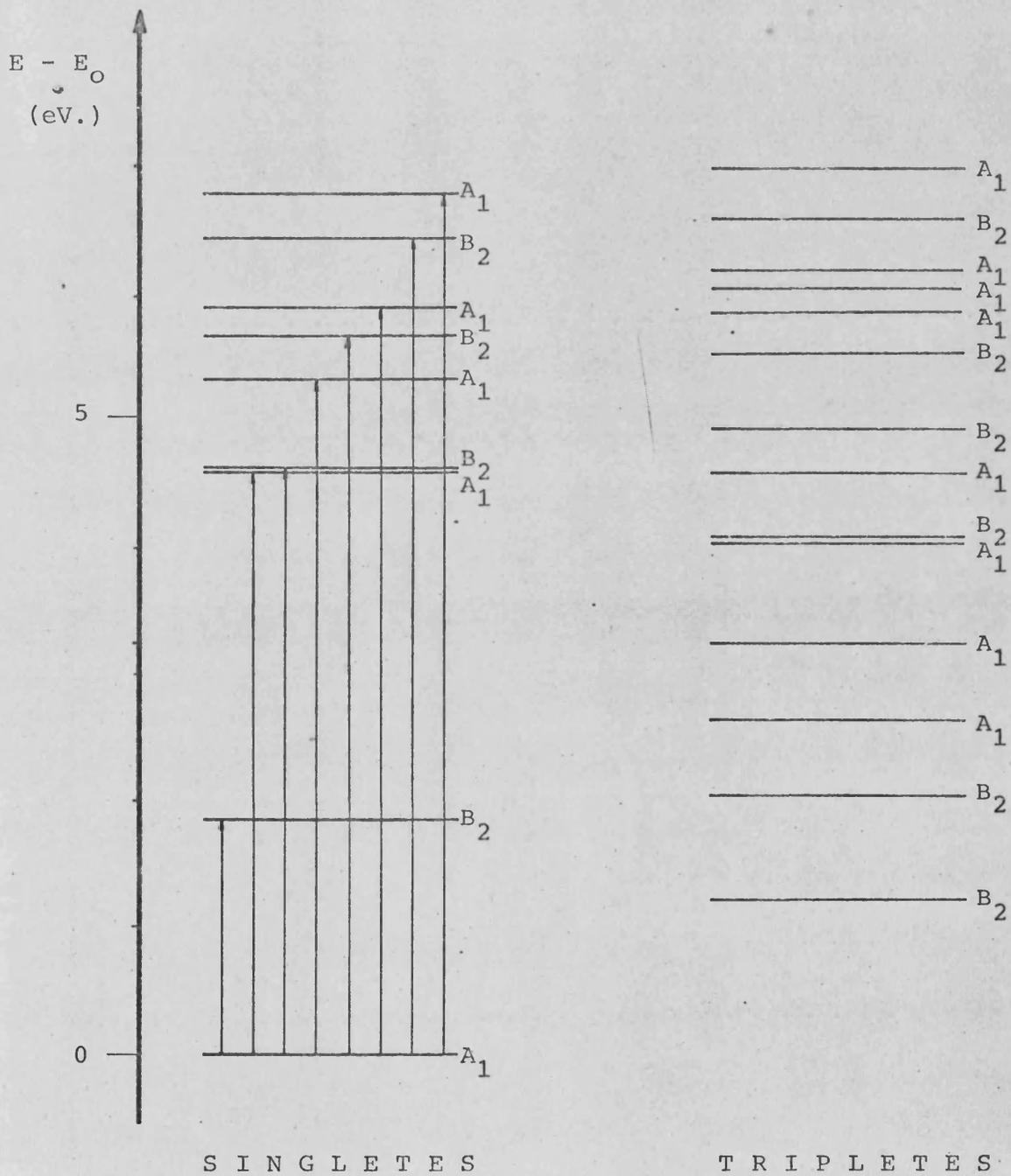


Figura 20.- Molécula de acehtileno (VII).

Estados excitados inferiores.

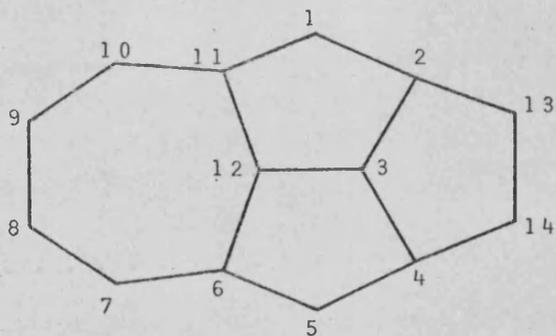
de manifiesto la existencia de un primer estado excitado de energía muy baja, (sólo a 673  $m\mu$ ) en nuestro cálculo, mientras que el segundo estado excitado aparece a una energía muy superior. Esta situación, totalmente semejante a la observada con el aceazulileno, nos va a indicar que el Aceheptileno dará lugar al fenómeno de la fluorescencia anómala. En efecto, Dhingra y Poole<sup>(14)</sup>, han observado este fenómeno en el 2,4 dimetil aceheptileno. Este compuesto absorbe a radiaciones de longitud de onda superior a los 890  $m\mu$ . Sin embargo, al iluminarlo con la luz de 366  $m\mu$ , emite fluorescencia a unos 490  $m\mu$ . Un resultado semejante ha sido obtenido por Eaton y colaboradores<sup>(20)</sup>

#### 6.- Molécula de Pentaleno-Azuleno (VIII).

El primer hecho que pone de manifiesto la observación de los órdenes de enlace de esta molécula (Tabla III.33) es la escasa deslocalización de la nube  $\pi$ . Ordenes de enlace elevados alternan con otros de valores pequeños. El enlace 13-14 tiene, prácticamente, el carácter de doble ( $p = 0.937$ ) y las uniones 1-2, tienen, asimismo, un elevado carácter de doble enlace ( $p = 0.833$ ). Incluso en el heptaciclo aparece la nube  $\pi$  bastante localizada, sobre todo si la comparamos con la distribución en el aceazulileno. El Pentaleno-Azuleno presenta una mayor alternancia con índices de enlace ( $p_{6-7} = 0.723$ ,  $p_{7-8} = 0.545$ ,  $p_{8-9} = 0.743$ ) mucho más diferentes entre sí que lo eran en el caso del aceazulileno.

La consecuencia inmediata de estos hechos será, en primer

lugar, una reactividad típica de doble enlace para la unión 13-14, y un comportamiento de tipo dieno que se irá acentuando sobre el heptaciclo.



Considerando este compuesto con referencia al aceazulileno, podemos apreciar que el principal efecto de los dos átomos adicionales (13 y 14) ha sido una mayor localización de la nube  $\pi$ , con las consecuencias que de hecho cabe deducir.

Observando los valores de las cargas netas y del momento dipolar ( $\mu = 1.458$  Debyes), (Tabla III.33), puede apreciarse un desplazamiento de carga del heptaciclo, concretamente de su periferia hacia el grupo pentalénico central, quedando el enlace 13-14, sin acumular ni perder carga eléctrica. Con ello, podemos confirmar el hecho general que vamos observando en todos los compuestos estudiados, de un desplazamiento de carga de los hepta a los pentaciclos.

El ataque electrófilo preferirá las posiciones 1, y posteriormente, la 13. Debe recordarse, que también en el Pentaleno era más sensible a este tipo de ataque. En realidad, la posición 1, será, exclusivamente, aquella en que se podrá efectuar el ataque ( $\omega_1 = -0.072$  IFE<sub>1</sub> = 0.308), pues la posición 13, no tiene, prácticamente, exceso

de carga, siendo nulo su índice de electrón frontera para ataque electrófilo. Si el atacante es pequeño en tamaño, puede incluso aceptarse un ataque de este tipo sobre la posición 12, preferentemente, dado el elevado valor de su carga neta (-0.156), si bien, el ataque se verá dificultado por la posición central de este átomo.

La región en la que no cabe esperar que se produzca un ataque de este tipo, será la que comprende a los átomos exteriores del heptaciclo, pues en todos ellos, existe defecto de carga eléctrica. Por esta razón, y al igual que ocurría con el aceazulileno, la sustitución de grupos dadores sobre las posiciones 7, 8, 9 y 10, estabilizará el conjunto molecular.

El ataque nucleófilo preferirá las posiciones antedichas, de 7 a 10, dado el defecto de electrones que manifiestan ( $\omega_7 = +0.026$ ,  $\omega_8 = +0.015$ ); si bien los valores de los índices de electrón frontera indican una ligera preferencia de las posiciones 8 y 9 sobre las 7 y 10 ( $IFN_7 = 0.094$ ,  $IFN_8 = 0.198$ ). Deberá tenerse en cuenta para este tipo de ataque la posición 2, pues si bien el átomo de carbono allí situado está enlazado con otros tres, la distorsión en los ángulos de enlace, hace que su defecto de carga ( $\omega_2 = +0.055$ ) quede al descubierto frente a los atacantes.

El ataque radicalario se dirigirá, preferentemente sobre las posiciones 1 y 13 (y equivalentes), como indican sus índices de valencia libre ( $F_1 = 0.553$ ,  $F_{13} = 0.550$ ), si bien, tanto el índice de electrón frontera como la autopolarizabilidad señalan una ligera preferencia por la posición 1.

Con respecto al aceazulileno (V), el pentaleno-azuleno ha disminuido su reactividad frente a ataques electrófilos, si bien, la ha visto considerablemente aumentada frente a ataques nucleófilos, como puede deducirse de la comparación de las tablas III.31 y 33.

La observación de las magnitudes energéticas correspondientes a esta molécula (Tabla III.38), nos indica el hecho de la escasa estabilización producida por la nube  $\pi$  en el conjunto molecular. Sólomente se obtiene una energía  $\pi$ -enlazante de  $-6.576$  eV, que se traduce en sólo  $-0.470$  eV por electrón. Todo ello unido a una fuerte energía de distorsión del esqueleto  $\sigma$  ( $2.797 + 9.358$  eV), hace pensar que una estructura deslocalizada contribuye muy poco a la estabilización de esta molécula, haciendo, de este modo, muy problemática su existencia.

Simultáneamente, el hecho de que, para una estructura localizada se estime una energía bastante inferior ( $E_R = 7.092$  eV), nos inclina a pensar que el pentaleno-azuleno, en el caso de que pudiera sintetizarse, adquiriría (a la vista de los órdenes de enlace) una estructura que, prácticamente, responderá a la fórmula I (figura 21) de las propuestas para esta molécula, con una deslocalización muy pequeña que, según la teoría de la resonancia, podría cifrarse en una pequeña participación de las fórmulas II y III.

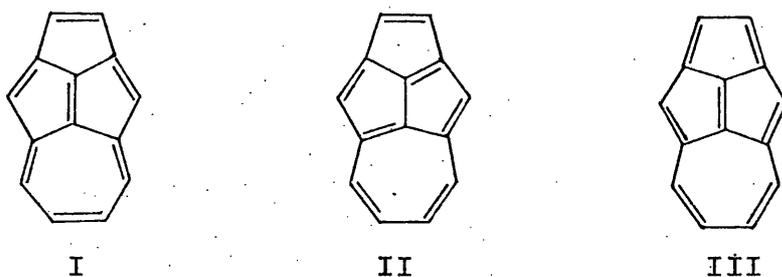


Figura 21.- Formas de la molécula de pentaleno-azuleno.

Ni los órdenes de enlace, ni la energía  $\pi$ -enlazante abogan por una estructura periférica deslocalizada. La periferia sólo contiene 12 electrones  $\pi$ , y sería preciso que aceptase dos electrones de (o los cediese al) enlace central para que se cumpliera la regla de Huckel, hecho que no sucede.

La consideración de los estados excitados (Tabla III.45 y

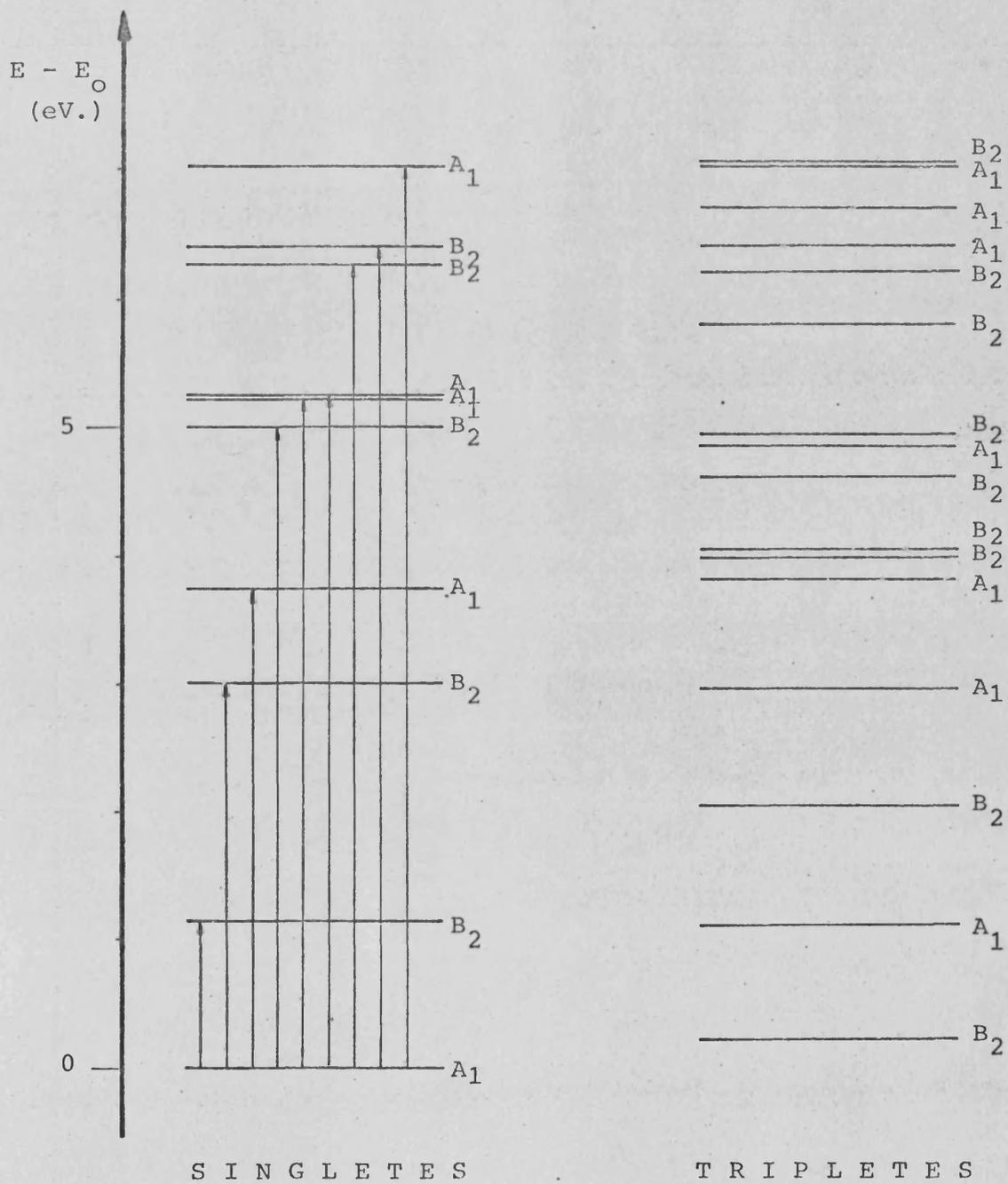


Figura 22.- Molécula de pentaleno-azuleno (VIII)  
Estados excitados inferiores.

figura 22), nos permite observar, inmediatamente, la existencia de un primer estado excitado bajísimo, a sólo 1.14 eV del fundamental, tras el cual aparece el segundo nivel excitado a una energía muy superior. Se repite en este compuesto la situación que provoca la aparición de la fluorescencia anómala, de un modo semejante a como sucedía en el aceazulileno (V) y aceheptileno (VII).

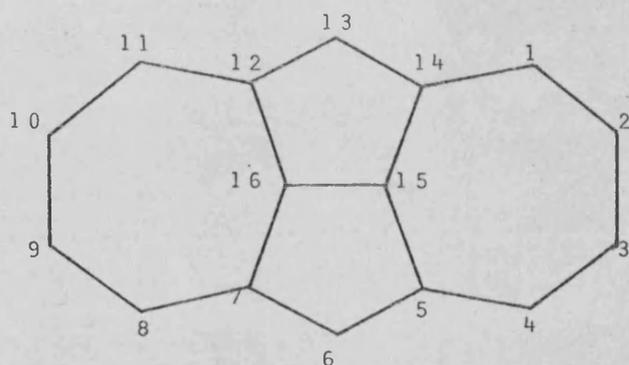
El espectro que podría deducirse de la consideración de dichos estados excitados, expuestos en la Tabla III.45, nos indicaría que al absorber la molécula a unas 410  $m\mu$ , en la zona violeta del espectro visible, presentaría una coloración verde-amarillenta, si bien, esta afirmación debe aceptarse con las reservas consiguientes, pues dichos estados excitados han sido calculados sin desarrollar el proceso de la interacción configuracional, por lo que las conclusiones, obtenidas a partir de ellos, son meramente cualitativas.

#### 7.- Molécula de dipleyapentaleno (IX).

La consideración de los índices de enlace, así como de las distribuciones de carga (Tabla III.34) de esta molécula, permite distinguir dos características estructurales bien diferenciadas. En primer lugar, mencionaremos el sistema pentalénico central.

Este sistema, en esta molécula, unas características muy semejantes a las obtenidas para el pentaleno, si bien, notablemente suavizadas. Así, los órdenes de enlace correspondientes a las uniones 5-6 y equivalentes (1-2 en el pentaleno) poseen valores semejan-

tes en ambos compuestos (0.632 en este compuesto y 0.654 en el pentaleno). Las uniones 5-15 poseen, en este compuesto, un mayor carácter de simple enlace ( $p = 0.416$ ) que las correspondientes en el pen-



taleno ( $p_{2-3} = 0.518$ ). Si bien, en el dipleyapentaleno se acentúa el carácter de doble del enlace central ( $p_{15-16} = 0.687$ ), frente al pentaleno ( $p_{3-7} = 0.541$ ).

También aparece, en este sistema, una distribución de cargas semejante a la del pentaleno. Si bien, en el dipleyapentaleno, son menores las acumulaciones y defectos de carga que en el pentaleno, produciéndose, no obstante en las mismas posiciones. Así,  $\omega_6 = -0.128$ ,  $\omega_5 = +0.099$  y  $\omega_{15} = -0.113$ , mientras que en las posiciones equivalentes en el pentaleno se dan, respectivamente, los valores de:  $-0.169$ ,  $+0.182$  y  $-0.194$ . Podemos concluir pues, en que los sistemas heptacíclicos disminuyen, al menos, una de las causas de la inestabilidad del pentaleno.

La otra característica estructural que se deduce de la observación de la tabla III.34, aparece precisamente, sobre los heptaciclos. En ellos se definen netamente, estructuras del tipo 1,3-dieno. Así se aprecia de la consideración de los órdenes de los en-

laces 1-2, 3-4 y 2-3 (respectivamente, 0.803, 0.803 y 0.477). Se invierte así, en este compuesto, la situación observada para el ace azulileno. Aquí, son los heptaciclos las estructuras más localizadas, mientras que en el sistema pentalénico se presenta una mayor deslocalización.

Se observa, además, que el desplazamiento de carga negativa de los hepta a los pentaciclos, aunque existente, es realmente insignificante, quedando los átomos 1, 2 y equivalentes, con cargas positivas muy pequeñas. En resumen, podemos decir que la condensación con los dos heptaciclos, ha estabilizado considerablemente el sistema pentalénico.

En lo que respecta a la reactividad que cabrá esperar para esta molécula, aparece, en primer lugar, la posibilidad de producir reacciones de adición del tipo de Diels-Alder sobre los heptaciclos (posiciones 1-2-3-4 y equivalentes) dado el carácter de 1.3-dieno de estas regiones.

En cuanto a ataques de tipo electrófilo, serán preferidas las posiciones 6 y 13, dado que sobre ellas se sitúa la mayor acumulación de carga negativa ( $\omega_6 = -0.128$ ), correspondiéndoles, además, un elevado índice de electrón frontera ( $IFE_6 = 0.407$ ). Tras de estas posiciones, son las centrales, 15 y 16, las que les seguirán en reactividad. La reactividad electrófila será prácticamente nula en todas las demás posiciones, pues poseen defectos de carga negativa, y además tienen unos índices de reactividad de electrón frontera bajísimos.

Si, por su situación, prescindimos de los átomos 5 y equivalentes, por estar enlazados a otros tres carbonos, el ataque nucleófilo se producirá preferentemente en las posiciones 2 y equivalentes, si bien, los bajos valores para los índices correspondientes,

están indicando una reactividad moderada.

Los ataques radicalarios preferirán la posición 6 (y 13), pues todos los índices de reactividad radicalaria así lo indican, si bien, la reactividad prevista será moderada.

Los valores de las magnitudes energéticas que aparecen en la tabla III.39, nos indican que ésta es la molécula más estable de las estudiadas, desde el punto de vista energético, pues su energía  $\pi$ -enlazante posee un valor importante (-29.301 eV), al igual que sucede con la energía específica por electrón (-1.831 eV). Este valor elevado de la energía de estabilización, unido al moderado valor de la energía de distorsión (3.851 + 4.701 eV), es indicio de la posibilidad de que esta molécula sea sintetizada.

Además, la energía de resonancia ( $E_R = -13.026$  eV), la mayor en valor absoluto de todos los compuestos estudiados, indica asimismo una gran estabilidad de la forma deslocalizada, sin olvidar, no obstante, que los órdenes de enlace indican una menor deslocalización sobre los heptaciclos. Podemos pues, considerar, para el dipleyapentaleno, una estructura muy próxima a la fórmula I (figura 23) y, se

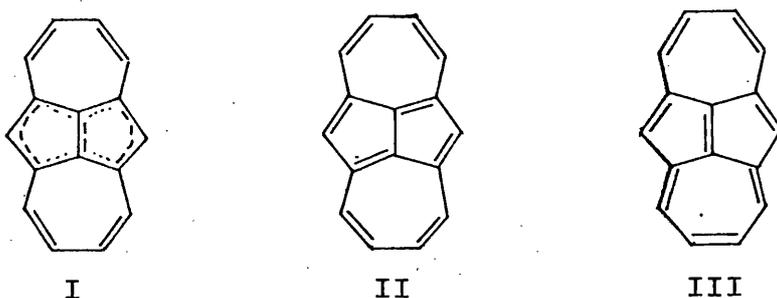


Figura 23.- Fórmulas de la molécula de dipleyapentaleno.

gún la teoría de la resonancia, y, a la vista de nuestros resultados podemos decir que existirá una contribución preferente de las fórmulas II a la estructura real de la molécula.

Los estados excitados de esta molécula, se distribuyen de un modo semejante a como lo hacían en los compuestos estudiados ante



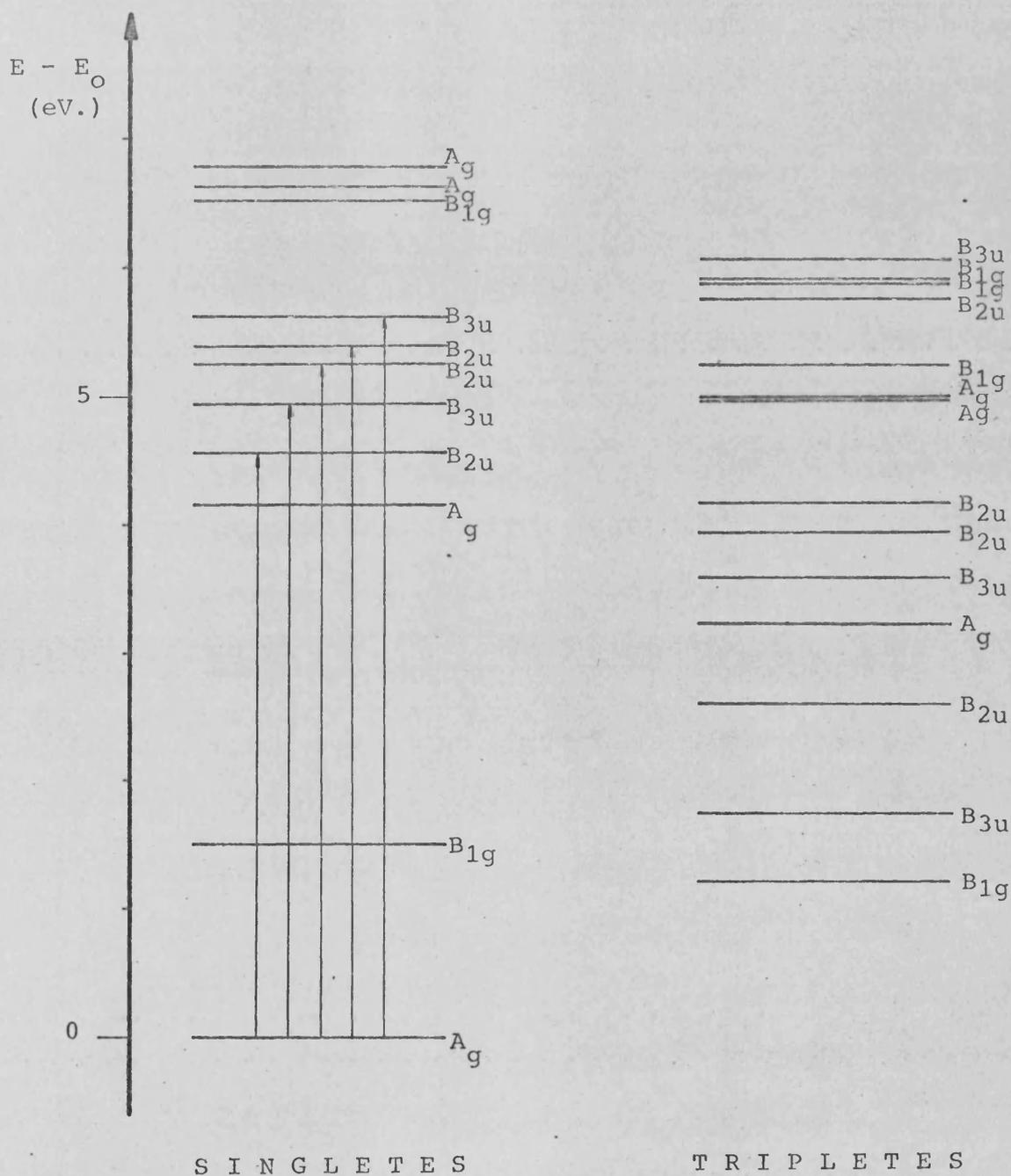


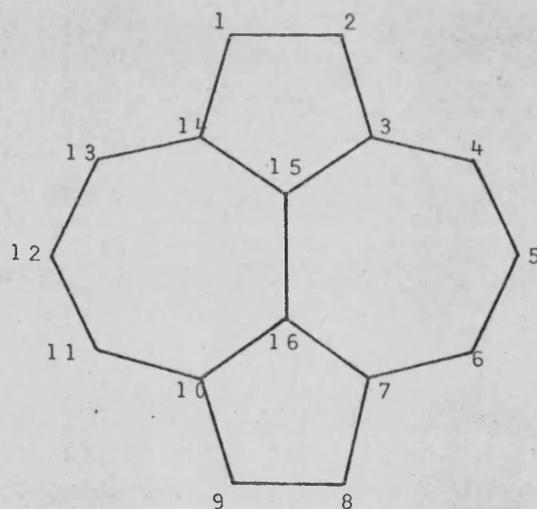
Figura 24.- Molécula de dipentadieno (IX).

Estados excitados inferiores.

### 8.- Molécula de Piraceheptileno (X).

Recientemente se ha conseguido la síntesis de este compuesto<sup>(21)</sup>, si bien, no poseemos evidencias acerca de su reactividad, no obstante, existen pruebas acerca de su comportamiento de estructura deslocalizada, con un cierto carácter aromático, en experiencias de RMN, así como en el análisis de su espectro I.R.

El análisis de los valores de los órdenes de enlace (Tabla III.35) conduce, asimismo, a una conclusión de este tipo, pues se observan valores próximos al 0.666, en las uniones heptalénicas de la periferia ( $p_{3-4} = 0.628$ ,  $p_{4-5} = 0.648$ ). La estructura electrónica está algo más localizada en los enlaces pentagonales, pues se observa un mayor carácter de doble, en la unión 1-2 ( $p = 0.794$ ) que en la 2-3 ( $p = 0.485$ ). Las uniones 3-15 y equivalentes, son las que poseen



un menor orden de enlace, lo que, en principio, puede aceptarse como indicio de que la molécula posee una estructura periférica de 14 electrones  $\pi$ , obediente a la regla de Huckel, con una perturbación representada por el enlace central. Si bien el índice de enlace de dicha unión central expresa que, aunque en menor grado, la deslocalización también se extenderá sobre ella.

La distribución de carga eléctrica resulta ser en este com

puesto, algo más uniforme que en los anteriores. No obstante, sobre las posiciones 5 y 12 se producen las mayores acumulaciones de carga ( $\omega_5 = -0.071$ ), seguidas de las posiciones 3 y 1. Los índices de electrón frontera, al igual que las distribuciones de carga, expresan (Tabla III.35) una preferencia para el ataque electrófilo, sobre las posiciones 5 y equivalentes, tras ellas las 1 y equivalentes, dado que la reactividad sobre las posiciones 3 y equivalentes, está dificultada por el entorno de estas posiciones.

Las distribuciones de carga sobre el sistema heptalénico, recuerdan por su alternancia, a las calculadas para posiciones equivalentes en el aceheptileno. Al igual que en aquél, las posiciones 4 y equivalentes, presentan una deficiencia de carga ( $\omega_4 = +0.085$ ) lo que las hará centros preferidos para ataques nucleófilos. Además, la presencia de sustituyentes dadores sobre dichas posiciones estabilizarían aún más el edificio molecular. A esta misma conclusión se llega analizando el índice de electrón frontera para la misma posición.

El ataque radicalario no mostrará preferencia por ninguna de las posiciones periféricas, como así indican los índices de valencia libre y los de electrón frontera. Se manifestará una ligera preferencia por la posición 4, seguida de la 1 y de la 5.

Sin alcanzar el valor correspondiente al Dipleyapentaleno, la energía  $\pi$ -enlazante posee un valor considerable para este compuesto (-24.089 eV), que se traduce en un valor alto también para el correspondiente valor específico por electrón (-1.506). Ello es síntoma de que el sistema  $\pi$  estabiliza la molécula si se tiene en cuenta, además, que la energía de distorsión es más bien baja (5.318 eV). Cabe, pues, aceptar para esta molécula una estructura des localizada, como indica la energía de resonancia negativa (-8.800 eV) que, para ella hemos obtenido. Tenidos en cuenta los órdenes de enlace, podemos

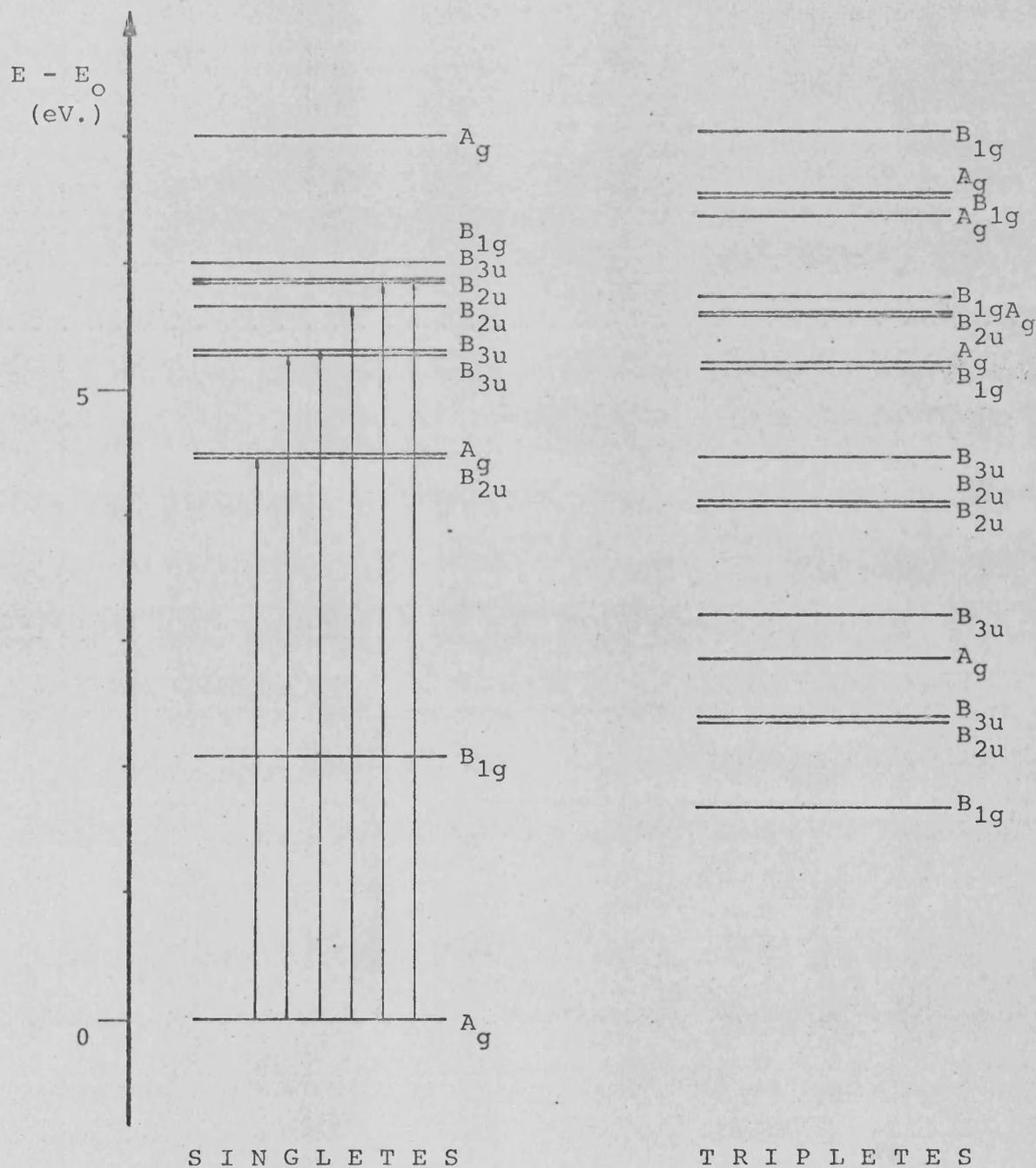


Figura 26.- Molécula de piraceptileno (X).

Estados excitados inferiores.

considerar para el Piraceheptileno, una estructura de la forma (I), (fig. 25), que podría considerarse como el resultado de la resonancia, entre formas del tipo II y III, con una participación semejante de ambas:

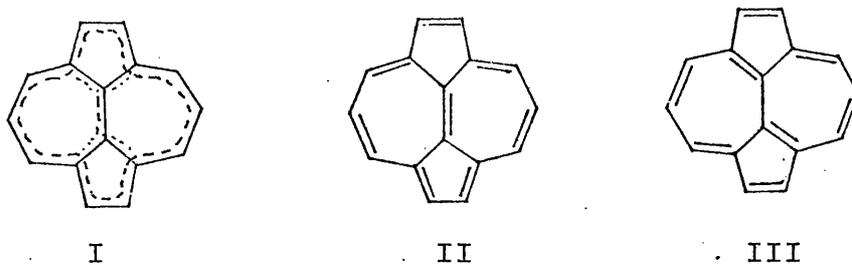


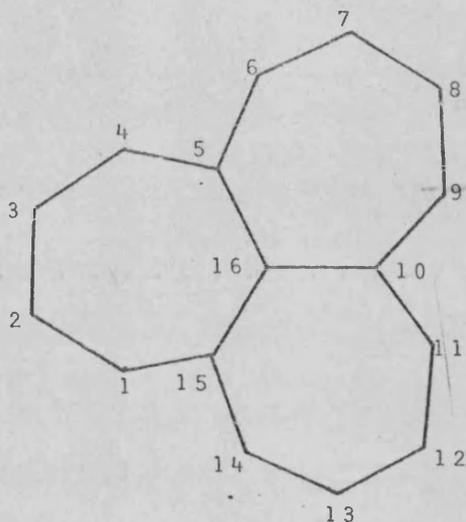
Figura 25.- Formas de la molécula de Piraceheptileno.

El espectro U.V. visible que aparece en la bibliografía, es marcadamente diferente del que hemos descrito en nuestro cálculo (Tabla III.47), (fig. 26), si bien, la estructura del conjunto podemos considerarla semejante, pues también existe un primer estado excitado muy bajo (a 770  $m\mu$  según la experiencia), (592  $m\mu$  según el cálculo), seguido de un segundo nivel excitado, ya a considerable diferencia en la energía. Es probable que el Piraceheptileno presente fluorescencia anómala, si bien, por el carácter del primer estado excitado, deben tenerse en cuenta las consideraciones efectuadas para el dipleyapentaleno.

