

**Estructura de la materia 3**  
**Serie 4 – Aplicaciones de Hartree-Fock**  
**Cátedra: Martín Ruiz de Azúa**  
**2do Cuatrimestre de 2005**

1. Muestre que la expansión de las energías orbitales en términos de los espín-orbitales de Hatree-Fock se puede convertir, para un sistema de capa cerrada, a la expresión:

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_b^n (2J_{bi} - K_{bi}), \text{ donde } n \text{ (igual a } N/2, \text{ con } N \text{ el número de electrones del sistema)}$$

es el número de orbitales espaciales ocupados.

2. Muestre que

a) el elemento de matriz general del operador de Fock tiene la forma:

$$f_{ij} = \langle \chi_i | f | \chi_j \rangle = \langle \chi_i | h | \chi_j \rangle + \sum_{b(ocu)} \langle \chi_i \chi_b || \chi_j \chi_b \rangle$$

b) el operador de Fock es hermítico probando la hermiticidad del elemento de matriz  $f_{ij}$ .

3. Potencial de Ionización: Considerando un estado ionizado del sistema en el cual un electrón ha sido sacado del espín-orbital  $\chi_a$  del estado de Hartree-Fock  $|\Psi_0^N\rangle$ ,

$$|\Psi_0^{N-1}\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_{a-1} \chi_{a+1} \dots \chi_N\rangle$$

Demuestre que la energía necesaria para este proceso de ionización  $IP$  es ,

$$E_0^N - E_0^{N-1} = \langle a | h | a \rangle + \sum_{b(ocu)}^N \langle ab || ab \rangle = \varepsilon_a$$

4. Doble ionización : Muestre que la energía requerida para mover un electrón de  $\chi_c$  y uno de  $\chi_d$  para producir el determinante  $|\Psi_{cd}^{N-2}\rangle$  es :

$$-\varepsilon_c - \varepsilon_d + \langle cd || cd \rangle - \langle cd || dc \rangle.$$

5. Muestre que la afinidad electrónica EA es

$$EA = E_0^N - E_0^{N+1} = -\langle r | h | r \rangle - \sum_b \langle rb || rb \rangle = -\varepsilon_r$$

6. Muestre

a) Que  $H_0 = \sum f(i)$  es tal que cualquier estado unideterminantal  $|\Psi_0\rangle = |\dots\chi_a\dots\rangle$  es autofunción de  $H_0$  con autovalor  $E_0 = \sum \epsilon_a$ .

b) Que en consecuencia, el hamiltoniano  $H$  puede partirse en la forma:

$$H = H_0 + V$$

donde  $V$  es el “potencial de fluctuaciones”

$$V = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v^{\text{HF}}(i),$$

es decir el potencial de interacción al que se le ha restado el “campo medio”

$$v^{\text{HF}}(i) = \sum J_b(i) - K_b(i)$$

c) considerando a  $V$  como perturbación y utilizando la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrodinger, halle la corrección a segundo orden a la energía debida a la correlación electrónica, y la corrección consistente en la función de onda.

7. ¿Cuál es el estado de Hartree-Fock para el  $H_2$  en base mínima? Justifique. Para este estado, evalúe:

a) La contribución a la energía de cada término del hamiltoniano. ¿Qué término es responsable de la energía de enlace de la molécula?. Relaciónelo con el *solapamiento* de las funciones atómicas. (Véase Problema 6 de la Serie 2)

b) Discuta en cuántos bloques se puede separar la matriz de CI Completo (*full CI*) empleando la simetría espacial y de espín de los orbitales. ¿qué simetría tienen los excitados en orden creciente?

8. Usando los datos de la tabla, obtenga las curvas de disociación del  $H_2$  en base mínima empleando RHF y *full CI*. ¿Cuál es la distancia de equilibrio en cada caso?