#### 9.- Molécula de Pleyaheptaleno (XI).

En esta molécula se repite la situación descrita para el Acepentileno (III). El Pleyaheptaleno posee un estado triplete de me-

nor energía que el que hemos calculado como fundamental (Tabla III. 48) (fig. 27). Podría ser ésta, una molécula termodinámicamente estable, pues posee una energía  $\pi$  enlazante considerable ( $-202795$  eV),



y aún una energía específica por electrón muy importante ( $-1.300$  eV), lo cual indica estabilidad, contando, además, con el pequeño valor de la energía de distorsión ( $5.683$  eV). Pero esta estabilidad carece de sentido al ser el estado fundamental un estado triplete. La diferencia entre la energía del verdadero estado fundamental triplete y el excitado singlete, que hemos calculado como fundamental, es de  $-2.081$  eV. Este hecho hace muy improbable el que la molécula pueda sintetizarse.

Al igual que ocurría con el Acepentileno (III), aunque este estado calculado hubiese sido el verdadero estado fundamental, o bien si se pudiese comunicar la energía suficiente para que lo alcanzase la molécula, la especie molecular tampoco sería estable, pues sobre el átomo de carbono central, 16, aparece un exceso de carga extraordinario ( $\omega_{16} = -0.447$ ), (Tabla III.36), que va acompañado por un índice de electrón frontera para ataque electrófilo realmente ele-

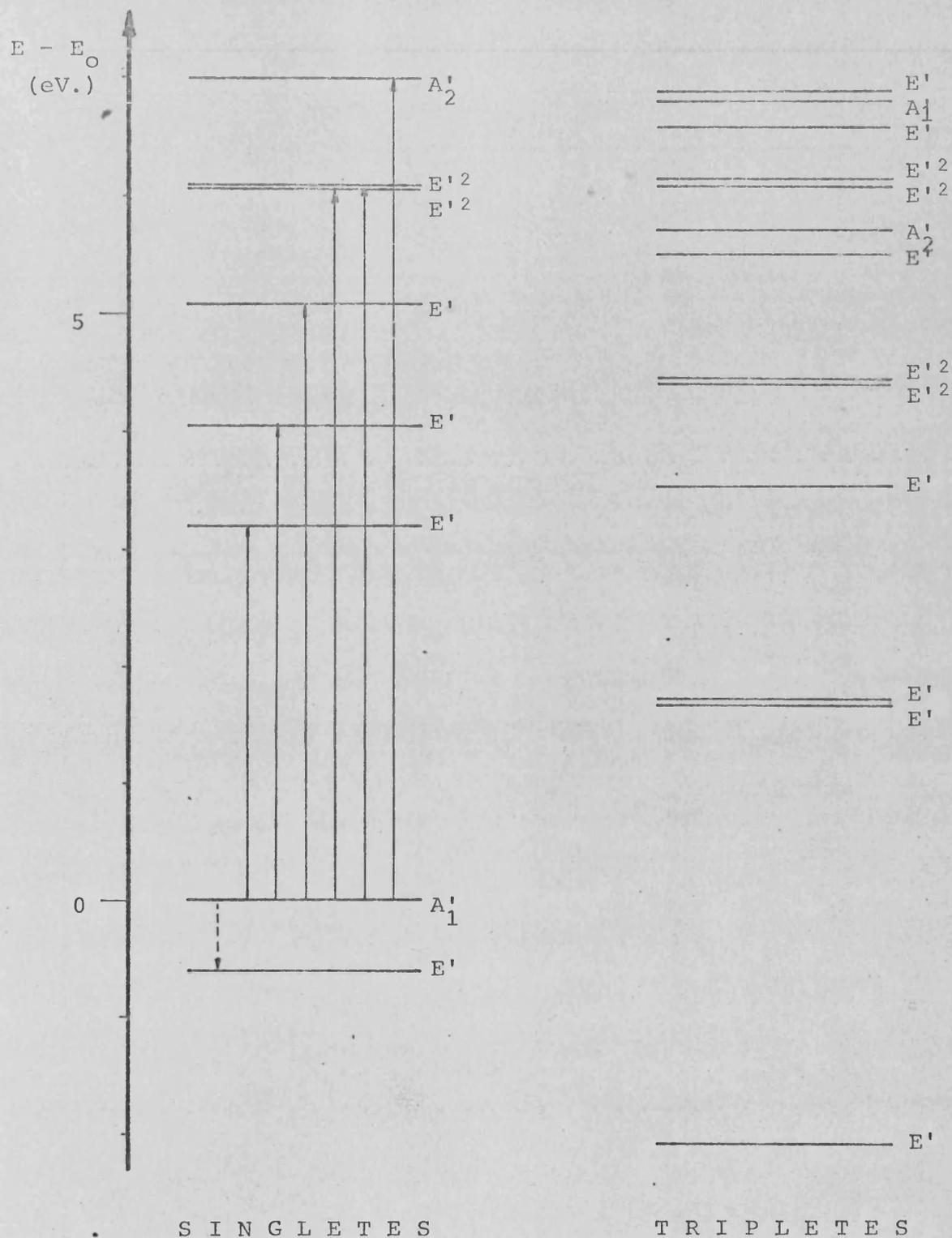


Figura 27.- Molécula de pleyaheptaleno (XI).

Estados excitados inferiores

vado ( $IFE_{16} = 0.656$ ). La susceptibilidad de esta posición frente a un ataque electrófilo sería demasiado grande y la molécula reaccionaría inmediatamente. Además, los carbonos contiguos, por el contrario, exhiben una deficiencia de carga negativa también grande ( $w_5 = +0.224$ ), así como un IFN también elevado, lo que las hace susceptibles de ataque nucleófilo.

Caso de ser posible, pues, debería sintetizarse la molécula en ausencia de atacantes nucleófilos y electrófilos, lo cual reafirma la escasísima posibilidad de sintetizar este compuesto.

No obstante, podemos extraer alguna consecuencia de la consideración de los valores energéticos de la Tabla III.48. El Pleyaheptaleno posee una energía  $\pi$  enlazante realmente importante, una energía de distorsión moderada, e, incluso, una energía de resonancia negativa, índice de que se preferiría una estructura deslocalizada a una localizada. Por otra parte, (Tabla III.36), los órdenes de enlace de la periferia son próximos en valor y algunos poseen valores próximos a 0.666. Además, el átomo central ha tomado casi 1/2 electrón de la periferia

Aparece, pues, una cierta tendencia a la consecución de una nube de 14 electrones ( $4 \times 3 + 2$ ) deslocalizada sobre la periferia, en un intento podríamos decir, de seguir la regla de Huckel.

En resumen, la estructura triplete para el estado fundamental, así como las distribuciones de carga no uniformes, son las responsables de que no sea posible la síntesis de una molécula que, energéticamente sea estable.

### 10.- Estudio comparativo.

En los puntos anteriores, hemos efectuado una revisión particular para cada una de las moléculas. Vamos ahora, a estudiar el conjunto de todas ellas, observando como varían las propiedades energéticas correspondientes.

Hemos representado en la fig. 28, los valores correspondientes a las energías  $\pi$  enlazantes,  $E_{\pi b}$ , y a las energías de distorsión del esqueleto  $\sigma$ , con el fin de poder observar la influencia de ambos factores contrapuestos, en la estabilidad molecular.

En todos los compuestos estudiados, observamos que la energía  $\pi$  enlazante supera, significativamente, a la energía de distorsión, salvo en aquellos que poseen tres pentágonos condensados, es decir, el Acepentileno (III), el Piraceno (VI) y el Pentaleno-Azuleno (VIII).

La figura 28, nos sitúa ante el hecho de que la mayor estabilización se alcanza para los sistemas de 16 átomos y, dentro de éstos, es muy semejante en los compuestos Dipleyapentaleno (IX) y Piraceheptileno (X). Trás éstos, observamos una situación, bastante favorable a la estabilización, en el Aceheptileno (VII), por lo que, podemos concluir en que a medida que aumenta el número de heptaciclos, se va estabilizando el sistema molecular.

Antes hemos indicado que, aquellos sistemas que poseen tres pentaciclos condensados, poseen una energía de distorsión muy superior a la  $\pi$  enlazante. Ello es debido a la extraordinaria energía de flexión en los ángulos de enlace de los átomos de carbono enlazados con el central de dicha estructura. El valor elevado de esta energía, ha sido calculado, suponiendo que la hibridación de los átomos en cuestión era  $sp^2$ . Un cambio de hibridación a  $sp$ , concretamente, colocaría la situación de un modo más favorable, pues la energía de flexión dis

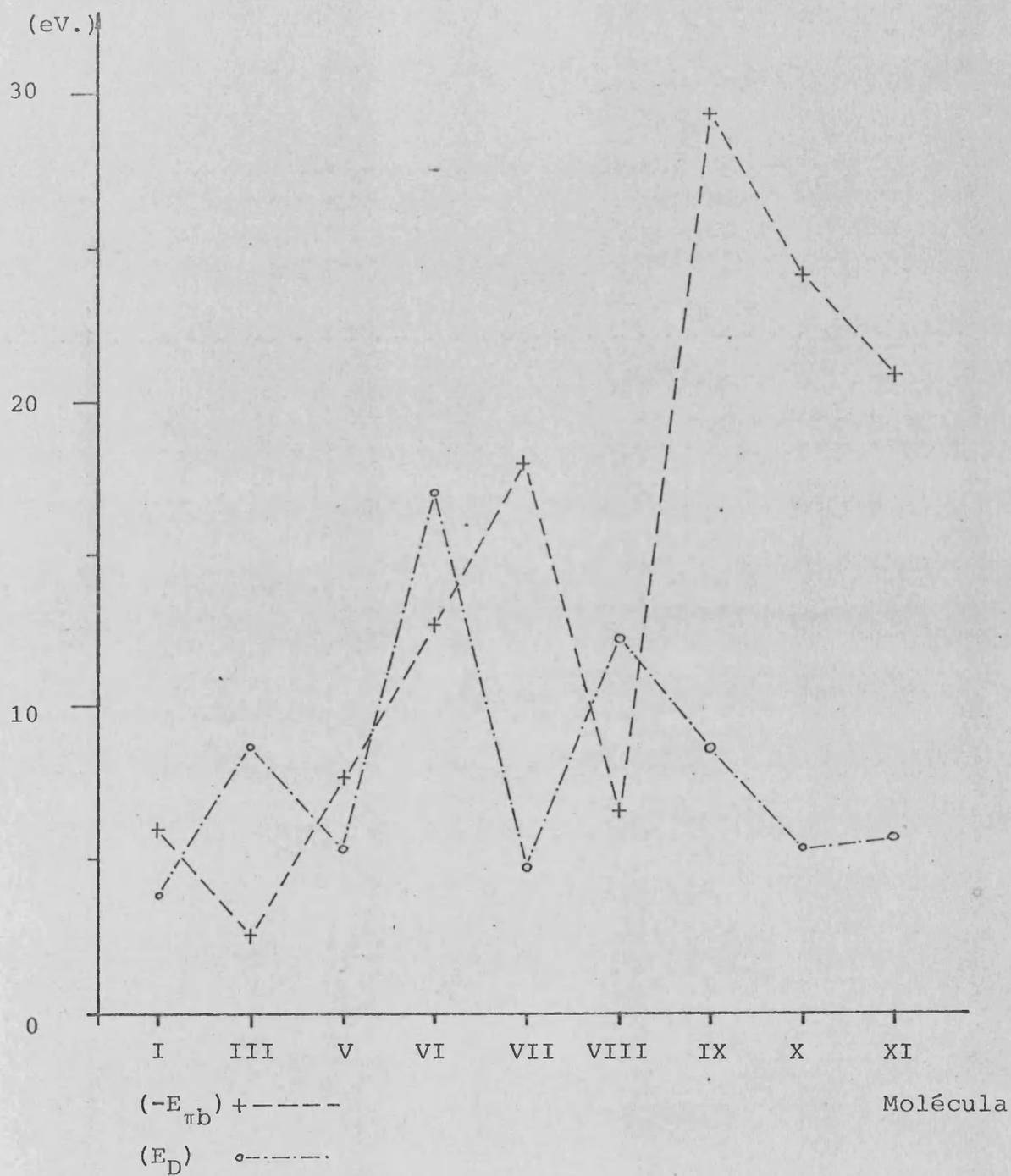


Figura 28.- Energías  $\pi$ -enlazantes y energías de distorsión geométrica,  $E_D$ .

minuiría considerablemente.

La energía de distorsión puede ser la causa de que moléculas como el Piraceno (VI) y el Pentaleno-Azuleno (VIII), no lleguen a sintetizarse.

Como medida de la deslocalización de la nube  $\pi$ , así como del efecto estabilizador de esta deslocalización, tomaremos los valores de las energías de resonancia,  $E_R$ . En la tabla IV.1, hemos expresado estas energías ordenadamente.

Tabla IV.1.- Energías de resonancia.

Molécula	$E_R$ (eV)
VIII	7.092
III	6.641
V	3.691
I	2.064
VI	-1.552
VII	-4.422
XI	-5.862
X	-8.800
IX	-13.026

Las moléculas con 16 átomos de carbono son pues la que presentan una mayor deslocalización, y por tanto podemos considerarlas como las más aromáticas, seguidas del aceheptileno (VII). Se observa, por tanto, que la acumulación de heptaciclos, además de estabilizar los grupos pentalénicos, trae consigo un aumento de la deslocalización de la nube  $\pi$ . Identificando la aromaticidad con la

deslocalización, la molécula más aromática sería la de dipleyapentaleno (IX), siendo la menos aromática la de azuleno-pentaleno (VIII). De otro modo, los compuestos I, V, III y VIII no poseerán apenas deslocalización, prefiriendo estructuras alternantes, si no en toda la molécula, al menos en la mayor parte de ella.

Una última propiedad que vamos a considerar en conjunto, va a ser la capacidad para ser oxidadas o reducidas de estas moléculas. La oxidación de un compuesto consiste en la sustracción de electrones de su estructura; estará por tanto, relacionada con la facilidad o dificultad de ser ionizada que presenta la molécula, de modo que, podemos establecer que cuanto mayor sea el potencial de ionización de un compuesto, más difícil será de oxidar.

La reducción o aceptación de electrones por parte de un compuesto se relacionará, por lo mismo, con la electroafinidad. Cuanto mayor sea el valor de ésta, más fácil será la reducción. En la Tabla IV.2, expresamos, ordenadamente, los valores del potencial de ionización y de la electroafinidad para las moléculas estudiadas.

La molécula más fácil de oxidar (o ionizar) será la de pleyaheptaleno (XI), siendo la más difícil la de piraceno (VI). Nótese que, de las moléculas conocidas, la más fácil de oxidar es la de piraceheptileno (X), tras ella la de aceheptileno (VII) y, finalmente, la de aceazulileno (V), siendo estas dos últimas comparables a estos efectos. Para la molécula de dipleyapentaleno (IX) el potencial es superior y, por tanto, más difícil de oxidar que su isómera de piraceheptileno (X).

El compuesto más fácil de reducir es el acepentileno (III), siendo el más difícil el compuesto (X), piraceheptileno. Precisamente, los tres compuestos que han sido sintetizados son los más difíciles de reducir, ordenándose de mayor a menor facilidad de reducción el aceazulileno (V), el el aceheptileno (VII) y, finalmente, el pira

Tabla IV.2.- Potenciales de ionización y electroafinidades.

Potenciales de ionización (eV)		Electroafinidades (eV)	
Molécula	$I_1$	Molécula	EA
VI	$W_{2p} - 2.710$	III	$-W_{2p} - 7.494$
I	$W_{2p} - 2.748$	I	$-W_{2p} - 9.379$
V	$W_{2p} - 2.780$	XI	$-W_{2p} - 9.577$
IX	$W_{2p} - 2.808$	VIII	$-W_{2p} - 10.023$
III	$W_{2p} - 2.870$	VI	$-W_{2p} - 10.093$
X	$W_{2p} - 3.299$	IX	$-W_{2p} - 10.093$
VII	$W_{2p} - 3.455$	V	$-W_{2p} - 10.247$
VIII	$W_{2p} - 3.664$	VII	$-W_{2p} - 10.361$
XI	$W_{2p} - 6.168$	X	$-W_{2p} - 10.607$

ceheptileno (X). Sin embargo, podemos decir que los compuestos más inestables, el acepentileno (III), el pentaleno (I) y el pleyaheptaleno (XI) resultan ser los más fáciles de reducir. Salvo estos tres compuestos, todos los restantes poseen electroafinidades parecidas, con lo que puede decirse que todos ellos se reducirán con la misma facilidad.

Como conclusión, podemos indicar que cuanto mayor es el número de átomos, más estable resulta ser la molécula, dado que corresponde una mayor energía  $\pi$  enlazante y, además, cuanto mayor es el peso molecular, más deslocalizado resulta ser el sistema.

B I B L I O G R A F I A

- (1) E. Le Goff, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3975 (1962).
- (2) K. Hafner, K. F. Bangert y V. Orfanos, Angew. Chem. Internat. Edit., 6, 451 (1967).
- (3) T. J. Katz y M. Rosenberg, J. Amer. Chem. Soc., 84, 865 (1962).
- (4) J. I. Fernández-Alonso y J. Palou, "Structural Chemistry and Molecular Biology", Freeman, San Francisco, 1968, pg. 806.
- (5) I. Torbjorn Jacobson, Acta Chem. Scand., 21, 2235 (1967).
- (6) E. Huckel, Z. Physik, 70, 204 (1931); 76, 628 (1932).
- (7) A. G. Anderson y J. A. Nelson, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4617 (1955)
- (8) A. G. Anderson, J. A. Nelson y J. J. Tazuma, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4980 (1953).
- (9) K. Hafner y J. Schneider, Liebigs Ann. Chem., 624, 37 (1959).
- (10) K. Hafner y K. F. Bangert, Liebigs Ann. Chem., 650, 98 (1961).
- (11) K. Hafner, Angew Chem., 75, 1041 (1963).
- (12) K. Hafner y R. Fleischer, Angew Chem., 82, 217 (1970).
- (13) K. Hafner y W. Rieper, Angew Chem., 82, 218 (1970).
- (14) R. C. Dhingra y J. A. Poole, J. Chem. Phys., 48, 4829 (1968).
- (15) M. Kasha, Discussions Faraday Soc., 9, 14 (1950).
- (16) K. Hafner y G. Schneider, Liebigs Ann. Chem., 672, 194 (1963).
- (17) K. Hafner, H. Pelster y J. Schneider, Liebigs Ann. Chem., 650, 62 (1961).
- (18) E. Carstensen-Oeser y G. Habermehl, Angew Chem., 80, 564 (1968).
- (19) E. Haselbach, Tetra Lett., 1970, pg. 1543.
- (20) D. F. Eaton, T. R. Evans y P. A. Lerrmakers, Mol. Photochem., 1, 347 (1969).
- (21) A. G. Anderson, Jr., A. A. MacDonald y A. F. Montana, J. Amer. Chem. Soc., 90, 2994 (1968).

V. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en nuestro trabajo y que hemos comentado en el capítulo anterior, nos han permitido establecer las siguientes conclusiones:

PRIMERA.- Si la molécula de Pentaleno posee una estructura simétrica ( $D_{2h}$ ), no podrá ser aislada, pues posee un estado fundamental triplete, esto es, con dos electrones desapareados.

SEGUNDA.- La distribución de carga eléctrica obtenida para la molécula de Pentaleno lo hace extraordinariamente reactivo. Concretamente, sobre las posiciones 2 (y simétricas) existe un gran defecto de carga (+0.182), defecto de carga que es preciso neutralizar para estabilizar la molécula. Por esta razón, podrán sintetizarse derivados del pentaleno que posean sustituyentes dadores sobre dichas posiciones. De los tres derivados pentalénicos existentes, dos de ellos, el exafenilpentaleno y el 4,6-bis (dimetilamino) pentaleno, presentan una estructura como la indicada.

TERCERA.- La estructura del estado fundamental, así como la electroafinidad, indican que el Pentaleno será fácilmente reducible, pudiendo dar lugar a estructuras del tipo dianión. El tercer derivado conocido del pentaleno es, precisamente, el pentalenuro de dilitio.

CUARTA.- La consideración de los términos de energía potencial, debidos a los átomos de hidrógeno, ha revelado la estructura triplete del estado fundamental del Pentaleno, estructura que no se

hizo patente en trabajos anteriores en los que no se tenían en cuenta aquellos efectos.

QUINTA.- El estado fundamental de la molécula de acepentileno, para la cual hemos considerado una estructura simétrica ( $D_{3h}$ ), es, asimismo, un estado fundamental triplete. Hecho que traerá como consecuencia la imposibilidad de aislamiento de la molécula.

SEXTA.- La estructura electrónica  $\pi$  del Piraceno (VI), indica la existencia de una periferia totalmente deslocalizada con 10 electrones, con una unión central (11-12) con carácter de doble enlace que se une a la periferia por enlaces, prácticamente, simples.

SEPTIMA.- La molécula de Piraceno, será difícilmente sintetizable, pues su energía de distorsión es demasiado grande. No obstante, sus posibilidades de síntesis se verán grandemente incrementadas en el caso de que pueda suponerse una hibridación  $sp$ , en vez de  $sp^2$  en los átomos 3 y simétricos. En el caso de ser posible su síntesis, los índices de reactividad predicen para este compuesto, una cierta estabilidad.

OCTAVA.- Hemos observado una cierta deslocalización de la nube electrónica  $\pi$  sobre las posiciones externas del heptaciclo de la molécula de aceazulileno, mientras que sobre el sistema pentalénico de este compuesto se observa una localización, prácticamente total.

NOVENA.- Nuestros cálculos predicen un fuerte carácter de enlace doble, para las uniones 1-2 y 4-5, en el aceazulileno, produciéndose sobre ellos, las típicas reacciones de los compuestos etilé-

nicos. La reactividad de este compuesto se relaciona casi exclusivamente con el sistema pentalénico de este compuesto. Estas predicciones están en completo acuerdo con las experiencias de Hafner y colaboradores.

DECIMA.- La sustitución de grupos dadores sobre las posiciones 7, 8, 9 y 10, posiciones deficientes en electrones, estabilizará la molécula de aceazulileno. Todos los compuestos conocidos que contiene el sistema del aceazulileno poseen sustituyentes dadores en dichas posiciones.

UNDECIMA.- En la molécula de aceheptileno (VII), existen dos sistemas que poseen, prácticamente, la estructura de 1,3 dieno. Estos sistemas comprenden las posiciones externas de los heptaciclos y, sobre ellos, indica nuestro estudio que deberán producirse reacciones típicas de los 1,3 dienos, como, por ejemplo, reacciones de adición del tipo Diels Alder. Reacciones de este tipo han sido descritas por Hafner y colaboradores, para los derivados sintetizados del aceheptileno.

DUODECIMA.- La sustitución, sobre las posiciones 2, 4 y simétricas, de grupos dadores de electrones, estabilizará la molécula, dado que sobre dichas posiciones aparece el mayor defecto de electrones. Los derivados experimentales conocidos, poseen sustituyentes de la clase y en las posiciones previstas.

DECIMOTERCERA.- La reactividad prevista por nuestros cálculos concuerda con la experiencia, en cuanto a atacantes nucleófilos y radicalarios se refiere, si bien, el ataque electrófilo exhibe dis-

crepancias en algunos casos, discrepancias que pueden ser debidas al hecho de que no se conoce la molécula aislada, sino sólo derivados sustituidos.

DECIMOCUARTA.- En la molécula de Pentaleno-Azuleno (VIII) aumenta la localización de la nube  $\pi$ , con respecto al Aceazulileno. Se acentúa el carácter de doble enlace de las uniones del heptaciclo. Aparece un enlace con carácter de doble puro (el 13-14), y se mantiene la fuerte localización del grupo pentalénico. La reactividad de este compuesto se localiza sobre los sistemas pentacíclicos.

DECIMOQUINTA.- La molécula de Dipleyapentaleno (IX), puede considerarse como un derivado estabilizado del pentaleno. Se conserva la estructura de tipo pentaleno en el sistema de dos pentaciclos condensados central, si bien, se ven disminuidos todos los factores de inestabilización que existían en aquella molécula.

DECIMOSEXTA.- Sobre los dos heptaciclos del dipleyapentaleno se configuran netamente, dos estructuras del tipo 1,3 dieno, por lo que cabrá esperar que sobre dichos ciclos se den reacciones de adición del tipo de Diels Alder. Por otra parte, la reactividad de la molécula será relativamente grande, frente a atacantes electrófilos en las posiciones 6 y 13.

DECIMOSEPTIMA.- La elevada energía de estabilización, nos está indicando que el dipleyapentaleno puede ser una molécula estable y que deberá ser sintetizada en ausencia de medios electrófilos fuertes. Las condiciones energéticas e incluso de reactividad son apropiadas para que su síntesis pueda lograrse.

DECIMOCTAVA.- Obtenemos para el Piraceheptileno (X) una estructura bastante deslocalizada, si bien no totalmente en perfecto acuerdo con las evidencias experimentales. La deslocalización se acenta en la periferia., pudiendo considerar que la molécula está formada por un sistema periférico de 14 electrones  $\pi$  deslocalizados, con un resto central formado por un enlace con un cierto carácter de doble y enlazado por uniones de predominante carácter simple con la periferia.

DECIMONOVENA.- La mayor reactividad de este compuesto se localiza en los heptaciclos, siendo las posiciones 5 y 12, las que, con mayor facilidad son atacadas por agresivos electrófilos. Simultáneamente, las posiciones 4 y simétricas son las que, con un mayor defecto de carga, preferirán los ataques nucleófilos, por lo que la sustitución de grupos dadores sobre dichas posiciones estabilizará el conjunto molecular. Salvo en reacciones del tipo Diels Alder, la reactividad del Piraceheptileno, es muy semejante a la del aceheptileno.

VIGESIMA.- La molécula de Pleyaheptaleno (XI), posee, al igual que el aceheptileno (III), un estado fundamental triplete, razón por la cual su síntesis y aislamiento serán muy improbables.

VIGESIMO PRIMERA.- En las moléculas de Piraceno (VI), Piraceheptileno (X), Acepentileno (III) y Pleyaheptaleno (XI) hemos observado, por este orden, una tendencia a situar sobre la periferia un conjunto de  $4n + 2$  electrones  $\pi$  (10, 14, 10 y 14, respectivamente), conjunto que, de acuerdo con la regla de Huckel, representaría una situación estable y un carácter aromático.

VIGESIMO SEGUNDA.- Nuestros resultados permiten explicar el fenómeno de la fluorescencia nómala, observada experimentalmente en ciertos derivados de las moléculas de aceazulileno y aceheptileno y, predecimos que este fenómeno se presentará en el piraceheptileno, y, asimismo, en el pentaleno-azuleno y el dipleyapentaleno, cuando se sinteticen en estos compuestos o sus derivados.

VIGESIMO TERCERA.- La acumulación de heptaciclos estabiliza las moléculas, pues las energías de estabilización calculadas son sensiblemente más importantes cuando aparecen dos heptaciclos sobre una molécula. En orden a una estabilidad decreciente, podemos citar, en primer lugar, las moléculas de 16 átomos (salvo el pleyaheptaleno) y tras de ella el aceheptileno.

VIGESIMO CUARTA.- La deslocalización es, asimismo, mayor cuanto mayor es el número de átomos de la molécula, por lo que, en principio, podemos decir que serán más aromáticas, por este orden, el dipleyapentaleno, el piraceheptileno y el aceheptileno, y las menos aromáticas serán las de pentaleno, aceazulileno, acepentileno y pentaleno-azuleno.

VIGESIMO QUINTA.- Para todas las moléculas que aún no han sido sintetizadas, nuestros cálculos nos permiten indicar que: (a) será factible la síntesis y aislamiento del dipleyapentaleno (IX); (b) serán muy improbables las síntesis de los compuestos piraceno y pentaleno-azuleno, por las elevadas energías de distorsión; y (c) serán, prácticamente, irrealizables las síntesis del pentaleno (I), acepentileno (III) y pleyaheptaleno (XI) dado el carácter triplete de su estado fundamental.

Valencia, 1 de Abril de 1971



A P E N D I C E . . . 1

## DESCRIPCION DEL PROCESO DE CALCULO

El proceso matemático que conduce a la solución de las ecuaciones de Fock, hallando los valores y vectores propios del operador  $\hat{F}$ , así como los cálculos que es preciso efectuar para obtener los índices energéticos, han sido traducidos a un conjunto de programas que han permitido resolver el problema a satisfacción.

La dificultad en el acceso a una máquina capaz para comprender todo el proceso en un sólo programa, ha obligado a fraccionarlo en tres fases. La primera de ellas ha sido resuelta haciendo uso del ordenador IBM 1620 (20.000 dígitos decimales) instalado en la Facultad de Ciencias de Valencia, utilizando como lenguaje de programación el PDQ-FORTRAN.

Las dos restantes se resolvieron en el ordenador Bull-General Electric 425 (16K) instalado en la Caja de Ahorros y Monte de Piedad de Valencia, haciendo uso del FORTRAN IV de esta máquina como lenguaje de programación.

A continuación, y con ayuda de los organigramas de las páginas siguientes, se describe con algún detalle el proceso seguido.

### FASE 1.

La fase 1 comprende todos los cálculos que es preciso efectuar desde el comienzo hasta la construcción del operador "core" de simetría.

Comprende un conjunto de programas concatenados en el que,

como datos de entrada se utilizan exclusivamente: las coordenadas de los átomos, las cargas nucleares efectivas de éstos, el número de átomos de carbono, el número de electrones  $\pi$  y los MO de partida. Los resultados se extraen mediante tarjetas perforadas que servirán como datos para los programas siguientes. El orden seguido en el proceso ha sido el siguiente:

(1).- Cálculo de distancias interatómicas.

Datos: Bloque de tarjetas con el número de átomos y las coordenadas de éstos.

Cálculo: Fórmula analítica de la distancia entre dos puntos.

Resultados: Bloque de tarjetas perforadas con las distancias.

(2).- Cálculo de las integrales bicéntricas de "Coulomb-intercambio" y de las integrales de recubrimiento.

Datos: Carga nuclear efectiva del C; distancias interatómicas (resultado de (1)).

Cálculo: Fórmulas de Scrocco y Salvetti (fórmulas II,88) para las integrales de "Coulomb-intercambio"; fórmula de Mulliken et al (fórmula (II,85)) para las de recubrimiento.

Resultados: a) Integrales de "Coulomb-intercambio" y recubrimiento almacenados en memoria.

b) Id. en un bloque de tarjetas perforadas.

c) Integrales de recubrimiento exclusivamente, en un bloque de tarjetas perforadas.

(3).- Cálculo de la matriz H de "core" atómico.

Datos: Distancias interatómicas (resultado de (1));

Integrales de "Coulomb-intercambio" almacenadas en memoria (resultado (a) de (2)).

Cálculo: Obtiene el valor de los elementos matriciales  $H'_{pq}$  (fórmula (II,75)) salvo el valor correspondiente al sumatorio extendido sobre  $n_H$ . Las integrales de penetración:  $(A_r/pq)$  se calculan mediante las fórmulas de Scrocco y Salvetti (II,86) si son bicéntricas, o mediante la aproximación de Mulliken (fórmula (II,87)) caso de ser tricéntricas. Las integrales de "Coulomb-intercambio" las toma directamente de la memoria si son bicéntricas, o las construye mediante la aproximación de Mulliken (fórmula (II,89)) haciendo uso de las integrales bicéntricas correspondientes y de las de recubrimiento, almacenadas en la memoria.

Resultados: Bloque de tarjetas perforadas con los valores de  $H'_{pq}$ .

(4).- Cálculo de las integrales  $(H_s/pp)$ .

Datos: Coordenadas de los átomos; carga efectiva del carbono.

Cálculo: Integración numérica siguiendo el desarrollo de Barnett y Coulson.

Resultados: Bloque de tarjetas perforadas con los valores de las integrales  $(H_s/pp)$ .

(5).- Introducción en  $H'_{pq}$  de los valores de  $(H_s/pq)$ .

Datos: Valores de  $H'_{pq}$  (resultado en (3)), en tarjetas.

Valores de  $(H_s/rr)$  (resultado en (4)), en tar

jetas;

Valores de  $S_{pq}$  (resultado (c) en (2)), en tarjetas.

Cálculo: Acumulación del valor del sumatorio sobre  $n_H$  al valor de  $H'_{pq}$ . Se acumulan los valores de  $(H_s/pp)$  caso de ser  $p = q$ ; para  $p \neq q$ , se calculan las correspondientes integrales tricéntricas mediante la aproximación de Mulliken a partir de las bicéntricas y de las de recubrimiento.

Resultados: Bloque de tarjetas perforadas con los valores de las componentes  $H'_{pq}$  del operador de "core" atómico completo.

(6).- Normalización y cálculo de las integrales de recubrimiento de los orbitales de simetría.

Datos: Bloque de tarjetas perforadas con los orbitales de simetría sin normalizar;  $\sigma' = \sum_i^t \chi_i$ ;

Bloque de tarjetas perforadas de las integrales de recubrimiento atómicas.

Cálculo: Se calcula el factor de normalización para cada uno de los orbitales de simetría:

$$N = \frac{1}{\int \sigma'^2 dv} = \frac{1}{\int (\sum_i^t \chi_i)^2 dv} = \frac{1}{n+2 \sum_i \sum_{j>1}^t s_{ij}}$$

como puede observarse, se hace uso de las integrales de recubrimiento atómicas. Se calculan las integrales de recubrimiento entre orbitales de simetría (fórmula (II,68)), haciendo uso de los factores de normalización y de las integrales de recubrimiento atómicas.

Resultados: a) Bloque de tarjetas perforadas con los orbitales de simetría normalizados.

b) Bloque de tarjetas perforadas con las integrales de recubrimiento entre orbitales de simetría,  $S_{ab}^{\sigma}$ .

(7).- Inversión de la matriz  $S^{\sigma}$ .

Datos: Bloque de tarjetas con las componentes de la matriz  $S^{\sigma}$ , (resultado (b) en (6)).

Resultados: Bloque de tarjetas perforadas con las componentes de la matriz  $S^{\sigma-1}$ .

(8).- Construcción de la matriz del operador de "core" de simetría,  $H^{\sigma}$ .

Datos: Bloque de tarjetas de los SO normalizados (resultado (a) en (6)).

Bloque de tarjetas con los valores de  $H_{pq}^i$  (resultado de (5)).

Cálculo: Halla los valores de  $H_{ab}^{\sigma}$  mediante la expresión (II,69).

Resultados: Bloque de tarjetas perforadas con los componentes de la matriz  $H^{\sigma}$ .

El paso 8° es el último que se realiza en el IBM 1620.

Todos los pasos son relativamente rápidos, unos 2 ó 3 minutos de duración, salvo el 7°, y sobre todo el 3°, el más largo de todos ellos cuya duración se cifra entre 8 y 10 minutos, como consecuencia del gran número de integrales que es preciso calcular. Mención aparte merece el apartado (4) en el que cada integral exige un tiempo variable que oscila entre los 5 y los 15 minutos.

Toda la fase primera, si incluimos el tiempo empleado en la impresión de resultados, viene a durar unas cuatro horas, de las

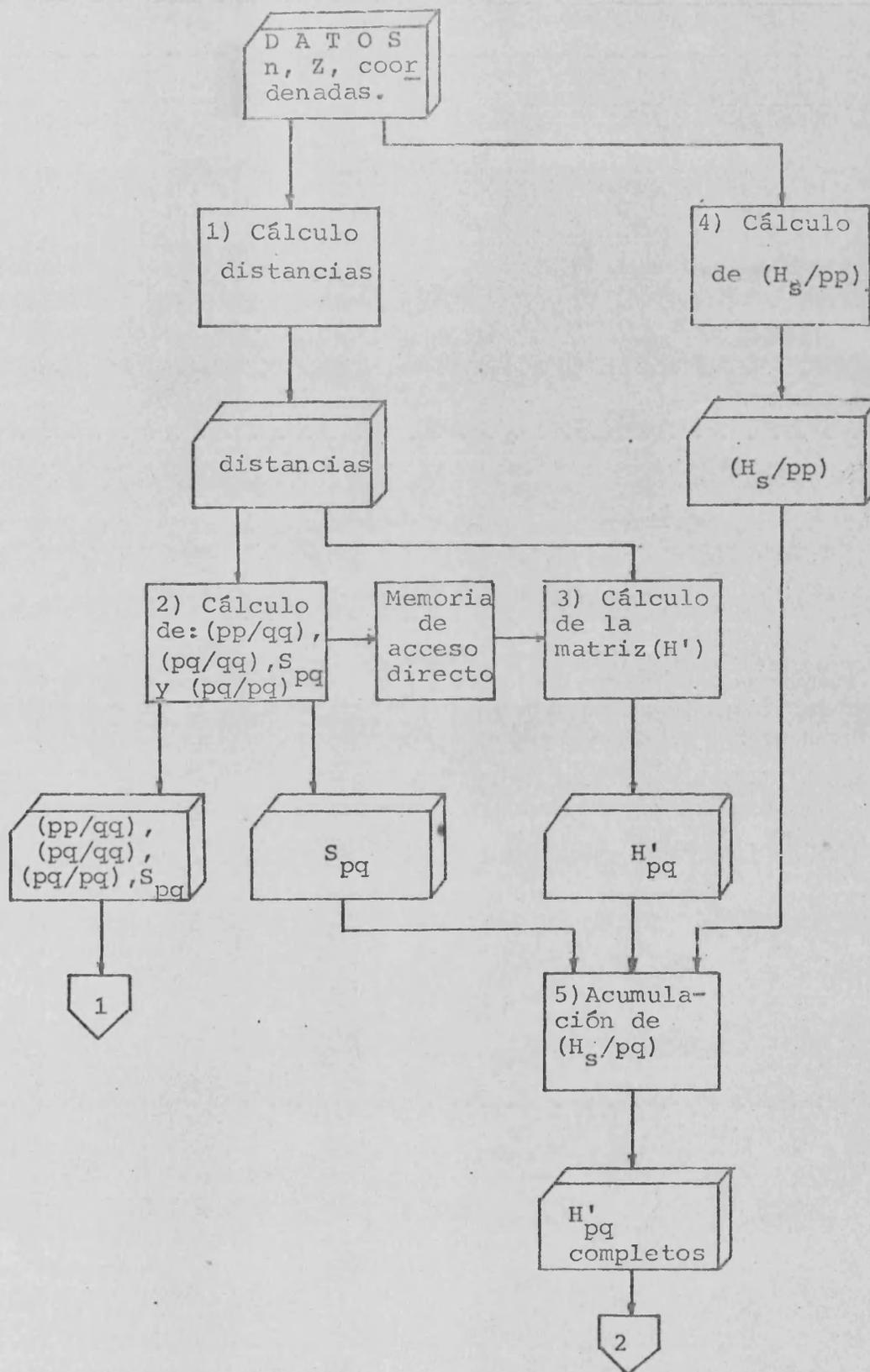


Figura 29.- FASE 1(A).