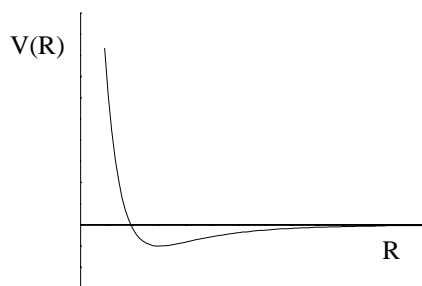
| R     | $\epsilon_1$ | $\epsilon_2$ | $J_{11}$ | $J_{12}$ | $J_{22}$ | $K_{12}$ |
|-------|--------------|--------------|----------|----------|----------|----------|
| 0,6   | -0,7927      | 1,3327       | 0,7496   | 0,7392   | 0,7817   | 0,1614   |
| 0,8   | -0,7321      | 1,1233       | 0,7330   | 0,7212   | 0,7607   | 0,1655   |
| 1,0   | -0,6758      | 0,9418       | 0,7144   | 0,7019   | 0,7388   | 0,1702   |
| 1,2   | -0,6245      | 0,7919       | 0,6947   | 0,6824   | 0,7176   | 0,1755   |
| 1,4   | -0,5782      | 0,6703       | 0,6746   | 0,6636   | 0,6975   | 0,1813   |
| 1,6   | -0,5368      | 0,5715       | 0,6545   | 0,6457   | 0,6786   | 0,1874   |
| 1,8   | -0,4998      | 0,4898       | 0,6349   | 0,6289   | 0,6608   | 0,1938   |
| 2,0   | -0,4665      | 0,4209       | 0,6162   | 0,6131   | 0,6439   | 0,2005   |
| 2,5   | -0,3954      | 0,2889       | 0,5751   | 0,5789   | 0,6057   | 0,2179   |
| 3,0   | -0,3377      | 0,1981       | 0,5432   | 0,5512   | 0,5734   | 0,2351   |
| 4,0   | -0,2542      | 0,0916       | 0,5026   | 0,5121   | 0,5259   | 0,2651   |
| 5,0   | -0,2028      | 0,0387       | 0,4808   | 0,4873   | 0,4947   | 0,2877   |
| 7,5   | -0,1478      | -0,0114      | 0,4533   | 0,4540   | 0,4547   | 0,3206   |
| 10,0  | -0,1293      | -0,0292      | 0,4373   | 0,4373   | 0,4373   | 0,3373   |
| 20,0  | -0,1043      | -0,0543      | 0,4123   | 0,4123   | 0,4123   | 0,3623   |
| 100,0 | -0,0843      | -0,0743      | 0,3923   | 0,3923   | 0,3923   | 0,3823   |

(Extraída de Modern Quantum Chemistry, Attila Szabo - Neil S. Ostlund.)

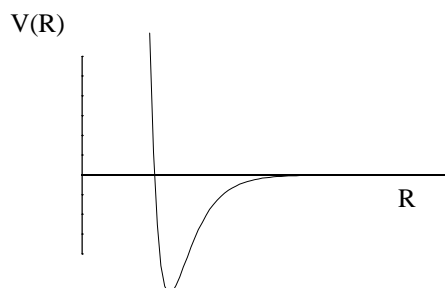
Cálculos usando la base de funciones Slater sto-3g ( $\exp=1,24$ ).

$\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  energías orbitales, R distancia intermolecular,  $J_{ab}$  y  $K_{ab}$  integrales de Coulomb e intercambio.

9. Explique por qué la curva de energía potencial  $V(R)$  para dos átomos de He y para dos átomos de H son radicalmente diferentes (para el estado electrónico fundamental). Relacionarlo con el llenado de orbitales enlazantes y antienlazantes en cada caso.



He - Lennard Jones  
 $\Delta \ll kT$  (T ambiente)



H - Morse  
 $\Delta \gg kT$  (T ambiente)

10. Suponga que a la base mínima de funciones 1s del  $H_2$  se le agrega una función tipo  $p_z$  sobre cada H (z es el eje internuclear).
- Construya todas las funciones orbitales posibles y clasifíquelas de acuerdo con la simetría del problema.
  - Construya todos los determinantes de dos electrones de simetría  $^1\Sigma_g^+$  (es decir, determine la dimensión del bloque  $^1\Sigma_g^+$  de la matriz CI en esa base).
11. i) A partir de los orbitales atómicos que constituyen la base mínima para la serie de moléculas diatómicas  $X_2$  ( $X=H, Li, C, N$  y  $F$ ) construya una posible base de orbitales moleculares.
- ii) A partir de los cálculos numéricos realizados para las moléculas diatómicas que figuran en el Anexo de este problema:
- Analice la ocupación de los orbitales moleculares, su simetría y su carácter enlazante o antienlazante.
  - En cada caso, pase a la descripción química "localizando" los orbitales. Determine el número de enlaces (es decir el número de electrones "compartidos"). Interprete en términos de la valencia.
  - Determine la simetría global del estado fundamental.
  - Analice en particular la simetría de la molécula de NO.

| Molécula | Simetría       | Molécula | Simetría       |
|----------|----------------|----------|----------------|
| $H_2$    | $^1\Sigma_g^+$ | $O_2$    | $^3\Sigma_g^-$ |
| $Li_2$   | $^1\Sigma_g^+$ | $F_2$    | $^1\Sigma_g^+$ |
| $C_2$    | $^1\Sigma_g^+$ | $O_2^+$  | $^2\Pi_g$      |
| $N_2$    | $^1\Sigma_g^+$ | NO       | $^2\Pi$        |

Simetría del estado fundamental de algunas moléculas diatómicas (observadas).

12. El oxígeno es paramagnético. En estado gaseoso y a  $T=293K$  su susceptibilidad magnética es  $\chi=3449 \times 10^{-6}$  por mol en unidades cgs. La relación entre la

susceptibilidad macroscópica y el momento dipolar magnético permanente  $\mu_0$  de cada molécula puede estimarse (para campos débiles, es decir tales que  $\mu_0 B \ll kT$ ) a partir de:

$$\chi = \frac{\alpha n \mu_0^2}{kT}$$

donde  $\alpha$  es una constante del orden de 1 y  $n$  es el número de moléculas por mol en este caso.

- a) Estime el valor del momento dipolar magnético de la molécula de  $O_2$ .
- b) El isótopo  $A=16$  de  $O_2$  es un núcleo par-par y, por lo tanto, no tiene momento dipolar magnético. El isótopo  $A=17$  tiene abundancia natural 0.037%, tiene espín no nulo y momento magnético  $g_0 \mu_N$  donde  $\mu_N$  es el magnetón nuclear que se relaciona con el magnetón de Bohr  $\beta$  mediante el cociente de las masas del protón y el electrón,  $\mu_N = \beta m_e / M_p$ . El factor giromagnético del  $^{17}O$  es  $g_0 = -0.76$ . En unidades atómicas  $\beta = 3.8 \times 10^{-3}$  y en unidades cgs  $\beta = 0.922 \times 10^{-20}$  (ues.cm). De acuerdo al resultado de **a)** y estos datos determine si el magnetismo del  $O_2$  es de origen nuclear o electrónico.
- c) A continuación se dan los datos de un cálculo RHF de capa cerrada para la molécula de  $O_2$  con 14 electrones ( $z$  es el eje internuclear).
  - i) Clasifique de acuerdo con su simetría espacial a los orbitales ocupados en orden creciente de energía orbital.
  - ii) Analice en qué orbitales debe ubicar los dos electrones adicionales para formar el estado unideterminantal  $|\Psi_0\rangle$  de menor energía para la molécula de  $O_2$  con sus 16 electrones.

Molecular Orbital Coefficients

|                |        | 1         | 2         | 3        | 4        | 5        |
|----------------|--------|-----------|-----------|----------|----------|----------|
|                |        | (SGU)--O  | (SGG)--O  | (SGG)--O | (SGU)--O | (SGG)--O |
| EIGENVALUES -- |        | -21.96877 | -21.96868 | -2.75167 | -2.08231 | -1.70982 |
| 1              | 1 O 1S | 0.70336   | 0.70398   | -0.16270 | -0.18778 | -0.07758 |
| 2              | 2S     | 0.01795   | 0.01156   | 0.54730  | 0.80063  | 0.37288  |
| 3              | 2PX    | 0.00000   | 0.00000   | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  |
| 4              | 2PY    | 0.00000   | 0.00000   | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  |
| 5              | 2PZ    | -0.00542  | -0.00035  | -0.21755 | 0.11766  | 0.60038  |
| 6              | 2 O 1S | -0.70336  | 0.70398   | -0.16270 | 0.18778  | -0.07758 |
| 7              | 2S     | -0.01795  | 0.01156   | 0.54730  | -0.80063 | 0.37288  |
| 8              | 2PX    | 0.00000   | 0.00000   | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  |
| 9              | 2PY    | 0.00000   | 0.00000   | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  |
| 10             | 2PZ    | -0.00542  | 0.00035   | 0.21755  | 0.11766  | -0.60038 |

|                |   |      | 6        | 7        | 8        | 9        | 10       |
|----------------|---|------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                |   |      | (PIU)--O | (PIU)--O | (PIG)--V | (PIG)--V | (SGU)--V |
| EIGENVALUES -- |   |      | -1.66681 | -1.66681 | -0.98011 | -0.98011 | -0.53112 |
| 1              | 1 | O 1S | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  | 0.08620  |
| 2              |   | 2S   | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  | -0.54956 |
| 3              |   | 2PX  | 0.65863  | 0.00000  | 0.76816  | 0.00000  | 0.00000  |
| 4              |   | 2PY  | 0.00000  | 0.65863  | 0.00000  | 0.76816  | 0.00000  |
| 5              |   | 2PZ  | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  | 0.95125  |
| 6              | 2 | O 1S | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  | -0.08620 |
| 7              |   | 2S   | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  | 0.54956  |
| 8              |   | 2PX  | 0.65863  | 0.00000  | -0.76816 | 0.00000  | 0.00000  |
| 9              |   | 2PY  | 0.00000  | 0.65863  | 0.00000  | -0.76816 | 0.00000  |
| 10             |   | 2PZ  | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  | 0.95125  |

3 symmetry adapted basis functions of AG symmetry.  
0 symmetry adapted basis functions of B1G symmetry.  
1 symmetry adapted basis functions of B2G symmetry.  
1 symmetry adapted basis functions of B3G symmetry.  
0 symmetry adapted basis functions of AU symmetry.  
3 symmetry adapted basis functions of B1U symmetry.  
1 symmetry adapted basis functions of B2U symmetry.  
1 symmetry adapted basis functions of B3U symmetry.