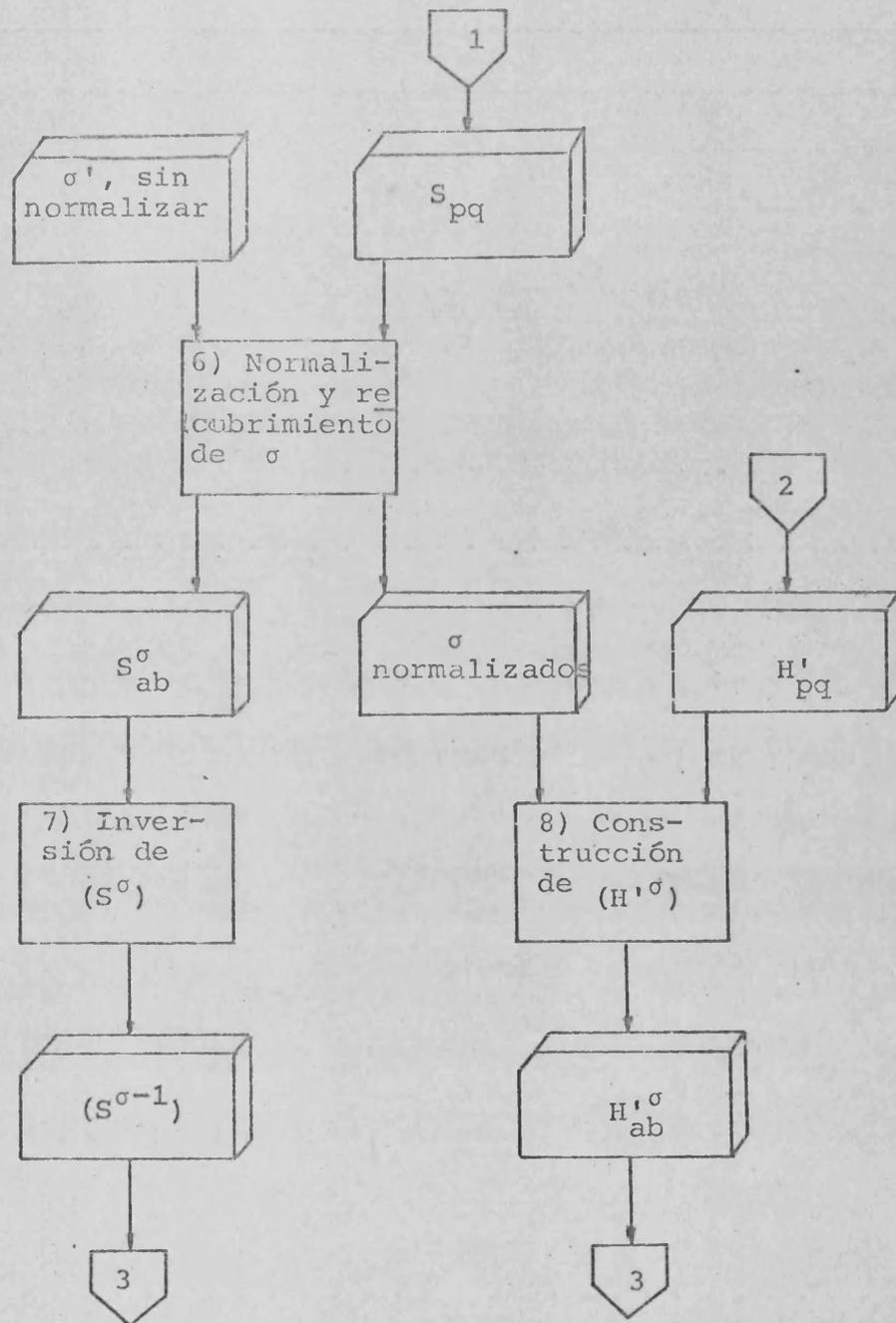


Figura 30.- FASE 1(B).

que más de la mitad se invierten en el paso 4°.

## FASE 2.

Los cálculos correspondientes a esta fase rebasan con mucho las posibilidades del IBM 1620, por las necesidades de memoria y velocidad de cálculo que comportan su realización. Los dos programas que integran esta fase hacen uso de periféricos, tales como cinta magnética para almacenar concretamente las integrales de Coulomb-intercambio de simetría. Ambos programas han sido escritos en FORTRAN IV para el Ordenador Bull General Electric 425 (16K) de la Caja de Ahorros y Monte de Piedad de Valencia, y pueden aprovecharse fácilmente en cualquier otro ordenador de tamaño medio, con muy escasas modificaciones.

### Programa I

#### (9).- Cálculo de las integrales de Coulomb-intercambio para los orbitales de simetría.

Datos: Bloque de tarjetas con las integrales bicéntricas y de recubrimiento atómicas (resultado (b) en (2)).

Bloque de tarjetas con los SO normalizados (resultado (a) de (6)).

Cálculo: Obtiene los valores de  $(ab/cd)^{\sigma}$  para cualesquiera  $a, b, c$  y  $d$ , a partir de las integrales atómicas  $(pq/rs)$ , mediante la expresión (II, 83). Cuando la integral atómica es bicéntrica la toma directamente de la memoria, y caso de poseer más de dos centros la calcula mediante la aproximación de Mulliken (fór-

mula (II,89)).

Resultados: Cinta magnética en la que se almacenan las integrales  $(ab/cd)^\sigma$ .

### Programa II

Este programa comprende el proceso iterativo en sí. Utiliza como datos:

a) Coeficientes de los Orbitales de Simetría en los MO de partida,  $d_{aj}$ .

b) Cinta magnética con los valores de las integrales de Coulomb-intercambio de simetría (resultado de (9)).

c) Valores de los componentes de la matriz de "core" de simetría,  $H_{ab}^\sigma$ .

d) Valores de las componentes de la matriz  $S^{\sigma-1}$ , (resultado en (7)).

e) Valores de las componentes de la matriz  $S^\sigma$  (resultado (b) en (6)).

En él, pueden considerarse los siguientes pasos:

(10).-Construcción del operador  $G^\sigma$ , calculando sus componentes mediante la expresión (II,81), haciendo uso de los valores de  $d_{aj}$  y de las integrales de Coulomb-intercambio de simetría.

Se imprime la matriz  $G^\sigma$ .

(11).-Construcción del operador hamiltoniano de Hartree-Fock,  $F^\sigma$ , añadiendo al valor  $G^\sigma$ , el de  $H^\sigma$ .

Se imprime la matriz  $F^\sigma$ .

(12).-Se efectúa el producto matricial  $S^{\sigma-1}F$ .

Se imprime la matriz producto.

(13).-Se obtienen los valores y vectores propios de esta

matriz por el procedimiento de Frame-Souriau

Se imprimen los valores propios  $\epsilon_i$ , y los de sus correspondientes vectores propios.

(14).- Se ordenan los valores propios y sus correspondientes vectores, de menor a mayor valor propio, y se normalizan los vectores propios, haciendo uso de las integrales de recubrimiento de simetría.

Se imprimen los valores propios ordenados, y los coeficientes de los SO en los MO, normalizados y ordenados.

Se calculan las diferencias entre los valores de  $d_{aj}$  obtenidos como resultado y los valores de  $d_{aj}$  que se tomaron como partida.

Se imprime la correspondiente matriz de diferencias.

(15).- Se comprueba si todas las diferencias son menores que la precisión exigida en el proceso iterativo.

En caso negativo, se toman los valores de  $d_{aj}$  obtenidos, como partida, volviéndose al paso (10), comenzando una nueva iteración. En caso de que todas las diferencias sean menores que la precisión, se considera terminado el proceso SCF iterativo, tomando como energías de los MO, los valores de  $\epsilon_i$ , obtenidos en la última iteración, siendo los valores de  $d_{aj}$  obtenidos, los coeficientes de los orbitales de simetría en los MO SCF.

El Programa I de esta segunda fase es el que requiere un mayor tiempo de cálculo, 1 hora, o más, de tiempo de máquina, ya que debe calcular  $N^4$  integrales.

En el Programa II se invierte entre minuto y minuto y medio

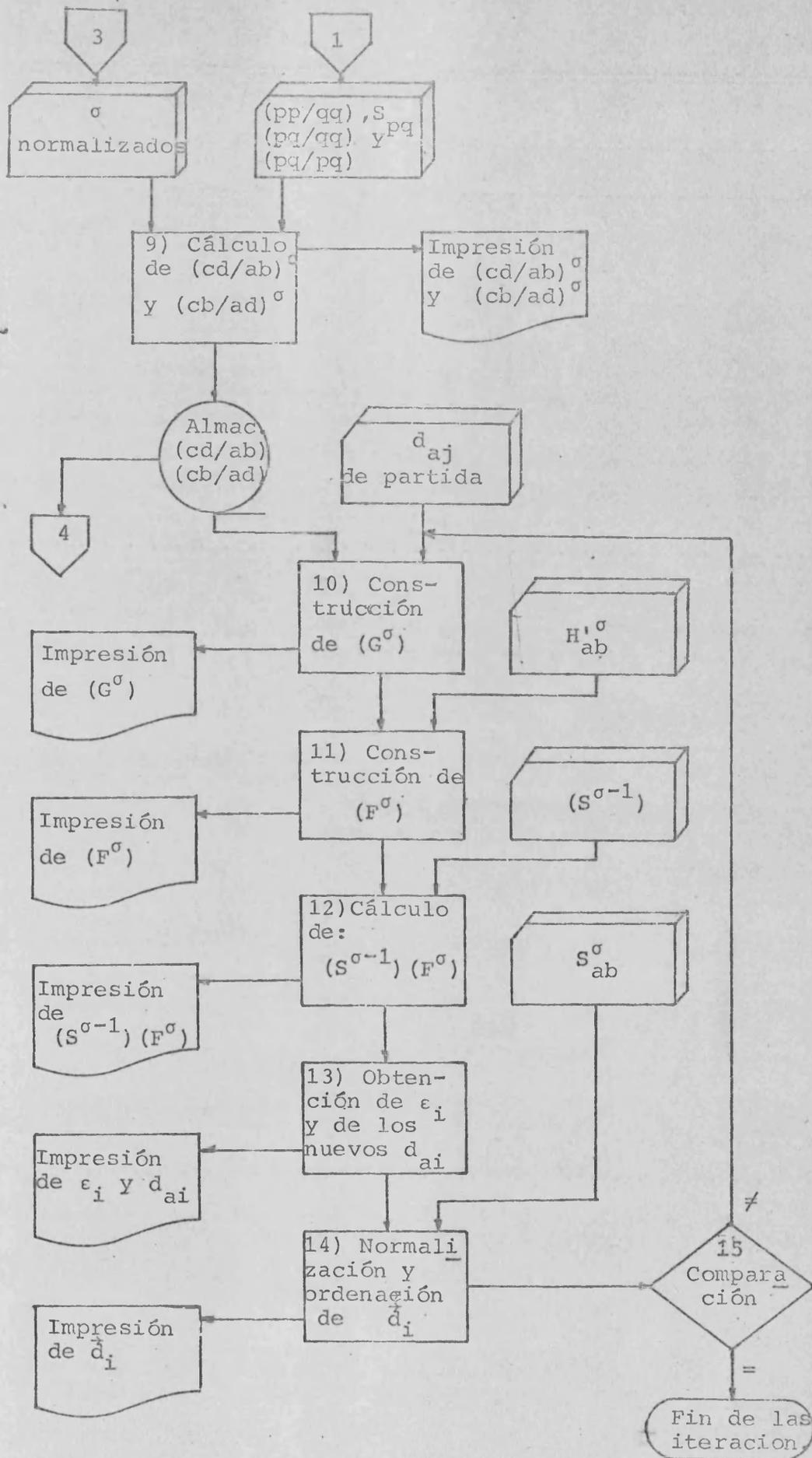


Figura 31.- FASE 2.

por iteración, siendo necesarias entre 10 y 20 iteraciones para obtener una diferencia entre los coeficientes del orden de 0.00001 entre dos iteraciones sucesivas.

### FASE 3

Esta fase comprende el programa de utilización de los resultados del proceso SCF, para determinar los índices estructurales y energéticos. Se han condensado todos los cálculos en un sólo programa que se sirve de los siguientes datos:

- a) Bloque de tarjetas perforadas con los valores de  $d_{aj}$  SCF (resultado en (15)).
- b) Bloque de tarjetas perforadas con los orbitales de simetría normalizados (resultado (a) de (6)).
- c) Bloque de tarjetas con los valores de las integrales de recubrimiento atómicas (resultado (c) de (2)).
- d) Bloque de tarjetas perforadas con los enlaces de las moléculas y su carácter de doble o sencillo en una estructura de Kekulé; Tarjeta con los parámetros de los enlaces doble y simple.
- e) Bloque de tarjetas perforadas con las coordenadas de los átomos.
- f) Cinta magnética con los valores de las integrales  $J_{rspq}^{\sigma}$  y  $J_{rqps}^{\sigma}$ .
- g) Bloque de tarjetas perforadas con los valores de las energías,  $\epsilon_i$ , de los MO SCF.

En el programa pueden distinguirse los pasos siguientes:

(16).- Expresión de los MO SCF en función de los orbitales atómicos, obteniéndose los valores de  $c_{pi}$  SCF.

Impresión de estos valores.

(17).- Cálculo de los índices de reactividad de los átomos, y de los órdenes de enlace, haciendo uso de los valores  $c_{pi}$  SCF, así como de los de  $S_{pq}$ , por medio de las expresiones (II,119, 122, 124, 125, 126 y 127). Impresión del diagrama molecular correspondiente a cada uno de estos índices.

(18).- Cálculo del momento dipolar (contribución  $\pi$ ), a partir de las coordenadas de los átomos y de los valores de  $\omega_r$ , fórmulas (II,120).

Impresión del momento dipolar, módulo y dirección.

(19).- Cálculo de los valores de  $J_{ij}^{\sigma}$  y  $K_{ij}^{\sigma}$  haciendo uso de las expresiones (II, 95 y 96), para lo que se hace uso de los valores de  $d_{aj}$  SCF y de las integrales almacenadas en la cinta magnética, (resultado de (9)).

Impresión de las matrices cuyas componentes son:

$$J_{ij}^{\sigma} \text{ y } K_{ij}^{\sigma}$$

(20).- Cálculo de la energía total  $\pi$ -electrónica, (fórmula (II,94)); cálculo de la energía de repulsión del "core", (fórmula (II,98)) y de la energía  $\pi$ -enlazante (fórmula (II,97)).

(21).- Cálculo de la energía de resonancia y de la vertical de resonancia, (fórmulas (II,104 y 105)).

Impresión de los índices energéticos.

(22).- Cálculo de los valores de las energías de transición a los estados excitados, (fórmulas (II,112)).

Impresión de los valores de estas magnitudes.

El tiempo total de esta tercera fase ha sido cifrado en nuestro caso en unos 20 minutos para el caso más complejo, siendo

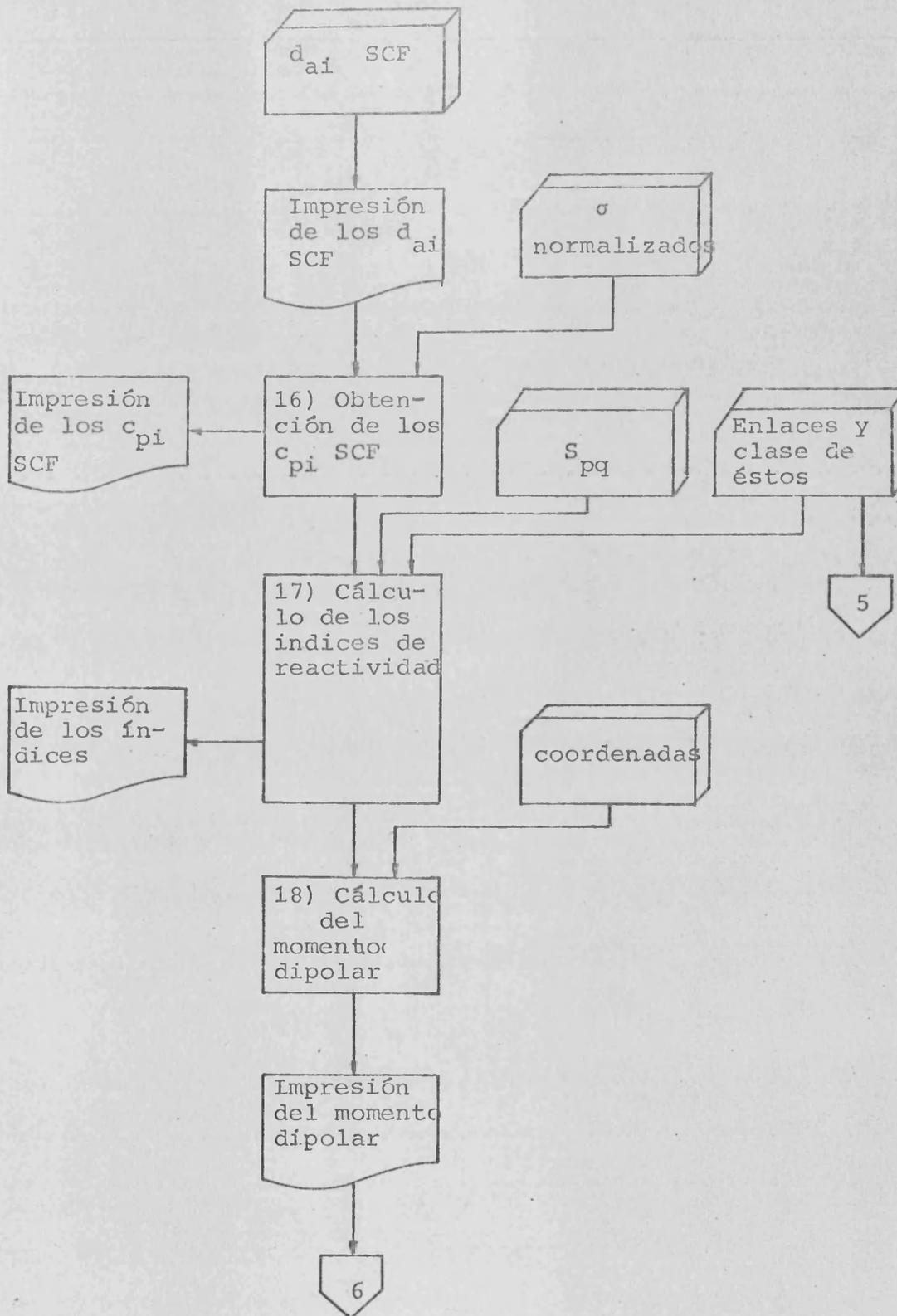


Figura 32.- FASE 3 (A)

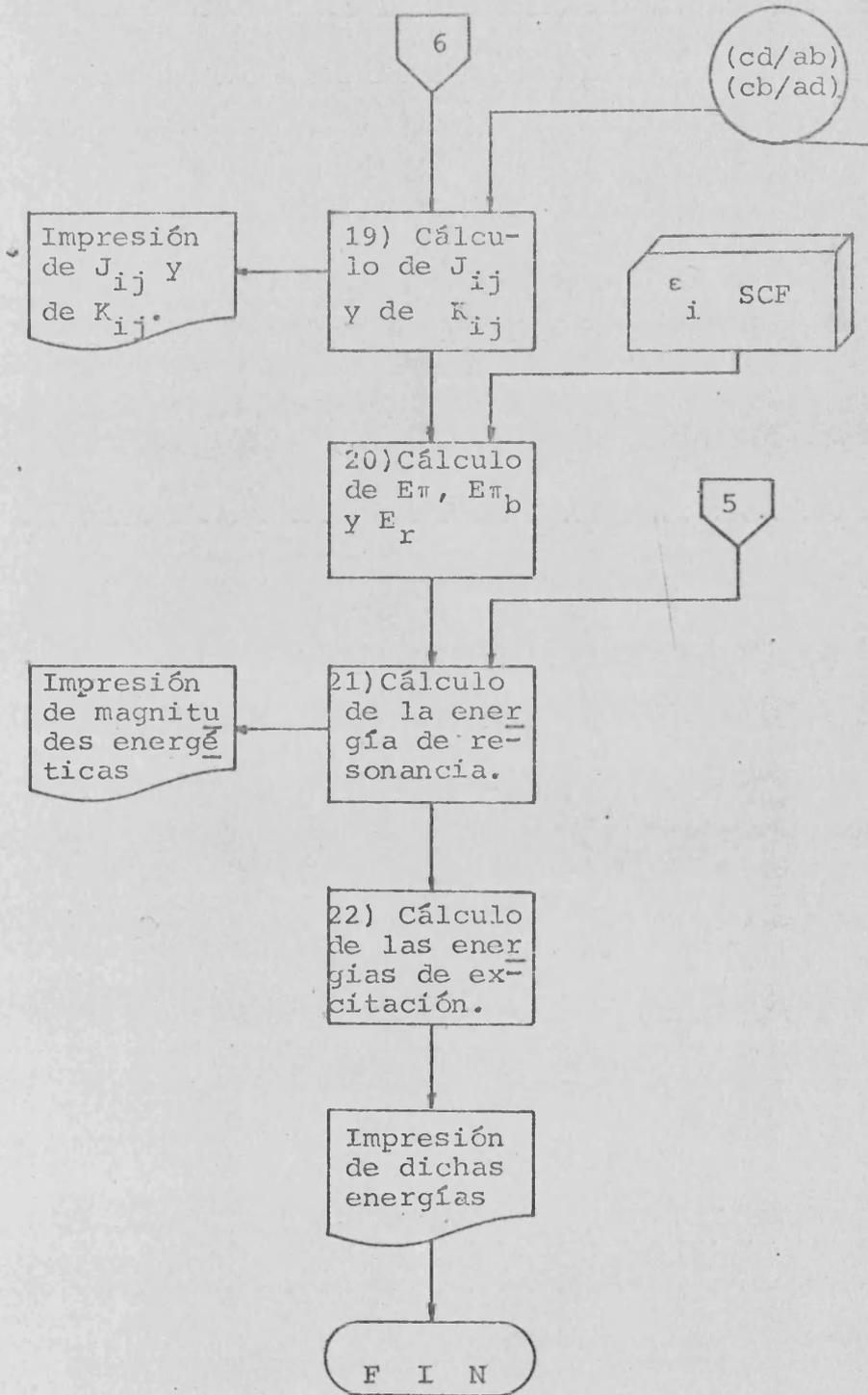


Figura 33.- FASE 3 (B)

la parte más lenta la (19).

Con estas tres fases queda completado el proceso de cálculo del problema tratado. Se encuentra en fase de elaboración un programa que comprenda las tres fases en una sóla o en dos fases concatenadas con el consiguiente ahorro en tiempo y en manipulaciones in necesarias.

Se exponen los listados de los programas correspondientes a las fases 2 y 3.

```

C   PROGRAMA DE CALCULO DE LAS INTEGRALES DE SIMETRIA DE ACUERDO CON I
C   EL FORMATO ANTIGUO. ESTA VERSION SE PONE EN MARCHA POR DIFICULTA- I
C   DES SURCIDAS EN EL MANEJO DE LAS CINTAS DE LA CAJA DE AHORROS. I
C   LOS DATOS ON LAS INTEGRALES BICENTRICAS Y DE RECUBRIMIENTO Y LOS I
C   ORBITALES DE SIMETRIA A QUIENES NO SE LES DEBE OMITIR UNA CONTRA- I
C   SENA QUE LOS SEPRE POR CLASES DE SIMETRIA. I
C   TAMBIEN SE INTRODUCEN COMO DATOS, UNO POR FICHA, LOS NUMEROS DE I
C   LOS ULTIMOS ORBITALES DE CADA CLASE DE SIMETRIA. I
C   F. TOMAS. 13 DE AGOSTO DE 1968 I
C I
1   DIMENSION A(20,20),B(20,20),M(8,20),K(20),KAR(20),IJKL(20,20),N(9) I
2   KDF=1 I
3   READ 600,T1,T2,T3,T4,T5,T6,T7,T8,T9,T0,N,NDOC I
4   READ 600,TR1,TR2,TR3,TR4,TR5,TR6,TR7,FE1,FE2,FE3 I
5   PRINT 700,T1,T2,T3,T4,T5,T6,T7,T8,T9,T0,N,NDOC,TR1,TR2,TR3,TR4,TR5 I
   1,TR6,TR7,FE1,FE2,FE3 I
6   N2=N*N I
7   DO 444 I=1,N2 I
8   444 READ 300,J,L,A(J,L) I
9   DO 555 I=1,N2 I
10  555 READ 300,J,L,B(J,L) I
C   ENTRADA DE LOS ORBITALES DE SIMETRIA I
11  DO 1 I=1,N I
12  1 READ 100,K(I),M(1,I),M(2,I),M(3,I),M(4,I),M(5,I),M(6,I),M(7,I), I
   1M(8,I),B(1,I),KAR(I) I
13  DO 180 I=1,N I
14  DO 180 J=I,N I
15  IF(KAR(I)-KAR(J))171,172,171 I
16  171 IJKL(I,J)=KAR(I)+10*KAR(J) I
17  GO TO 180 I
18  172 IJKL(I,J)=0 I
19  180 IJKL(J,I)=IJKL(I,J) I
20  NFE0 I
21  399 NI=NF+1 I
22  JIND=2 I
23  READ 300,NF I
24  PRINT 1000,NF,KDF I
25  PUNCH 800,NF,KDF I
26  KDF=KDF*1 I
27  I=NF-NI+1 I
28  NTOF=(1+I)*1/2*N*N I
29  1099 ICONT=0 I
30  JIND=JIND-1 I
31  IND=1 I
32  DO 2 IP=NI,NF I
33  NP=K(IP) I
34  DO 2 IZ=IP,NF I
35  DO 2 IX=1,N I
36  IF(JIND)1399,1180,1170 I
37  1399 IF(NF-N)399,2399,2399 I
38  1170 IQ=IZ I
39  IS=IX I
40  GO TO 1199 I
41  1180 IQ=IX I

```

```
42      IS=IZ
43      1199 NQEK(10)
44      NSEK(15)
45      DO 2 IR=1,N
46      NREK(IR)
47      S=0.
48      IF(IP05-IJKL(IR,IP))99,170,99
49      170 SYF1.
50      DO 3 IPI=1,NP
51      KPEH(IPI,IP)
52      IF(KP)501,501,502
53      501 SYG=-SY
54      KPE=KP
55      GO TO 503
56      502 SYG=SY
57      503 DO 3 IOI=1,NO
58      KQH(IOI,10)
59      IF(KO)504,504,505
60      504 SYGN=-SYG
61      KO=KQ
62      GO TO 506
63      505 SYGN=SYG
64      506 DO 3 IRI=1,NR
65      KREH(IRI,IR)
66      IF(KR)507,507,508
67      507 SYGNO=-SYGN
68      KR=KR
69      GO TO 509
70      508 SYGNO=SYGN
71      509 DO 3 ISI=1,N5
72      KSEH(ISI,15)
73      IF(KS)510,510,511
74      510 SIGNO=-SYGNO
75      KS=KSE
76      GO TO 512
77      511 SIGNO=SYGNO
78      512 JOB=0
79      JOSE=0
80      JOSEF=0
81      JUAN=0
82      IF(KR-KB)16,17,18
83      17 OV1=1.
84      JOB=1
85      JUAN=1
86      GO TO 60
87      16 OV1=A(KB,KR)
88      GO TO 60
89      18 OV1=A(KR,KB)
90      60 IF(KP-KQ)21,20,22
91      20 OV2=1.
92      JOB=1
93      IF(JUAN)61,61,23
94      23 IF(KR-KP)24,24,25
95      24 SINTEPA(KR,KP)
```

```
96      GO TO 3
97      25 SINTE=A(KP, KR)
98      GO TO 3
99      21 DV2=A(KQ, KP)
100     GO TO 61
101     22 DV2=A(KP, KQ)
102     61 IF(KS-KQ)28,29,30
103     29 JOSEF=1
104     JOB=JOB+1
105     IF(JOB-2)26,31,31
106     31 IF(KR-KS)32,33,34
107     33 IF(KP-KQ)36,35,35
108     35 SINTE=B(KQ, KP)
109     GO TO 3
110     36 SINTE=B(KP, KQ)
111     GO TO 3
112     32 SINTE=B(KR, KS)
113     GO TO 3
114     34 SINTE=B(KS, KR)
115     GO TO 3
116     26 Q4=A(KS, KQ)
117     GO TO 39
118     30 Q4=A(KQ, KS)
119     39 IF(KP-KS)40,41,42
120     41 JOB=JOB+1
121     JOSE=1
122     IF(JOB-2)40,33,33
123     40 Q3=A(KP, KS)
124     GO TO 40
125     42 Q3=A(KS, KP)
126     43 IF(KR-KQ)47,48,49
127     48 JOB=JOB+1
128     IF(JOSE)51,51,50
129     50 IF(KP-KQ)35,35,36
130     51 IF(JOB-2)47,31,31
131     47 Q2=A(KR, KQ)
132     GO TO 52
133     49 Q2=A(KQ, KR)
134     52 IF(KR-KP)53,54,55
135     54 IF(JOSEF)53,53,50
136     53 Q1=A(KR, KP)
137     GO TO 50
138     55 Q1=A(KP, KR)
139     56 SINTE=OV1+OV2+(Q1+Q2+Q3+Q4)/4.
140     3 S=S+SIGNO*SINTE
141     S=S+B(IP, IP)+B(ID, ID)+B(IS, IS)+B(IR, IR)
142     99 IF(NTDT-ICONT-9)3190,3080,3080
143     3190 PUNCH 883, S, KDFI
144     PRINT 1433, S, KDFI
145     KDF=KDF+1
146     GO TO 2
147     3080 W(IND)=S
148     IF(IND-9)882,883,882
149     882 IND=IND+1
```

```

150      GO TO 2
151      883 PUNCH 400,(W(KKK),KKK=1,9),KDF
152      PRINT 1900,(W(KKK),KKK=1,9),KDF
153      KDF=KDF+1
154      ICONT=ICONT+9
155      IND=1
156      2 CONTINUE
157      GO TO 1099
158      600 FORMAT (10A5,2I3)
159      700 FORMAT (10X,49HPROGRAMA DE INTEGRALES VIEJAS DE SIMETRIA.F.TOMAS//
110X,15HVERSION 14-8-68///10X,10HMOLECULA =,10A5/10X,51(1H*)///10X,
111HATOMOS = ,13/10X,14(1H*)///10X,21HORBITALES OCUPADOS = ,13/
110X,24(1H*)///10X,10HTRABAJO = ,7A5/10X,45(1H*)///10X,9HFECHA =
13A5/10X,23(1H*)/1H1)
160      300 FORMAT (2I3,F8.5)
161      100 FORMAT (9I3,6X,F8.5,I2)
162      1300 FORMAT (5X,I3,40X,32X,I5)
163      400 FORMAT (9F8.5,3X,I5)
164      1400 FORMAT (5X,9F8.5,3X,I5)
165      800 FORMAT (I3,40X,32X,I5)
166      833 FORMAT (F8.5,30X,37X,I5)
167      1433 FORMAT (5X,F8.5,30X,37X,I5)
168      2399 END

```

C PROGRAMA SCF NO EMPIRICO. REALIZA UN NUMERO DE ITERACIONES INDEFI-  
 C NIDO. ADEMAS DE LOS VECTORES PROPIOS, OBTIENE LAS DIFERENCIAS DE I  
 C ESTOS CON LOS DE LA ITERACION ANTERIOR.  
 C \*CLOSED SHELL\*, MOLECULAS DE HASTA 16 ATOMOS FRACCIONABLES EN UN I  
 C MINIMO DE DOS CLASES DE SIMETRIA, CUYO NUMERO MAXIMO DE ATOMOS NO  
 C DEBE SER SUPERIOR A DCHO.  
 C VERSION BULL GENERAL ELECTRIC, CAJA DE AHORROS.  
 C PRIMERA PRUEBA, DIA 24 DE ENERO DE 1968.  
 C SEGUNDA PRUEBA, 31 DE ENERO DE 1968  
 C ULTIMA VERSION, ABRIL DE 1970  
 C  
 C  
 C  
 C

```

1 DIMENSION G(16,16),D(16,16),VP(16,16),H(16,16),SINT(16,16),NT(5)
2 DIMENSION DV(16,16),B(8,64),W(9),F(9),XS(8),E(16),JU(5)
3 READ 600,T1,T2,T3,T4,T5,T6,T7,T8,T9,T0,N,NOOC
4 READ 600,TR1,TR2,TR3,TR4,TR5,TR6,TR7,FE1,FE2,FE3
5 PRINT 700,T1,T2,T3,T4,T5,T6,T7,T8,T9,T0,N,NOOC,TR1,TR2,TR3,TR4,
  1 TR5,TR6,TR7,FE1,FE2,FE3
  C ANULACION DE LAS MATRICES DE LAS QUE SE HARA USO.
6 DO 75 I=1,N
7 DO 75 J=1,N
8 VP(I,J)=0.
9 75 G(I,J)=0.
  C ENTRADA DE LA MATRIZ DE *CORE*
10 DO 37 I=1,N
11 DO 37 J=I,N
12 37 READ 100,K,L,H(K,L)
  C ENTRADA DE LA MATRIZ *S(-1)*
13 DO 44 I=1,N
14 DO 44 J=I,N
15 44 READ 100,K,L,DV(K,L)
  C ENTRADA DE LA MATRIZ *S*
16 N1=N-1
17 DO 45 I=1,N1
18 I1=I+1
19 DO 45 J=I1,N
20 45 READ 100,K,L,DV(L,K)
  C ENTRADA DE LOS ORBITALES DE PARTIDA.
21 2 READ 100,I,J,VP(I,J),IND
22 IF(IND)3,2,3
  C SE HAN LIDO LAS 43 Y 44
  C ENTRADA DE LAS INTEGRALES J DE COULOMB-INTERCAMBIO
23 3 NF=0
24 JND=0
25 6 JND=JND+1
26 NI=NF+1
27 READ 100,NF
28 NT(JND)=NF
29 I=NF-NI+1
30 NTOT=(1+I)*I/2*N*N
31 SIGND=2.
32 7 ICONT=0
33 IR=1