Integrales bielectrónicas en la base molecular:

tipo (ab|ab)=<aa|bb>=<ab|ba>=K<sub>ab</sub>  
(9 8|9 8)=0.025030126=(31|31)  
(10 9|10 9)=0.0222363459  
tipo (aa|aa)=J<sub>aa</sub>  
(8 8|8 8)=0.740876798  
(9 9|9 9)=0.593187965  
(10 10|10 10)=0.593187965  
tipo (aa|bb)=<ab|ab>=J<sub>ab</sub>  
(9 9|8 8)=0.607744325  
(10 10|8 8)=0.607744325  
(10 10|9 9)=0.548715273

- iii) ¿Cuánto vale el momento dipolar magnético de la molécula de O<sub>2</sub> en ese estado? Comparar con **b**).  
iv) Determine la simetría global del estado fundamental de las moléculas de O<sub>2</sub> y O<sub>2</sub><sup>+</sup>.

13. Benceno: Conjugación como fuente de estabilidad química. Al unirse los átomos de carbono para formar la molécula de benceno, cada uno satura 3 valencias con el H del extremo y sus 2 carbonos vecinos. Resta un electrón desapareado por átomo. Los 6 electrones, en esas condiciones, ocupan orbitales que son antisimétricos ante reflexiones respecto del plano de la molécula (orbitales  $\pi$ ), que necesariamente por simetría van a ser combinaciones de los orbitales atómicos tipo p, perpendiculares a dicho plano. Por lo tanto, el operador de Fock va a tener un bloque de 6x6 que involucra a esos orbitales  $p_i$ ,  $i=1,6$ . La interacción con los restantes electrones (los  $\sigma$ ) estará contenida en el potencial de Fock  $V^F$ . Sin embargo, la clasificación de niveles puede obtenerse de un Hamiltoniano modelo sencillo (modelo de Hückel):



- a) se desprecia el solapamiento (overlap) entre los orbitales  $p_i$ , es decir se los trata como si fueran ortogonales.  
b) En esa base atómica se considera que solamente son importantes los elementos de matriz diagonales  $\alpha$  (cuyo valor es igual para todos por simetría) y los extradiagonales solamente con los primeros vecinos  $\beta = \langle p_i | \mathbf{H} | p_{i+1} \rangle$  (donde debe entenderse que  $p_7=p_1$  y  $p_0=p_6$  para tener bien en cuenta la interacción entre los átomos 6 y 1) (¡Importante!  $\alpha, \beta < 0$ ).

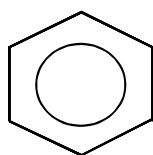
- c) En el modelo de capa cerrada, habrá 2 electrones por orbital de modo que deben obtenerse los 3 autoestados de menor energía para describir la forma en que se distribuyen los 6 electrones  $\pi$  en el benceno.

Para resolver el ejercicio utilice las siguientes ayudas:

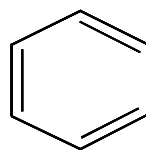
- i) Mostrar que  $[H,R]=0$  para R el operador que describe una permutación cíclica de los índices 1-6. Además, la permutación que manda  $1 \rightarrow n$  se puede expresar como  $R^n$  donde R es la permutación que manda  $1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3, \dots, 6 \rightarrow 1$ . Mostrar que R es unitaria. Mostrar que si un estado es autoestado de R entonces lo es de H.
- ii) Concéntrese en los autoestados de R. Esto es más fácil porque como  $R^6=1$  cualquier autovalor  $\lambda$  tiene que ser tal que  $\lambda^6=1$ . Halle los seis autovectores correspondientes a cada una de las raíces sextas de 1 en el plano complejo (R no es hermitiana!). Compruebe que son autoestados de H y determine el autovalor correspondiente a cada uno.
- iii) Como H es real, un estado y su conjugado tienen que ser de igual autovalor. Use esa degeneración para obtener autoestados de H con coeficientes reales.
- iv) Forme el determinante con los tres orbitales de menor autovalor doblemente ocupados y determine la contribución resultante a la energía del sistema.
- v) Calcule el  $\langle H \rangle$  para el estado unideterminantal formado con los orbitales:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2); \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{p}_3 + \mathbf{p}_4); \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{p}_5 + \mathbf{p}_6)$$

- vi) La diferencia entre las descripciones  y  es que en el primer caso los electrones están delocalizados de manera que se respeta completamente la simetría de la molécula. Además, su comportamiento es tal que, ante un campo magnético por ejemplo, forman colectivamente lo que se denomina una corriente de anillo. El caso v) describe electrones fuertemente localizados en dobles enlaces al estilo del eteno, que es la manera de saturar todas las valencias dibujando estructuras de Kekule. La diferencia de energía entre ambos estados se denomina energía de delocalización. Cuánto vale? Notar que depende únicamente del parámetro  $\beta$ .