```

```
34      IS=1
35      IP=NI
36      IQ=IP
37      27 IF(NTOT-ICONT-9)8,9,9
38      8 IH=0
39      10 READ 200,WI
40      ICONT=ICONT+1
41      SINT(IR,IS)=WI
42      GO TO 11
43      9 IH=1
44      READ 200,W(1),W(2),W(3),W(4),W(5),W(6),W(7),W(8),W(9)
45      ICONT=ICONT+9
46      IND=1
47      13 SINT(IR,IS)=W(IND)
48      11 IF(IR-N)15,16,16
49      15 IR=IR+1
50      GO TO 17
51      16 IF(IS-N)18,19,19
52      18 IS=IS+1
53      GO TO 20
54      19 WRITE (3)((SINT(IU,IY),IU=1,N),IY=1,N)
55      IF(IQ-N)21,22,22
56      21 IQ=IQ+1
57      GO TO 23
58      22 IF(IP-N)24,25,25
59      24 IP=IP+1
60      IQ=IP
61      23 IS=1
62      20 IR=1
63      17 IF(IH)26,10,26
64      26 IF(IND-9)28,27,27
65      28 IND=IND+1
66      GO TO 13
67      25 IF(SIGN)30,30,29
68      29 SIGN=-1.
69      GO TO 7
70      30 IF(NF-N)6,31,31
71      31 REWIND 3
72      C      TERMINO DE ALMACENAR INTEGRALES DE COULOMB-INTERCAMBIO
73      C      ITER=1
74      C      SE FUERON LAS 98 99 100 Y 101
75      C      CALCULO DE LA MATRIZ *D*
76      76 PRINT 900,ITER
77      DO 4 IR=1,N
78      DO 4 IS=IR,N
79      U=0.
80      DO 5 IOR=1,NOOC
81      5 U=U+VP(IOR,IR)+VP(IOR,IS)
82      D(IR,IS)=U
83      4 D(IS,IR)=U
84      C      CALCULO DE LA MATRIZ *G*
85      NF=0
86      DO 99 IJ=1,JND
87      NI=NF+1
```

```

84      NF=NT(IM)
85      SIGNO=2.
86      94 DO 999 IP=NI,NFI
87      DO 999 IQ=IP,NFI
88      READ (3)((SINT(IU,IY),IU=1,N),IY=1,N)
89      DO 97 IR=1,N
90      DO 97 IS=1,N
91      97 G(IP,IQ)=G(IP,IQ)+SINT(IR,IS)*D(IR,IS)*SIGNO
92      999 CONTINUE
93      IF(SIGNO)98,98,95
94      95 SIGNO=-1.
95      GO TO 94
96      98 DO 989 IP=NI,NFI
97      DO 989 IQ=IP,NFI
98      989 G(IQ,IP)=G(IP,IQ)
99      99 CONTINUE
100     REWIND 3
      C      IMPRESION DE LA MATRIZ *G*
101     PRINT 7001
102     CALL PINTOR(N,G)
      C      CALCULO DE LA MATRIZ *F*
103     DO 38 I=1,N
104     DO 38 J=I,N
105     G(I,J)=D(I,J)+H(I,J)
106     38 G(J,I)=D(I,J)
      C      IMPRESION DE LA MATRIZ *F*
107     PRINT 7002
108     CALL PINTOR(N,G)
      C      TRANSFORMACION DE LA MATRIZ *F*
      C      POR COMODIDAD TRANSFIERO LA INVERSA DE LA MATRIZ DE RECUBRIMIENTO
      C      A LA MATRIZ D.
109     DO 96 I=1,N
110     DO 96 J=1,N
111     D(I,J)=DV(I,J)
112     96 D(J,I)=DV(I,J)
113     DO 93 I=1,N
114     DO 93 J=1,N
115     X=0.
116     DO 92 K=1,N
117     92 X=X+D(I,K)*G(K,J)
118     93 SINT(I,J)=X
      C      IMPRIME LA MATRIZ TRANSFORMADA, DEJANDO LIBRE LA MATRIZ D
119     PRINT 7003
120     CALL PINTOR(N,SINT)
121     DO 91 I=1,N
122     DO 91 J=1,N
123     D(I,J)=0.
124     91 G(I,J)=0.
125     PRINT 1201
      C      OBTENCION DE LAS ECUACIONES SECULARES
126     NF=0
127     DO 90 IH=1,JND
128     NI=NF+1
129     NF=NT(IM)

```

```

130      NN=NF-NI+1
131      IF(NN-1)661,662,661
132      662 E(NI)=SINT(NI,NI)
133      SINT(NI,NI)=1.
134      GO TO 90
135      661 DO 88 I=NI,NF
136      K=I-NI+1
137      DO 88 J=NI,NF
138      L=J-NI+1
139      88 B(K,L)=SINT(I,J)
140      DO 89 I=2,9
141      89 F(I)=0.
142      F(1)=1.
143      N2=NN*NN
144      DO 103 I=1,NN
145      DO 104 J=1,NN
146      104 B(I,J)=0.
147      103 B(I,I)=1.
148      DO 105 IND=1,NN
149      DIV=IND
150      JI=NN*(IND-1)
151      DO 106 I=1,NN
152      DO 106 J=1,NN
153      JN=JI+J
154      D(I,J)=0.
155      DO 106 K=1,NN
156      106 B(I,J)=B(I,J)+B(I,K)*B(K,JN)
157      TR=0.
158      DO 107 I=1,NN
159      107 TR=TR+D(I,I)
160      F(IND+1)=-TR/DIV
161      IF(IND-NN)108,105,105
162      108 DO 109 I=1,NN
163      DO 109 J=1,NN
164      JI=JN+J
165      B(I,JI)=D(I,J)
166      IF(1-J)109,110,109
167      110 B(I,JI)=B(I,JI)+F(IND+1)
168      109 CONTINUE
169      105 CONTINUE
170      N8=NN+1
171      PRINT 1200, IH, (F(MH), MH=1, N8)
C      SOLUCION DE LA ECUACION SECULAR
C      SE ANULAN LAS MATRICES D Y G
172      DO 87 I=1,NN
173      DO 87 J=1,NN
174      D(I,J)=0
175      87 G(I,J)=0.
176      DX=0.01
177      ERROR=0.000001
178      VMAX=5.
179      M1=NN+1
180      DO 225 I=1,M1
181      225 W(I)=F(I)

```

```

182            ICONT=1
183            BLOK=0,
184            M=NN
185            SIG=1,
186            201 ENEM
C            OBTENCION DEL POLINOMIO DERIVADA PRIMERA:
187            FAC=ENE
188            DO 202 I=1,M
189            D(1,I)=E(I)*FAC
190            202 FAC=FAC*1,
C            BUSQUEDA DE UNA RAIZ APROXIMADA
191            203 YFA=F(M+1)
192            XP=0,
193            204 XP=XP+DK*SIG
C            CALCULO DEL POLINOMIO
194            IE=M
195            YF=F(M+1)
196            DO 205 I=1,M
197            YF=YF+F(I)*XP**IE
198            205 IE=IE-1
199            IF(ABS(YF)-ERROR)206,206,207
200            206 XS(ICONT)=XP
201            GO TO 208
202            207 IF(YF/YFA)209,210,210
203            210 YFA=YF
204            IF(ABS(XP)-VMAK)204,204,211
205            211 SIG=-SIG
206            PRINT 777,SIG
207            BLOK=1,
208            GO TO 203
C            COMIENZO DE LA ITERACION
209            209 K=XP-DK
210            212 JCONT=1
211            213 Y=F(1)*K**M+F(M+1)
212            YP=D(1,M)
C            CALCULO DE LA FUNCION Y SU DERIVADA PRIMERA
213            M1=M-1
214            IE=M1
215            DO 214 I=1,M1
216            Y=Y+F(I+1)*X**IE
217            YP=YP+D(1,I)*X**IE
218            214 IE=IE-1
219            IF(ABS(Y)-ERROR)215,215,216
220            216 JCONT=JCONT+1
221            IF(JCONT-50)217,217,218
222            217 K=X-Y/YP
223            GO TO 213
224            218 ERROR=ERROR*10,
225            PRINT 777,ERROR
226            7777 FORMAT (F11.8)
227            GO TO 209
228            215 XS(ICONT)=K
229            ERROR=0,000001
230            208 IF(BLOK)219,219,220

```

```

231 219 SICE=SIG
232 220 XA=XS(ICONT)
233 ICONT=ICONT+1
234 M=M-1
C
235 REDUCCION DEL GRADO DEL POLINOMIO
236 D(2,1)=E(1)
237 DO 221 I=1,H
238 221 D(2,I+1)=F(I+1)+XA*D(2,I)
239 DO 222 I=1,M
240 222 F(I+1)=D(2,I+1)
241 IF(ICONTI-NN)201,223,223
242 XS(NN)=F(2)/F(1)
243 DO 226 I=1,NN
244 Y=V(NN+1)
245 IE=NN
246 DO 227 J=1,NN
247 Y=Y+W(J)*XS(I)**IE
248 227 IE=IE-1
249 226 PRINT 400,XS(I),Y
250 DO 86 I=1,NN
251 DO 86 J=1,NN
252 86 D(I,J)=0.
253 N1=NN-1
254 N3=N2-N1
255 N4=N2-NN-N1
256 DO 114 I=1,NN
257 DO 114 J=1,NN
258 IE=N1
259 D(I,J)=B(J,N3)
260 DO 116 K=1,N4,NNI
261 D(I,J)=D(I,J)+B(J,K)*XS(I)**IE
262 116 IE=IE-1
263 114 CONTINUE
C
264 TRANSFERENCIA A LA MATRIZ TOTAL
265 DO 85 I=1,NN
266 K=NI+I-1
267 E(K)=XS(I)
268 DO 85 J=1,NN
269 L=NI+J-1
270 85 SINT(K,L)=D(I,J)
271 90 CONTINUE
C
272 ESCRIBE VECTORES PROPIOS SIN ORDENAR NI NORMALIZAR.
273 PRINT 7004
274 CALL PINTOR(N,SINT)
275 DO 404 I=1,N
276 DO 404 J=1,N
277 404 G(I,J)=SINT(I,J)
278 NORMALIZACION
279 NI=NN-1
280 DO 1006 J=1,M
281 TR=0.
282 DO 1009 K=1,N
283 DIV=C(J,K)**2
284 1009 TR=TR+DIV

```

```

281      DO 1011 KI=1,N1
282      M1=KI+1
283      DO 1011 MI=M1,N
284      DIV=G(J,KI)+G(J,M1)+CV(MI,KI)*2.
285      1011 TR=TR+DIV
286      DIV=SQRT(TR)
287      DO 1012 I=1,N
288      1012 G(J,I)=G(J,I)/DIV
289      1008 CONTINUE
C      ORDENACION
290      DO 84 J=1,N1
291      EMIN=E(J)
292      K=J+1
293      DO 83 I=K,N
294      IF(E(I)-EMIN)82,83,83
295      82 D(2,1)=E(I)
296      E(I)=EMIN
297      EMIN=D(2,1)
298      E(J)=EMIN
299      DO 81 L=1,N
300      D(3,L)=D(J,L)
301      G(J,L)=G(I,L)
302      81 G(I,L)=D(3,L)
303      83 CONTINUE
304      84 CONTINUE
C      ESCRIBE LOS VALORES PROPIOS
305      PRINT 7010
306      DO 80 I=1,N
307      80 PRINT 800,I,E(I)
C      ESCRIBE LOS VECTORES PROPIOS
308      PRINT 7005
309      CALL PINTOR(N,G)
310      DO 79 I=1,N
311      DO 79 J=1,N
312      79 D(I,J)=VP(I,J)-G(I,J)
C      ESCRIBE DIFERENCIAS
313      PRINT 7006
314      CALL PINTOR(N,D)
315      IF(ITER=30)728,729,729
316      728 DO 730 I=1,N
317      DO 730 J=1,N
318      IF(ABS(D(I,J))-0.00001)730,731,731
319      730 CONTINUE
320      GO TO 729
321      731 DO 78 I=1,N
322      DO 78 J=1,N
323      78 VP(I,J)=G(I,J)
324      DO 77 I=1,N
325      DO 77 J=1,N
326      G(I,J)=0.
327      D(I,J)=0.
328      77 SINT(I,J)=0.
329      ITER=ITER+1
330      GO TO 76

```

```

331 729 CONTINUE
332 600 FORMAT (10A5,2I3)
333 100 FORMAT (2I3,F8,5,12)
C
334 200 FORMAT (9F8,5)
335 900 FORMAT (1H1,53X,14HITERACION N. = ,I3)
336 7001 FORMAT (//55X,10HMATRIZ *G*//)
337 7002 FORMAT (1H1,55X,10HMATRIZ *F*//)
338 7003 FORMAT (1H1,52X,16HMATRIZ *FXS(-1)*//)
339 1200 FORMAT (////50X,8HBLOQUE = ,I3//9F12,5//)
340 1201 FORMAT (1H1)
341 400 FORMAT (F8,5,F11,8)
342 7004 FORMAT (1H1,40X,41HMATRIZ DE VECTORES PROPIOS SIN NORMALIZAR//)
343 600 FORMAT (/10X,1H(.I3,4H) = ,F8,5)
344 7005 FORMAT (1H1,40X,41HVECTORES PROPIOS NORMALIZADOS Y ORDENADOS//)
345 7006 FORMAT (1H1,43X,35HDIFERENCIAS CON VECTORES ANTERIORES//)
346 7010 FORMAT (1H1,37HENERGIAS DE LOS ORBITALES MOLECULARES/37(1H*))//)
347 700 FORMAT (10X,49HPROGRAMA SCF *CLOSED SHELL* NO EMPIRICO, FL. TOMAS//
110X,14HVERSION 3-8-68////10X,10HMOLECULA = ,10A5/10X,51(1H*)////10X,
111HATOMOS = ,I3/10X,14(1H*)////10X,21HORBITALES OCUPADOS = ,I3/
110X,24(1H*)////10X,10HTRABAJO = ,7A5/10X,45(1H*)////10X,8HFECHA =
13A5/10X,23(1H*))
348 END

```

PR	ITERACIONES	SUBROUTINE	722 PAGE #	1	PINT
1		SUBROUTINE PINTOR(NUM,PR)			P
2		DIMENSION PR(16,16),MM(16),LL(16)			P
3		DO 305 I=1,NUM			P
4	305	MM(I)=I			P
5		PRINT 8886			P
6		IT=0			P
7	306	II=IT+1			P
8		IT=II+5			P
9	303	IF(IT-NUM)301,301,302			P
10	302	IT=IT-1			P
11		GO TO 303			P
12	301	DO 304 I=1,NUM			P
13		DO 308 K=1,NUM			P
14	308	LL(K)=I			P
15	304	PRINT 8888,(MM(J),LL(J),PR(J,I),J=II,IT)			P
16		PRINT 8886			P
17		IF(IT-NUM)306,307,307			P
18	307	CONTINUE			P
19	8886	FORMAT (2X,60(2H,-))			P
20	8888	FORMAT (6(2X,1H=,2I3,3H = .F8,5),2H *)			P
21		RETURN			P
22		END			P

C PROGRAMA DE CALCULO DE INDICES ESTRUCTURALES, ENERGIA Y TRANSICIONES ESPECTRALES DE MOLECULAS DE HIDROCARBUROS CONJUGADOS, SE SUPONE QUE LA MOLECULA ES PLANA Y SIMETRICA Y QUE SUS ATOMOS PUEDEN AGRUPARSE AL MENOS EN DOS CLASES DE SIMETRIA DENTRO DEL GRUPO A QUE PERTENECE LA MOLECULA, DE MODO QUE EN CADA CLASE EXISTA UN MAXIMO DE 8 ATOMOS.  
 C EL NUMERO TOTAL DE ATOMOS NO DEBE SUPERAR A 16. LOS INDICES QUE SE OBTIENEN SON: DENSIDADES DE CARGA PI-ELECTRONICA, INDICES DE ENLACE, INDICES DE VALENCIA LIBRE DE LOS ATOMOS DE CARBONO, INDICES DE REACTIVIDAD DE ELECTRON FRONTERA (NUCLEOFILA, ELECTROFILA Y RADICALARIA), MOMENTO DIPOLAR, ENERGIA DE LOS ELECTRONES PI, ENERGIA DE REPULSION DEL CORE, ENERGIA PI-ENLAZANTE Y ENERGIA DE RESONANCIA. ASIMISMO SE OBTIENEN LOS VALORES DE LAS TRANSICIONES ESPECTRALES. SE UTILIZAN COMO DATOS, ENTRE OTROS, LOS COEFICIENTES DE LOS ORBITALES DE SIMETRIA EN LOS ORBITALES MOLECULARES, OBTENIDOS POR APLICACION DEL PROCEDIMIENTO SCF.  
 C F. TOMAS. PUESTA A PUNTO FINAL 31-10-68

1 DIMENSION CS(16,16),NAT(16),FN(16),KEN(16,16),CA(16,16),SA(16,16)  
 2 DIMENSION P(16,16),X(16),Y(16),II(5),JJ(5),W(9),EFE(16),EFN(16)  
 3 DIMENSION EFR(16),SINT(16,16),MOTA(16,16),E(16),KLASE(12),YF(16)  
 4 DIMENSION KSIH(16),XF(16)  
 C ENTRADA DEL NOMBRE DE LA MOLECULA= T1-T0, IDENTIFICACION= TR1-TR7 Y  
 C FECHA= FE1-FE3. NUMERO DE ATOMOS= N, NUMERO DE ORBITALES OCUPADOS= NOOC  
 C  
 5 9999 READ 9100,T1,T2,T3,T4,T5,T6,T7,T8,T9,T0,N,NOOC  
 6 READ 9100,TR1,TR2,TR3,TR4,TR5,TR6,TR7,FE1,FE2,FE3  
 7 PRINT 9020,T1,T2,T3,T4,T5,T6,T7,T8,T9,T0,N,NOOC,TR1,TR2,TR3,TR4,  
 1TR5,TR6,TR7,FE1,FE2,FE3  
 C ENTRADA DE LOS ORBITALES DE SIMETRIA, NO. DE ATOMOS DEL ORBITAL= NAT,  
 C ATOMOS DEL ORBITAL= KEN,  
 8 DO 901 I=1,N  
 9 901 READ 9200,NAT(I),(KEN(I,J),J=1,8),FN(I)  
 10 DO 902 I=1,N  
 11 DO 902 J=1,8  
 12 902 CS(I,J)=0.  
 13 903 READ 9300,K,L,CS(K,L),IND  
 14 IF(IND)904,903,904  
 15 904 PRINT 9101,T1,T2,T3,T4,T5,T6,T7,T8,T9,T0  
 16 PRINT 9010  
 17 KO=146  
 18 CALL ORBITA(KO,CS,N)  
 19 DO 101 I=1,N  
 20 DO 102 J=1,8  
 21 102 CA(I,J)=0.  
 22 DO 101 J=1,8  
 23 IF(CS(I,J))103,101,103  
 24 103 NF=NAT(J)  
 25 DO 104 K=1,NF  
 26 L=KEN(J,K)  
 27 IF(L)105,105,106  
 28 105 L=-L  
 29 SIGNOF=-1.

```

30      GO TO 104
31      106 SIGNO=1,
32      104 CA(I,L)=CA(I,L)+CS(I,J)*FN(J)*SIGNO
33      101 CONTINUE
34      PRINT 9101,T1,T2,T3,T4,T5,T6,T7,T8,T9,T0
35      KO=1HX
36      PRINT 9010
37      CALL ORBITA(KO,CA,N)
C      ENTRADA DE LOS ENLACES, EL VALOR DE II INDICA EL ATOMO CON EL QUE
C      ESTA ENLAZADO I, Y JJ EL CARACTER DE DOBLE O SIMPLE ENLACE QUE PO-
C      SEERIA EN UNA ESTRUCTURA CON ENLACES LOCALIZADOS,
38      DO 905 I=1,N
39      DO 905 J=1,N
40      905 KEN(I,J)=0
41      DO 906 I=1,N
42      READ 9200, (II(J),JJ(J),J=1,4)
43      DO 907 K=1,4
44      IF(II(K))908,907,908
45      908 L=II(K)
46      KEN(I,L)=JJ(K)
47      907 CONTINUE
48      906 KEN(I,I)=1
C      ENTRADA DE LAS INTEGRALES DE RECUBRIMIENTO ATOMICAS, SA(I,J)
49      DO 919 I=1,N
50      SA(I,I)=1.
51      IF(I=N)920,919,919
52      920 I1=I+1
53      DO 909 J=I1,N
54      READ 9300,K,L,SA(K,L)
55      909 SA(L,K)=SA(K,L)
56      919 CONTINUE
C      ENTRADA DE LAS COORDENADAS DE LOS ATOMOS
57      DO 910 I=1,N
58      910 READ 9500,X(I),Y(I)
C      ENTRADA DE LAS ENERGIAS, CLASES DE SIMETRIA Y PARIDAD DE ESTAS DE
C      LOS ORBITALES MOLECULARES, RESPECTIVAMENTE= E, KSIM, KPAR,
59      DO 912 I=1,N
60      912 READ 9600,K,E(K),KSI(K)
C      SI LA CLASE DE SIMETRIA ES G, KPAR=2, SI ES U, KPAR=1,0, SI NO ES
61      DO 911 I=1,5
62      II(I)=0
63      911 JJ(I)=0
C      ENTRADA DE LOS PARAMETROS DE LOS ENLACES DOBLE Y SIMPLE
C      ES Y ED, ENERGIA DEL ENLACE SIMPLE Y DOBLE, RES= LONGITUD DE UN EN-
C      LACE SIMPLE, DES Y AS SON LOS PARAMETROS DE LA ECUACION DE LA ENER-
C      GIA DE COMPRESION DEL SIMPLE ENLACE,
64      READ 9700,ES,RES,DES,AS,ED,RED,DED,AD
C      CALCULO DE LAS CARGAS E INDICES DE ENLACE,
65      DO 201 IR=1,N
66      DO 201 IS=IR,N
67      BOND=0,
68      IF(KEN(IR,IS))202,203,202
69      202 DO 204 I=1,N000
70      BOND=BOND+2.*CA(I,IR)*CA(I,IS)

```

```

71      DO 205 ISP=1,N
72      IF(ISP=IS)207,205,207
C
73      207 BOND=BOND+SA(IS,ISP)*CA(I,IR)*CA(I,ISP)
74      205 CONTINUE
75      DO 206 ISP=1,N
76      IF(ISP=IR)210,206,210
C
77      210 BOND=BOND+SA(IR,ISP)*CA(I,IS)*CA(I,ISP)
78      206 CONTINUE
79      204 CONTINUE
80      203 P(IR,IS)=BOND
81      201 P(IS,IR)=BOND
C
82      IMPRESION DE LAS CARGAS
83      IVEZ=1
84      DO 211 I=1,N
85      211 FN(I)=P(I,I)
86      DO 220 I=1,N
87      220 YF(I)=Y(I)
88      PRINT 9101,T1,T2,T3,T4,T5,T6,T7,T8,T9,T0
89      PRINT 2000
90      CALL DIBUJO(IVEZ,FN,XF,YF,N)
C
91      IMPRESION DE LOS INDICES DE ENLACE
92      PRINT 9101,T1,T2,T3,T4,T5,T6,T7,T8,T9,T0
93      PRINT 2100
94      K=1
95      N1=N-1
96      DO 212 I=1,N1
97      I1=I+1
98      DO 212 J=I1,N
99      212 IF(P(I,J))213,212,213
100      213 II(K)=I
101      JJ(K)=J
102      W(K)=P(I,J)
103      IF(K=5)214,215,215
104      214 K=K+1
105      GO TO 212
106      215 PRINT 2200,(II(L),JJ(L),W(L),L=1,5)
107      K=1
108      212 CONTINUE
109      IF(K=1)216,216,217
110      217 K1=K-1
111      PRINT 2200,(II(L),JJ(L),W(L),L=1,K1)
C
112      CALCULO DE LOS INDICES DE VALENCIA LIBRE
113      DO 301 I=1,N
114      SUMIN=0.
115      DO 302 J=1,N
116      302 IF(J=I)303,302,303
117      303 IF(P(I,J))304,302,304
118      304 SUMIN=SUMIN+P(I,J)
119      302 CONTINUE
120      301 FN(I)=I.732-SUMIN
C
121      IMPRESION DE LOS INDICES DE VALENCIA LIBRE

```

```

119 IVEZ=2
120 PRINT 9101,T1,T2,T3,T4,T5,T6,T7,T8,T9,T0
121 PRINT 3100
122 CALL DIBUJO(IVEZ, FN, XF, YF, N)
C CALCULO DE LOS INDICES DE REACTIVIDAD DE ELECTRON FRONTERA
123 DO 401 IP=1,N
124 SUME=0.
125 SUMN=0.
126 DO 402 IQ=1,N
127 SUME=SUME+CA(NDOC,IP)+CA(NDOC,IQ)+SA(IP,IQ)
128 IF(E(NDOC-1)-E(NDOC))405,406,405
129 406 SUME=SUME+CA(NDOC-1,IP)+CA(NDOC-1,IQ)+SA(IP,IQ)
130 405 NO1=NDOC+1
131 SUMN=SUMN+CA(NO1,IP)+CA(NO1,IQ)+SA(IP,IQ)
132 IF(E(NO1)-E(NO1+1))402,407,402
133 407 SUMN=SUMN+CA(NO1+1,IP)+CA(NO1+1,IQ)+SA(IP,IQ)
134 402 CONTINUE
135 EFE(IP)=2.*SUME
136 EFN(IP)=2.*SUMN
137 401 EFR(IP)=SUME+SUMN
C IMPRESION DE LOS INDICES DE REACTIVIDAD DE ELECTRON FRONTERA
138 PRINT 9101,T1,T2,T3,T4,T5,T6,T7,T8,T9,T0
139 PRINT 4100
140 CALL DIBUJO(IVEZ,EFE,XF,YF,N)
141 PRINT 9101,T1,T2,T3,T4,T5,T6,T7,T8,T9,T0
142 PRINT 4200
143 CALL DIBUJO(IVEZ,EFN,XF,YF,N)
144 PRINT 9101,T1,T2,T3,T4,T5,T6,T7,T8,T9,T0
145 PRINT 4300
146 CALL DIBUJO(IVEZ,EFR,XF,YF,N)
C CALCULO DEL MOMENTO DIPOLAR
147 AMUX=0.
148 AMUY=0.
149 DO 501 IR=1,N
150 AMUX=AMUX-(P(IR,IR)-1.)*X(IR)
151 501 AMUY=AMUY-(P(IR,IR)-1.)*Y(IR)
152 IF(ABS(AMUX)-0.00001)503,502,502
153 503 IF(ABS(AMUY)-0.00001)505,520,520
154 520 IF(AMUY)504,504,506
155 505 PRINT 5100
156 GO TO 508
157 504 KG=270
158 GO TO 507
159 506 KG=90
160 507 AMU=AMUY*4.802
161 GO TO 509
162 502 IF(AMUY)510,511,510
163 511 IF(AMUX)512,509,513
164 512 KG=180
165 GO TO 514
166 513 KG=0
167 514 AMU=AMUX*4.802
168 509 KM=0
169 KS=0

```

```

170      GO TO 515
171      510  FIFATAN(AMUY/AMUX)*180./3.1415926
172          AMU=4.802*SQRT(AMUX**2+AMUY**2)
173          KOFFI
174          FIF=60.*(FIF-FLOAT(KG))
175          KMFFI
176          KS=60.*(FIF-FLOAT(KM))
177      515  AMUX=4.802*AMUX
178          AMUY=4.802*AMUY
C      IMPRESION DEL MOMENTO DIPOLAR
179      PRINT 5200,AMU,AMUX,AMUY,KG,KM,KS
C      CALCULO DE LAS INTEGRALES J(I,J) Y K(I,J)
180      508  DO 632 I=1,N
181          DO 632 J=1,N
182          632  HOTA(I,J)=0.
183          NF=0
184          625  NI=NF+1
185          READ 9200,NF
186          I=NF-NI+1
187          NTOT=(I+1)*1/2*N*N
188          SZ=2.
189          624  ICONT=0
190          IR=1
191          IS=1
192          IP=NI
193          IO=IP
194          620  IF(NTOT-ICONT=9)603,604,604
195          603  IH=2
196          618  READ 9700,HI
197          ICONT=ICONT+1
198          SINT(IR,IS)=HI
199          GO TO 605
200          604  IH=1
201          READ 9700,(H(K),K=1,9)
202          ICONT=ICONT+9
203          IND=1
204          621  SINT(IR,IS)=H(IND)
205          605  IF(IR=N)606,607,607
206          606  IR=IR+1
207          GO TO 608
208          607  IF(IS=N)609,610,610
209          609  IS=IS+1
210          GO TO 611
211          610  IF(IP=IQ)635,636,635
212          635  FT=2.
213          GO TO 637
214          636  FT=1.
215          637  IF(SZ)638,638,639
216          639  IHAS=0
217          IF=N
218          GO TO 603
219          638  IHAS=1
220          IF=N1
221          653  DO 634 I=1,IF

```

```

222      I1=I+IMAS
223      DO 634 J=I1,N
224      CJP=CS(I,IP)
225      IF(CJP)250,634,650
226      650 CJPJOF=IT+CJP*CS(J,IO)
227      IF(IMAS)654,655,654
228      655 CACAU=HOTA(I,J)
229      GO TO 626
230      654 CACAU=HOTA(J,I)
231      656 DO 1636 IR=1,N
232      CIR=CS(I,IR)
233      IF(CIR)652,1636,652
234      652 CJPJDR=CJPJOF*CIR
235      DO 1638 IS=1,N

```

C  
C  
C  
C

```

236      1635 CACAU=CACAU+CJPJDR*SINT(IR,IS)*CS(I,IS)
237      1636 CONTINUE
238      IF(IMAS)657,658,657
239      658 HOTA(I,J)=CACAU
240      GO TO 634
241      657 HOTA(J,I)=CACAU
242      634 CONTINUE
243      IF(IO=NF)612,613,613
244      612 IO=IO+1
245      GO TO 614
246      613 IF(IP=NF)615,616,616
247      615 IP=IP+1
248      IO=IP
249      614 IS=1
250      611 IR=1
251      608 GO TO(617,618),IH
252      617 IF(IND=2)619,620,620
253      619 IND=IND+1
254      GO TO 621
255      616 IF(SZ)622,622,623
256      623 SZ=-1
257      GO TO 624
258      622 IF(NF=N)625,626,626

```

C  
C  
C

```

259      626 DO 640 I=1,N
260      DO 640 J=1,N
261      SINT(I,J)=HOTA(I,J)
262      640 SINT(J,I)=HOTA(I,J)
263      PRINT 9101,T1,T2,T3,T4,T5,T6,T7,T8,T9,T0
264      PRINT 6200
265      CALL PINTOR(N,SINT)
266      C      IMPRESION DE K(I,J)
267      DO 641 I=1,N
268      DO 641 J=1,N

```

```

268      SINT(I,J)=HOTA(J,I)
269      641 SINT(J,I)=HOTA(J,I)
270      PRINT 9101,T1,T2,T3,T4,T5,T6,T7,T8,T9,T0
271      PRINT 6000
272      CALL PINTOR(N,SINT)
C      CALCULO DE LA ENERGIA PI-ELECTRONICA Y DE LA ENERGIA DE RESONANCIA
273      ENERPI=0.
274      DO 701 I=1,N000
275      ENERPI=ENERPI+2.*E(I)
276      DO 702 J=1,N000
277      IF(I-J)703,703,704
278      703 AJOTA=HOTA(I,J)
279      AKA=HOTA(J,I)
280      GO TO 702
281      704 AJOTA=HOTA(J,I)
282      AKA=HOTA(I,J)
283      702 ENERPI=ENERPI-2.*AJOTA+AKA
284      701 CONTINUE
285      DO 705 I=1,N1
286      I1=I+1
287      DO 705 J=I1,N
288      SINT(I,J)=SQRT((X(I)-X(J))**2+(Y(I)-Y(J))**2)
289      705 SINT(J,I)=SINT(I,J)
C      CALCULO DE LA ENERGIA DE REPULSION DEL *CORE* (CARGAS PUNTALES)
290      ERCORE=0.
291      DO 706 I=1,N1
292      I1=I+1
293      DO 706 J=I1,N
294      706 ERCORE=ERCORE+1./SINT(I,J)
C      CALCULO DE LA ENERGIA PI-ENLAZANTE
295      ENERPB=ENERPI+ERCORE
C      TRANSFORMACION DE LOS VALORES ENERGETICOS A EV.
296      EPIEV=ENERPI+13.602
297      ERCOEV=ERCORE+13.602
298      ENPBEV=ENERPB+13.602
C      CALCULO DE LA ENERGIA DE COMPRESION
299      CONTD=0.
300      COMPS=0.
301      VERT=0.
302      DO 707 I=1,N1
303      I1=I+1
304      DO 707 J=I1,N
305      INDIK=KEN(I,J)
306      IF(INDIK)708,707,708
307      708 ATCHIS=DES*(1.-EXP(AS*(RES-SINT(I,J))))**2
308      GO TO(709,710),INDIK
309      710 CONTD=CONTD+1.
310      VERT=VERT+DED*(1.-EXP(AD*(RED-SINT(I,J))))**2
311      GO TO 711
312      709 VERT=VERT+ATCHIS
313      711 COMPS=COMPS+ATCHIS
314      707 CONTINUE
C      CALCULO DE LA ENERGIA DE RESONANCIA
315      RESON=COMPS+CONTD*(ES-ED)+ENPBEV

```

```

316 VERT=RESON-VERT
317 PRINT 9101,T1,T2,T3,T4,T5,T6,T7,T8,T9,T0
318 PRINT 7100,N,ENERPI,N,EPIEV,ERCORE,ERCOEV,ENERPB,ENPBVEV,COMPS,RESO
      1N,VERT
C   CALCULO DE LAS TRANSICIONES ESPECTRALES
319 READ 8100,NCLS,(KLASE(I),I=1,NCLS)
320 DO 801 I=1,NCLS
321   801 READ 8100,INUTIL,(KEN(I,J),J=1,NCLS)
322   KONT=0
323   DO 802 I=1,N00C
324     I1=N00C+1
325     DO 802 IA=I1,N
326     IF(KONT)824,825,824
327     824 IF(KONT-24)822,822,823
328     823 PRINT 8300
329     KONT=0
330     825 PRINT 9101,T1,T2,T3,T4,T5,T6,T7,T8,T9,T0
331     PRINT 8300
332     PRINT 8400
333     PRINT 8300
334     822 DELTAE=E(IA)-E(I)
335     TRIP=DELTAE-HOTA(I,IA)
336     SING=TRIP+2.*HOTA(IA,I)
337     TEV=TRIP*13.602
338     SEV=SING*13.602
339     DO 803 J=1,NCLS
C   IDENTIFICACION DE LA CLASE DE SIMETRIA DEL ESTADO EXCITADO
340     IF(KSIM(I)=KLASE(J))803,804,803
341     803 CONTINUE
342     WRITE(79,8801)I,IA
C
343     IP1=1
344     GO TO 807
345     804 IP1=J
346     807 DO 805 J=1,NCLS
347     IF(KSIM(IA)=KLASE(J))805,806,805
348     805 CONTINUE
349     WRITE(79,8801)I,IA
C
350     IP2=1
351     GO TO 808
352     806 IP2=J
353     808 KSIH1=KLASE(I)
354     KSIH2=KEN(IP1,IP2)
355     TCH1=TRIP*109677.581
356     SCH1=SING*109677.581
357     TANG=1.E+08/TCH1
358     SANG=1.E+08/SCH1
C   CALCULO DEL MOMENTO DE TRANSICION
359     OX=0.
360     OY=0.
361     DO 820 IP=1,N
362     DO 820 IO=1,N
363     PARA=CA(I,IP)*CA(IA,IO)*SA(IP,IO)

```

```

364      OX=OX+PARAM*X(IP)
365      B20 OY=OY+PARAM*Y(IP)
C      DETERMINACION DEL ANGULO DE POLARIZACION
366      AOX=ABS(OX)
367      AOY=ABS(OY)
368      IF(AOX-U.00001)B14,840,840
369      B40 IF(OX)B13,813,819
370      B14 IF(AOY-U.00001)B16,841,841
371      B41 IF(OY)B15,815,817
372      B15 PZA=270.
373      GO TO B18
374      B17 PZA=90.
375      B18 Q=1.41421356*AOY
376      GO TO B51
377      B13 IF(AOY-U.00001)B11,809,809
378      B11 PZA=180.
379      GO TO B12
380      B19 IF(AOY-U.00001)B21,809,809
381      B21 PZA=0.
382      B12 Q=1.41421356*AOX
383      GO TO B51
384      B09 Q=1.41421356*SQRT(OX**2+OY**2)
385      PZA=180.+ATAN(OY/OX)/3.1415926
386      GO TO B51
387      B16 Q=0.
388      PZA=7HPROHIB.
C      CALCULO DE LAS FUERZAS DE OSCILADOR
389      B51 FOTRIP=1.085E-05*TCM1*Q**2
390      FOSING=1.085E-05*SCM1*Q**2
391      IF(Q)B33,835,834
392      B35 PRINT B00,IA,I,KSIM(IA),KSIM(I),KSIM2,Q,PZA,SING,SEV,SANG,FOSING,
      ITRIP,TEV,TANG,FOTRIP
393      GO TO B02
394      B34 PRINT B00,IA,I,KSIM(IA),KSIM(I),KSIM2,Q,PZA,SING,SEV,SANG,FOSING,
      ITRIP,TEV,TANG,FOTRIP
395      B02 KONT=KONT+1
396      PRINT B300
397      GO TO 9999
398
399      9100 FORMAT (10A5,2I3,A4,I2)
      9820 FORMAT (1H1/10X,45HINDICES ESTRUCTURALES Y ENERGETICOS: FI. TOMAS//
      110X,16HVERSION 31-10-68/////10X,11HMOLECULA = ,10A5/10X,61(1H*)///
      1/10X,11HATOMOS = ,I3/10X,14(1H*)/////10X,21HORBITALES OCUPADOS =
      1,I3/10X,24(1H*)/////10X,10HTRABAJO = ,7A5/10X,45(1H*)/////10X,8HFECH
      1A = ,3A2/10X,23(1H*))
400      9200 FORMAT (9I3,6X,FB.5)
401      9300 FORMAT (2I3,FB.5,I2)
402      9101 FORMAT (1H1,10X,11HMOLECULA = ,10A5/10X,62(1H*)//)
403      9B10 FORMAT (40X,21HORBITALES MOLECULARES/40X,21(1H*)//)
404      9500 FORMAT (2FB,4)
405      9600 FORMAT (I3,FB.5,A4,I2)
406      9700 FORMAT (9FB,5)
407      2300 FORMAT (40X,34HDENSIDADES DE CARGA PI-ELECTRONICA/)
408      2400 FORMAT (40X,34HINDICES DE ENLACE)
409      2200 FORMAT (7//10X,5(3X,2HP(,2I3,2H)=,FB.5))