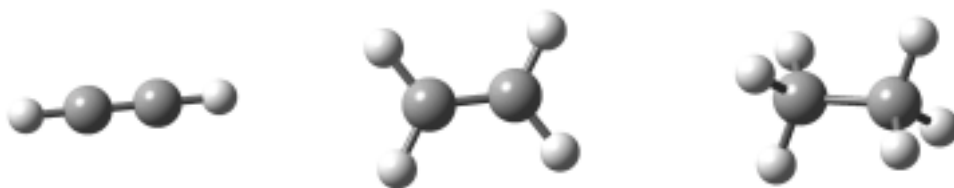
iv)



v)

14. En Química se suele interpretar la estructura electrónica a partir de combinaciones enlazantes de orbitales atómicos hibridizados. Emplee este tipo de descripción en las moléculas de  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  y  $C_2H_6$ . Para eso:
- a) Construya orbitales atómicos hibridizados tipo  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$  a partir de los orbitales atómicos de valencia del carbono.

b) Empleando las estructuras geométricas de cada molécula, determine qué combinaciones enlazantes de estos orbitales dan la estructura electrónica en cada caso.



c) Determine en forma aproximada la estructura geométrica del ciclohexano (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>).

# Anexo del Problema 11

H<sub>2</sub>

Base: STO-3G  
EHF=-1.1175059

Standard orientation:

| Center<br>Number | Atomic<br>Number | Atomic<br>Type | Coordinates (Angstroms) |          |           |
|------------------|------------------|----------------|-------------------------|----------|-----------|
|                  |                  |                | X                       | Y        | Z         |
| 1                | 1                | 0              | 0.000000                | 0.000000 | 0.356115  |
| 2                | 1                | 0              | 0.000000                | 0.000000 | -0.356115 |

Rotational constants (GHZ):      0.0000000    1977.0684221    1977.0684221

Molecular Orbital Coefficients

|             |    |   |    | 1        | 2        |
|-------------|----|---|----|----------|----------|
|             |    |   |    | (SGG)--O | (SGU)--V |
| EIGENVALUES | -- |   |    | -0.59022 | 0.70065  |
| 1           | 1  | H | 1S | 0.54586  | 1.24624  |
| 2           | 2  | H | 1S | 0.54586  | -1.24624 |





# Li<sub>2</sub>

Base: STO-3G  
EHF=-14.6387473

Standard orientation:

| Center Number | Atomic Number | Atomic Type | Coordinates (Angstroms) |          |           |
|---------------|---------------|-------------|-------------------------|----------|-----------|
|               |               |             | X                       | Y        | Z         |
| 1             | 3             | 0           | 0.000000                | 0.000000 | 1.348272  |
| 2             | 3             | 0           | 0.000000                | 0.000000 | -1.348272 |

Rotational constants (GHZ):      0.0000000      19.8126462      19.8126462

## Molecular Orbital Coefficients

|             |    |       | 1        | 2        | 3        | 4        | 5        |
|-------------|----|-------|----------|----------|----------|----------|----------|
|             |    |       | (SGU)--O | (SGG)--O | (SGG)--O | (SGU)--V | (PIU)--V |
| EIGENVALUES | -- |       | -2.33043 | -2.33038 | -0.14889 | 0.08229  | 0.13427  |
| 1           | 1  | Li 1S | 0.70039  | 0.70095  | -0.19732 | -0.17944 | 0.00000  |
| 2           |    | 2S    | 0.03709  | 0.02026  | 0.56831  | 0.70124  | 0.00000  |
| 3           |    | 2PX   | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  |
| 4           |    | 2PY   | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  | 0.62604  |
| 5           |    | 2PZ   | -0.00804 | 0.00166  | -0.10192 | 0.30462  | 0.00000  |
| 6           | 2  | Li 1S | -0.70039 | 0.70095  | -0.19732 | 0.17944  | 0.00000  |
| 7           |    | 2S    | -0.03709 | 0.02026  | 0.56831  | -0.70124 | 0.00000  |
| 8           |    | 2PX   | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  |
| 9           |    | 2PY   | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  | 0.62604  |
| 10          |    | 2PZ   | -0.00804 | -0.00166 | 0.10192  | 0.30462  | 0.00000  |

|             |    |       | 6        | 7        | 8        | 9        | 10       |
|-------------|----|-------|----------|----------|----------|----------|----------|
|             |    |       | (PIU)--V | (SGG)--V | (PIG)--V | (PIG)--V | (SGU)--V |
| EIGENVALUES | -- |       | 0.13427  | 0.15710  | 0.23935  | 0.23935  | 0.46357  |
| 1           | 1  | Li 1S | 0.00000  | -0.03563 | 0.00000  | 0.00000  | -0.13688 |
| 2           |    | 2S    | 0.00000  | 0.29063  | 0.00000  | 0.00000  | 1.20405  |
| 3           |    | 2PX   | 0.62604  | 0.00000  | 0.83088  | 0.00000  | 0.00000  |
| 4           |    | 2PY   | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  | 0.83088  | 0.00000  |
| 5           |    | 2PZ   | 0.00000  | 0.64093  | 0.00000  | 0.00000  | -1.19031 |
| 6           | 2  | Li 1S | 0.00000  | -0.03563 | 0.00000  | 0.00000  | 0.13688  |
| 7           |    | 2S    | 0.00000  | 0.29063  | 0.00000  | 0.00000  | -1.20405 |
| 8           |    | 2PX   | 0.62604  | 0.00000  | -0.83088 | 0.00000  | 0.00000  |
| 9           |    | 2PY   | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  | -0.83088 | 0.00000  |
| 10          |    | 2PZ   | 0.00000  | -0.64093 | 0.00000  | 0.00000  | -1.19031 |