```

- 410 3100 FORMAT (40X,25HINDICES DE VALENCIA LIBRE?)
- 411 4100 FORMAT (20X,64HINDICES DE REACTIVIDAD DE ELECTRON FRONTERA (ATAQUE  
1 ELECTROFILO))
- 412 4200 FORMAT (20X,64HINDICES DE REACTIVIDAD DE ELECTRON FRONTERA (ATAQUE  
1 NUCLEOFILO))
- 413 4300 FORMAT (20X,64HINDICES DE REACTIVIDAD DE ELECTRON FRONTERA (ATAQUE  
1 RADICALARIO))
- 414 5100 FORMAT (1H1////30X,24HNO POSEE MOMENTO DIPOLAR)
- 415 5200 FORMAT (1H1////30X,18HMOMENTO DIPOLAR = ,F9.5,7H DEBYES/30X,18H CI  
10MPONENTE X = ,F9.5/30X,18H COMPONENTE Y = ,F9.5//10X,5PHORIENTI  
1ADO SEGUN UNA DIRECCION QUE FORMA UN ANGULO DE = ,14.7H GRADOS,14.7  
18H MINUTOS,14.9H SEGUNDOS,8HCON X(+)/66X,36(1H\*))
- 416 6300 FORMAT (A4,7I3)
- 417 6500 FORMAT (////,52X,18HINTEGRALES J(P,0)5/)
- 418 6600 FORMAT (////,52X,18HINTEGRALES K(P,0)5/)
- 419 7100 FORMAT (////50X,4HU,A,,19X,3HEV./44X,17(1H\*),5X,17(1H\*)//10X,32HENE  
1ERGIA PI ELECTRONICA =,14,3HW2P,F11.5,4X,14,3HW2P,F11.5//10X,32HENE  
110X,32HENERGIA DE REPULSION DEL "CORE"=.7X,F11.5,11X,F11.5//10X,32HENE  
12HENERGIA PI-ENLAZANTE =,7X,F11.5,11X,F11.5//10X,32HENE  
13HENERGIA DE COMPRESION D ENLACES=.29X,F11.5//10X,32HENERGIA DE RESONANCIA  
14HONANCIA =.29X,F11.5//10X,32HENERGIA VERTICAL DE RESONANCIA  
15=.29X,F11.5)
- 420 8100 FORMAT (I3,12A4)
- 421 8300 FORMAT (4X,123(1H\*))
- 422 8400 FORMAT (4X,1H\*,7X,16H\* SIMETRIA \*,12X,1H\*,7X,1H\*,6X,25HS I NI  
1 G U L E T E,7X,1H\*,4X,29HT R I P L E T E,5X,11  
1H\*/4X,29(1H\*),13H MOMENTO DE \*,7X,79(1H\*)/4X,1H\*,17X,1H\*,4X,1H\*,21  
1H TRANSICION \*POLARI-\*,2(39H ENERGIA DE EXCITACION \*FUERZA DE  
1\*)/4X,29H\* TRANSICION \*E,EX\*,3X,6H(ANG.),3X,8H\*ZACION ,30(1H\*)  
1),9HOSCI,ADDR,50(1H\*),9HOSCI,ADDR,1H\*/4X,1H\*,17X,1H\*,4X,1H\*,12X,1H  
1\*,7X,1H\*,2(39H U.A. \* EV. \*L=ANGSTR.\*(C.G.S.))
- 423 8801 FORMAT (10X,21HERROR EN TRANSICION =,2I3)
- 424 8500 FORMAT (4X,1H\*,13,1H\*,13,1H\*,A4,1H\*,A4,1H\*,A4,1H\*,F12.5,1H\*,F7.2,1  
1H\*,F8.5,1H\*,F9.5,1H\*,F9.2,1H\*,F9.5,1H\*,F8.5,1H\*,F9.5,1H\*,F9.2,1H\*,  
1F9.5,1H\*/4X,1H\*,7X,1H\*,9X,1H\*,4X,1H\*,12X,1H\*,7X,1H\*,8X,1H\*,3(9X,1H  
1\*),8X,1H\*,3(9X,1H\*))
- 425 8600 FORMAT (4X,1H\*,13,1H\*,13,1H\*,A4,1H\*,A4,1H\*,A4,1H\*,F12.5,1H\*,A7,1H\*  
1,F8.5,1H\*,F9.5,1H\*,F9.2,1H\*,F9.5,1H\*,F8.5,1H\*,F9.5,1H\*,F9.2,1H\*,F9  
1.5,1H\*/8X,1H\*,7X,1H\*,9X,1H\*,4X,1H\*,12X,1H\*,7X,1H\*,8X,1H\*,3(9X,1H\*)  
1,8X,1H\*,3(9X,1H\*))
- 426 END

```

1      SUBROUTINE DIBUJD(ITEM,PROP,XD,YD,NN)
C      SUBROUTINA DIBUJD, SE EMPLEA PARA IMPRIMIR LOS INDICES ATOMICOS.
2      DIMENSION PROP(16),XD(16),YD(16),INDICE(16),KY(16),KX(16),MN(10)
3      DIMENSION KAF(104),PROPA(16)
4      IF(ITEM-1)1001,1001,1002
5      1001 DO 1003 I=1,NN
6      1003 INDICE(I)=I
7      NN1=NN-1
8      DO 1004 I=1,NN1
9      I1=I+1
10     DO 1004 J=I1,NN
11     IF(YD(J)-YD(I))1004,1006,1007
12     1006 IF(XD(J)-XD(I))1007,1004,1004
13     1007 XAUX=XD(I)
14     YAUX=YD(I)
15     INDAUX=INDICE(I)
16     XD(I)=XD(J)
17     YD(I)=YD(J)
18     INDICE(I)=INDICE(J)
19     XD(J)=XAUX
20     YD(J)=YAUX
21     INDICE(J)=INDAUX
22     1004 CONTINUE
23     XMAX=XD(1)
24     XMIN=XD(1)
25     DO 1005 I=2,NN
26     IF(XD(I)-XMIN)1008,1005,1009
27     1008 XMIN=XD(I)
28     GO TO 1005
29     1009 IF(XMAX-XD(I))1010,1005,1005
30     1010 XMAX=XD(I)
31     1005 CONTINUE
32     DY=YD(2)-YD(NN)
33     DX=XMAX-XMIN
34     IF(DY-DX)1011,1011,1012
35     1011 DX=89./DX
36     DY=DX*0.6
37     GO TO 1013
38     1012 DY=53./DY
39     DX=DY*5./3.
40     1013 DO 1014 I=1,NN
41     KY(I)=(YD(1)-YD(I))*DY
42     1014 KX(I)=(XD(1)-XMIN)*DX
43     MA=1H.
44     MP=1H.
45     MAP=1H(
46     MCP=1H)
47     MHE=1H-
48     MN(1)=1H0
49     MN(2)=1H1
50     MN(3)=1H2
51     MN(4)=1H3
52     MN(5)=1H4
53     MN(6)=1H5

```

```

54      MN(7)=1H6
55      MN(8)=1H7
56      MN(9)=1H8
57      MN(10)=1H9
58      DO 1015 I=1,104
59      1015 KAF(I)=1H
60      1002 DO 1016 I=1,NN
61          J=INDICE(I)
62      1016 PROPA(I)=PROP(J)
63          I=1
64      1034 IKTE=1
65          II=I+1
66          DO 1017 J=II,NN
67              IF(KY(J)-KY(I))1016,1017,1018
68      1017 IKTE=IKTE+1
69      1018 DO 1019 J=1,IKTE
70          JJ=1+J-1
71          KP=10+KK(JJ)
72          KAF(KP)=MA
73          KAF(KP+1)=MAP
74          KAF(KP-9)=MP
75          IF(INDICE(JJ)-10)1020,1021,1021
76      1020 KIN=INDICE(JJ)+1
77          KAF(KP+2)=MN(KIN)
78          KAF(KP+3)=MCP
79          GO TO 1022
80      1021 KIN=INDICE(JJ)-9
81          KAF(KP+2)=MN(2)
82          KAF(KP+4)=MCP
83          KAF(KP+3)=MN(KIN)
84      1022 IF(PROPA(JJ))1023,1024,1024
85      1023 KAF(KP+8)=MME
86          PROPA(JJ)=ABS(PROPA(JJ))
87      1024 DO 1025 KZ=1,7
88          LZ=8-KZ
89          IF(LZ-6)1026,1025,1026
90      1026 IF(PROPA(JJ)-1.)1027,1028,1028
91      1027 KIN=1
92          GO TO 1029
93      1028 KIN=PROPA(JJ)+1.
94      1029 KKAU=KP-LZ
95          KAF(KKAU)=MN(KIN)
96          KIN=PROPA(JJ)
97          PROPA(JJ)=10.*(PROPA(JJ)-FLOAT(KIN))
98      1025 CONTINUE
99      1019 CONTINUE
100      PRINT 1101,(KAF(J),J=1,104)
101      IF(I+IKTE-NN-1)1030,1031,1031
102      1030 KPAU=I+IKTE
103          KIN=KY(KPAU)-KY(I)-1
104          DO 1032 J=1,KIN
105      1032 PRINT 1102
106          DO 1033 J=1,104
107      1033 KAF(J)=1H

```

```
108      I=1,IKTE  
109      GO TO 1034  
110      1031 DO 2031 J=1,104  
111      2031 KAF(J)=1H  
112      1101 FORMAT (104A1)  
113      1102 FORMAT (5X)  
114      RETURN  
115      END
```

E  
E  
E  
E  
E  
E  
E

```

1      SUBROUTINE ORBITA(KOV,CO,NNN)          C
2      C      SUBROUTINA ORBITA, PARA DISPOSICION DE LOS ORBITALES MOLECULARES    C
3      DIMENSION KM(10),CO(16,16),COX(16),J1(16),J2(16),KOX(16),KSIG(16)    C
4      KM(1)=1H0                               C
5      KM(2)=1H1                               C
6      KM(3)=1H2                               C
7      KM(4)=1H3                               C
8      KM(5)=1H4                               C
9      KM(6)=1H5                               C
10     KM(7)=1H6                               C
11     KM(8)=1H7                               C
12     KM(9)=1H8                               C
13     KM(10)=1H9                              C
14     KX=1HK                                   C
15     DO 2001 I=1,NNN                          C
16     2001 KOX(I)=KOV                          C
17     DO 2002 I=1,NNN                          C
18     INDIK=0                                  C
19     DO 2003 J=1,NNN                          C
20     IF(CO(I,J))2004,2013,2009               C
21     2013 IF(KOV-KX)2003,2004,2003           C
22     2004 INDIK=INDIK+1                      C
23     KSIG(INDIK)=1H-                          C
24     GO TO 2010                               C
25     2009 INDIK=INDIK+1                      C
26     KSIG(INDIK)=1H+                          C
27     2010 COX(INDIK)=ABS(CO(I,J))            C
28     IF(J=10)2005,2006,2006                 C
29     2005 J1(INDIK)=IH                        C
30     J2(INDIK)=KM(J+1)                      C
31     GO TO 2003                               C
32     2006 J1(INDIK)=KM(2)                    C
33     J2(INDIK)=KM(J-9)                      C
34     2003 CONTINUE                           C
35     PRINT 2101,I,(KSIG(J),COX(J),KOX(J),J1(J),J2(J),J=1,INDIK)          C
36     2002 CONTINUE                           C
37     2101 FORMAT (/5X,3HDM(,13,4H) = ,6(1X,A1,F8.5,1X,A1,1H(,2A1,1H))/15X,6(1X,A1,F8.5,1X,A1,1H(,2A1,1H))/15X,6(1X,A1,F8.5,1X,A1,1H(,2A1,1H)))
38     RETURN                                  C
39     END                                      C

```

```
1      SUBROUTINE PINTOR(NUM,PR)          F
2      C      SUBROUTINA DE IMPRESION DE MATRICES  F
3      DIMENSION PR(16,16),MM(16),LL(16)  F
4      DO 305 I=1,NUM                      F
5      305  MM(I)=I                        F
6      PRINT 8886                          F
7      IT=0                                F
8      306  II=IT+1                        F
9      IT=II+5                              F
10     303  IF(IT-NUM)301,301,302         F
11     302  IT=IT-1                        F
12     GO TO 303                          F
13     301  DO 304 I=1,NUM                 F
14     DO 308 K=1,NUM                       F
15     308  LL(K)=I                        F
16     304  PRINT 8886,(MM(J),LL(J),PR(J,I),J=II,IT)  F
17     PRINT 8886                          F
18     IF(IT-NUM)306,307,307              F
19     307  CONTINUE                       F
20     8886  FORMAT (2X,6D(2H-))          F
21     8888  FORMAT (6(2X,1H=.2I3,3H = ,FB,5),2H *)  F
22     RETURN                              F
23     END                                  F
```

A P E N D I C E . . . 2

GRUPOS PUNTUALES DE SIMETRÍA (\*)

2.1.- Asignación del grupo puntual correspondiente a cada molécula.

Las moléculas estudiadas pertenecen, como se indicó en el capítulo I, a los tres grupos puntuales de simetría siguientes:  $D_{2h}$ ,  $D_{3h}$  y  $C_{2v}$ .

Los elementos de simetría que debe poseer una molécula para que pueda asignarse a uno de los tres grupos citados, se resume en los siguientes puntos:

Para el grupo  $C_{2v}$ , una molécula debe cumplir:

- a) Poseer un eje de simetría binario.
- b) Poseer dos planos de simetría, cuya intersección sea dicho eje binario.

c) No poseer ningún otro elemento de simetría.

Para asignarla al grupo  $D_{nh}$ , una molécula debe:

- a) Poseer un eje de simetría n-ario.
- b) Poseer n ejes binarios en un plano perpendicular al eje de orden n.
- c) Poseer un plano de simetría perpendicular al eje de orden n.
- d) No poseer ningún otro elemento de simetría.

De acuerdo con estas exigencias, clasificaremos nuestras moléculas del modo siguiente:

(\*) F. A. Cotton "Chemical Applications of Group Theory" Wiley, New York, 1964.

- 1) Pentaleno (figura 2):
  - a) eje binario, el z.
  - b) dos ejes binarios coplanarios y perpendiculares al z, los x e y.
  - c) plano de simetría perpendicular al eje z, el xy.El Pentaleno pertenece, pues, al grupo  $D_{2h}$ .
- 2) Acepentileno (figura 3):
  - a) eje ternario, el z.
  - b) tres ejes binarios coplanarios y perpendiculares al z, son los 3-10, 6-10 y 9-10.
  - c) plano de simetría perpendicular al eje z, el xy.El Acepentileno pertenece, pues, al grupo  $D_{3h}$ .
- 3) Aceazulileno (figura 4):
  - a) eje binario, el eje x,
  - b) dos planos de simetría, los xy e yz, que contienen al eje x,El aceazulileno pertenece, por tanto, al grupo  $C_{2v}$ .
- 4) Piraceno (figura 5):
  - a) eje binario principal, el eje z,
  - b) dos ejes binarios coplanarios y perpendiculares al de las z, los ejes x e y.
  - c) plano de simetría perpendicular al eje z, el xy.El piraceno pertenece, por tanto, al grupo  $D_{2h}$ .
- 5) Aceheptileno (figura 6):
  - a) eje binario, el y,
  - b) dos planos de simetría, xy e yz, que contienen al eje y.El aceheptileno pertenece, pues, al grupo  $C_{2v}$ .
- 6) Pentaleno-azuleno (figura 7):

- a) eje binario, el eje x,
- b) dos planos de simetría, los xy y xz, que contienen al eje x.

El pentaleno-azuleno pertenece, por tanto, al grupo

$C_{2v}$ .

7) Dipleyapentaleno (figura 8):

- a) eje binario, el eje z,
- b) dos ejes binarios coplanarios y perpendiculares al z, los ejes x e y.
- c) plano de simetría perpendicular al eje z, el xy.

El dipleyapentaleno pertenece, por tanto, al grupo  $D_{2h}$ .

8) Piraceheptileno (figura 9):

- a) eje binario, el eje z,
- b) dos ejes binarios coplanarios y perpendiculares al z, los ejes x e y,
- c) plano de simetría perpendicular al eje z, el xy.

El piraceheptileno pertenece por tanto al grupo puntual

$D_{2h}$ .

9) Pleyaheptaleno (figura 10):

- a) eje ternario, el eje z,
- b) tres ejes binarios coplanarios y perpendiculares al z, los definidos por los átomos: 5-16, 10-16, y 15-16,
- c) plano de simetría perpendicular al eje z, el xy.

El pleyaheptaleno pertenece por tanto, al grupo  $D_{3h}$ .

2.2.- Tablas de caracteres.

Seguidamente, representaremos, en las tablas 2.1, 2 y 3, los caracteres correspondientes a las diferentes clases de los grupos en cuestión.

Tabla 2.1.- Tabla de caracteres del grupo  $C_{2v}$ .

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma$	$\sigma'$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1

Tabla 2.2.- Tabla de caracteres del grupo  $D_{3h}$ .

$D_{3h}$	E	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$
$A_1'$	1	1	1	1	1	1
$A_2'$	1	1	-1	1	1	-1
$E'$	2	-1	0	2	-1	0
$A_1''$	1	1	1	-1	-1	-1
$A_2''$	1	1	-1	-1	-1	1
$E''$	2	-1	0	-2	1	0

Tabla 2.3.- Tabla de caracteres del grupo  $D_{2h}$ .

$D_{2h}$	E	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

En cada una de las tablas, se consigna, en el vértice superior izquierdo, el nombre del grupo de simetría. En la fila superior, se escriben los elementos de simetría de cada grupo, representando a la identidad por E, a las rotaciones alrededor de un eje por C, a las simetrías especulares por  $\sigma$ , a las rotaciones impropias por S, y a la inversión, por i.

En la tabla correspondiente al grupo  $D_{3h}$ , se han agrupado los elementos de simetría semejantes; así, las dos rotaciones (derecha e izquierda) ternarias, las dos rotaciones impropias ternarias también, al igual que los giros binarios y las simetrías especulares.

En la primera columna de cada tabla, aparecen los símbolos correspondientes a cada una de las clases de simetría. Hemos utilizado la nomenclatura propuesta por Mulliken cuyo significado es el siguiente:

a) Representaciones o clases monodimensionales, letras A y B; representaciones bidimensionales, letra E.

b) Clases monodimensionales simétricas con respecto a una rotación  $2\pi/n$  sobre el eje principal de simetría, reciben la denominación A; si son antisimétricas, B.

En el grupo  $D_{2h}$ , dado que los tres únicos ejes de simetría, son binarios, se notarán con A las clases del grupo para las que existe simetría en la rotación respecto de los tres ejes, y con B, aquellas en las que exista antisimetría respecto a alguno de los tres ejes.

c) En el grupo  $C_{2v}$ , el subíndice 1 es signo de que la clase es simétrica respecto al plano que contiene el eje binario y es perpendicular al plano molecular,  $\sigma_h$ . El subíndice 2, indica, por el contrario, antisimetría.

En el grupo  $D_{3h}$ , el subíndice 1 indica que la clase es simétrica respecto a las rotaciones sobre los ejes binarios, indicando antisimetría el subíndice 2.

Por último, en el grupo  $D_{2h}$  el subíndice 1 indica simetría respecto al eje z y antisimetría respecto a los x e y; el subíndice 2, simetría respecto al y, y antisimetría respecto a los x y z; el subíndice 3, indica, finalmente, simetría respecto al eje x, y antisimetría respecto a los y y z.

d) En los grupos que poseen centros de inversión (como el  $D_{2h}$ ), el subíndice g indica que la clase es simétrica respecto a la inversión, mientras que el subíndice u es signo de antisimetría.

e) En el grupo  $D_{3h}$ , el signo ' se emplea en las clases simétricas respecto al plano molecular,  $\sigma_h$ , mientras que el signo " , indica antisimetría.

Finalmente, en las tablas 2.1, 2 y 3, aparece, junto a cada clase de simetría, los caracteres correspondientes, en la lí

nea correspondiente.

### 2.3.- Productos directos.

La clase de simetría resultante del producto directo de otras dos, se expresa como aquella en la que cada carácter es el producto de los dos caracteres correspondientes de cada una de las clases factores. A título de ejemplo efectuaremos el producto directo de las clases  $A_2$  y  $B_1$  del grupo  $C_{2v}$ :

$A_2$	1	1	-1	-1	
$B_1$	1	-1	1	-1	
$A_2 B_1$	$(1) \times (1)$	$(1) \times (-1)$	$(-1) \times (1)$	$(-1) \times (-1)$	
$A_2 B_1$	1	-1	-1	1	= $B_2$

La clase resultado del producto directo  $A_2 B_1$ , resulta ser, por tanto, la  $B_2$ .

De acuerdo con esta definición podemos definir las tablas de productos directos de las clases de simetría de nuestros grupos:

Tabla 2.4.- Grupo  $C_{2v}$ . Productos directos.

	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$
$A_1$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$
$A_2$	$A_2$	$A_1$	$B_2$	$B_1$
$B_1$	$B_1$	$B_2$	$A_1$	$A_2$
$B_2$	$B_2$	$B_1$	$A_2$	$A_1$

Tabla 2.5.- Grupo  $D_{2h}$ . Productos directos.

	$A_g$	$B_{1g}$	$B_{2g}$	$B_{3g}$	$A_u$	$B_{1u}$	$B_{2u}$	$B_{3u}$
$A_g$	$A_g$	$B_{1g}$	$B_{2g}$	$B_{3g}$	$A_u$	$B_{1u}$	$B_{2u}$	$B_{3u}$
$B_{1g}$	$B_{1g}$	$A_g$	$B_{3g}$	$B_{2g}$	$B_{1u}$	$A_u$	$B_{3u}$	$B_{2u}$
$B_{2g}$	$B_{2g}$	$B_{3g}$	$A_g$	$B_{1g}$	$B_{2u}$	$B_{3u}$	$A_u$	$B_{1u}$
$B_{3g}$	$B_{3g}$	$B_{2g}$	$B_{1g}$	$A_g$	$B_{3u}$	$B_{2u}$	$B_{1u}$	$A_u$
$A_u$	$A_u$	$B_{1u}$	$B_{2u}$	$B_{3u}$	$A_g$	$B_{1g}$	$B_{2g}$	$B_{3g}$
$B_{1u}$	$B_{1u}$	$A_u$	$B_{3u}$	$B_{2u}$	$B_{1g}$	$A_g$	$B_{3g}$	$B_{2g}$
$B_{2u}$	$B_{2u}$	$B_{3u}$	$A_u$	$B_{1u}$	$B_{2g}$	$B_{3g}$	$A_g$	$B_{1g}$
$B_{3u}$	$B_{3u}$	$B_{2u}$	$B_{1u}$	$A_u$	$B_{3g}$	$B_{2g}$	$B_{1g}$	$A_g$

Tabla 2.6.- Grupo  $D_{3h}$ . Productos directos.

	$A'_1$	$A'_2$	$E'$	$A''_1$	$A''_2$	$E''$
$A'_1$	$A'_1$	$A'_2$	$E'$	$A''_1$	$A''_2$	$E''$
$A'_2$	$A'_2$	$A'_1$	$E'$	$A''_2$	$A''_1$	$E''$
$E'$	$E'$	$E'$	$\theta$	$E''$	$E''$	$E$
$A''_1$	$A''_1$	$A''_2$	$E''$	$A'_1$	$A'_2$	$E'$
$A''_2$	$A''_2$	$A''_1$	$E''$	$A'_2$	$A'_1$	$E'$
$E''$	$E''$	$E''$	$E$	$E'$	$E'$	$\theta$

En esta Tabla, el producto directo de  $E'$  por sí misma, así como el de  $E''$  por sí misma, conducen a una clase o representación reducible, que la expresaremos por:

$$\theta = E'E' = E''E'' = E' + A'_1 + A'_2$$

Un hecho semejante sucede con el producto de  $E'$  por  $E''$ :

$$E = E'E'' = E'' + A_1'' + A_2''$$

En las tablas anteriores hemos representado, en la primera fila y en la primera columna, las clases factores, y en interior de la tabla, en la cuadrícula correspondiente, la clase producto.

A P E N D I C E . . . 3

## VALORES NUMERICOS DE ALGUNAS INTEGRALES

### 3.1.- Integrales de recubrimiento.

En las Tablas 3.1 a 3.17, hemos representado los valores de las integrales de recubrimiento  $S_{pq}$ , definidas sobre orbitales atómicos (expresión II.40). El cálculo del valor de cada una de estas integrales se ha efectuado aplicando la fórmula de Mulliken, Rieke, Orloff y Orloff (II,85).

Por otra parte, las Tablas 3.2 a 3.18, exponen los valores de las integrales de recubrimiento,  $S_{ab}^{\sigma}$ , definidas sobre orbitales de simetría. El cálculo de los valores correspondientes lo hemos efectuado aplicando la expresión (II,68), a partir de los valores de las integrales de recubrimiento atómicas  $S_{pq}$ .

Las integrales de recubrimiento no poseen dimensiones.

En estas Tablas, y en las que se desarrollan en puntos posteriores, hemos expuesto los valores de las integrales, situando a la izquierda del signo igual, los subíndices que representan a los orbitales sobre los que están definidas las integrales, y a la derecha de dicho signo, el valor de la integral.

Todas las Tablas expuestas en este apéndice corresponden a matrices simétricas, razón por la cual hemos expresado sólo el triángulo superior derecho de cada una de las matrices.

En el caso de las integrales de recubrimiento, los términos diagonales son la unidad, por eso han sido omitidos.

Tabla 3.1.- Molécula de pentaleno. Integrales de recubrimiento definidas sobre orbitales atómicos,  $S_{pq}$ .

1	2 =	.25672	2	3 =	.23980	3	4 =	.23980
1	3 =	.05260	2	4 =	.01944	3	5 =	.05260
1	4 =	.00224	2	5 =	.00224	3	6 =	.04573
1	5 =	.00056	2	6 =	.00286	3	7 =	.24035
1	6 =	.00224	2	7 =	.04573	3	8 =	.04573
1	7 =	.05260	2	8 =	.04564			
1	8 =	.25672						
4	5 =	.25672	5	6 =	.25672	6	7 =	.23980
4	6 =	.04564	5	7 =	.05260	6	8 =	.01944
4	7 =	.04573	5	8 =	.00224			
4	8 =	.00286						
7	8 =	.23980						

Tabla 3.2.- Molécula de pentaleno. Integrales de recubrimiento definidas sobre orbitales de simetría,  $S_{ab}^{\sigma}$ .

1	2 =	.35427	2	3 =	.35084	3	4 =	.00000
1	3 =	.09443	2	4 =	.00000	3	5 =	.00000
1	4 =	.00000	2	5 =	.00000	3	6 =	.00000
1	5 =	.00000	2	6 =	.00000	3	7 =	.00000
1	6 =	.00000	2	7 =	.00000	3	8 =	.00000
1	7 =	.00000	2	8 =	.00000			
1	8 =	.00000						
4	5 =	.35585	5	6 =	.00000	6	7 =	.31956
4	6 =	.00000	5	7 =	.00000	6	8 =	.00000
4	7 =	.00000	5	8 =	.00000			
4	8 =	.00000						
7	8 =	.00000						

Tabla 3.3.- Molécula de acepentileno. Integrales de recubrimiento definidas sobre orbitales atómicos,  $S_{pq}$ .

1 2 =	.25463	2 3 =	.23130	3 4 =	.23130
1 3 =	.04105	2 4 =	.01369	3 5 =	.04105
1 4 =	.00178	2 5 =	.00178	3 6 =	.03065
1 5 =	.00054	2 6 =	.00278	3 7 =	.00278
1 6 =	.00278	2 7 =	.00054	3 8 =	.00278
1 7 =	.00178	2 8 =	.00178	3 9 =	.03065
1 8 =	.01369	2 9 =	.04105	3 10 =	.23279
1 9 =	.23130	2 10 =	.05967		
1 10 =	.05967				
4 5 =	.25463	5 6 =	.23130	6 7 =	.23130
4 6 =	.04105	5 7 =	.01369	6 8 =	.04105
4 7 =	.00178	5 8 =	.00178	6 9 =	.03065
4 8 =	.00054	5 9 =	.00278	6 10 =	.23279
4 9 =	.00278	5 10 =	.05967		
4 10 =	.05967				
7 8 =	.25463	8 9 =	.23130	9 10 =	.23279
7 9 =	.04105	8 10 =	.05967		
7 10 =	.05967				

Tabla 3.4.- Molécula de acepentileno. Integrales de recubrimiento definidas sobre orbitales de simetría,  $S_{ab}^{\sigma}$ .

1 2 =	.33481	2 3 =	.39138	3 4 =	.00000
1 3 =	.12957	2 4 =	.00000	3 5 =	.00000
1 4 =	.00000	2 5 =	.00000	3 6 =	.00000
1 5 =	.00000	2 6 =	.00000	3 7 =	.00000
1 6 =	.00000	2 7 =	.00000	3 8 =	.00000
1 7 =	.00000	2 8 =	.00000	3 9 =	.00000
1 8 =	.00000	2 9 =	.00000	3 10 =	.00000
1 9 =	.00000	2 10 =	.00000		
1 10 =	.00000				
4 5 =	.00000	5 6 =	.01177	6 7 =	.27314
4 6 =	.00000	5 7 =	.17167	6 8 =	.00000
4 7 =	.00000	5 8 =	.00000	6 9 =	.00000
4 8 =	.00000	5 9 =	.00000	6 10 =	.00000
4 9 =	.00000	5 10 =	.00000		
4 10 =	.00000				
7 8 =	.00000	8 9 =	.01177	9 10 =	.17167
7 9 =	.00000	8 10 =	.27314		
7 10 =	.00000				

Tabla 3.5.- Molécula de piraceno. Integrales de recubrimiento definidas sobre orbitales atómicos,  $S_{pq}$ .

1 2 =	.24035	2 3 =	.24537	3 4 =	.24104
1 3 =	.03580	2 4 =	.01491	3 5 =	.02438
1 4 =	.00216	2 5 =	.00124	3 6 =	.00124
1 5 =	.00039	2 6 =	.00006	3 7 =	.00039
1 6 =	.00003	2 7 =	.00003	3 8 =	.00173
1 7 =	.00006	2 8 =	.00039	3 9 =	.00295
1 8 =	.00124	2 9 =	.00216	3 10 =	.01877
1 9 =	.01491	2 10 =	.03580	3 11 =	.21274
1 10 =	.24537	2 11 =	.08442	3 12 =	.03671
1 11 =	.08442	2 12 =	.00499		
1 12 =	.00499				
4 5 =	.24104	5 6 =	.24537	6 7 =	.24035
4 6 =	.01491	5 7 =	.03580	6 8 =	.03580
4 7 =	.00216	5 8 =	.01877	6 9 =	.00216
4 8 =	.00295	5 9 =	.00295	6 10 =	.00039
4 9 =	.00138	5 10 =	.00173	6 11 =	.00499
4 10 =	.00295	5 11 =	.03671	6 12 =	.08442
4 11 =	.07612	5 12 =	.21274		
4 12 =	.07612				
7 8 =	.24537	8 9 =	.24104	9 10 =	.24104
7 9 =	.01491	8 10 =	.02438	9 11 =	.07612
7 10 =	.00124	8 11 =	.03671	9 12 =	.07612
7 11 =	.00499	8 12 =	.21274		
7 12 =	.08442				
10 11 =	.21274	11 12 =	.26131		
10 12 =	.03671				

Tabla 3.6.- Molécula de piraceno. Integrales de recubrimiento definidas sobre orbitales de simetría,  $S_{ab}^{\sigma}$ .

1 2 =	.24839	2 3 =	.33732	3 4 =	.13545
1 3 =	.02165	2 4 =	.30728	3 5 =	.00000
1 4 =	.10108	2 5 =	.00000	3 6 =	.00000
1 5 =	.00000	2 6 =	.00000	3 7 =	.00000
1 6 =	.00000	2 7 =	.00000	3 8 =	.00000
1 7 =	.00000	2 8 =	.00000	3 9 =	.00000
1 8 =	.00000	2 9 =	.00000	3 10 =	.00000
1 9 =	.00000	2 10 =	.00000	3 11 =	.00000
1 10 =	.00000	2 11 =	.00000	3 12 =	.00000
1 11 =	.00000	2 12 =	.00000		
1 12 =	.00000				
4 5 =	.00000	5 6 =	.24459	6 7 =	.00000
4 6 =	.00000	5 7 =	.00000	6 8 =	.00000
4 7 =	.00000	5 8 =	.00000	6 9 =	.00000
4 8 =	.00000	5 9 =	.00000	6 10 =	.00000
4 9 =	.00000	5 10 =	.00000	6 11 =	.00000
4 10 =	.00000	5 11 =	.00000	6 12 =	.00000
4 11 =	.00000	5 12 =	.00000		
4 12 =	.00000				
7 8 =	.25192	8 9 =	.29071	9 10 =	.00000
7 9 =	.11735	8 10 =	.00000	9 11 =	.00000
7 10 =	.00000	8 11 =	.00000	9 12 =	.00000
7 11 =	.00000	8 12 =	.00000		
7 12 =	.00000				
10 11 =	.24095	11 12 =	.33628		
10 12 =	.02070				

Tabla 3.7.- Molécula de aceazulileno. Integrales de recubrimiento definidas sobre orbitales atómicos,  $S_{pq}$ .

1 2 =	.25903	2 3 =	.23258	3 4 =	.23258
1 3 =	.05414	2 4 =	.01796	3 5 =	.05414
1 4 =	.00222	2 5 =	.00222	3 6 =	.03981
1 5 =	.00061	2 6 =	.00243	3 7 =	.00197
1 6 =	.00223	2 7 =	.00013	3 8 =	.00030
1 7 =	.00026	2 8 =	.00003	3 9 =	.00030
1 8 =	.00020	2 9 =	.00010	3 10 =	.00197
1 9 =	.00110	2 10 =	.00160	3 11 =	.03981
1 10 =	.02113	2 11 =	.03813	3 12 =	.24443
1 11 =	.23698	2 12 =	.04526		
1 12 =	.05557				
4 5 =	.25903	5 6 =	.23698	6 7 =	.23942
4 6 =	.03813	5 7 =	.02113	6 8 =	.02646
4 7 =	.00160	5 8 =	.00110	6 9 =	.00615
4 8 =	.00010	5 9 =	.00020	6 10 =	.00552
4 9 =	.00003	5 10 =	.00026	6 11 =	.01961
4 10 =	.00013	5 11 =	.00223	6 12 =	.22803
4 11 =	.00243	5 12 =	.05557		
4 12 =	.04526				
7 8 =	.24784	8 9 =	.24443	9 10 =	.24784
7 9 =	.02729	8 10 =	.02729	9 11 =	.02646
7 10 =	.00638	8 11 =	.00615	9 12 =	.00819
7 11 =	.00552	8 12 =	.00819		
7 12 =	.02940				
10 11 =	.23942	11 12 =	.22803		
10 12 =	.02940				

Tabla 3.8.- Molécula de aceazolileno. Integrales de recubrimiento definidas sobre orbitales de simetría,  $S_{ab}^{\sigma}$ .

1 2 =	.25885	2 3 =	.32600	3 4 =	.05575
1 3 =	.07654	2 4 =	.03981	3 5 =	.00277
1 4 =	.23682	2 5 =	.00170	3 6 =	.00038
1 5 =	.02131	2 6 =	.00011	3 7 =	.24443
1 6 =	.00116	2 7 =	.06344	3 8 =	.00000
1 7 =	.07856	2 8 =	.00000	3 9 =	.00000
1 8 =	.00000	2 9 =	.00000	3 10 =	.00000
1 9 =	.00000	2 10 =	.00000	3 11 =	.00000
1 10 =	.00000	2 11 =	.00000	3 12 =	.00000
1 11 =	.00000	2 12 =	.00000		
1 12 =	.00000				
4 5 =	.24180	5 6 =	.24584	6 7 =	.01038
4 6 =	.02894	5 7 =	.04144	6 8 =	.00000
4 7 =	.31936	5 8 =	.00000	6 9 =	.00000
4 8 =	.00000	5 9 =	.00000	6 10 =	.00000
4 9 =	.00000	5 10 =	.00000	6 11 =	.00000
4 10 =	.00000	5 11 =	.00000	6 12 =	.00000
4 11 =	.00000	5 12 =	.00000		
4 12 =	.00000				
7 8 =	.00000	8 9 =	.25922	9 10 =	.03638
7 9 =	.00000	8 10 =	.23715	9 11 =	.00148
7 10 =	.00000	8 11 =	.02094	9 12 =	.00008
7 11 =	.00000	8 12 =	.00103		
7 12 =	.00000				
10 11 =	.23698	11 12 =	.25454		
10 12 =	.02359				

Tabla 3.9.- Molecula de aceheptileno (VII). Integrales de recubrimiento definidas sobre orbitales atómicos,  $S_{pq}$ .

1 2 =	.25494	2 3 =	.24178	3 4 =	.25275
1 3 =	.02873	2 4 =	.02707	3 5 =	.02927
1 4 =	.00672	2 5 =	.00699	3 6 =	.00155
1 5 =	.00682	2 6 =	.00023	3 7 =	.00013
1 6 =	.00027	2 7 =	.00004	3 8 =	.00025
1 7 =	.00012	2 8 =	.00020	3 9 =	.00001
1 8 =	.00123	2 9 =	.00001	3 10 =	.00000
1 9 =	.00021	2 10 =	.00001	3 11 =	.00001
1 10 =	.00030	2 11 =	.00010	3 12 =	.00030
1 11 =	.00265	2 12 =	.00265	3 13 =	.00704
1 12 =	.05426	2 13 =	.02767	3 14 =	.00660
1 13 =	.23582	2 14 =	.00641		
1 14 =	.02528				
4 5 =	.24020	5 6 =	.24065	6 7 =	.26131
4 6 =	.02986	5 7 =	.04723	6 8 =	.04723
4 7 =	.00231	5 8 =	.04235	6 9 =	.00231
4 8 =	.00186	5 9 =	.00186	6 10 =	.00013
4 9 =	.00006	5 10 =	.00025	6 11 =	.00004
4 10 =	.00001	5 11 =	.00020	6 12 =	.00012
4 11 =	.00001	5 12 =	.00123	6 13 =	.00217
4 12 =	.00021	5 13 =	.02707	6 14 =	.04752
4 13 =	.00648	5 14 =	.23263		
4 14 =	.02443				
7 8 =	.24065	8 9 =	.24020	9 10 =	.25275
7 9 =	.02986	8 10 =	.02927	9 11 =	.02707
7 10 =	.00155	8 11 =	.00699	9 12 =	.00672
7 11 =	.00023	8 12 =	.00682	9 13 =	.00648
7 12 =	.00027	8 13 =	.02707	9 14 =	.02443
7 13 =	.00217	8 14 =	.23263		
7 14 =	.04752				
10 11 =	.24178	11 12 =	.25494	12 13 =	.23582
10 12 =	.02873	11 13 =	.02767	12 14 =	.02528
10 13 =	.00704	11 14 =	.00641		
10 14 =	.00660				
13 14 =	.23833				

Tabla 3.10.- Molécula de aceheptileno (VII). Integrales de recubrimiento definidas sobre orbitales de simetría,  $S_{ab}^{\sigma}$ .

1 2 =	.25085	2 3 =	.24177	3 4 =	.25274
1 3 =	.02827	2 4 =	.02707	3 5 =	.02891
1 4 =	.00674	2 5 =	.00704	3 6 =	.00149
1 5 =	.00767	2 6 =	.00024	3 7 =	.00995
1 6 =	.00033	2 7 =	.03912	3 8 =	.00933
1 7 =	.32479	2 8 =	.00906	3 9 =	.00000
1 8 =	.03481	2 9 =	.00000	3 10 =	.00000
1 9 =	.00000	2 10 =	.00000	3 11 =	.00000
1 10 =	.00000	2 11 =	.00000	3 12 =	.00000
1 11 =	.00000	2 12 =	.00000	3 13 =	.00000
1 12 =	.00000	2 13 =	.00000	3 14 =	.00000
1 13 =	.00000	2 14 =	.00000		
1 14 =	.00000				
4 5 =	.23708	5 6 =	.25106	6 7 =	.00273
4 6 =	.02864	5 7 =	.03749	6 8 =	.05983
4 7 =	.00916	5 8 =	.32223	6 9 =	.00000
4 8 =	.03454	5 9 =	.00000	6 10 =	.00000
4 9 =	.00000	5 10 =	.00000	6 11 =	.00000
4 10 =	.00000	5 11 =	.00000	6 12 =	.00000
4 11 =	.00000	5 12 =	.00000	6 13 =	.00000
4 12 =	.00000	5 13 =	.00000	6 14 =	.00000
4 13 =	.00000	5 14 =	.00000		
4 14 =	.00000				
7 8 =	.23833	8 9 =	.00000	9 10 =	.25943
7 9 =	.00000	8 10 =	.00000	9 11 =	.02923
7 10 =	.00000	8 11 =	.00000	9 12 =	.00669
7 11 =	.00000	8 12 =	.00000	9 13 =	.00587
7 12 =	.00000	8 13 =	.00000	9 14 =	.00017
7 13 =	.00000	8 14 =	.00000		
7 14 =	.00000				
10 11 =	.24177	11 12 =	.25274	12 13 =	.24355
10 12 =	.02706	11 13 =	.02965	12 14 =	.03205
10 13 =	.00693	11 14 =	.00165		
10 14 =	.00022				
13 14 =	.22996				

Tabla 3.11.- Molécula de pentaleno-azuleno (VIII). Integrales de recubrimiento definidas sobre orbitales atómicos,  $S_{pq}$ .

1 2 =	.24821	2 3 =	.23222	3 4 =	.23222
1 3 =	.09329	2 4 =	.03153	3 5 =	.09329
1 4 =	.00451	2 5 =	.00451	3 6 =	.04958
1 5 =	.00179	2 6 =	.00243	3 7 =	.00226
1 6 =	.00378	2 7 =	.00009	3 8 =	.00050
1 7 =	.00030	2 8 =	.00003	3 9 =	.00050
1 8 =	.00028	2 9 =	.00008	3 10 =	.00226
1 9 =	.00127	2 10 =	.00099	3 11 =	.04958
1 10 =	.01853	2 11 =	.02436	3 12 =	.24035
1 11 =	.21918	2 12 =	.03098	3 13 =	.05416
1 12 =	.07111	2 13 =	.21950	3 14 =	.05416
1 13 =	.01344	2 14 =	.03954		
1 14 =	.00216				
4 5 =	.24821	5 6 =	.21918	6 7 =	.23614
4 6 =	.02436	5 7 =	.01853	6 8 =	.03500
4 7 =	.00099	5 8 =	.00127	6 9 =	.00854
4 8 =	.00008	5 9 =	.00028	6 10 =	.00545
4 9 =	.00003	5 10 =	.00030	6 11 =	.02657
4 10 =	.00009	5 11 =	.00378	6 12 =	.26828
4 11 =	.00243	5 12 =	.07111	6 13 =	.00034
4 12 =	.03098	5 13 =	.00216	6 14 =	.00095
4 13 =	.03954	5 14 =	.01344		
4 14 =	.21950				
7 8 =	.24732	8 9 =	.25276	9 10 =	.24732
7 9 =	.02520	8 10 =	.02520	9 11 =	.03500
7 10 =	.00420	8 11 =	.00854	9 12 =	.01305
7 11 =	.00545	8 12 =	.01305	9 13 =	.00000
7 12 =	.03138	8 13 =	.00000	9 14 =	.00000
7 13 =	.00000	8 14 =	.00000		
7 14 =	.00002				
10 11 =	.23614	11 12 =	.26828	12 13 =	.00258
10 12 =	.03138	11 13 =	.00095	12 14 =	.00258
10 13 =	.00002	11 14 =	.00034		
10 14 =	.00000				
13 14 =	.25276				

Tabla 3.12.- Molecula de pentaleno-azuleno (VIII). Integrales de recubrimiento definidas sobre orbitales de simetría,  $S_{ab}^{\sigma}$

1 2 =	.24860	2 3 =	.32334	3 4 =	.06920
1 3 =	.13181	2 4 =	.02603	3 5 =	.00318
1 4 =	.21985	2 5 =	.00106	3 6 =	.00063
1 5 =	.01877	2 6 =	.00009	3 7 =	.24035
1 6 =	.00138	2 7 =	.04313	3 8 =	.06843
1 7 =	.10047	2 8 =	.22786	3 9 =	.00000
1 8 =	.01392	2 9 =	.00000	3 10 =	.00000
1 9 =	.00000	2 10 =	.00000	3 11 =	.00000
1 10 =	.00000	2 11 =	.00000	3 12 =	.00000
1 11 =	.00000	2 12 =	.00000	3 13 =	.00000
1 12 =	.00000	2 13 =	.00000	3 14 =	.00000
1 13 =	.00000	2 14 =	.00000		
1 14 =	.00000				
4 5 =	.23793	5 6 =	.24296	6 7 =	.01648
4 6 =	.03839	5 7 =	.04428	6 8 =	.00000
4 7 =	.37445	5 8 =	.00001	6 9 =	.00000
4 8 =	.00113	5 9 =	.00000	6 10 =	.00000
4 9 =	.00000	5 10 =	.00000	6 11 =	.00000
4 10 =	.00000	5 11 =	.00000	6 12 =	.00000
4 11 =	.00000	5 12 =	.00000	6 13 =	.00000
4 12 =	.00000	5 13 =	.00000	6 14 =	.00000
4 13 =	.00000	5 14 =	.00000		
4 14 =	.00000				
7 8 =	.00325	8 9 =	.00000	9 10 =	.24785
7 9 =	.00000	8 10 =	.00000	9 11 =	.21851
7 10 =	.00000	8 11 =	.00000	9 12 =	.01828
7 11 =	.00000	8 12 =	.00000	9 13 =	.00114
7 12 =	.00000	8 13 =	.00000	9 14 =	.01306
7 13 =	.00000	8 14 =	.00000		
7 14 =	.00000				
10 11 =	.02258	11 12 =	.23430	12 13 =	.25749
10 12 =	.00091	11 13 =	.03102	12 14 =	.00002
10 13 =	.00005	11 14 =	.00071		
10 14 =	.21154				
13 14 =	.00000				

Tabla 3.13.- Molécula de dipleyapentaleno (IX). Integrales de recubrimiento definidas sobre orbitales atómicos,  $S_{pq}$ .

1 2 =	.26940	2 3 =	.24443	3 4 =	.26940
1 3 =	.03091	2 4 =	.03091	3 5 =	.02652
1 4 =	.00821	2 5 =	.00607	3 6 =	.00115
1 5 =	.00591	2 6 =	.00021	3 7 =	.00010
1 6 =	.00030	2 7 =	.00003	3 8 =	.00000
1 7 =	.00013	2 8 =	.00000	3 9 =	.00000
1 8 =	.00000	2 9 =	.00000	3 10 =	.00000
1 9 =	.00000	2 10 =	.00000	3 11 =	.00000
1 10 =	.00000	2 11 =	.00000	3 12 =	.00003
1 11 =	.00004	2 12 =	.00010	3 13 =	.00021
1 12 =	.00148	2 13 =	.00115	3 14 =	.00607
1 13 =	.02064	2 14 =	.02652	3 15 =	.00895
1 14 =	.23773	2 15 =	.00895	3 16 =	.00033
1 15 =	.03272	2 16 =	.00033		
1 16 =	.00217				
4 5 =	.23773	5 6 =	.24537	6 7 =	.24537
4 6 =	.02064	5 7 =	.03657	6 8 =	.02064
4 7 =	.00148	5 8 =	.00148	6 9 =	.00115
4 8 =	.00004	5 9 =	.00010	6 10 =	.00021
4 9 =	.00000	5 10 =	.00003	6 11 =	.00030
4 10 =	.00000	5 11 =	.00013	6 12 =	.00219
4 11 =	.00000	5 12 =	.00231	6 13 =	.00061
4 12 =	.00013	5 13 =	.00219	6 14 =	.00219
4 13 =	.00030	5 14 =	.01836	6 15 =	.05486
4 14 =	.00591	5 15 =	.22742	6 16 =	.05486
4 15 =	.03272	5 16 =	.04151		
4 16 =	.00217				
7 8 =	.23773	8 9 =	.26940	9 10 =	.24443
7 9 =	.02652	8 10 =	.03091	9 11 =	.03091
7 10 =	.00607	8 11 =	.00821	9 12 =	.00607
7 11 =	.00591	8 12 =	.00591	9 13 =	.00021
7 12 =	.01836	8 13 =	.00030	9 14 =	.00003
7 13 =	.00219	8 14 =	.00013	9 15 =	.00033
7 14 =	.00231	8 15 =	.00217	9 16 =	.00895
7 15 =	.04151	8 16 =	.03272		
7 16 =	.22742				
10 11 =	.26940	11 12 =	.23773	12 13 =	.24537
10 12 =	.02652	11 13 =	.02064	12 14 =	.03657
10 13 =	.00115	11 14 =	.00148	12 15 =	.04151
10 14 =	.00010	11 15 =	.00217	12 16 =	.22742
10 15 =	.00033	11 16 =	.03272		
10 16 =	.00895				
13 14 =	.24537	14 15 =	.22742	15 16 =	.24443
13 15 =	.05486	14 16 =	.04151		
13 16 =	.05486				

Tabla 3.14.- Molécula de dipleyapentaleno (IX). Integrales de recubrimiento definidas sobre orbitales de simetría,  $S_{ab}^{\sigma}$ .

1 2 =	.26810	2 3 =	.02852	3 4 =	.34038
1 3 =	.23753	2 4 =	.00172	3 5 =	.33156
1 4 =	.02948	2 5 =	.01054	3 6 =	.00000
1 5 =	.04404	2 6 =	.00000	3 7 =	.00000
1 6 =	.00000	2 7 =	.00000	3 8 =	.00000
1 7 =	.00000	2 8 =	.00000	3 9 =	.00000
1 8 =	.00000	2 9 =	.00000	3 10 =	.00000
1 9 =	.00000	2 10 =	.00000	3 11 =	.00000
1 10 =	.00000	2 11 =	.00000	3 12 =	.00000
1 11 =	.00000	2 12 =	.00000	3 13 =	.00000
1 12 =	.00000	2 13 =	.00000	3 14 =	.00000
1 13 =	.00000	2 14 =	.00000	3 15 =	.00000
1 14 =	.00000	2 15 =	.00000	3 16 =	.00000
1 15 =	.00000	2 16 =	.00000		
1 16 =	.00000				
4 5 =	.09832	5 6 =	.00000	6 7 =	.27549
4 6 =	.00000	5 7 =	.00000	6 8 =	.23776
4 7 =	.00000	5 8 =	.00000	6 9 =	.00000
4 8 =	.00000	5 9 =	.00000	6 10 =	.00000
4 9 =	.00000	5 10 =	.00000	6 11 =	.00000
4 10 =	.00000	5 11 =	.00000	6 12 =	.00000
4 11 =	.00000	5 12 =	.00000	6 13 =	.00000
4 12 =	.00000	5 13 =	.00000	6 14 =	.00000
4 13 =	.00000	5 14 =	.00000	6 15 =	.00000
4 14 =	.00000	5 15 =	.00000	6 16 =	.00000
4 15 =	.00000	5 16 =	.00000		
4 16 =	.00000				
7 8 =	.02408	8 9 =	.00000	9 10 =	.26810
7 9 =	.00000	8 10 =	.00000	9 11 =	.24355
7 10 =	.00000	8 11 =	.00000	9 12 =	.04950
7 11 =	.00000	8 12 =	.00000	9 13 =	.00000
7 12 =	.00000	8 13 =	.00000	9 14 =	.00000
7 13 =	.00000	8 14 =	.00000	9 15 =	.00000
7 14 =	.00000	8 15 =	.00000	9 16 =	.00000
7 15 =	.00000	8 16 =	.00000		
7 16 =	.00000				
10 11 =	.02940	11 12 =	.30561	12 13 =	.00000
10 12 =	.01257	11 13 =	.00000	12 14 =	.00000
10 13 =	.00000	11 14 =	.00000	12 15 =	.00000
10 14 =	.00000	11 15 =	.00000	12 16 =	.00000
10 15 =	.00000	11 16 =	.00000		
10 16 =	.00000				
13 14 =	.27548	14 15 =	.02342	15 16 =	.34130
13 15 =	.23228	14 16 =	.00152		
13 16 =	.02889				

Tabla 3.15.- Molécula de piraceheptileno (X). Integrales de recubrimiento definidas sobre orbitales atómicos,  $S_{pq}$ .

1 2 =	.26131	2 3 =	.23430	3 4 =	.24266
1 3 =	.04600	2 4 =	.02943	3 5 =	.02600
1 4 =	.00228	2 5 =	.00138	3 6 =	.00787
1 5 =	.00011	2 6 =	.00026	3 7 =	.00766
1 6 =	.00004	2 7 =	.00029	3 8 =	.00029
1 7 =	.00012	2 8 =	.00001	3 9 =	.00012
1 8 =	.00000	2 9 =	.00000	3 10 =	.00122
1 9 =	.00001	2 10 =	.00012	3 11 =	.00019
1 10 =	.00029	2 11 =	.00004	3 12 =	.00019
1 11 =	.00026	2 12 =	.00011	3 13 =	.00184
1 12 =	.00138	2 13 =	.00228	3 14 =	.04147
1 13 =	.02943	2 14 =	.04600	3 15 =	.22760
1 14 =	.23430	2 15 =	.04478	3 16 =	.02693
1 15 =	.04478	2 16 =	.00210		
1 16 =	.00210				
4 5 =	.24979	5 6 =	.24979	6 7 =	.24266
4 6 =	.03290	5 7 =	.02600	6 8 =	.02943
4 7 =	.00787	5 8 =	.00138	6 9 =	.00228
4 8 =	.00026	5 9 =	.00011	6 10 =	.00184
4 9 =	.00004	5 10 =	.00019	6 11 =	.00006
4 10 =	.00019	5 11 =	.00000	6 12 =	.00000
4 11 =	.00001	5 12 =	.00000	6 13 =	.00001
4 12 =	.00000	5 13 =	.00000	6 14 =	.00019
4 13 =	.00006	5 14 =	.00019	6 15 =	.00644
4 14 =	.00184	5 15 =	.00523	6 16 =	.02422
4 15 =	.02422	5 16 =	.00523		
4 16 =	.00644				
7 8 =	.23430	8 9 =	.26131	9 10 =	.23430
7 9 =	.04600	8 10 =	.04600	9 11 =	.02943
7 10 =	.04147	8 11 =	.00228	9 12 =	.00138
7 11 =	.00184	8 12 =	.00011	9 13 =	.00026
7 12 =	.00019	8 13 =	.00004	9 14 =	.00029
7 13 =	.00019	8 14 =	.00012	9 15 =	.00210
7 14 =	.00122	8 15 =	.00210	9 16 =	.04478
7 15 =	.02693	8 16 =	.04478		
7 16 =	.22760				
10 11 =	.24266	11 12 =	.24979	12 13 =	.24979
10 12 =	.02600	11 13 =	.03290	12 14 =	.02600
10 13 =	.00787	11 14 =	.00787	12 15 =	.00523
10 14 =	.00766	11 15 =	.00644	12 16 =	.00523
10 15 =	.02693	11 16 =	.02422		
10 16 =	.22760				
13 14 =	.24266	14 15 =	.22760	15 16 =	.24443
13 15 =	.02422	14 16 =	.02693		
13 16 =	.00644				

Tabla 3.16.- Molécula de piraceheptileno (X). Integrales de recubrimiento definidas sobre orbitales de simetría,  $S_{ab}^{\sigma}$ .

1 2 =	.24387	2 3 =	.24246	3 4 =	.34756
1 3 =	.02804	2 4 =	.03613	3 5 =	.03824
1 4 =	.00187	2 5 =	.31483	3 6 =	.00000
1 5 =	.05291	2 6 =	.00000	3 7 =	.00000
1 6 =	.00000	2 7 =	.00000	3 8 =	.00000
1 7 =	.00000	2 8 =	.00000	3 9 =	.00000
1 8 =	.00000	2 9 =	.00000	3 10 =	.00000
1 9 =	.00000	2 10 =	.00000	3 11 =	.00000
1 10 =	.00000	2 11 =	.00000	3 12 =	.00000
1 11 =	.00000	2 12 =	.00000	3 13 =	.00000
1 12 =	.00000	2 13 =	.00000	3 14 =	.00000
1 13 =	.00000	2 14 =	.00000	3 15 =	.00000
1 14 =	.00000	2 15 =	.00000	3 16 =	.00000
1 15 =	.00000	2 16 =	.00000		
1 16 =	.00000				
4 5 =	.00937	5 6 =	.00000	6 7 =	.22432
4 6 =	.00000	5 7 =	.00000	6 8 =	.03186
4 7 =	.00000	5 8 =	.00000	6 9 =	.00000
4 8 =	.00000	5 9 =	.00000	6 10 =	.00000
4 9 =	.00000	5 10 =	.00000	6 11 =	.00000
4 10 =	.00000	5 11 =	.00000	6 12 =	.00000
4 11 =	.00000	5 12 =	.00000	6 13 =	.00000
4 12 =	.00000	5 13 =	.00000	6 14 =	.00000
4 13 =	.00000	5 14 =	.00000	6 15 =	.00000
4 14 =	.00000	5 15 =	.00000	6 16 =	.00000
4 15 =	.00000	5 16 =	.00000		
4 16 =	.00000				
7 8 =	.24296	8 9 =	.00000	9 10 =	.24524
7 9 =	.00000	8 10 =	.00000	9 11 =	.02843
7 10 =	.00000	8 11 =	.00000	9 12 =	.06182
7 11 =	.00000	8 12 =	.00000	9 13 =	.00000
7 12 =	.00000	8 13 =	.00000	9 14 =	.00000
7 13 =	.00000	8 14 =	.00000	9 15 =	.00000
7 14 =	.00000	8 15 =	.00000	9 16 =	.00000
7 15 =	.00000	8 16 =	.00000		
7 16 =	.00000				
10 11 =	.23659	11 12 =	.02941	12 13 =	.00000
10 12 =	.32128	11 13 =	.00000	12 14 =	.00000
10 13 =	.00000	11 14 =	.00000	12 15 =	.00000
10 14 =	.00000	11 15 =	.00000	12 16 =	.00000
10 15 =	.00000	11 16 =	.00000		
10 16 =	.00000				
13 14 =	.22322	14 15 =	.24891	15 16 =	.34758
13 15 =	.03133	14 16 =	.03715		
13 16 =	.00208				

Tabla 3.17.- Molécula de pleyaheptaleno (XI). Integrales de recubrimiento definidas sobre orbitales atómicos,  $S_{pq}$ .

1 2 =	.25190	2 3 =	.24035	3 4 =	.25190
1 3 =	.03154	2 4 =	.03154	3 5 =	.02381
1 4 =	.01028	2 5 =	.00616	3 6 =	.00261
1 5 =	.00837	2 6 =	.00029	3 7 =	.00009
1 6 =	.00028	2 7 =	.00001	3 8 =	.00001
1 7 =	.00001	2 8 =	.00000	3 9 =	.00001
1 8 =	.00000	2 9 =	.00000	3 10 =	.00014
1 9 =	.00005	2 10 =	.00014	3 11 =	.00000
1 10 =	.00132	2 11 =	.00001	3 12 =	.00000
1 11 =	.00028	2 12 =	.00001	3 13 =	.00001
1 12 =	.00029	2 13 =	.00009	3 14 =	.00029
1 13 =	.00261	2 14 =	.00261	3 15 =	.00616
1 14 =	.05575	2 15 =	.02381	3 16 =	.00455
1 15 =	.23430	2 16 =	.00455		
1 16 =	.02409				
4 5 =	.23430	5 6 =	.23430	6 7 =	.25190
4 6 =	.05575	5 7 =	.02381	6 8 =	.03154
4 7 =	.00261	5 8 =	.00616	6 9 =	.01028
4 8 =	.00029	5 9 =	.00837	6 10 =	.00837
4 9 =	.00028	5 10 =	.03037	6 11 =	.00028
4 10 =	.00132	5 11 =	.00132	6 12 =	.00001
4 11 =	.00005	5 12 =	.00014	6 13 =	.00000
4 12 =	.00000	5 13 =	.00014	6 14 =	.00005
4 13 =	.00001	5 14 =	.00132	6 15 =	.00132
4 14 =	.00028	5 15 =	.03037	6 16 =	.02409
4 15 =	.00837	5 16 =	.23180		
4 16 =	.02409				
7 8 =	.24035	8 9 =	.25190	9 10 =	.23430
7 9 =	.03154	8 10 =	.02381	9 11 =	.05575
7 10 =	.00616	8 11 =	.00261	9 12 =	.00261
7 11 =	.00029	8 12 =	.00009	9 13 =	.00029
7 12 =	.00001	8 13 =	.00001	9 14 =	.00028
7 13 =	.00000	8 14 =	.00001	9 15 =	.00132
7 14 =	.00000	8 15 =	.00014	9 16 =	.02409
7 15 =	.00014	8 16 =	.00455		
7 16 =	.00455				
10 11 =	.23430	11 12 =	.25190	12 13 =	.24035
10 12 =	.02381	11 13 =	.03154	12 14 =	.03154
10 13 =	.00616	11 14 =	.01028	12 15 =	.00616
10 14 =	.00837	11 15 =	.00837	12 16 =	.00455
10 15 =	.03037	11 16 =	.02409		
10 16 =	.23180				
13 14 =	.25190	14 15 =	.23430	15 16 =	.23180
13 15 =	.02381	14 16 =	.02409		
13 16 =	.00455				

Tabla 3.18.- Molécula de pleyaheptaleno (XI). Integrales de recubrimiento definidas sobre orbitales de simetría,  $S_{ab}^{\sigma}$ .

1 2 =	.24892	2 3 =	.03712	3 4 =	.38982
1 3 =	.32438	2 4 =	.01000	3 5 =	.00000
1 4 =	.05713	2 5 =	.00000	3 6 =	.00000
1 5 =	.00000	2 6 =	.00000	3 7 =	.00000
1 6 =	.00000	2 7 =	.00000	3 8 =	.00000
1 7 =	.00000	2 8 =	.00000	3 9 =	.00000
1 8 =	.00000	2 9 =	.00000	3 10 =	.00000
1 9 =	.00000	2 10 =	.00000	3 11 =	.00000
1 10 =	.00000	2 11 =	.00000	3 12 =	.00000
1 11 =	.00000	2 12 =	.00000	3 13 =	.00000
1 12 =	.00000	2 13 =	.00000	3 14 =	.00000
1 13 =	.00000	2 14 =	.00000	3 15 =	.00000
1 14 =	.00000	2 15 =	.00000	3 16 =	.00000
1 15 =	.00000	2 16 =	.00000		
1 16 =	.00000				
4 5 =	.00000	5 6 =	.25880	6 7 =	.00000
4 6 =	.00000	5 7 =	.00000	6 8 =	.00000
4 7 =	.00000	5 8 =	.00000	6 9 =	.00000
4 8 =	.00000	5 9 =	.00000	6 10 =	.00000
4 9 =	.00000	5 10 =	.00000	6 11 =	.00000
4 10 =	.00000	5 11 =	.00000	6 12 =	.00000
4 11 =	.00000	5 12 =	.00000	6 13 =	.00000
4 12 =	.00000	5 13 =	.00000	6 14 =	.00000
4 13 =	.00000	5 14 =	.00000	6 15 =	.00000
4 14 =	.00000	5 15 =	.00000	6 16 =	.00000
4 15 =	.00000	5 16 =	.00000		
4 16 =	.00000				
7 8 =	.25548	8 9 =	.00233	9 10 =	.25196
7 9 =	.00008	8 10 =	.04825	9 11 =	.02518
7 10 =	.00222	8 11 =	.17392	9 12 =	.00000
7 11 =	.01914	8 12 =	.00000	9 13 =	.00000
7 12 =	.00000	8 13 =	.00000	9 14 =	.00000
7 13 =	.00000	8 14 =	.00000	9 15 =	.00000
7 14 =	.00000	8 15 =	.00000	9 16 =	.00000
7 15 =	.00000	8 16 =	.00000		
7 16 =	.00000				
10 11 =	.27859	11 12 =	.00000	12 13 =	.25196
10 12 =	.00000	11 13 =	.00000	12 14 =	.00008
10 13 =	.00000	11 14 =	.00000	12 15 =	.00233
10 14 =	.00000	11 15 =	.00000	12 16 =	.02518
10 15 =	.00000	11 16 =	.00000		
10 16 =	.00000				
13 14 =	.00222	14 15 =	.25548	15 16 =	.17392
13 15 =	.04825	14 16 =	.01914		
13 16 =	.27859				

### 3.2.- Elementos de la matriz de "core".

En las Tablas 3.19 a 3.35, hemos expresado los valores de los términos,  $H'_{pq}$ , de la matriz de "core" definida sobre orbitales atómicos, (expresiones (II,77 y 75)). Su cálculo ha sido efectuado aplicando la expresión (II,75), habiéndose calculado las integrales de penetración y de interacción electrónica, mediante las fórmulas de Scrod o y Salvetti (II,86) y (II,88), así como mediante el empleo de la aproximación de Mulliken (II,87 y 89), en aquellas integrales en las que están implicados más de dos centros.

Los valores de los términos matriciales,  $H'_{ab}^{\sigma}$ , definidos sobre orbitales de simetría, han sido obtenidos a partir de los valores de los términos matriciales, definidos sobre orbitales atómicos, aplicando la expresión (II,69), y se exponen en las Tablas 3.20 a 3.36.

Estos términos matriciales poseen las dimensiones de una energía y, por tanto, los valores consignados en las Tablas, expresan el número de unidades energéticas correspondiente a cada término. Los valores tabulados están expresados en unidades atómicas, cada una de las cuales es equivalente a 13.602 eV.

Tabla 3.19.- Molécula de pentaleno (I). Términos  $H'_{pq}$  de la matriz de "core" definida sobre orbitales atómicos.

1	1 = -3.25982	2	2 = -3.35017	3	3 = -3.93830
1	2 = -1.04273	2	3 = -1.05302	3	4 = -1.05302
1	3 = -.21803	2	4 = -.07405	3	5 = -.21803
1	4 = -.00812	2	5 = -.00812	3	6 = -.19097
1	5 = -.00191	2	6 = -.01053	3	7 = -1.12618
1	6 = -.00812	2	7 = -.19097	3	8 = -.19097
1	7 = -.21803	2	8 = -.17718		
1	8 = -1.04273				
4	4 = -3.35017	5	5 = -3.25982	6	6 = -3.35017
4	5 = -1.04273	5	6 = -1.04273	6	7 = -1.05302
4	6 = -.17718	5	7 = -.21803	6	8 = -.07405
4	7 = -.19097	5	8 = -.00812		
4	8 = -.01053				
7	7 = -3.93830	8	8 = -3.35017		
7	8 = -1.05302				

Tabla 3.20.- Molécula de pentaleno (I). Términos  $H'_{ab}$  de la matriz de "core" definida sobre orbitales de simetría.

1	1 = -3.25982	2	2 = -3.38208	3	3 = -4.08309
1	2 = -1.43764	2	3 = -1.52855	3	4 = .00000
1	3 = -.39142	2	4 = .00000	3	5 = .00000
1	4 = .00000	2	5 = .00000	3	6 = .00000
1	5 = .00000	2	6 = .00000	3	7 = .00000
1	6 = .00000	2	7 = .00000	3	8 = .00000
1	7 = .00000	2	8 = .00000		
1	8 = .00000				
4	4 = -3.25969	5	5 = -3.36417	6	6 = -3.70182
4	5 = -1.44675	5	6 = .00000	6	7 = -1.41950
4	6 = .00000	5	7 = .00000	6	8 = .00000
4	7 = .00000	5	8 = .00000		
4	8 = .00000				
7	7 = -3.33328	8	8 = -3.31576		
7	8 = .00000				

Tabla 3.21.- Molécula de acepentileno (III). Términos  $H'_{pq}$  de la matriz de "core" definida sobre orbitales atómicos.

1 1 = -3.85443	2 2 = -3.85443	3 3 = -4.39048
1 2 = -1.17385	2 3 = -1.12509	3 4 = -1.12509
1 3 = -.19063	2 4 = -.05868	3 5 = -.19063
1 4 = -.00741	2 5 = -.00741	3 6 = -.14973
1 5 = -.00217	2 6 = -.01237	3 7 = -.01237
1 6 = -.01237	2 7 = -.00217	3 8 = -.01237
1 7 = -.00741	2 8 = -.00741	3 9 = -.14973
1 8 = -.05868	2 9 = -.19063	3 10 = -1.25603
1 9 = -1.12509	2 10 = -.29500	
1 10 = -.29500		
4 4 = -3.85443	5 5 = -3.85443	6 6 = -4.39048
4 5 = -1.17385	5 6 = -1.12509	6 7 = -1.12509
4 6 = -.19063	5 7 = -.05868	6 8 = -.19063
4 7 = -.00741	5 8 = -.00741	6 9 = -.14973
4 8 = -.00217	5 9 = -.01237	6 10 = -1.25603
4 9 = -.01237	5 10 = -.29500	
4 10 = -.29500		
7 7 = -3.85443	8 8 = -3.85443	9 9 = -4.39048
7 8 = -1.17385	8 9 = -1.12509	9 10 = -1.25603
7 9 = -.19063	8 10 = -.29500	
7 10 = -.29500		
10 10 = -4.91532		

Tabla 3.22.- Molécula de acepentileno (III). Términos  $H'_{ab}$  de la matriz de "core" definida sobre orbitales de simetría.

1 1 = -4.01105	2 2 = -4.41891	3 3 = -4.91532
1 2 = -1.61619	2 3 = -2.11171	3 4 = .00000
1 3 = -.64058	2 4 = .00000	3 5 = .00000
1 4 = .00000	2 5 = .00000	3 6 = .00000
1 5 = .00000	2 6 = .00000	3 7 = .00000
1 6 = .00000	2 7 = .00000	3 8 = .00000
1 7 = .00000	2 8 = .00000	3 9 = .00000
1 8 = .00000	2 9 = .00000	3 10 = .00000
1 9 = .00000	2 10 = .00000	
1 10 = .00000		
4 4 = -3.58576	5 5 = -4.00600	6 6 = -3.60129
4 5 = .00000	5 6 = -.05060	6 7 = -1.34159
4 6 = .00000	5 7 = -.83070	6 8 = .00000
4 7 = .00000	5 8 = .00000	6 9 = .00000
4 8 = .00000	5 9 = .00000	6 10 = .00000
4 9 = .00000	5 10 = .00000	
4 10 = .00000		
7 7 = -4.37479	8 8 = -3.60129	9 9 = -4.00600
7 8 = .00000	8 9 = -.05060	9 10 = -.83070
7 9 = .00000	8 10 = -1.34159	
7 10 = .00000		
10 10 = -4.37479		

Tabla 3.23.- Molécula de piraceno (VI). Términos  $H'_{pq}$  de la matriz de "core" definida sobre orbitales atómicos.

1 1 = -4.30521	2 2 = -4.30521	3 3 = -4.83069
1 2 = -1.21439	2 3 = -1.30493	3 4 = -1.32168
1 3 = -.18174	2 4 = -.07324	3 5 = -.12937
1 4 = -.01033	2 5 = -.00598	3 6 = -.00598
1 5 = -.00181	2 6 = -.00019	3 7 = -.00181
1 6 = -.00009	2 7 = -.00009	3 8 = -.00883
1 7 = -.00019	2 8 = -.00181	3 9 = -.01493
1 8 = -.00598	2 9 = -.01033	3 10 = -.09922
1 9 = -.07324	2 10 = -.18174	3 11 = -1.26229
1 10 = -1.30493	2 11 = -.46773	3 12 = -.20976
1 11 = -.46773	2 12 = -.02647	
1 12 = -.02647		
4 4 = -4.64032	5 5 = -4.83069	6 6 = -4.30521
4 5 = -1.32168	5 6 = -1.30493	6 7 = -1.21439
4 6 = -.07324	5 7 = -.18174	6 8 = -.18174
4 7 = -.01033	5 8 = -.09922	6 9 = -.01033
4 8 = -.01493	5 9 = -.01493	6 10 = -.00181
4 9 = -.00679	5 10 = -.00883	6 11 = -.02647
4 10 = -.01493	5 11 = -.20976	6 12 = -.46773
4 11 = -.43354	5 12 = -1.26228	
4 12 = -.43354		
7 7 = -4.30521	8 8 = -4.83069	9 9 = -4.64032
7 8 = -1.30493	8 9 = -1.32168	9 10 = -1.32168
7 9 = -.07324	8 10 = -.12937	9 11 = -.43354
7 10 = -.00598	8 11 = -.20976	9 12 = -.43354
7 11 = -.02647	8 12 = -1.26228	
7 12 = -.46773		
10 10 = -4.83069	11 11 = -5.57751	12 12 = -5.57746
10 11 = -1.26229	11 12 = -1.65572	
10 12 = -.20976		

Tabla 3.24.- Molécula de piraceno (VI). Términos  $H'_{ab}$  de la matriz de "core" definida sobre orbitales de simetría.