## C<sub>2</sub>

Base: STO-3G  
EHF=-74.4222012

### Input orientation:

| Center<br>Number | Atomic<br>Number | Atomic<br>Type | Coordinates (Angstroms) |          |           |
|------------------|------------------|----------------|-------------------------|----------|-----------|
|                  |                  |                | X                       | Y        | Z         |
| 1                | 6                | 0              | 0.000000                | 0.000000 | -0.616669 |
| 2                | 6                | 0              | 0.000000                | 0.000000 | 0.616669  |

Rotational constants (GHZ):            0.000000            55.3735424            55.3735424

### Molecular Orbital Coefficients

|                |   |   |     | 1         | 2         | 3        | 4        | 5        |
|----------------|---|---|-----|-----------|-----------|----------|----------|----------|
|                |   |   |     | (SGG)--O  | (SGU)--O  | (SGG)--O | (SGU)--O | (PIU)--O |
| EIGENVALUES -- |   |   |     | -11.05190 | -11.05026 | -0.97365 | -0.42520 | -0.37371 |
| 1              | 1 | C | 1S  | 0.70241   | 0.70239   | -0.19427 | -0.18179 | 0.00000  |
| 2              |   |   | 2S  | 0.01433   | 0.02798   | 0.53061  | 0.74827  | 0.00000  |
| 3              |   |   | 2PX | 0.00000   | 0.00000   | 0.00000  | 0.00000  | 0.62359  |
| 4              |   |   | 2PY | 0.00000   | 0.00000   | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  |
| 5              |   |   | 2PZ | -0.00138  | -0.00910  | -0.17397 | 0.26272  | 0.00000  |
| 6              | 2 | C | 1S  | 0.70241   | -0.70239  | -0.19427 | 0.18179  | 0.00000  |
| 7              |   |   | 2S  | 0.01433   | -0.02798  | 0.53061  | -0.74827 | 0.00000  |
| 8              |   |   | 2PX | 0.00000   | 0.00000   | 0.00000  | 0.00000  | 0.62359  |
| 9              |   |   | 2PY | 0.00000   | 0.00000   | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  |
| 10             |   |   | 2PZ | 0.00138   | -0.00910  | 0.17397  | 0.26272  | 0.00000  |
|                |   |   |     | 6         | 7         | 8        | 9        | 10       |
|                |   |   |     | (PIU)--O  | (SGG)--V  | (PIG)--V | (PIG)--V | (SGU)--V |
| EIGENVALUES -- |   |   |     | -0.37371  | 0.03090   | 0.35009  | 0.35009  | 1.16058  |
| 1              | 1 | C | 1S  | 0.00000   | -0.05275  | 0.00000  | 0.00000  | -0.13304 |
| 2              |   |   | 2S  | 0.00000   | 0.35412   | 0.00000  | 0.00000  | 1.23698  |
| 3              |   |   | 2PX | 0.00000   | 0.00000   | 0.83671  | 0.00000  | 0.00000  |
| 4              |   |   | 2PY | 0.62359   | 0.00000   | 0.00000  | 0.83671  | 0.00000  |
| 5              |   |   | 2PZ | 0.00000   | 0.62708   | 0.00000  | 0.00000  | -1.22901 |
| 6              | 2 | C | 1S  | 0.00000   | -0.05275  | 0.00000  | 0.00000  | 0.13304  |
| 7              |   |   | 2S  | 0.00000   | 0.35412   | 0.00000  | 0.00000  | -1.23698 |
| 8              |   |   | 2PX | 0.00000   | 0.00000   | -0.83671 | 0.00000  | 0.00000  |
| 9              |   |   | 2PY | 0.62359   | 0.00000   | 0.00000  | -0.83671 | 0.00000  |
| 10             |   |   | 2PZ | 0.00000   | -0.62708  | 0.00000  | 0.00000  | -1.22901 |

## N<sub>2</sub>

Base: STO-3G  
EHF= -107.5006543

### Standard orientation:

| Center<br>Number | Atomic<br>Number | Atomic<br>Type | Coordinates (Angstroms) |          |           |
|------------------|------------------|----------------|-------------------------|----------|-----------|
|                  |                  |                | X                       | Y        | Z         |
| 1                | 7                | 0              | 0.000000                | 0.000000 | 0.566964  |
| 2                | 7                | 0              | 0.000000                | 0.000000 | -0.566964 |

Rotational constants (GHZ):            0.000000            56.1375016            56.1375016