1 1 = -4.44986	2 2 = -4.85034	3 3 = -4.64058
1 2 = -1.31267	2 3 = -1.84789	3 4 = -.77150
1 3 = -.10603	2 4 = -1.81336	3 5 = .00000
1 4 = -.55874	2 5 = .00000	3 6 = .00000
1 5 = .00000	2 6 = .00000	3 7 = .00000
1 6 = .00000	2 7 = .00000	3 8 = .00000
1 7 = .00000	2 8 = .00000	3 9 = .00000
1 8 = .00000	2 9 = .00000	3 10 = .00000
1 9 = .00000	2 10 = .00000	3 11 = .00000
1 10 = .00000	2 11 = .00000	3 12 = .00000
1 11 = .00000	2 12 = .00000	
1 12 = .00000		
4 4 = -5.73461	5 5 = -4.06873	6 6 = -4.81001
4 5 = .00000	5 6 = -1.31134	6 7 = .00000
4 6 = .00000	5 7 = .00000	6 8 = .00000
4 7 = .00000	5 8 = .00000	6 9 = .00000
4 8 = .00000	5 9 = .00000	6 10 = .00000
4 9 = .00000	5 10 = .00000	6 11 = .00000
4 10 = .00000	5 11 = .00000	6 12 = .00000
4 11 = .00000	5 12 = .00000	
4 12 = .00000		
7 7 = -4.45000	8 8 = -4.82704	9 9 = -5.30903
7 8 = -1.33280	8 9 = -1.73824	9 10 = .00000
7 9 = -.65194	8 10 = .00000	9 11 = .00000
7 10 = .00000	8 11 = .00000	9 12 = .00000
7 11 = .00000	8 12 = .00000	
7 12 = .00000		
10 10 = -4.06871	11 11 = -4.83320	12 12 = -4.63986
10 11 = -1.29093	11 12 = -1.84569	
10 12 = -.10214		

Tabla 3.25.- Molécula de aceazulileno (V). Términos  $H'_{pq}$  de la matriz de "core" definida sobre orbitales atómicos.

1 1 = -4.36300	2 2 = -4.23456	3 3 = -4.94935
1 2 = -1.30981	2 3 = -1.24070	3 4 = -1.24070
1 3 = -.28180	2 4 = -.08419	3 5 = -.28180
1 4 = -.01025	2 5 = -.01025	3 6 = -.21848
1 5 = -.00274	2 6 = -.01197	3 7 = -.00976
1 6 = -.01110	2 7 = -.00052	3 8 = -.00135
1 7 = -.00112	2 8 = -.00009	3 9 = -.00135
1 8 = -.00080	2 9 = -.00037	3 10 = -.00976
1 9 = -.00496	2 10 = -.00731	3 11 = -.21848
1 10 = -.10187	2 11 = -.19546	3 12 = -1.44950
1 11 = -1.28487	2 12 = -.24229	
1 12 = -.30223		
4 4 = -4.23456	5 5 = -4.36300	6 6 = -4.99028
4 5 = -1.30981	5 6 = -1.28487	6 7 = -1.29686
4 6 = -.19546	5 7 = -.10187	6 8 = -.13321
4 7 = -.00731	5 8 = -.00496	6 9 = -.03036
4 8 = -.00037	5 9 = -.00080	6 10 = -.02783
4 9 = -.00009	5 10 = -.00112	6 11 = -.10684
4 10 = -.00052	5 11 = -.01110	6 12 = -1.35466
4 11 = -.01197	5 12 = -.30223	
4 12 = -.24229		
7 7 = -4.34958	8 8 = -4.11245	9 9 = -4.11245
7 8 = -1.23488	8 9 = -1.18848	9 10 = -1.23488
7 9 = -.12869	8 10 = -.12869	9 11 = -.13321
7 10 = -.03023	8 11 = -.03036	9 12 = -.04222
7 11 = -.02783	8 12 = -.04222	
7 12 = -.15788		
10 10 = -4.34958	11 11 = -4.99028	12 12 = -5.41179
10 11 = -1.29686	11 12 = -1.35466	
10 12 = -.15788		

Tabla 3.26.- Molécula de aceazulileno (V). Términos  $H_{ab}^{\sigma}$  de la matriz de "core" definida sobre orbitales de simetría.

1 1 = -4.36306	2 2 = -4.24253	3 3 = -4.94935
1 2 = -1.30795	2 3 = -1.73906	3 4 = -.30598
1 3 = -.39840	2 4 = -.20360	3 5 = -.01375
1 4 = -1.28304	2 5 = -.00773	3 6 = -.00171
1 5 = -.10263	2 6 = -.00040	3 7 = -1.44950
1 6 = -.00516	2 7 = -.33961	3 8 = .00000
1 7 = -.42728	2 8 = .00000	3 9 = .00000
1 8 = .00000	2 9 = .00000	3 10 = .00000
1 9 = .00000	2 10 = .00000	3 11 = .00000
1 10 = .00000	2 11 = .00000	3 12 = .00000
1 11 = .00000	2 12 = .00000	
1 12 = .00000		
4 4 = -4.99903	5 5 = -4.35202	6 6 = -4.25959
4 5 = -1.30771	5 6 = -1.21843	6 7 = -.05352
4 6 = -.14520	5 7 = -.22256	6 8 = .00000
4 7 = -1.89725	5 8 = .00000	6 9 = .00000
4 8 = .00000	5 9 = .00000	6 10 = .00000
4 9 = .00000	5 10 = .00000	6 11 = .00000
4 10 = .00000	5 11 = .00000	6 12 = .00000
4 11 = .00000	5 12 = .00000	
4 12 = .00000		
7 7 = -5.41179	8 8 = -4.36289	9 9 = -4.22623
7 8 = .00000	8 9 = -1.31177	9 10 = -.18700
7 9 = .00000	8 10 = -1.28682	9 11 = -.00687
7 10 = .00000	8 11 = -.10110	9 12 = -.00032
7 11 = .00000	8 12 = -.00478	
7 12 = .00000		
10 10 = -4.98106	11 11 = -4.34704	12 12 = -3.86987
10 11 = -1.28575	11 12 = -1.27667	
10 12 = -.11949		

Tabla 3.27.- Molécula de aceheptileno (VII). Términos  $H'_{pq}$  de la matriz de "core" definida sobre orbitales atómicos.

1 1 = -4.89804	2 2 = -4.51369	3 3 = -4.48302
1 2 = -1.39232	2 3 = -1.26848	3 4 = -1.35653
1 3 = -.14880	2 4 = -.13835	3 5 = -.16050
1 4 = -.03498	2 5 = -.03773	3 6 = -.00760
1 5 = -.03809	2 6 = -.00103	3 7 = -.00056
1 6 = -.00130	2 7 = -.00011	3 8 = -.00124
1 7 = -.00053	2 8 = -.00094	3 9 = .00000
1 8 = -.00673	2 9 = .00000	3 10 = .00000
1 9 = -.00099	2 10 = .00000	3 11 = .00000
1 10 = -.00137	2 11 = -.00039	3 12 = -.00137
1 11 = -.01333	2 12 = -.01333	3 13 = -.03836
1 12 = -.29554	2 13 = -.15385	3 14 = -.03684
1 13 = -1.41764	2 14 = -.03586	
1 14 = -.14870		
4 4 = -4.74250	5 5 = -5.50268	6 6 = -4.77085
4 5 = -1.40991	5 6 = -1.41604	6 7 = -1.44500
4 6 = -.15672	5 7 = -.26787	6 8 = -.26787
4 7 = -.01172	5 8 = -.25524	6 9 = -.01172
4 8 = -.01008	5 9 = -.01008	6 10 = -.00056
4 9 = -.00021	5 10 = -.00124	6 11 = -.00011
4 10 = .00000	5 11 = -.00094	6 12 = -.00053
4 11 = .00000	5 12 = -.00673	6 13 = -.01193
4 12 = -.00099	5 13 = -.16385	6 14 = -.27921
4 13 = -.03610	5 14 = -1.50021	
4 14 = -.14174		
7 7 = -4.77085	8 8 = -5.50268	9 9 = -4.74250
7 8 = -1.41604	8 9 = -1.40991	9 10 = -1.35653
7 9 = -.15672	8 10 = -.16050	9 11 = -.13835
7 10 = -.00760	8 11 = -.03773	9 12 = -.03498
7 11 = -.00103	8 12 = -.03809	9 13 = -.03610
7 12 = -.00130	8 13 = -.16385	9 14 = -.14174
7 13 = -.01193	8 14 = -1.50021	
7 14 = -.27921		
10 10 = -4.48302	11 11 = -4.51369	12 12 = -4.89804
10 11 = -1.26848	11 12 = -1.39232	12 13 = -1.41764
10 12 = -.14880	11 13 = -.15385	12 14 = -.14870
10 13 = -.03836	11 14 = -.03586	
10 14 = -.03684		
13 13 = -5.63594	14 14 = -5.91038	
13 14 = -1.55370		

Tabla 3.28.- Molécula de aceheptileno (VII). Términos  $H'_{ab}$  de la matriz de "core" definida sobre orbitales de simetría.

1 1 = -4.92613	2 2 = -4.51361	3 3 = -4.48293
1 2 = -1.36890	2 3 = -1.26840	3 4 = -1.35646
1 3 = -.14625	2 4 = -.13833	3 5 = -.15841
1 4 = -.03503	2 5 = -.03787	3 6 = -.00726
1 5 = -.04275	2 6 = -.00101	3 7 = -.05424
1 6 = -.00158	2 7 = -.21756	3 8 = -.05209
1 7 = -1.95254	2 8 = -.05071	3 9 = .00000
1 8 = -.20480	2 9 = .00000	3 10 = .00000
1 9 = .00000	2 10 = .00000	3 11 = .00000
1 10 = .00000	2 11 = .00000	3 12 = .00000
1 11 = .00000	2 12 = .00000	3 13 = .00000
1 12 = .00000	2 13 = .00000	3 14 = .00000
1 13 = .00000	2 14 = .00000	
1 14 = .00000		
4 4 = -4.74235	5 5 = -5.52392	6 6 = -4.92803
4 5 = -1.39078	5 6 = -1.46857	6 7 = -.01502
4 6 = -.14997	5 7 = -.22696	6 8 = -.35158
4 7 = -.05105	5 8 = -2.07806	6 9 = .00000
4 8 = -.20044	5 9 = .00000	6 10 = .00000
4 9 = .00000	5 10 = .00000	6 11 = .00000
4 10 = .00000	5 11 = .00000	6 12 = .00000
4 11 = .00000	5 12 = .00000	6 13 = .00000
4 12 = .00000	5 13 = .00000	6 14 = .00000
4 13 = .00000	5 14 = .00000	
4 14 = .00000		
7 7 = -5.63594	8 8 = -5.91038	9 9 = -4.86644
7 8 = -1.55370	8 9 = .00000	9 10 = -1.41804
7 9 = .00000	8 10 = .00000	9 11 = -.15159
7 10 = .00000	8 11 = .00000	9 12 = -.03495
7 11 = .00000	8 12 = .00000	9 13 = -.03295
7 12 = .00000	8 13 = .00000	9 14 = -.00092
7 13 = .00000	8 14 = .00000	
7 14 = .00000		
10 10 = -4.51372	11 11 = -4.48293	12 12 = -4.74246
10 11 = -1.26852	11 12 = -1.35654	12 13 = -1.43046
10 12 = -.13835	11 13 = -.16274	12 14 = -.16871
10 13 = -.03759	11 14 = -.00819	
10 14 = -.00107		
13 13 = -5.47945	14 14 = -4.50232	
13 14 = -1.36511		

Tabla 3.29.- Molécula de pentaleno-azuleno (VIII). Términos  $H'_{pq}$  de la matriz de "core" definida sobre orbitales atómicos.

1 1 = -5.13282	2 2 = -5.26624	3 3 = -6.04546
1 2 = -1.47715	2 3 = -1.48578	3 4 = -1.48578
1 3 = -.57846	2 4 = -.18169	3 5 = -.57846
1 4 = -.02508	2 5 = -.02508	3 6 = -.31490
1 5 = -.00972	2 6 = -.01394	3 7 = -.01282
1 6 = -.02157	2 7 = -.00040	3 8 = -.00269
1 7 = -.00147	2 8 = -.00009	3 9 = -.00269
1 8 = -.00133	2 9 = -.00034	3 10 = -.01282
1 9 = -.00645	2 10 = -.00516	3 11 = -.31490
1 10 = -.09937	2 11 = -.14364	3 12 = -1.64511
1 11 = -1.33461	2 12 = -.19214	3 13 = -.31553
1 12 = -.44230	2 13 = -1.23399	3 14 = -.31553
1 13 = -.07058	2 14 = -.21372	
1 14 = -.01108		
4 4 = -5.26624	5 5 = -5.13282	6 6 = -5.57788
4 5 = -1.47715	5 6 = -1.33461	6 7 = -1.38762
4 6 = -.14364	5 7 = -.09937	6 8 = -.19449
4 7 = -.00516	5 8 = -.00645	6 9 = -.04656
4 8 = -.00034	5 9 = -.00133	6 10 = -.02998
4 9 = -.00009	5 10 = -.00147	6 11 = -.16104
4 10 = -.00040	5 11 = -.02157	6 12 = -1.77772
4 11 = -.01394	5 12 = -.44230	6 13 = -.00170
4 12 = -.19214	5 13 = -.01108	6 14 = -.00502
4 13 = -.21372	5 14 = -.07058	
4 14 = -1.23399		
7 7 = -4.68517	8 8 = -4.52450	9 9 = -4.52450
7 8 = -1.32470	8 9 = -1.33430	9 10 = -1.32470
7 9 = -.12808	8 10 = -.12808	9 11 = -.19449
7 10 = -.02117	8 11 = -.04656	9 12 = -.07525
7 11 = -.02998	8 12 = -.07525	9 13 = .00000
7 12 = -.18555	8 13 = .00000	9 14 = .00000
7 13 = .00000	8 14 = .00000	
7 14 = -.00001		
10 10 = -4.68517	11 11 = -5.57788	12 12 = -6.14976
10 11 = -1.38762	11 12 = -1.77772	12 13 = -.01455
10 12 = -.18555	11 13 = -.00502	12 14 = -.01455
10 13 = -.00001	11 14 = -.00170	
10 14 = .00000		
13 13 = -4.50938	14 14 = -4.50938	
13 14 = -1.33048		

Tabla 3.30.- Molécula de pentaleno-azuleno (VIII). Términos  $H_{ab}^{\sigma}$  de la matriz de "core" definida sobre orbitales de simetría.

1 1 = -5.13328	2 2 = -5.28131	3 3 = -6.04546
1 2 = -1.47774	2 3 = -2.06882	3 4 = -1.43953
1 3 = -1.81732	2 4 = -1.15312	3 5 = -1.01809
1 4 = -1.33729	2 5 = -1.00546	3 6 = -1.00339
1 5 = -1.10053	2 6 = -1.00037	3 7 = -1.64511
1 6 = -1.00694	2 7 = -1.26753	3 8 = -1.39867
1 7 = -1.62494	2 8 = -1.27349	3 9 = 1.00000
1 8 = -1.07289	2 9 = 1.00000	3 10 = 1.00000
1 9 = 1.00000	2 10 = 1.00000	3 11 = 1.00000
1 10 = 1.00000	2 11 = 1.00000	3 12 = 1.00000
1 11 = 1.00000	2 12 = 1.00000	3 13 = 1.00000
1 12 = 1.00000	2 13 = 1.00000	3 14 = 1.00000
1 13 = 1.00000	2 14 = 1.00000	
1 14 = 1.00000		
-		
4 4 = -5.59028	5 5 = -4.68656	6 6 = -4.67658
4 5 = -1.39618	5 6 = -1.29522	6 7 = -1.09507
4 6 = -1.21255	5 7 = -1.26185	6 8 = 1.00000
4 7 = -2.48130	5 8 = 1.00000	6 9 = 1.00000
4 8 = -1.00592	5 9 = 1.00000	6 10 = 1.00000
4 9 = 1.00000	5 10 = 1.00000	6 11 = 1.00000
4 10 = 1.00000	5 11 = 1.00000	6 12 = 1.00000
4 11 = 1.00000	5 12 = 1.00000	6 13 = 1.00000
4 12 = 1.00000	5 13 = 1.00000	6 14 = 1.00000
4 13 = 1.00000	5 14 = 1.00000	
4 14 = 1.00000		
-		
7 7 = -6.14976	8 8 = -4.66147	9 9 = -5.13227
7 8 = -1.01838	8 9 = 1.00000	9 10 = -1.47682
7 9 = 1.00000	8 10 = 1.00000	9 11 = -1.33202
7 10 = 1.00000	8 11 = 1.00000	9 12 = -1.09819
7 11 = 1.00000	8 12 = 1.00000	9 13 = -1.00592
7 12 = 1.00000	8 13 = 1.00000	9 14 = -1.06889
7 13 = 1.00000	8 14 = 1.00000	
7 14 = 1.00000		
-		
10 10 = -5.25001	11 11 = -5.56466	12 12 = -4.68358
10 11 = -1.13357	11 12 = -1.37892	12 13 = -1.38718
10 12 = -1.00484	11 13 = -1.17344	12 14 = -1.00001
10 13 = -1.00029	11 14 = -1.00389	
10 14 = -1.19932		
-		
13 13 = -4.26927	14 14 = -4.25415	
13 14 = 1.00000		

Tabla 3.31.- Molécula de dipleyapentaleno (IX). Términos  $H'_{pq}$  de la matriz de "core" definida sobre orbitales atómicos.

1 1 = -5.11562	2 2 = -4.77317	3 3 = -4.77317
1 2 = -1.53761	2 3 = -1.34992	3 4 = -1.53761
1 3 = -.16815	2 4 = -.16815	3 5 = -.15441
1 4 = -.04527	2 5 = -.03472	3 6 = -.00618
1 5 = -.03480	2 6 = -.00104	3 7 = -.00047
1 6 = -.00157	2 7 = -.00010	3 8 = .00000
1 7 = -.00066	2 8 = .00000	3 9 = .00000
1 8 = .00000	2 9 = .00000	3 10 = .00000
1 9 = .00000	2 10 = .00000	3 11 = .00000
1 10 = .00000	2 11 = .00000	3 12 = -.00010
1 11 = -.00014	2 12 = -.00047	3 13 = -.00104
1 12 = -.00854	2 13 = -.00618	3 14 = -.03472
1 13 = -.11883	2 14 = -.15441	3 15 = -.05390
1 14 = -1.48771	2 15 = -.05390	3 16 = -.00183
1 15 = -.20586	2 16 = -.00183	
1 16 = -.01326		
4 4 = -5.11562	5 5 = -5.90923	6 6 = -5.47771
4 5 = -1.48771	5 6 = -1.58107	6 7 = -1.58107
4 6 = -.11883	5 7 = -.23477	6 8 = -.11883
4 7 = -.00854	5 8 = -.00854	6 9 = -.00618
4 8 = -.00014	5 9 = -.00047	6 10 = -.00104
4 9 = .00000	5 10 = -.00010	6 11 = -.00157
4 10 = .00000	5 11 = -.00066	6 12 = -.01314
4 11 = .00000	5 12 = -.01434	6 13 = -.00342
4 12 = -.00066	5 13 = -.01314	6 14 = -.01314
4 13 = -.00157	5 14 = -.11681	6 15 = -.35788
4 14 = -.03480	5 15 = -1.57575	6 16 = -.35788
4 15 = -.20586	5 16 = -.27856	
4 16 = -.01326		
7 7 = -5.90923	8 8 = -5.11562	9 9 = -4.77317
7 8 = -1.48771	8 9 = -1.53761	9 10 = -1.34992
7 9 = -.15441	8 10 = -.16815	9 11 = -.16815
7 10 = -.03472	8 11 = -.04527	9 12 = -.03472
7 11 = -.03480	8 12 = -.03480	9 13 = -.00104
7 12 = -.11681	8 13 = -.00157	9 14 = -.00010
7 13 = -.01314	8 14 = -.00066	9 15 = -.00183
7 14 = -.01434	8 15 = -.01326	9 16 = -.05390
7 15 = -.27856	8 16 = -.20586	
7 16 = -1.57575		
10 10 = -4.77317	11 11 = -5.11562	12 12 = -5.90923
10 11 = -1.53761	11 12 = -1.48771	12 13 = -1.58107
10 12 = -.15441	11 13 = -.11883	12 14 = -.23477
10 13 = -.00618	11 14 = -.00854	12 15 = -.27856
10 14 = -.00047	11 15 = -.01326	12 16 = -1.57575
10 15 = -.00183	11 16 = -.20586	
10 16 = -.05390		
13 13 = -5.47771	14 14 = -5.90923	15 15 = -6.47015
13 14 = -1.58107	14 15 = -1.57575	15 16 = -1.76473
13 15 = -.35788	14 16 = -.27856	
13 16 = -.35788		
16 16 = -6.47015		

Tabla 3.32.- Molécula de dipleyapentaleno (IX). Términos  $H'_{ab}$  de la matriz de "core" definida sobre orbitales de simetría.

1 1 = -5.11879	2 2 = -4.92032	3 3 = -5.93525
1 2 = -1.52280	2 3 = -.16538	3 4 = -2.19197
1 3 = -1.48354	2 4 = -.00915	3 5 = -2.28619
1 4 = -.16952	2 5 = -.06333	3 6 = .00000
1 5 = -.27664	2 6 = .00000	3 7 = .00000
1 6 = .00000	2 7 = .00000	3 8 = .00000
1 7 = .00000	2 8 = .00000	3 9 = .00000
1 8 = .00000	2 9 = .00000	3 10 = .00000
1 9 = .00000	2 10 = .00000	3 11 = .00000
1 10 = .00000	2 11 = .00000	3 12 = .00000
1 11 = .00000	2 12 = .00000	3 13 = .00000
1 12 = .00000	2 13 = .00000	3 14 = .00000
1 13 = .00000	2 14 = .00000	3 15 = .00000
1 14 = .00000	2 15 = .00000	3 16 = .00000
1 15 = .00000	2 16 = .00000	
1 16 = .00000		
4 4 = -5.47776	5 5 = -6.61719	6 6 = -5.11227
4 5 = -.64142	5 6 = .00000	6 7 = -1.58197
4 6 = .00000	5 7 = .00000	6 8 = -1.49074
4 7 = .00000	5 8 = .00000	6 9 = .00000
4 8 = .00000	5 9 = .00000	6 10 = .00000
4 9 = .00000	5 10 = .00000	6 11 = .00000
4 10 = .00000	5 11 = .00000	6 12 = .00000
4 11 = .00000	5 12 = .00000	6 13 = .00000
4 12 = .00000	5 13 = .00000	6 14 = .00000
4 13 = .00000	5 14 = .00000	6 15 = .00000
4 14 = .00000	5 15 = .00000	6 16 = .00000
4 15 = .00000	5 16 = .00000	
4 16 = .00000		
7 7 = -4.53055	8 8 = -5.88128	9 9 = -5.11872
7 8 = -.14102	8 9 = .00000	9 10 = -1.52283
7 9 = .00000	8 10 = .00000	9 11 = -1.52284
7 10 = .00000	8 11 = .00000	9 12 = -.31207
7 11 = .00000	8 12 = .00000	9 13 = .00000
7 12 = .00000	8 13 = .00000	9 14 = .00000
7 13 = .00000	8 14 = .00000	9 15 = .00000
7 14 = .00000	8 15 = .00000	9 16 = .00000
7 15 = .00000	8 16 = .00000	
7 16 = .00000		
10 10 = -4.92032	11 11 = -5.89794	12 12 = -6.22762
10 11 = -.17079	11 12 = -2.13246	12 13 = .00000
10 12 = -.07594	11 13 = .00000	12 14 = .00000
10 13 = .00000	11 14 = .00000	12 15 = .00000
10 14 = .00000	11 15 = .00000	12 16 = .00000
10 15 = .00000	11 16 = .00000	
10 16 = .00000		
13 13 = -5.11215	14 14 = -4.53055	15 15 = -5.91869
13 14 = -1.58191	14 15 = -.13703	15 16 = -2.20062
13 15 = -1.45525	14 16 = -.00836	
13 16 = -.16656		
16 16 = -5.47759		

Tabla 3.33.- Molécula de piraceheptileno (X). Términos  $H'_{pq}$  de la matriz de "core" definida sobre orbitales atómicos.

1 1 = -5.11119	2 2 = -5.11119	3 3 = -5.93800
1 2 = -1.53390	2 3 = -1.46861	3 4 = -1.53185
1 3 = -.27860	2 4 = -.16604	3 5 = -.15350
1 4 = -.01242	2 5 = -.00728	3 6 = -.04689
1 5 = -.00050	2 6 = -.00130	3 7 = -.04845
1 6 = -.00012	2 7 = -.00157	3 8 = -.00157
1 7 = -.00060	2 8 = .00000	3 9 = -.00060
1 8 = .00000	2 9 = .00000	3 10 = -.00755
1 9 = .00000	2 10 = -.00060	3 11 = -.00100
1 10 = -.00157	2 11 = -.00012	3 12 = -.00098
1 11 = -.00130	2 12 = -.00050	3 13 = -.01077
1 12 = -.00728	2 13 = -.01242	3 14 = -.26784
1 13 = -.16604	2 14 = -.27860	3 15 = -1.57873
1 14 = -1.46861	2 15 = -.28268	3 16 = -.17990
1 15 = -.28268	2 16 = -.01278	
1 16 = -.01278		
4 4 = -5.19038	5 5 = -4.91014	6 6 = -5.19038
4 5 = -1.44951	5 6 = -1.44951	6 7 = -1.53185
4 6 = -.18724	5 7 = -.15350	6 8 = -.16604
4 7 = -.04689	5 8 = -.00728	6 9 = -.01242
4 8 = -.00130	5 9 = -.00050	6 10 = -.01077
4 9 = -.00012	5 10 = -.00098	6 11 = -.00023
4 10 = -.00100	5 11 = .00000	6 12 = .00000
4 11 = .00000	5 12 = .00000	6 13 = .00000
4 12 = .00000	5 13 = .00000	6 14 = -.00100
4 13 = -.00023	5 14 = -.00098	6 15 = -.03995
4 14 = -.01077	5 15 = -.03165	6 16 = -.15254
4 15 = -.15254	5 16 = -.03165	
4 16 = -.03995		
7 7 = -5.93800	8 8 = -5.11119	9 9 = -5.11119
7 8 = -1.46861	8 9 = -1.53390	9 10 = -1.46861
7 9 = -.27860	8 10 = -.27860	9 11 = -.16604
7 10 = -.26784	8 11 = -.01242	9 12 = -.00728
7 11 = -.01077	8 12 = -.00050	9 13 = -.00130
7 12 = -.00098	8 13 = -.00012	9 14 = -.00157
7 13 = -.00100	8 14 = -.00060	9 15 = -.01278
7 14 = -.00755	8 15 = -.01278	9 16 = -.28268
7 15 = -.17990	8 16 = -.28268	
7 16 = -1.57873		
10 10 = -5.93800	11 11 = -5.19038	12 12 = -4.91014
10 11 = -1.53185	11 12 = -1.44951	12 13 = -1.44951
10 12 = -.15350	11 13 = -.18724	12 14 = -.15350
10 13 = -.04689	11 14 = -.04689	12 15 = -.03165
10 14 = -.04845	11 15 = -.03995	12 16 = -.03165
10 15 = -.17990	11 16 = -.15254	
10 16 = -1.57873		
13 13 = -5.19038	14 14 = -5.93800	15 15 = -6.45659
13 14 = -1.53185	14 15 = -1.57873	15 16 = -1.76137
13 15 = -.15254	14 16 = -.17990	
13 16 = -.03995		
16 16 = -6.45659		

Tabla 3.34.- Molécula de piraceheptileno (X). Términos  $H'_{ab}$  de la matriz de "core" definida sobre orbitales de simetría.

1 1 = -5.26830	2 2 = -5.96145	3 3 = -5.20607
1 2 = -1.51982	2 3 = -1.52690	3 4 = -2.01689
1 3 = -.15758	2 4 = -.21316	3 5 = -.24009
1 4 = -.00979	2 5 = -2.17531	3 6 = .00000
1 5 = -.33350	2 6 = .00000	3 7 = .00000
1 6 = .00000	2 7 = .00000	3 8 = .00000
1 7 = .00000	2 8 = .00000	3 9 = .00000
1 8 = .00000	2 9 = .00000	3 10 = .00000
1 9 = .00000	2 10 = .00000	3 11 = .00000
1 10 = .00000	2 11 = .00000	3 12 = .00000
1 11 = .00000	2 12 = .00000	3 13 = .00000
1 12 = .00000	2 13 = .00000	3 14 = .00000
1 13 = .00000	2 14 = .00000	3 15 = .00000
1 14 = .00000	2 15 = .00000	3 16 = .00000
1 15 = .00000	2 16 = .00000	
1 16 = .00000		
4 4 = -4.91004	5 5 = -6.60359	6 6 = -4.84269
4 5 = -.05674	5 6 = .00000	6 7 = -1.41781
4 6 = .00000	5 7 = .00000	6 8 = -.18035
4 7 = .00000	5 8 = .00000	6 9 = .00000
4 8 = .00000	5 9 = .00000	6 10 = .00000
4 9 = .00000	5 10 = .00000	6 11 = .00000
4 10 = .00000	5 11 = .00000	6 12 = .00000
4 11 = .00000	5 12 = .00000	6 13 = .00000
4 12 = .00000	5 13 = .00000	6 14 = .00000
4 13 = .00000	5 14 = .00000	6 15 = .00000
4 14 = .00000	5 15 = .00000	6 16 = .00000
4 15 = .00000	5 16 = .00000	
4 16 = .00000		
7 7 = -5.91239	8 8 = -5.17323	9 9 = -5.26830
7 8 = -1.53735	8 9 = .00000	9 10 = -1.52904
7 9 = .00000	8 10 = .00000	9 11 = -.16029
7 10 = .00000	8 11 = .00000	9 12 = -.39098
7 11 = .00000	8 12 = .00000	9 13 = .00000
7 12 = .00000	8 13 = .00000	9 14 = .00000
7 13 = .00000	8 14 = .00000	9 15 = .00000
7 14 = .00000	8 15 = .00000	9 16 = .00000
7 15 = .00000	8 16 = .00000	
7 16 = .00000		
10 10 = -5.95558	11 11 = -5.17330	12 12 = -6.21412
10 11 = -1.49570	11 12 = -.18626	12 13 = .00000
10 12 = -2.23960	11 13 = .00000	12 14 = .00000
10 13 = .00000	11 14 = .00000	12 15 = .00000
10 14 = .00000	11 15 = .00000	12 16 = .00000
10 15 = .00000	11 16 = .00000	
10 16 = .00000		
13 13 = -4.84252	14 14 = -5.91827	15 15 = -5.20626
13 14 = -1.41059	14 15 = -1.56955	15 16 = -2.01701
13 15 = -.17721	14 16 = -.21957	
13 16 = -.01115		
16 16 = -4.91004		

Tabla 3.35.- Molécula de pleyaheptaleno (XI). Términos

 $H'_{pq}$  de la matriz de "core" definida sobre orbitales atómicos.

1 1 = -5.28837	2 2 = -4.80942	3 3 = -4.80942
1 2 = -1.46172	2 3 = -1.33555	3 4 = -1.46172
1 3 = -.17491	2 4 = -.17491	3 5 = -.14050
1 4 = -.05859	2 5 = -.03578	3 6 = -.01401
1 5 = -.05078	2 6 = -.00145	3 7 = -.00035
1 6 = -.00144	2 7 = .00000	3 8 = .00000
1 7 = .00000	2 8 = .00000	3 9 = .00000
1 8 = .00000	2 9 = .00000	3 10 = -.00069
1 9 = -.00020	2 10 = -.00069	3 11 = .00000
1 10 = -.00780	2 11 = .00000	3 12 = .00000
1 11 = -.00144	2 12 = .00000	3 13 = .00000
1 12 = -.00145	2 13 = -.00035	3 14 = -.00145
1 13 = -.01401	2 14 = -.01401	3 15 = -.03578
1 14 = -.32559	2 15 = -.14050	3 16 = -.02704
1 15 = -1.50203	2 16 = -.02704	
1 16 = -.15166		
4 4 = -5.28837	5 5 = -6.04636	6 6 = -5.28837
4 5 = -1.50203	5 6 = -1.50203	6 7 = -1.46172
4 6 = -.32559	5 7 = -.14050	6 8 = -.17491
4 7 = -.01401	5 8 = -.03578	6 9 = -.05859
4 8 = -.00145	5 9 = -.05078	6 10 = -.05078
4 9 = -.00144	5 10 = -.19860	6 11 = -.00144
4 10 = -.00780	5 11 = -.00780	6 12 = .00000
4 11 = -.00020	5 12 = -.00069	6 13 = .00000
4 12 = .00000	5 13 = -.00069	6 14 = -.00020
4 13 = .00000	5 14 = -.00780	6 15 = -.00780
4 14 = -.00144	5 15 = -.19860	6 16 = -.15166
4 15 = -.05078	5 16 = -1.60968	
4 16 = -.15166		
7 7 = -4.80942	8 8 = -4.80942	9 9 = -5.28837
7 8 = -1.33555	8 9 = -1.46172	9 10 = -1.50203
7 9 = -.17491	8 10 = -.14050	9 11 = -.32559
7 10 = -.03578	8 11 = -.01401	9 12 = -.01401
7 11 = -.00145	8 12 = -.00035	9 13 = -.00145
7 12 = .00000	8 13 = .00000	9 14 = -.00144
7 13 = .00000	8 14 = .00000	9 15 = -.00780
7 14 = .00000	8 15 = -.00069	9 16 = -.15166
7 15 = -.00069	8 16 = -.02704	
7 16 = -.02704		
10 10 = -6.04636	11 11 = -5.28837	12 12 = -4.80942
10 11 = -1.50203	11 12 = -1.46172	12 13 = -1.33555
10 12 = -.14050	11 13 = -.17491	12 14 = -.17491
10 13 = -.03578	11 14 = -.05859	12 15 = -.03578
10 14 = -.05078	11 15 = -.05078	12 16 = -.02704
10 15 = -.19860	11 16 = -.15166	
10 16 = -1.60968		
13 13 = -4.80942	14 14 = -5.28837	15 15 = -6.04636
13 14 = -1.46172	14 15 = -1.50203	15 16 = -1.60968
13 15 = -.14050	14 16 = -.15166	
13 16 = -.02704		
16 16 = -6.35850		

Tabla 3.36.- Molécula de pleyaheptaleno (XI). Términos  $H'_{ab}$  de la matriz de "core" definida sobre orbitales de simetría.

1 1 = -5.32077	2 2 = -4.95380	3 3 = -6.07444
1 2 = -1.43618	2 3 = -.21817	3 4 = -2.70701
1 3 = -2.07481	2 4 = -.05946	3 5 = .00000
1 4 = -.35968	2 5 = .00000	3 6 = .00000
1 5 = .00000	2 6 = .00000	3 7 = .00000
1 6 = .00000	2 7 = .00000	3 8 = .00000
1 7 = .00000	2 8 = .00000	3 9 = .00000
1 8 = .00000	2 9 = .00000	3 10 = .00000
1 9 = .00000	2 10 = .00000	3 11 = .00000
1 10 = .00000	2 11 = .00000	3 12 = .00000
1 11 = .00000	2 12 = .00000	3 13 = .00000
1 12 = .00000	2 13 = .00000	3 14 = .00000
1 13 = .00000	2 14 = .00000	3 15 = .00000
1 14 = .00000	2 15 = .00000	3 16 = .00000
1 15 = .00000	2 16 = .00000	
1 16 = .00000		
4 4 = -6.35850	5 5 = -5.25071	6 6 = -4.57290
4 5 = .00000	5 6 = -1.51242	6 7 = .00000
4 6 = .00000	5 7 = .00000	6 8 = .00000
4 7 = .00000	5 8 = .00000	6 9 = .00000
4 8 = .00000	5 9 = .00000	6 10 = .00000
4 9 = .00000	5 10 = .00000	6 11 = .00000
4 10 = .00000	5 11 = .00000	6 12 = .00000
4 11 = .00000	5 12 = .00000	6 13 = .00000
4 12 = .00000	5 13 = .00000	6 14 = .00000
4 13 = .00000	5 14 = .00000	6 15 = .00000
4 14 = .00000	5 15 = .00000	6 16 = .00000
4 15 = .00000	5 16 = .00000	
4 16 = .00000		
7 7 = -4.95403	8 8 = -5.27694	9 9 = -4.57287
7 8 = -1.47582	8 9 = -.01259	9 10 = -1.47086
7 9 = -.00031	8 10 = -.28191	9 11 = -.14943
7 10 = -.01191	8 11 = -1.11385	9 12 = .00000
7 11 = -.11277	8 12 = .00000	9 13 = .00000
7 12 = .00000	8 13 = .00000	9 14 = .00000
7 13 = .00000	8 14 = .00000	9 15 = .00000
7 14 = .00000	8 15 = .00000	9 16 = .00000
7 15 = .00000	8 16 = .00000	
7 16 = .00000		
10 10 = -5.29933	11 11 = -6.03084	12 12 = -4.57295
10 11 = -1.78957	11 12 = .00000	12 13 = -1.47085
10 12 = .00000	11 13 = .00000	12 14 = -.00031
10 13 = .00000	11 14 = .00000	12 15 = -.01259
10 14 = .00000	11 15 = .00000	12 16 = -.14943
10 15 = .00000	11 16 = .00000	
10 16 = .00000		
13 13 = -5.29918	14 14 = -4.95408	15 15 = -5.27695
13 14 = -.01191	14 15 = -1.47584	15 16 = -1.11385
13 15 = -.28191	14 16 = -.11277	
13 16 = -1.78954		
16 16 = -6.03083		

### 3.3.- Integrales moleculares de interacción electrónica.

Estas integrales,  $J_{ij}$  y  $K_{ij}$  se desarrollan mediante las expresiones (II,95) y (II,96), como combinación lineal de las integrales correspondientes definidas sobre los orbitales de simetría, los coeficientes de dicho desarrollo son producto de los coeficientes de los orbitales de simetría en los correspondientes MO.

Por esta razón, estas integrales variarán, siendo diferentes en cada una de las iteraciones, por ser diferentes los coeficientes. La exposición de los valores de estas integrales para cada iteración, sería tediosa y excesivamente larga, razón por la cual nos hemos limitado a exponer los valores de estas integrales en el instante en que se alcanzó la convergencia, de ahí que en los encabezamientos de las Tablas las representemos con el apelativo de SCF.

Las Tablas 3.37 a 3.53, exponen los valores de las integrales de repulsión coulombiana,  $J_{ij}$  SCF, definidas sobre MO, para cada una de las moléculas, mientras que las Tablas 3.38 a 3.54, contienen los valores de las integrales de intercambio  $K_{ij}$  SCF, también definidas sobre los MO.

Estas magnitudes, con las dimensiones de una energía, están expresadas en unidades atómicas de 13.602 eV.

En las Tablas correspondientes a las integrales de intercambio,  $K$ , se han omitido los valores de  $K_{ii}$ , pues son iguales a los de  $J_{ii}$ , que ya se expresan en sus tablas correspondientes.

Tabla 3.37.- Molécula de pentaleno (I).

Integrales de repulsión culombiana,  $J_{ij}$  SCF, definidas sobre MO.

1	1 =	.58846	2	2 =	.58088	3	3 =	.61920
1	2 =	.54016	2	3 =	.52510	3	4 =	.58773
1	3 =	.59304	2	4 =	.55862	3	5 =	.58538
1	4 =	.60285	2	5 =	.53748	3	6 =	.53072
1	5 =	.55458	2	6 =	.57777	3	7 =	.55944
1	6 =	.53859	2	7 =	.55999	3	8 =	.65581
1	7 =	.55655	2	8 =	.51241			
1	8 =	.62732						
4	4 =	.66633	5	5 =	.60616	6	6 =	.59455
4	5 =	.52136	5	6 =	.54651	6	7 =	.57588
4	6 =	.56069	5	7 =	.55759	6	8 =	.51814
4	7 =	.57798	5	8 =	.56957			
4	8 =	.66448						
7	7 =	.57612	8	8 =	.77480			
7	8 =	.57373						

Tabla 3.38.- Molécula de pentaleno (I).

Integrales de intercambio,  $K_{ij}$  SCF, definidas sobre MO.

1	2 =	.16722	2	3 =	.06128	3	4 =	.04652
1	3 =	.14663	2	4 =	.15069	3	5 =	.17961
1	4 =	.12135	2	5 =	.11612	3	6 =	.07260
1	5 =	.08766	2	6 =	.11341	3	7 =	.07900
1	6 =	.06067	2	7 =	.08740	3	8 =	.12120
1	7 =	.06310	2	8 =	.03652			
1	8 =	.08126						
4	5 =	.00862	5	6 =	.12818	6	7 =	.25127
4	6 =	.10397	5	7 =	.11087	6	8 =	.03627
4	7 =	.10273	5	8 =	.09547			
4	8 =	.14418						
7	8 =	.10402						

Tabla 3.39.- Molécula de acepentileno (III).

Integrales de repulsión coulombiana,  $J_{ij}$  SCF, definidas sobre MO.

1 1 =	.56971	2 2 =	.55969	3 3 =	.55972
1 2 =	.52062	2 3 =	.46833	3 4 =	.51026
1 3 =	.52063	2 4 =	.51970	3 5 =	.51972
1 4 =	.52000	2 5 =	.51026	3 6 =	.51667
1 5 =	.52001	2 6 =	.51666	3 7 =	.49714
1 6 =	.59448	2 7 =	.49713	3 8 =	.53676
1 7 =	.48262	2 8 =	.53674	3 9 =	.51706
1 8 =	.60695	2 9 =	.50323	3 10 =	.50324
1 9 =	.51031	2 10 =	.51706		
1 10 =	.51031				
4 4 =	.54400	5 5 =	.54402	6 6 =	.67921
4 5 =	.49105	5 6 =	.51770	6 7 =	.49425
4 6 =	.51768	5 7 =	.50157	6 8 =	.65242
4 7 =	.50156	5 8 =	.53983	6 9 =	.51439
4 8 =	.53980	5 9 =	.52051	6 10 =	.51440
4 9 =	.51143	5 10 =	.51144		
4 10 =	.52051				
7 7 =	.53093	8 8 =	.71508	9 9 =	.61768
7 8 =	.46832	8 9 =	.52990	9 10 =	.42738
7 9 =	.51167	8 10 =	.52990		
7 10 =	.51169				
10 10 =	.61771				

Tabla 3.40.- Molécula de acepentileno (III)

Integrales de intercambio,  $K_{ij}$  SCF, definidas sobre MO.

1 2 =	.13323	2 3 =	.04569	3 4 =	.11607
1 3 =	.13323	2 4 =	.12815	3 5 =	.12816
1 4 =	.07487	2 5 =	.11607	3 6 =	.06266
1 5 =	.07487	2 6 =	.06266	3 7 =	.07577
1 6 =	.12110	2 7 =	.07576	3 8 =	.06234
1 7 =	.04290	2 8 =	.06234	3 9 =	.06672
1 8 =	.07746	2 9 =	.06550	3 10 =	.06551
1 9 =	.04514	2 10 =	.06672		
1 10 =	.04514				
4 5 =	.02649	5 6 =	.06245	6 7 =	.04942
4 6 =	.06245	5 7 =	.11400	6 8 =	.12235
4 7 =	.11400	5 8 =	.08808	6 9 =	.06087
4 8 =	.08808	5 9 =	.09077	6 10 =	.06087
4 9 =	.08819	5 10 =	.08819		
4 10 =	.09077				
7 8 =	.01196	8 9 =	.08298	9 10 =	.09516
7 9 =	.16656	8 10 =	.08298		
7 10 =	.16656				

Tabla 3.41.- Molécula de piraceno (VI).

Integrales de repulsión coulombiana,  $J_{ij}$  SCF, definidas sobre MO.

1 1 =	.52097	2 2 =	.50206	3 3 =	.53411
1 2 =	.46402	2 3 =	.42956	3 4 =	.45110
1 3 =	.48951	2 4 =	.49179	3 5 =	.48756
1 4 =	.53888	2 5 =	.47467	3 6 =	.52132
1 5 =	.48729	2 6 =	.42805	3 7 =	.47928
1 6 =	.49085	2 7 =	.47834	3 8 =	.47182
1 7 =	.51280	2 8 =	.46125	3 9 =	.42661
1 8 =	.45718	2 9 =	.50306	3 10 =	.50829
1 9 =	.45546	2 10 =	.46103	3 11 =	.53153
1 10 =	.58665	2 11 =	.43284	3 12 =	.48421
1 11 =	.49255	2 12 =	.46191		
1 12 =	.47164				
4 4 =	.61440	5 5 =	.51169	6 6 =	.54380
4 5 =	.47652	5 6 =	.45706	6 7 =	.47116
4 6 =	.47921	5 7 =	.50082	6 8 =	.49098
4 7 =	.53497	5 8 =	.45264	6 9 =	.42498
4 8 =	.45990	5 9 =	.47727	6 10 =	.52662
4 9 =	.48543	5 10 =	.50571	6 11 =	.52096
4 10 =	.65433	5 11 =	.49577	6 12 =	.48015
4 11 =	.46215	5 12 =	.48381		
4 12 =	.46657				
7 7 =	.52279	8 8 =	.49390	9 9 =	.52468
7 8 =	.45439	8 9 =	.46981	9 10 =	.44790
7 9 =	.48005	8 10 =	.44709	9 11 =	.43484
7 10 =	.57961	8 11 =	.47366	9 12 =	.47498
7 11 =	.49094	8 12 =	.47562		
7 12 =	.48195				
10 10 =	.79851	11 11 =	.54882	12 12 =	.48933
10 11 =	.52725	11 12 =	.49840		
10 12 =	.48210				

Tabla 3.42.- Molécula de Piraceno (VI).  
 Integrales de intercambio,  $K_{ij}$  SCF, definidas sobre MO.

1 2 =	.13998	2 3 =	.04628	3 4 =	.01083
1 3 =	.11369	2 4 =	.11830	3 5 =	.13073
1 4 =	.10900	2 5 =	.10831	3 6 =	.15390
1 5 =	.07326	2 6 =	.05113	3 7 =	.04575
1 6 =	.06527	2 7 =	.08116	3 8 =	.07761
1 7 =	.06997	2 8 =	.07304	3 9 =	.03791
1 8 =	.04288	2 9 =	.08017	3 10 =	.03216
1 9 =	.03742	2 10 =	.02574	3 11 =	.07789
1 10 =	.07234	2 11 =	.03724	3 12 =	.05825
1 11 =	.04072	2 12 =	.05187		
1 12 =	.03612				
4 5 =	.02514	5 6 =	.01754	6 7 =	.04928
4 6 =	.06598	5 7 =	.07852	6 8 =	.12970
4 7 =	.10848	5 8 =	.09712	6 9 =	.04150
4 8 =	.04234	5 9 =	.08447	6 10 =	.06064
4 9 =	.05455	5 10 =	.05208	6 11 =	.08598
4 10 =	.13479	5 11 =	.08334	6 12 =	.06713
4 11 =	.02207	5 12 =	.07307		
4 12 =	.03013				
7 8 =	.02643	8 9 =	.13857	9 10 =	.02640
7 9 =	.09922	8 10 =	.00439	9 11 =	.05473
7 10 =	.09523	8 11 =	.10378	9 12 =	.19262
7 11 =	.09417	8 12 =	.11267		
7 12 =	.08046				
10 11 =	.06552	11 12 =	.17186		
10 12 =	.02824				

Tabla 3.43.- Molécula de aceazulileno (V).

Integrales de repulsión coulombiana,  $J_{ij}$  SCF, definidas sobre MO.

1 1 =	.49670	2 2 =	.49562	3 3 =	.50226
1 2 =	.46734	2 3 =	.42743	3 4 =	.46203
1 3 =	.47706	2 4 =	.43659	3 5 =	.46823
1 4 =	.44306	2 5 =	.46002	3 6 =	.46955
1 5 =	.47772	2 6 =	.46159	3 7 =	.47728
1 6 =	.47129	2 7 =	.46057	3 8 =	.47477
1 7 =	.48337	2 8 =	.46490	3 9 =	.44049
1 8 =	.49268	2 9 =	.45489	3 10 =	.47488
1 9 =	.43400	2 10 =	.46629	3 11 =	.44250
1 10 =	.48835	2 11 =	.43680	3 12 =	.50459
1 11 =	.41648	2 12 =	.45913		
1 12 =	.51782				
4 4 =	.47056	5 5 =	.51235	6 6 =	.62181
4 5 =	.44669	5 6 =	.51403	6 7 =	.45245
4 6 =	.44873	5 7 =	.48710	6 8 =	.44804
4 7 =	.44410	5 8 =	.45404	6 9 =	.45599
4 8 =	.45894	5 9 =	.45326	6 10 =	.41615
4 9 =	.45542	5 10 =	.44976	6 11 =	.56886
4 10 =	.44733	5 11 =	.49252	6 12 =	.59461
4 11 =	.46515	5 12 =	.54812		
4 12 =	.44239				
7 7 =	.51140	8 8 =	.53502	9 9 =	.48754
7 8 =	.46263	8 9 =	.43054	9 10 =	.44963
7 9 =	.45203	8 10 =	.50796	9 11 =	.47726
7 10 =	.49059	8 11 =	.39693	9 12 =	.42672
7 11 =	.43997	8 12 =	.50054		
7 12 =	.50753				
10 10 =	.53180	11 11 =	.62820	12 12 =	.68504
10 11 =	.37428	11 12 =	.50539		
10 12 =	.47236				

Tabla 3.44.- Molécula de aceazulileno (V).

Integrales de intercambio,  $K_{ij}$  SCF, definidas sobre MO.

1 2 =	.15438	2 3 =	.05070	3 4 =	.13637
1 3 =	.13790	2 4 =	.09366	3 5 =	.05557
1 4 =	.07478	2 5 =	.10633	3 6 =	.08719
1 5 =	.08728	2 6 =	.08121	3 7 =	.08080
1 6 =	.06358	2 7 =	.06719	3 8 =	.06483
1 7 =	.06544	2 8 =	.06845	3 9 =	.05174
1 8 =	.06394	2 9 =	.06134	3 10 =	.05839
1 9 =	.03794	2 10 =	.05134	3 11 =	.04080
1 10 =	.04957	2 11 =	.04620	3 12 =	.04891
1 11 =	.02881	2 12 =	.03655		
1 12 =	.05124				
4 5 =	.08117	5 6 =	.04509	6 7 =	.02648
4 6 =	.04691	5 7 =	.09884	6 8 =	.06543
4 7 =	.08576	5 8 =	.07810	6 9 =	.05854
4 8 =	.09109	5 9 =	.06432	6 10 =	.03459
4 9 =	.08283	5 10 =	.05716	6 11 =	.09880
4 10 =	.06149	5 11 =	.06677	6 12 =	.11337
4 11 =	.06562	5 12 =	.07695		
4 12 =	.02857				
7 8 =	.03820	8 9 =	.08109	9 10 =	.15290
7 9 =	.11307	8 10 =	.11882	9 11 =	.14997
7 10 =	.10510	8 11 =	.04665	9 12 =	.01835
7 11 =	.06538	8 12 =	.09512		
7 12 =	.08946				
10 11 =	.07325	11 12 =	.06988		
10 12 =	.08966				

Tabla 3.45.- Molécula de aceheptileno (VII).

Integrales de repulsión coulombiana,  $J_{ij}$  SCF, definidas sobre MO.

1 1 =	.49253	2 2 =	.45800	3 3 =	.47422
1 2 =	.40580	2 3 =	.37821	3 4 =	.38578
1 3 =	.45064	2 4 =	.44866	3 5 =	.43510
1 4 =	.44599	2 5 =	.42187	3 6 =	.48234
1 5 =	.44403	2 6 =	.35475	3 7 =	.44493
1 6 =	.44376	2 7 =	.40892	3 8 =	.43473
1 7 =	.43654	2 8 =	.42081	3 9 =	.42326
1 8 =	.48617	2 9 =	.42300	3 10 =	.41689
1 9 =	.45295	2 10 =	.41999	3 11 =	.42134
1 10 =	.41836	2 11 =	.41414	3 12 =	.39956
1 11 =	.40431	2 12 =	.44380	3 13 =	.45940
1 12 =	.43818	2 13 =	.37430	3 14 =	.47599
1 13 =	.40933	2 14 =	.39013		
1 14 =	.51854				
4 4 =	.49077	5 5 =	.45787	6 6 =	.55015
4 5 =	.41268	5 6 =	.40673	6 7 =	.44350
4 6 =	.38338	5 7 =	.43284	6 8 =	.43279
4 7 =	.42051	5 8 =	.44375	6 9 =	.42066
4 8 =	.45607	5 9 =	.42943	6 10 =	.40701
4 9 =	.45602	5 10 =	.43411	6 11 =	.42491
4 10 =	.41458	5 11 =	.41266	6 12 =	.36296
4 11 =	.40174	5 12 =	.43690	6 13 =	.50893
4 12 =	.44804	5 13 =	.41102	6 14 =	.49948
4 13 =	.38710	5 14 =	.45575		
4 14 =	.45650				
7 7 =	.47509	8 8 =	.51244	9 9 =	.46211
7 8 =	.41582	8 9 =	.44571	9 10 =	.41888
7 9 =	.44961	8 10 =	.42363	9 11 =	.40908
7 10 =	.41259	8 11 =	.41280	9 12 =	.43563
7 11 =	.41622	8 12 =	.45548	9 13 =	.42801
7 12 =	.40651	8 13 =	.39673	9 14 =	.48712
7 13 =	.46887	8 14 =	.51928		
7 14 =	.47848				
10 10 =	.44207	11 11 =	.44600	12 12 =	.48033
10 11 =	.41957	11 12 =	.42640	12 13 =	.35834
10 12 =	.43449	11 13 =	.42255	12 14 =	.42195
10 13 =	.41101	11 14 =	.39428		
10 14 =	.41479				
13 13 =	.54256	14 14 =	.63638		
13 14 =	.47388				

Tabla 3.46.- Molécula de aceheptileno (VII).

Integrales de intercambio,  $K_{ij}$  SCF, definidas sobre MO.

1 2 =	.10675	2 3 =	.05381	3 4 =	.02159
1 3 =	.12804	2 4 =	.16358	3 5 =	.11416
1 4 =	.09552	2 5 =	.10779	3 6 =	.12197
1 5 =	.07244	2 6 =	.03055	3 7 =	.07183
1 6 =	.06717	2 7 =	.07003	3 8 =	.05858
1 7 =	.05020	2 8 =	.04917	3 9 =	.04469
1 8 =	.06919	2 9 =	.05465	3 10 =	.04893
1 9 =	.04945	2 10 =	.06149	3 11 =	.04830
1 10 =	.03543	2 11 =	.04952	3 12 =	.03653
1 11 =	.02814	2 12 =	.05117	3 13 =	.05078
1 12 =	.03710	2 13 =	.03132	3 14 =	.04259
1 13 =	.02638	2 14 =	.02000		
1 14 =	.05427				
4 5 =	.03318	5 6 =	.05338	6 7 =	.03364
4 6 =	.04148	5 7 =	.09850	6 8 =	.07300
4 7 =	.08516	5 8 =	.05816	6 9 =	.06790
4 8 =	.08038	5 9 =	.05848	6 10 =	.05540
4 9 =	.07898	5 10 =	.07510	6 11 =	.06516
4 10 =	.05373	5 11 =	.05399	6 12 =	.03132
4 11 =	.03996	5 12 =	.05213	6 13 =	.07482
4 12 =	.05628	5 13 =	.04434	6 14 =	.06201
4 13 =	.03077	5 14 =	.04367		
4 14 =	.04882				
7 8 =	.02173	8 9 =	.02988	9 10 =	.07670
7 9 =	.09540	8 10 =	.08691	9 11 =	.07481
7 10 =	.07682	8 11 =	.06930	9 12 =	.09433
7 11 =	.06693	8 12 =	.08569	9 13 =	.06298
7 12 =	.05112	8 13 =	.04833	9 14 =	.10363
7 13 =	.07835	8 14 =	.10697		
7 14 =	.06457				
10 11 =	.11734	11 12 =	.15257	12 13 =	.08998
10 12 =	.09141	11 13 =	.13765	12 14 =	.07081
10 13 =	.07964	11 14 =	.01965		
10 14 =	.04986				
13 14 =	.08427				

Tabla 3.47.- Molécula de pentaleno-azuleno (VIII).  
 Integrales de repulsión coulombiana,  $J_{ij}$  SCF, definidas sobre MO.

1 1 =	.50055	2 2 =	.46383	3 3 =	.49908
1 2 =	.42648	2 3 =	.40580	3 4 =	.38432
1 3 =	.47763	2 4 =	.42565	3 5 =	.45319
1 4 =	.42374	2 5 =	.41822	3 6 =	.40665
1 5 =	.43773	2 6 =	.41256	3 7 =	.47552
1 6 =	.42861	2 7 =	.41988	3 8 =	.45770
1 7 =	.50951	2 8 =	.42751	3 9 =	.47788
1 8 =	.45923	2 9 =	.43494	3 10 =	.40095
1 9 =	.47362	2 10 =	.41184	3 11 =	.39835
1 10 =	.40667	2 11 =	.45392	3 12 =	.43404
1 11 =	.40720	2 12 =	.41491	3 13 =	.42988
1 12 =	.44862	2 13 =	.41757	3 14 =	.51193
1 13 =	.42657	2 14 =	.40941		
1 14 =	.55362				
4 4 =	.50897	5 5 =	.47074	6 6 =	.49479
4 5 =	.39067	5 6 =	.43172	6 7 =	.46771
4 6 =	.47629	5 7 =	.45804	6 8 =	.42869
4 7 =	.42516	5 8 =	.43388	6 9 =	.38609
4 8 =	.42582	5 9 =	.44447	6 10 =	.46604
4 9 =	.38183	5 10 =	.07510	6 11 =	.40893
4 10 =	.40973	5 11 =	.40498	6 12 =	.50782
4 11 =	.43667	5 12 =	.49041	6 13 =	.44611
4 12 =	.42756	5 13 =	.43771	6 14 =	.46160
4 13 =	.43010	5 14 =	.44270		
4 14 =	.45199				
7 7 =	.59693	8 8 =	.46285	9 9 =	.52133
7 8 =	.44966	8 9 =	.43941	9 10 =	.37808
7 9 =	.47317	8 10 =	.42688	9 11 =	.43096
7 10 =	.42467	8 11 =	.42763	9 12 =	.40744
7 11 =	.38138	8 12 =	.44123	9 13 =	.42010
7 12 =	.53838	8 13 =	.43835	9 14 =	.50126
7 13 =	.43952	8 14 =	.48678		
7 14 =	.59780				
10 10 =	.47673	11 11 =	.47865	12 12 =	.63620
10 11 =	.42705	11 12 =	.38174	12 13 =	.46570
10 12 =	.44450	11 13 =	.42646	12 14 =	.49060
10 13 =	.44184	11 14 =	.38520		
10 14 =	.41826				
13 13 =	.44569	14 14 =	.71506		
13 14 =	.44133				

Tabla 3.48.- Molécula de pentaleno-azuleno (VIII).

• Integrales de intercambio,  $K_{ij}$  SCF, definidas sobre MO.

1 2 =	.12684	2 3 =	.04939	3 4 =	.01953
1 3 =	.12314	2 4 =	.13747	3 5 =	.13779
1 4 =	.08389	2 5 =	.09096	3 6 =	.04060
1 5 =	.06384	2 6 =	.07051	3 7 =	.08850
1 6 =	.05508	2 7 =	.04531	3 8 =	.07916
1 7 =	.07168	2 8 =	.06106	3 9 =	.07027
1 8 =	.05538	2 9 =	.05764	3 10 =	.04071
1 9 =	.05464	2 10 =	.05033	3 11 =	.03568
1 10 =	.03114	2 11 =	.06154	3 12 =	.03823
1 11 =	.02935	2 12 =	.03868	3 13 =	.04594
1 12 =	.03394	2 13 =	.03993	3 14 =	.04985
1 13 =	.03070	2 14 =	.01936		
1 14 =	.06054				
4 5 =	.01861	5 6 =	.07160	6 7 =	.04259
4 6 =	.14807	5 7 =	.04614	6 8 =	.03587
4 7 =	.03966	5 8 =	.08208	6 9 =	.05215
4 8 =	.06577	5 9 =	.08143	6 10 =	.08097
4 9 =	.03423	5 10 =	.05325	6 11 =	.06082
4 10 =	.08394	5 11 =	.04888	6 12 =	.07359
4 11 =	.06343	5 12 =	.07408	6 13 =	.06513
4 12 =	.02369	5 13 =	.05714	6 14 =	.04531
4 13 =	.04676	5 14 =	.02679		
4 14 =	.04845				
7 8 =	.03311	8 9 =	.04895	9 10 =	.02625
7 9 =	.09672	8 10 =	.12723	9 11 =	.09891
7 10 =	.03850	8 11 =	.08328	9 12 =	.04906
7 11 =	.02476	8 12 =	.06498	9 13 =	.07248
7 12 =	.07406	8 13 =	.07242	9 14 =	.08701
7 13 =	.03874	8 14 =	.07229		
7 14 =	.11103				
10 11 =	.13010	11 12 =	.04702	12 13 =	.11724
10 12 =	.05926	11 13 =	.18780	12 14 =	.05738
10 13 =	.11418	11 14 =	.02493		
10 14 =	.04058				
13 14 =	.05409				

Tabla 3.49.- Molécula de dipleyapentaleno (IX).

Integrales de repulsión coulombiana,  $J_{ij}$  SCF, definidas sobre MO.

1 1 =	.42148	2 2 =	.42460	3 3 =	.44216
1 2 =	.37709	2 3 =	.35842	3 4 =	.38609
1 3 =	.41768	2 4 =	.39844	3 5 =	.39163
1 4 =	.40815	2 5 =	.40490	3 6 =	.43303
1 5 =	.39273	2 6 =	.37208	3 7 =	.40775
1 6 =	.44033	2 7 =	.37917	3 8 =	.46249
1 7 =	.39252	2 8 =	.32619	3 9 =	.43194
1 8 =	.46178	2 9 =	.37727	3 10 =	.38818
1 9 =	.42519	2 10 =	.39804	3 11 =	.38937
1 10 =	.38610	2 11 =	.40061	3 12 =	.40936
1 11 =	.40758	2 12 =	.37591	3 13 =	.35979
1 12 =	.39743	2 13 =	.42217	3 14 =	.40375
1 13 =	.37527	2 14 =	.38581	3 15 =	.45103
1 14 =	.39684	2 15 =	.35177	3 16 =	.45723
1 15 =	.47043	2 16 =	.34436		
1 16 =	.43144				
4 4 =	.42125	5 5 =	.42227	6 6 =	.48162
4 5 =	.38512	5 6 =	.38885	6 7 =	.38909
4 6 =	.42332	5 7 =	.39156	6 8 =	.49813
4 7 =	.38370	5 8 =	.35835	6 9 =	.46311
4 8 =	.43369	5 9 =	.39373	6 10 =	.37868
4 9 =	.40685	5 10 =	.40608	6 11 =	.41270
4 10 =	.38613	5 11 =	.41432	6 12 =	.41104
4 11 =	.40774	5 12 =	.37379	6 13 =	.37370
4 12 =	.39635	5 13 =	.40703	6 14 =	.40825
4 13 =	.39720	5 14 =	.39560	6 15 =	.52547
4 14 =	.39200	5 15 =	.38817	6 16 =	.46424
4 15 =	.44522	5 16 =	.38357		
4 16 =	.39564				
7 7 =	.40674	8 8 =	.65295	9 9 =	.46758
7 8 =	.41217	8 9 =	.44499	9 10 =	.38045
7 9 =	.39206	8 10 =	.37538	9 11 =	.39395
7 10 =	.39739	8 11 =	.42003	9 12 =	.41483
7 11 =	.38869	8 12 =	.43274	9 13 =	.38337
7 12 =	.40224	8 13 =	.32485	9 14 =	.41404
7 13 =	.38266	8 14 =	.40390	9 15 =	.47330
7 14 =	.39740	8 15 =	.61607	9 16 =	.45894
7 15 =	.39157	8 16 =	.51656		
7 16 =	.41064				
10 10 =	.40779	11 11 =	.44030	12 12 =	.42598
10 11 =	.40697	11 12 =	.37539	12 13 =	.38384
10 12 =	.38691	11 13 =	.40731	12 14 =	.40502
10 13 =	.40506	11 14 =	.39707	12 15 =	.40790
10 14 =	.39679	11 15 =	.45541	12 16 =	.42715
10 15 =	.37856	11 16 =	.39431		
10 16 =	.38443				
13 13 =	.43815	14 14 =	.40744	15 15 =	.66163
13 14 =	.39813	14 15 =	.40975	15 16 =	.50795
13 15 =	.35349	14 16 =	.41756		
13 16 =	.35033				
16 16 =	.50246				

Tabla 3.50.- Molécula de dipleyapentaleno (IX).  
 Integrales de intercambio,  $K_{ij}$  SCF, definidas sobre MO.

1 2 =	.14011	2 3 =	.05307	3 4 =	.03705
1 3 =	.10918	2 4 =	.13941	3 5 =	.12851
1 4 =	.10091	2 5 =	.10943	3 6 =	.04750
1 5 =	.07268	2 6 =	.05833	3 7 =	.03644
1 6 =	.07142	2 7 =	.06487	3 8 =	.07951
1 7 =	.05059	2 8 =	.00480	3 9 =	.06245
1 8 =	.05819	2 9 =	.04056	3 10 =	.04579
1 9 =	.04757	2 10 =	.06090	3 11 =	.03044
1 10 =	.03808	2 11 =	.05345	3 12 =	.04792
1 11 =	.04000	2 12 =	.03826	3 13 =	.02832
1 12 =	.03335	2 13 =	.05485	3 14 =	.03995
1 13 =	.02884	2 14 =	.03691	3 15 =	.03014
1 14 =	.02980	2 15 =	.01301	3 16 =	.04998
1 15 =	.03949	2 16 =	.01742		
1 16 =	.03285				
4 5 =	.03743	5 6 =	.03718	6 7 =	.01593
4 6 =	.10002	5 7 =	.11701	6 8 =	.03021
4 7 =	.07084	5 8 =	.00350	6 9 =	.11801
4 8 =	.06754	5 9 =	.05980	6 10 =	.04853
4 9 =	.04906	5 10 =	.07148	6 11 =	.06476
4 10 =	.05107	5 11 =	.06783	6 12 =	.05103
4 11 =	.05351	5 12 =	.03913	6 13 =	.03757
4 12 =	.04043	5 13 =	.05833	6 14 =	.04300
4 13 =	.04529	5 14 =	.04463	6 15 =	.07282
4 14 =	.03555	5 15 =	.02238	6 16 =	.05865
4 15 =	.04306	5 16 =	.03050		
4 16 =	.02798				
7 8 =	.07431	8 9 =	.01019	9 10 =	.01501
7 9 =	.07218	8 10 =	.03439	9 11 =	.01560
7 10 =	.07470	8 11 =	.04483	9 12 =	.10284
7 11 =	.04567	8 12 =	.05707	9 13 =	.07029
7 12 =	.06983	8 13 =	.00327	9 14 =	.06991
7 13 =	.05680	8 14 =	.02956	9 15 =	.07512
7 14 =	.05461	8 15 =	.12360	9 16 =	.08234
7 15 =	.01979	8 16 =	.06899		
7 16 =	.04775				
10 11 =	.16716	11 12 =	.02767	12 13 =	.11371
10 12 =	.08243	11 13 =	.09867	12 14 =	.11065
10 13 =	.09184	11 14 =	.06931	12 15 =	.01824
10 14 =	.07194	11 15 =	.09097	12 16 =	.10751
10 15 =	.02334	11 16 =	.04685		
10 16 =	.05858				
13 14 =	.18516	14 15 =	.03789	15 16 =	.10146
13 15 =	.03169	14 16 =	.12547		
13 16 =	.04096				



Tabla 3.52.- Molécula de piraceheptileno (X).  
 Integrales de intercambio,  $K_{ij}$  SCF, definidas sobre MO.

1	2 =	.12708	2	3 =	.03741	3	4 =	.17759
1	3 =	.10184	2	4 =	.03524	3	5 =	.10021
1	4 =	.07261	2	5 =	.10198	3	6 =	.00264
1	5 =	.07078	2	6 =	.10533	3	7 =	.04342
1	6 =	.08315	2	7 =	.08217	3	8 =	.07292
1	7 =	.04543	2	8 =	.06259	3	9 =	.04559
1	8 =	.05181	2	9 =	.04071	3	10 =	.05132
1	9 =	.06175	2	10 =	.04793	3	11 =	.05481
1	10 =	.03190	2	11 =	.03616	3	12 =	.04161
1	11 =	.04406	2	12 =	.03988	3	13 =	.01759
1	12 =	.02227	2	13 =	.05352	3	14 =	.05069
1	13 =	.02729	2	14 =	.02795	3	15 =	.03823
1	14 =	.03023	2	15 =	.03657	3	16 =	.01906
1	15 =	.02623	2	16 =	.03547			
1	16 =	.05188						
4	5 =	.02431	5	6 =	.00696	6	7 =	.14389
4	6 =	.05048	5	7 =	.07295	6	8 =	.01504
4	7 =	.04986	5	8 =	.10038	6	9 =	.06536
4	8 =	.09134	5	9 =	.05161	6	10 =	.03100
4	9 =	.06203	5	10 =	.06999	6	11 =	.05164
4	10 =	.05243	5	11 =	.05787	6	12 =	.05344
4	11 =	.06575	5	12 =	.03135	6	13 =	.06497
4	12 =	.05273	5	13 =	.04354	6	14 =	.01803
4	13 =	.01901	5	14 =	.05077	6	15 =	.03472
4	14 =	.05098	5	15 =	.04378	6	16 =	.06656
4	15 =	.03875	5	16 =	.04574			
4	16 =	.02995						
7	8 =	.01784	8	9 =	.01475	9	10 =	.09802
7	9 =	.06074	8	10 =	.07820	9	11 =	.02836
7	10 =	.07703	8	11 =	.10605	9	12 =	.02482
7	11 =	.05798	8	12 =	.05987	9	13 =	.04104
7	12 =	.06833	8	13 =	.05148	9	14 =	.07073
7	13 =	.06879	8	14 =	.06244	9	15 =	.05065
7	14 =	.03660	8	15 =	.05890	9	16 =	.11921
7	15 =	.04937	8	16 =	.05053			
7	16 =	.03399						
10	11 =	.01941	11	12 =	.09442	12	13 =	.13459
10	12 =	.10863	11	13 =	.03591	12	14 =	.09347
10	13 =	.07953	11	14 =	.09732	12	15 =	.10849
10	14 =	.07141	11	15 =	.06207	12	16 =	.00758
10	15 =	.06919	11	16 =	.09948			
10	16 =	.04520						
13	14 =	.04579	14	15 =	.14868	15	16 =	.14868
13	15 =	.16703	14	16 =	.08849			
13	16 =	.05155						



Tabla 3.54.- Molécula de pleyaheptaleno (XI).  
 Integrales de intercambio,  $K_{ij}$  SCF, definidas sobre MO.

1 2 =	.12483	2 3 =	.04717	3 4 =	.10477
1 3 =	.12483	2 4 =	.09874	3 5 =	.09875
1 4 =	.07648	2 5 =	.10477	3 6 =	.05874
1 5 =	.07648	2 6 =	.05873	3 7 =	.07085
1 6 =	.09143	2 7 =	.07085	3 8 =	.04043
1 7 =	.05018	2 8 =	.04043	3 9 =	.04826
1 8 =	.04631	2 9 =	.05636	3 10 =	.05636
1 9 =	.04618	2 10 =	.04827	3 11 =	.04422
1 10 =	.04618	2 11 =	.03987	3 12 =	.03987
1 11 =	.03804	2 12 =	.04422	3 13 =	.04239
1 12 =	.03804	2 13 =	.04239	3 14 =	.04185
1 13 =	.02721	2 14 =	.03126	3 15 =	.03126
1 14 =	.03123	2 15 =	.04186	3 16 =	.02257
1 15 =	.03123	2 16 =	.02257		
1 16 =	.03912				
4 5 =	.02479	5 6 =	.04897	6 7 =	.01676
4 6 =	.04897	5 7 =	.10522	6 8 =	.10946
4 7 =	.10521	5 8 =	.05040	6 9 =	.05657
4 8 =	.05040	5 9 =	.06127	6 10 =	.05657
4 9 =	.06094	5 10 =	.06095	6 11 =	.04177
4 10 =	.06127	5 11 =	.05594	6 12 =	.04177
4 11 =	.04856	5 12 =	.04857	6 13 =	.03173
4 12 =	.05594	5 13 =	.04290	6 14 =	.03673
4 13 =	.04290	5 14 =	.03498	6 15 =	.03673
4 14 =	.04660	5 15 =	.04660	6 16 =	.07846
4 15 =	.03498	5 16 =	.03333		
4 16 =	.03333				
7 8 =	.03292	8 9 =	.05381	9 10 =	.01667
7 9 =	.08587	8 10 =	.05381	9 11 =	.08791
7 10 =	.08587	8 11 =	.05507	9 12 =	.09872
7 11 =	.06108	8 12 =	.05507	9 13 =	.07077
7 12 =	.06108	8 13 =	.04740	9 14 =	.07120
7 13 =	.05899	8 14 =	.05217	9 15 =	.05686
7 14 =	.04555	8 15 =	.05217	9 16 =	.05004
7 15 =	.04555	8 16 =	.11825		
7 16 =	.02254				
10 11 =	.09872	11 12 =	.02241	12 13 =	.09381
10 12 =	.08791	11 13 =	.09381	12 14 =	.08305
10 13 =	.07077	11 14 =	.07878	12 15 =	.07878
10 14 =	.05686	11 15 =	.08305	12 16 =	.07909
10 15 =	.07120	11 16 =	.07909		
10 16 =	.05005				
13 14 =	.14132	14 15 =	.07703	15 16 =	.07255
13 15 =	.14132	14 16 =	.07255		
13 16 =	.01532				

UNIVERSIDAD DE VALENCIA

Facultad de Ciencias

Reunido el Tribunal que suscribe, en el día de la fecha,  
acordó otorgar, por unanimidad, a esta Tesis doctoral de  
D. Francisco Tomas Vert  
la calificación de Sobresaliente Cum Laude

Valencia, a 27 de Septiembre de 1941 ✓

El Secretario,

El Presidente,



Severiano



Toni P. Fung Presidente

El Doctorando