Molecular Orbital Coefficients

|                |   |   |     | 1         | 2         | 3        | 4        | 5        |
|----------------|---|---|-----|-----------|-----------|----------|----------|----------|
|                |   |   |     | (SGG)--O  | (SGU)--O  | (SGG)--O | (SGU)--O | (PIU)--O |
| EIGENVALUES -- |   |   |     | -15.50630 | -15.50493 | -1.40841 | -0.72754 | -0.54854 |
| 1              | 1 | N | 1S  | 0.70318   | 0.70282   | -0.17370 | -0.17256 | 0.00000  |
| 2              |   |   | 2S  | 0.01286   | 0.02571   | 0.50002  | 0.74662  | 0.00000  |
| 3              |   |   | 2PX | 0.00000   | 0.00000   | 0.00000  | 0.00000  | 0.62965  |
| 4              |   |   | 2PY | 0.00000   | 0.00000   | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  |
| 5              |   |   | 2PZ | -0.00171  | -0.00924  | -0.23025 | 0.25274  | 0.00000  |
| 6              | 2 | N | 1S  | 0.70318   | -0.70282  | -0.17370 | 0.17256  | 0.00000  |
| 7              |   |   | 2S  | 0.01286   | -0.02571  | 0.50002  | -0.74662 | 0.00000  |
| 8              |   |   | 2PX | 0.00000   | 0.00000   | 0.00000  | 0.00000  | 0.62965  |
| 9              |   |   | 2PY | 0.00000   | 0.00000   | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  |
| 10             |   |   | 2PZ | 0.00171   | -0.00924  | 0.23025  | 0.25274  | 0.00000  |
|                |   |   |     | 6         | 7         | 8        | 9        | 10       |
|                |   |   |     | (PIU)--O  | (SGG)--O  | (PIG)--V | (PIG)--V | (SGU)--V |
| EIGENVALUES -- |   |   |     | -0.54854  | -0.53023  | 0.26528  | 0.26528  | 1.04064  |
| 1              | 1 | N | 1S  | 0.00000   | -0.06956  | 0.00000  | 0.00000  | 0.12482  |
| 2              |   |   | 2S  | 0.00000   | 0.39957   | 0.00000  | 0.00000  | -1.09442 |
| 3              |   |   | 2PX | 0.00000   | 0.00000   | 0.82263  | 0.00000  | 0.00000  |
| 4              |   |   | 2PY | 0.62965   | 0.00000   | 0.00000  | 0.82263  | 0.00000  |
| 5              |   |   | 2PZ | 0.00000   | 0.60424   | 0.00000  | 0.00000  | 1.16287  |
| 6              | 2 | N | 1S  | 0.00000   | -0.06956  | 0.00000  | 0.00000  | -0.12482 |
| 7              |   |   | 2S  | 0.00000   | 0.39957   | 0.00000  | 0.00000  | 1.09442  |
| 8              |   |   | 2PX | 0.00000   | 0.00000   | -0.82263 | 0.00000  | 0.00000  |
| 9              |   |   | 2PY | 0.62965   | 0.00000   | 0.00000  | -0.82263 | 0.00000  |
| 10             |   |   | 2PZ | 0.00000   | -0.60424  | 0.00000  | 0.00000  | 1.16287  |



.....  
**F<sub>2</sub>**

Base: STO-3G  
 EHF= -195.9816246

Standard orientation:

| Center Number | Atomic Number | Atomic Type | Coordinates (Angstroms) |          |           |
|---------------|---------------|-------------|-------------------------|----------|-----------|
|               |               |             | X                       | Y        | Z         |
| 1             | 9             | 0           | 0.000000                | 0.000000 | 0.657306  |
| 2             | 9             | 0           | 0.000000                | 0.000000 | -0.657306 |

Rotational constants (GHZ):            0.0000000        30.7846699        30.7846699

Molecular Orbital Coefficients

|                |   |      | 1         | 2         | 3        | 4        | 5        |
|----------------|---|------|-----------|-----------|----------|----------|----------|
|                |   |      | (SGU)--O  | (SGG)--O  | (SGG)--O | (SGU)--O | (PIU)--O |
| EIGENVALUES -- |   |      | -26.04780 | -26.04677 | -1.68460 | -1.32674 | -0.64131 |
| 1              | 1 | F 1S | 0.70328   | 0.70383   | -0.17436 | -0.19128 | 0.00000  |
| 2              |   | 2S   | 0.01623   | 0.01282   | 0.64816  | 0.76806  | 0.00000  |
| 3              |   | 2PX  | 0.00000   | 0.00000   | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  |
| 4              |   | 2PY  | 0.00000   | 0.00000   | 0.00000  | 0.00000  | 0.68273  |
| 5              |   | 2PZ  | -0.00288  | 0.00048   | -0.10712 | 0.08555  | 0.00000  |
| 6              | 2 | F 1S | -0.70328  | 0.70383   | -0.17436 | 0.19128  | 0.00000  |
| 7              |   | 2S   | -0.01623  | 0.01282   | 0.64816  | -0.76806 | 0.00000  |
| 8              |   | 2PX  | 0.00000   | 0.00000   | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  |
| 9              |   | 2PY  | 0.00000   | 0.00000   | 0.00000  | 0.00000  | 0.68273  |
| 10             |   | 2PZ  | -0.00288  | -0.00048  | 0.10712  | 0.08555  | 0.00000  |
|                |   |      | 6         | 7         | 8        | 9        | 10       |
|                |   |      | (PIU)--O  | (SGG)--O  | (PIG)--O | (PIG)--O | (SGU)--V |
| EIGENVALUES -- |   |      | -0.64131  | -0.59605  | -0.45446 | -0.45446 | 0.44558  |
| 1              | 1 | F 1S | 0.00000   | -0.04813  | 0.00000  | 0.00000  | 0.05598  |
| 2              |   | 2S   | 0.00000   | 0.22530   | 0.00000  | 0.00000  | -0.28338 |
| 3              |   | 2PX  | 0.68273   | 0.00000   | 0.73429  | 0.00000  | 0.00000  |
| 4              |   | 2PY  | 0.00000   | 0.00000   | 0.00000  | 0.73429  | 0.00000  |
| 5              |   | 2PZ  | 0.00000   | 0.63926   | 0.00000  | 0.00000  | 0.82460  |
| 6              | 2 | F 1S | 0.00000   | -0.04813  | 0.00000  | 0.00000  | -0.05598 |
| 7              |   | 2S   | 0.00000   | 0.22530   | 0.00000  | 0.00000  | 0.28338  |
| 8              |   | 2PX  | 0.68273   | 0.00000   | -0.73429 | 0.00000  | 0.00000  |
| 9              |   | 2PY  | 0.00000   | 0.00000   | 0.00000  | -0.73429 | 0.00000  |
| 10             |   | 2PZ  | 0.00000   | -0.63926  | 0.00000  | 0.00000  | 0.82460  |

NO

Base: STO-3G  
 EORHF=-127.5291511

Standard orientation:

| Center Number | Atomic Number | Atomic Type | Coordinates (Angstroms) |          |           |
|---------------|---------------|-------------|-------------------------|----------|-----------|
|               |               |             | X                       | Y        | Z         |
| 1             | 8             | 0           | 0.000000                | 0.000000 | 0.552813  |
| 2             | 7             | 0           | 0.000000                | 0.000000 | -0.631787 |

Rotational constants (GHZ):      0.000000      48.2347883      48.2347883

Molecular Orbital Coefficients

|                |   |      | 1         | 2         | 3        | 4        | 5        |
|----------------|---|------|-----------|-----------|----------|----------|----------|
| EIGENVALUES -- |   |      | -20.43150 | -15.47166 | -1.48726 | -0.82718 | -0.55603 |
| 1              | 1 | O 1S | 0.99446   | 0.00041   | -0.20146 | 0.15650  | 0.00000  |
| 2              |   | 2S   | 0.02463   | -0.00640  | 0.68726  | -0.70998 | 0.00000  |
| 3              |   | 2PX  | 0.00000   | 0.00000   | 0.00000  | 0.00000  | 0.79364  |
| 4              |   | 2PY  | 0.00000   | 0.00000   | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  |
| 5              |   | 2PZ  | -0.00533  | 0.00357   | -0.19208 | -0.34971 | 0.00000  |
| 6              | 2 | N 1S | 0.00048   | 0.99450   | -0.13292 | -0.19141 | 0.00000  |
| 7              |   | 2S   | -0.00639  | 0.02409   | 0.38370  | 0.77024  | 0.00000  |
| 8              |   | 2PX  | 0.00000   | 0.00000   | 0.00000  | 0.00000  | 0.47294  |
| 9              |   | 2PY  | 0.00000   | 0.00000   | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  |
| 10             |   | 2PZ  | -0.00537  | 0.00562   | 0.18809  | -0.05988 | 0.00000  |
|                |   |      | 6         | 7         | 8        | 9        | 10       |
| EIGENVALUES -- |   |      | -0.53865  | -0.53297  | -0.01490 | 0.22031  | 0.84049  |
| 1              | 1 | O 1S | 0.04219   | 0.00000   | 0.00000  | 0.00000  | 0.11114  |
| 2              |   | 2S   | -0.23934  | 0.00000   | 0.00000  | 0.00000  | -0.78642 |
| 3              |   | 2PX  | 0.00000   | 0.00000   | -0.64009 | 0.00000  | 0.00000  |
| 4              |   | 2PY  | 0.00000   | 0.73704   | 0.00000  | -0.70452 | 0.00000  |
| 5              |   | 2PZ  | -0.58015  | 0.00000   | 0.00000  | 0.00000  | 0.97054  |
| 6              | 2 | N 1S | 0.10230   | 0.00000   | 0.00000  | 0.00000  | -0.10895 |
| 7              |   | 2S   | -0.50512  | 0.00000   | 0.00000  | 0.00000  | 0.74669  |
| 8              |   | 2PX  | 0.00000   | 0.00000   | 0.90327  | 0.00000  | 0.00000  |
| 9              |   | 2PY  | 0.00000   | 0.54718   | 0.00000  | 0.86033  | 0.00000  |
| 10             |   | 2PZ  | 0.60641   | 0.00000   | 0.00000  | 0.00000  | 1.06033  |